

# ISOTAKTISCHE POLYFLUORENE – SYNTHESE, ISOLIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG



## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
(Doktor rerum naturalium)

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

**von**

Nils Gerrit Fröhlich  
aus Wuppertal

Wuppertal, 2014

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20140521-082941-6

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20140521-082941-6>]

„Unsere äußeren Schicksale interessieren die Menschen, die inneren nur den Freund.“

Heinrich von Kleist

„Die Selbsterkenntnis ist eine Tugend, die von den Menschen am schwersten erkämpft werden muss.“

Fernöstliches Sprichwort



# Meiner Familie



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2009 bis September 2013 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereichs C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

2. Gutachter: Dr. Anton Kiriya

Eingereicht am 20.03.2014

Mündliche Prüfung am 09.05.2014



# Abstract

Stereoregular polyolefins can be elegantly synthesized via polymerization reactions using Ziegler/Natta or metallocene-type catalysts. Tactical polyolefins show improved properties, such as higher density, crystallinity, tenacity or melting points compared to their atactical analogues. In the field of conjugated polyarylenes only  $\pi$ -conjugated polymers with chiral side-chain substituents (e.g. chiral alkyl side chains) or with axial or planar chiral building blocks in the polymer main chain, have been known so far. In 2009 Kudla *et al.* were the first to synthesize an isotactic polyfluorene, poly(9-dodecyl-9-methylfluorene) **iPF1-12** starting from an AB-type monomer. Polyfluorenes (PFs), are particularly due to their physical and optical properties, a very attractive and promising class of blue light-emitting polymers. PFs and its derivatives belong to the class of step-ladder poly(*para*-phenylene)s.

Following the approach of Kudla *et al.* in chapter 2, new isotactic polyfluorenes, both homopolymers and diblock copolymers are presented, including synthesis, isolation and characterization. Special attention is given to the synthesis and study of isotactic poly(9-methyl-9-octylfluorene) (**iPF1-8**) and poly(9- $\beta$ -cyanoethyl-9-octylfluorene) (**iPF8-2CN**). For **iPF1-8**, with one octyl side chain and a short methyl side chain, it is of special interest to investigate if the polymer forms a higher ordered  $\beta$ -phase as observed for poly(9,9-di-*n*-octylfluorene) (**PF8**).

The synthesis of **iPF8-2CN**, an isotactic polyfluorene containing one polar side chain and a long alkyl side chain, is of special interest due to possible dipolar interactions between polar groups that might have an impact on the solid state order of the polymer.

Using monobromo-terminated P3HT macromonomers also a series of new all-conjugated „rod-rod“ diblock copolymers is synthesized in a „grafting from“ approach by using AB-type fluorene monomers. Also amphiphilic diblock copolymers containing a polar polythiophene block and a non-polar polyfluorene block are of certain interest due to their expected self-assembling behaviour. The diblock copolymers containing an isotactic polyfluorene block are compared with their analogues that contain atactic polyfluorene blocks.

All tactic polymers synthesized in the course of this work are studied regarding their optical and, in particular, their chiroptical properties.



# Zusammenfassung

Stereoreguläre Polyolefine können heutzutage einfach und elegant über Polymerisationsreaktionen mit Hilfe von Ziegler/Natta- oder Metallocen-Katalysatoren synthetisiert werden. Taktische Polyolefine zeichnen sich im Vergleich zu ihren ataktischen Analoga durch verbesserte Eigenschaften wie höhere Dichte, Kristallinität, Zugfestigkeit oder Schmelzpunkte aus. Im Bereich der konjugierten Polyarylene sind bislang nur Polymere mit chiralen Seitenketten oder planar- bzw. axial-chiralen Hauptkettenbausteinen bekannt. Kudla *et al.* gelang es 2009 erstmalig, ein isotaktisches Polyfluoren, Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) **iPF-12** aus einem AB-Typ-Monomer zu synthetisieren.

Polyfluorene (PFs) gehören aufgrund ihrer molekularen Struktur und den damit einhergehenden optischen Eigenschaften zu einer sehr attraktiven und vielversprechenden Klasse blau emittierender Polymere. PFs zählen mit ihren Derivaten zur Klasse der "Stufenleiter"-Poly(*para*-phenylene).

Dem Ansatz von Kudla *et al.* folgend, sollen in *Kapitel 2* neue isotaktische Polyfluorene, sowohl Homopolymere als auch Diblockcopolymere, synthetisiert, isoliert und charakterisiert werden. Spezielles Augenmerk liegt dabei auf der Synthese und Untersuchung von isotaktischem Poly(9-methyl-9-octylfluoren) (**iPF1-8**) und Poly(9- $\beta$ -cyanoethyl-9-octylfluoren) (**iPF8-2CN**). Bei **iPF1-8** liegt das Interesse darin herauszufinden, ob es in Analogie zu Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) (**PF8**) auch beim Vorliegen nur einer Octyl-Seitenkette als Substituent zur Ausbildung einer höher geordneten  $\beta$ -Phase kommt. Mit der Synthese von **iPF8-2CN**, einem isotaktischen Polymer mit einer polaren  $\beta$ -Cyanoethyl- und einer Octyl-Seitenkette, soll untersucht werden, ob die polare Seitenkette über dipolare Wechselwirkungen einen Einfluss auf die Ordnung im Festkörper hat. Auf Basis vorhandener Monobrom-terminierter Poly(3-hexylthiophen)-Makromonomere sollen all-konjugierte „rod-rod“ Diblockcopolymere aus AB-Typ-Fluorenmonomeren in einem „grafting from“-Ansatz aufgebaut werden. Amphiphile Systeme mit einem polaren Polythiophenblock und einem unpolaren Polyfluorenblock sind aufgrund der zu erwartenden Selbstorganisationseigenschaften von Interesse. Dabei sollen die Polymere aus isotaktischen Polyfluorenblöcken mit entsprechenden Diblockcopolymeren aus ataktischen Polyfluorenblöcken verglichen werden.

Alle im Verlauf der Arbeit synthetisierten taktischen Polymere werden intensiv auf ihre optischen und, im Speziellen, ihre chiroptischen Eigenschaften hin untersucht.



# Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung.....	1
1.1	Organische Leuchtdioden (OLEDs) .....	1
1.2	Aufbau einer OLED .....	2
1.2.1	Funktionsweise einer OLED .....	5
1.2.2	Vergleich von OLED-Technik mit Produkten auf Basis anorganischer Materialien..	7
1.3	Polyfluorene.....	9
1.3.1	Synthese von Polyfluorenen.....	11
1.4	All-konjugierte Diblockcopolymerer .....	14
1.5	Chiroptische Methoden zur Strukturuntersuchung konjugierter Polymere.....	17
1.5.1	Circulardichroismus .....	17
1.5.2	CD-Messungen an Polyfluorenen.....	19
1.6	Ziel der Arbeit.....	21
2	Taktische Polyfluorene .....	23
2.1	Isotaktische Polyfluorene mit unpolaren Seitenketten.....	23
2.1.1	$\beta$ -Phase.....	25
2.1.2	Isotaktische Polyfluorene mit polaren Seitengruppen.....	27
2.1.3	Synthese der Monomere für PF1-8 und PF1-12.....	27
2.1.4	Poly(9-methyl-9-octylfluoren) (PF1-8) .....	33
2.1.5	Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (PF1-12) .....	46
2.1.6	Poly(9- $\beta$ -cyanoethyl-9-octylfluoren) (PF8-2CN) .....	54
3	All-konjugierte „rod-rod“ Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymerer .....	66
3.1.1	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter .....	68
3.1.2	Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]- <i>b</i> -poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (iPF1-8- <i>b</i> -P3HT) .....	70
3.1.3	Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]- <i>b</i> -poly[2,5-(3-(6-bromhexyl)thiophen)] (iPF1-8- <i>b</i> -P3BrHT) .....	77
3.1.4	Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]- <i>b</i> -poly[2,5-(3-(6-triethylammonium- hexyl)thiophen)] (iPF1-8- <i>b</i> -P3TEAHT) .....	82
4	Fazit und Ausblick.....	90
4.1	Fazit .....	90
4.2	Ausblick.....	91
5	Experimenteller Teil .....	94
5.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	94
5.2	Vorstufen und Monomersynthesen.....	97
5.2.1	2,7-Dibrom-9-methylfluoren (1) <sup>124</sup> .....	97

5.2.2	2,7-Dibrom-9-methyl-9-octylfluoren (2) <sup>35,115</sup> .....	97
5.2.3	<i>rac</i> -(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (3) <sup>125,126,127</sup> .....	98
5.2.4	(+)-/(-)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (4) <sup>115</sup> .....	99
5.2.5	2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (7) <sup>35, 115</sup> .....	100
5.2.6	<i>rac</i> -(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (8) <sup>125,126,127</sup> .....	100
5.2.7	(+)-/(-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (9) <sup>115</sup> .....	101
5.2.8	9-Octylfluoren (12) <sup>210</sup> .....	102
5.2.9	2,7-Dibrom-9-octylfluoren (13) .....	103
5.2.10	2,7-Dibrom-(9- $\beta$ -cyanoethyl)-9-octylfluoren (14) .....	104
5.3	Polymersynthesen .....	105
5.3.1	Isotaktisches Poly(9-methyl-9-octylfluoren) (iPF1-8) (5) .....	105
5.3.2	Ataktisches Poly(9-methyl-9-octylfluoren) (aPF1-8) (6) .....	106
5.3.3	Isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (iPF1-12) (10) .....	107
5.3.4	Ataktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (aPF1-12) (11) .....	108
5.3.5	Ataktisches Poly(9- $\beta$ -cyanoethyl-9-octylfluoren) (aPF8-2CN) (16) .....	109
5.3.6	Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]- <i>b</i> -poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (iPF1-8- <i>b</i> -P3HT) (17) .....	110
5.3.7	Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]- <i>b</i> -poly[2,5-(3-(6-bromhexyl)thiophen)] (iPF1-8- <i>b</i> -P3BrHT) (18) .....	111
5.3.8	Poly[2,7-(9-methyl-9-cotylfluoren)]- <i>b</i> -poly[2,5-(3-(6-triethylammonium-hexyl)thiophen)] (iPF1-8- <i>b</i> -P3TEAHT) (19) .....	112
6	Anhang .....	113
6.1	Danksagungen .....	113
6.2	Abkürzungsverzeichnis .....	115
6.3	Abbildungsverzeichnis .....	118
6.4	Tabellenverzeichnis .....	123
6.5	Formelverzeichnis .....	123
6.6	Literaturverzeichnis .....	124

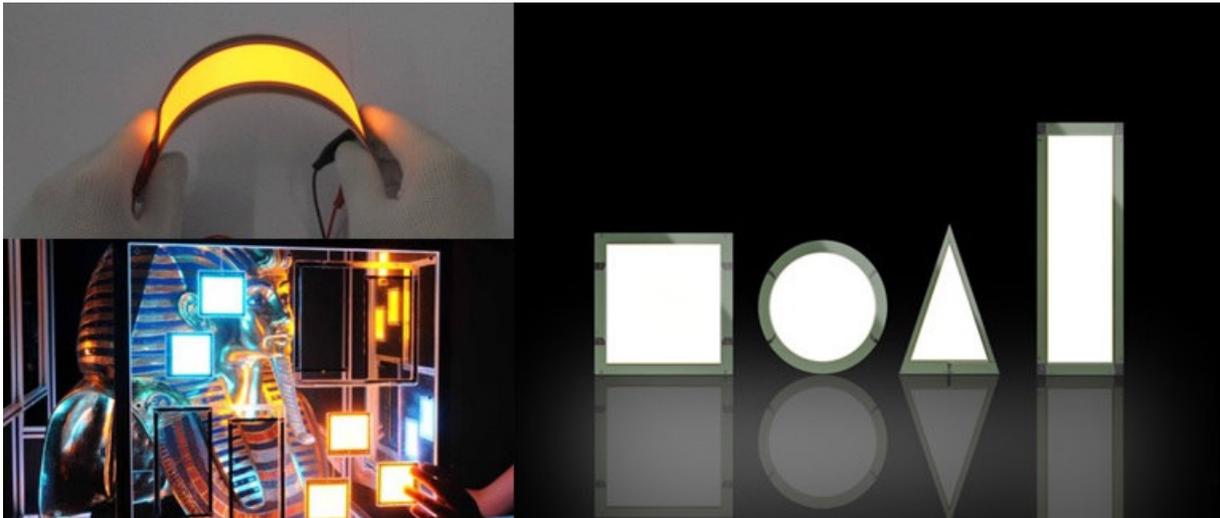
# 1 Allgemeine Einleitung

## 1.1 Organische Leuchtdioden (OLEDs)

Die Verfügbarkeit von künstlichem Licht war eine bahnbrechende kulturelle Entwicklung der Menschheit und revolutionierte in Form der Glühbirne das tägliche Leben der Menschen seit Mitte des 19. Jahrhunderts. Nachdem die Glühbirne für mehr als 100 Jahre die mit Abstand wichtigste Rolle im Bereich der Beleuchtung gespielt hat, ist ihre Bedeutung durch aufstrebende, alternative Beleuchtungsmittel in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen. Zwar spielt sie nach wie vor noch eine wichtige Rolle, doch verlangt der Markt nach neuen Technologien, die die Elektrizität effizienter in sichtbares Licht umwandeln. Neben den schon länger etablierten Leuchtstoffröhren, drängen immer mehr weißes Licht emittierende Leuchtdioden (LEDs) auf den Markt. Ob für den Hausgebrauch oder im Bereich der Automobilindustrie, wurden auf diesem Gebiet in den vergangenen Jahren enorme Fortschritte bezüglich Effizienzsteigerung und Einsatzmöglichkeiten erreicht. Dabei ist jedoch zwischen anorganischen und organischen Leuchtdioden (OLEDs) zu unterscheiden.<sup>1</sup>

Verglichen mit ihren anorganischen Gegenstücken weisen OLEDs bis heute zwar geringere Effizienzen auf, besitzen jedoch das Potential durch den Einsatz als flache, dünne und großflächige Lichtquelle die Anwendungsgebiete der bis dato vorhandenen Leuchtmittel zu erweitern.<sup>2,3</sup> Doch die Verwendung der OLED-Technologie beschränkt sich nicht nur auf die Anwendung als großflächige Raumbeleuchtung, sondern hat vielmehr vielversprechende Nutzungsmöglichkeiten im Bereich von Displays für Fernseher, Notebooks, und ganz aktuell, auch Smartphones. Pluspunkte sind dabei der geringe Stromverbrauch, der Verzicht auf eine Hintergrundbeleuchtung, große Betrachtungswinkel und vor allem eine große Helligkeit und ein hervorragender Kontrast. Die erzielbaren Effizienzen sind ebenfalls sehr gut, vor allem, wenn diese in Verbindung mit den potentiell geringeren Herstellungskosten betrachtet werden.<sup>4,5</sup>

Nachdem Anfang der 1960er Jahren erstmalig Elektrolumineszenz in Kristallen organischer Stoffe beobachtet werden konnte,<sup>6,7</sup> dauerte es bis zum Jahr 1987, ehe Forscher der Firma Eastman Kodak die erste Dünnschicht-OLED präsentieren konnten.<sup>8</sup> 1990 präsentierten Burroughes *et al.* eine erste aus Lösung prozessierte OLED auf Basis eines konjugierten Polymers.<sup>9</sup> Organische Leuchtdioden mit einem polymerbasierten Emitter werden oftmals auch als PLEDs (engl. *polymer light emitting diode*) bezeichnet. Diese Ergebnisse führten dazu, dass in den darauffolgenden Jahren die Forschung im Bereich der OLEDs enorm intensiviert wurde. Durch stetige Effizienzverbesserungen und Verlängerung der Lebensdauern ist es dabei gelungen, den Einstieg in den kommerziellen Markt von Beleuchtungsmitteln zu schaffen.<sup>10</sup>



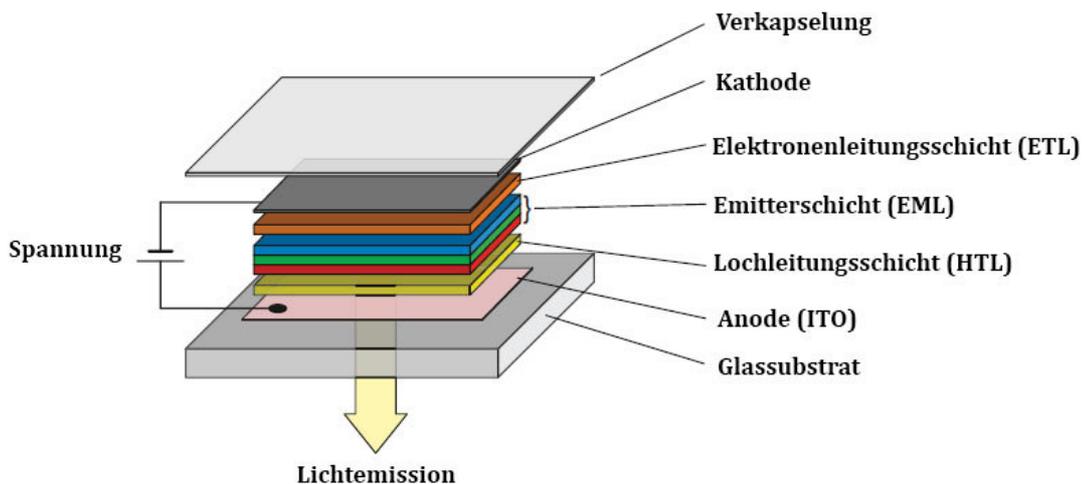
**Abbildung 1:** Flexible OLED (oben links), Showcase verschiedenfarbiger OLED-Panel (unten links) und weißes Licht emittierende OLED-Panel mit verschiedenen Formen<sup>10</sup>

OLEDs können dabei, abhängig vom eingesetzten Material, Licht unterschiedlicher Wellenlängen emittieren.

## 1.2 Aufbau einer OLED

Der grundsätzliche Aufbau einer OLED besteht aus einem elektrolumineszenten, organischen Material, welches zwischen zwei Elektroden eingebettet ist. Dabei muss eine der Elektroden transparent oder zumindest semitransparent sein, damit das emittierende Licht in die entsprechende Richtung durchgelassen wird.

Trotz der Möglichkeit, eine OLED aus nur einer Schicht eines organischen Materials aufzubauen, wird heute bei der Herstellung von OLEDs in der Regel das Mehrschicht-Prinzip (engl. *multilayer*) verwendet. Hierbei werden verschiedene Schichten funktionalisierter, organischer Verbindungen verwendet. Der Vorteil liegt darin, dass die einzelnen Schichten in ihren Funktionen deutlich einfacher durch entsprechende Materialwahl bestimmt und somit optimiert werden können.



**Abbildung 2:** Aufbau einer Mehrschicht-OLED<sup>11</sup>

Der in Abbildung 2 gezeigte schematische Aufbau einer Dreischicht-OLED gibt einen Einblick in die unterschiedlichen Schichten des Bauelements. Für die Kathode werden Materialien benötigt, die eine geringe Elektronenaustrittsarbeit (engl. *work function*) aufweisen. Typische Beispiele für diese Kathoden-Materialien sind die unedlen Metalle Calcium, Aluminium und Magnesium oder auch Legierungen aus Magnesium und Silber, die durch PVD-Verfahren (engl. *physical vapour deposition*) aufgedampft werden. Für die Anode wird hingegen ein Material benötigt, welches eine hohe Austrittsarbeit besitzen muss. Prinzipiell würden daher auch Metalle wie Gold potentielle Kandidaten sein, jedoch wird zumeist Indiumzinnoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) als Anodenmaterial verwendet. ITO weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf, ist im sichtbaren Licht transparent und eignet sich hervorragend, um auf gängigen Substraten wie Glas oder Polymerfolien aufgebracht zu werden. Die Beschichtung der Substrate mit dem Mischoxid ITO geschieht hierbei meist über Kathodenzerstäubung (Sputtern). Weitere Verfahren, um ITO auf das Substrat aufzubringen, wie thermisches Verdampfen oder auch das Sol-Gel-Verfahren werden weniger angewendet. Das Sol-Gel-Verfahren ist ungeeignet, was die Prozessierung von OLEDs und auch Flüssigkristalldisplays (LCDs) angeht, da die Schichthomogenität bei diesem Verfahren zu gering ist und somit die Effizienz und Haltbarkeit der Bauteile beeinträchtigt würden. Neben ITO können prinzipiell auch leitfähige,  $\pi$ -konjugierte Polymere als Anodenmaterial eingesetzt werden, was heute bisher jedoch nur selten der Fall ist.

Entscheidend bei der Herstellung einer OLED ist, wie bereits erwähnt, dass eine der beiden metallischen oder oxidischen Elektroden semitransparent ist, sodass das produzierte Licht entweder zur Substratseite (engl. *bottom emission*) oder auf der Seite der oberen Elektrode (engl. *top emission*) austritt. Wird ITO beim Aufbau einer OLED verwendet, so ist diese Bedingung hervorragend umgesetzt.

Auf die Anode, meist auf einem Glassubstrat aufgebracht, wird als nächstes eine Lochleitungsschicht (engl. *hole transport layer*, HTL) aufgetragen. Diese besteht in der Regel aus einem Material, das ein hohes Ionisierungspotential oder eine hohe Elektronenaffinität besitzt. Oftmals wird, abhängig von der Herstellungsmethode der OLED, eine Zusatzschicht aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat) (PEDOT/PSS) aufgebracht.<sup>12,13</sup> Diese Schicht dient zur Absenkung der Injektionsbarriere für Löcher und verhindert die Eindiffusion von Indium in die organischen Schichten. Auf die HTL-Schicht wird eine Emitterschicht (engl. *emission layer*, EML) aufgebracht, welche aus einem oder mehreren Emittern und Matrixmaterialien besteht, die Licht über einen bestimmten Spektralbereich des sichtbaren Spektrums emittiert. Ein klassisches Beispiel für einen gelben Emitter ist dabei Tris(8-hydroxychinolin)aluminium (Alq3).<sup>14</sup> In seltenen Fällen besteht die EML-Schicht auch komplett aus nur einer Komponente. Zwischen der Emitterschicht und der Kathode wird zumeist noch eine Elektronenleitungsschicht (engl. *electron transport layer*, ETL) aufgetragen. Die Kathode kann nach Aufbringen der Elektronenleitungsschicht im Hochvakuum aufgedampft werden. Bei hocheffizienten OLEDs werden häufig noch zusätzliche Schichten eingebaut, um die Bauteil-Eigenschaften weiter zu optimieren. Dabei geht es vor allem darum, Schichtmaterialien einzusetzen, die die Injektionseigenschaften verbessern oder als Sperrschichten dienen.

Problematisch bei der Herstellung effizienter OLEDs mit hohen Lebensdauern ist vor allem die Instabilität der verwendeten organischen Verbindungen und Polymere. So kann beispielsweise eine Photooxidation der Substanzen einer kommerziellen Nutzung der Leuchtdioden im Wege stehen.<sup>15</sup> Viele der verwendeten Metalle und organischen Materialien reagieren mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit in der Umgebungsluft und können dadurch ihre elektronischen- bzw. optoelektronischen Eigenschaften verändern. Daher ist es nötig, das Bauelement vor diesen Einflüssen zu schützen und es hermetisch zu versiegeln, damit ein Eindringen dieser Komponenten verhindert wird. Eine der gebräuchlichsten Methoden ist dabei das Aufbringen einer Glasdeckschicht, welche mittels eines passenden Klebers mit der Unterschicht verklebt ist. Der dabei entstehende Hohlraum kann mit Inertgas oder einem entsprechenden Trockenmittel gefüllt werden, sodass mit der Zeit eindringende, schädigende Komponenten deaktiviert werden, bevor die aktiven Schichten der OLED geschädigt werden. Neben dem Aufbringen einer Glasdeckschicht können für die Verkapselung auch Verbundmaterialien aus Polymeren und oxidischen Komponenten verwendet werden.



**Abbildung 3:** Designentwürfe für OLED-Rückleuchten, die in Wagen der Audi AG verwendet werden sollen<sup>16</sup>

Abbildung 3 zeigt erste Anwendungen, die im Zuge eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes „OLED-3D“ von Audi AG und Philips, an dem auch Forscher der Universität zu Köln beteiligt waren, entwickelt wurden.

### 1.2.1 Funktionsweise einer OLED

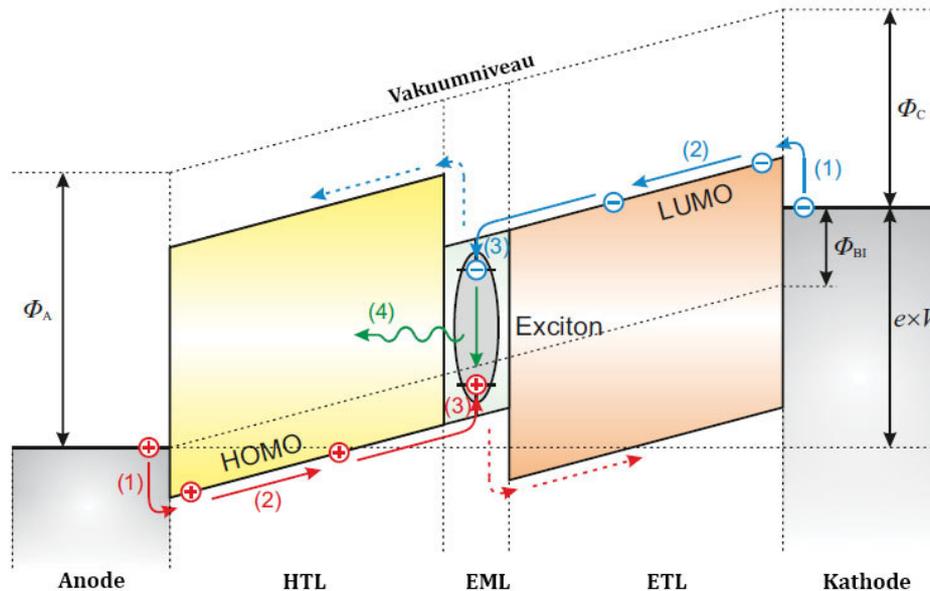
Die ablaufenden Prozesse beim Betrieb einer OLED können in folgende, fundamentale Schritte unterteilt werden:

- (1) Injektion von Elektronen und Löchern an den Elektroden
- (2) Ladungstransport durch die jeweiligen Ladungstransport-Schichten
- (3) Bildung von Excitonen in der Emitterschicht (EML) durch Ladungsträgerrekombination
- (4) Relaxation des Excitons in den Grundzustand unter Emission von Licht

Der in Abbildung 4 dargestellte, schematische Aufbau einer Mehrschicht-OLED verdeutlicht die ablaufenden Grundprozesse, die bei der Elektrolumineszenz stattfinden.

Wird von außen eine Gleichspannung von einigen Volt angelegt, werden an der Kathode Elektronen in das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) der Elektronentransportschicht (ETL) injiziert. Auf der Anodenseite kommt es zur Injektion von Löchern in das höchste besetzte Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) der Lochtransportschicht.<sup>17</sup> Elektronen und Löcher driften nun durch den Einfluss des elektrischen Feldes durch die verschiedenen Schichten aufeinander zu. Treffen Elektron und Loch in der EML aufeinander, kommt es bei deren Rekombination zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares, welches auch als Frenkel-Exciton bezeichnet wird.

Dieses Exciton wird durch Coulomb-Kräfte zusammengehalten und weist eine Excitonendiffusionslänge von nur wenigen Nanometern auf.<sup>18</sup> Kommt es zur Relaxation in den Grundzustand, kann das Exciton Licht der für das Material charakteristischen Wellenlänge emittieren. Die Farbe des Lichtes kann demnach durch Variation der verwendeten Emittier gezielt beeinflusst werden.



**Abbildung 4:** Schematisches Energie-Diagramm einer Dreischicht-OLED mit Darstellung der grundlegenden Prozesse, die zur Lichtemission führen<sup>11</sup>;  $\phi_A$  und  $\phi_C$  bezeichnen die Austrittsarbeit an Anode und Kathode

Allerdings führt aus quantenmechanischen Gründen der Spinerhaltung nur die Relaxation der angeregten Singulett-Zustände zur Emission von Licht. Die Übergänge von den ebenfalls entstehenden Triplett-Zuständen in den Singulett-Grundzustand sind Spin-verboten. Das bedeutet, dass insgesamt nur ca. 25 % der angeregten Zustände bei der Relaxation in den Grundzustand Licht emittieren.<sup>19,20,21</sup> Um 100 % Effizienz bezüglich der Lichtausbeute zu erzielen, müssten also auch alle Triplettzustände für die Lichtemission genutzt werden.

Um eben dies zu erreichen, wurden Übergangsmetallkomplexe als Emittier entwickelt, bei deren Verwendung auch eine Lichtemission aus Triplettzuständen erfolgt, was zu effizienteren OLEDs führt. Die Nutzung solcher Triplett-Emittier (Phosphoreszenz-Emittier) führt teilweise zu internen Quantenausbeuten (IQE) von annähernd 100 %.<sup>22,23</sup> Die interne Quantenausbeute gibt das Verhältnis emittierter Photonen zur Gesamtzahl der verbrauchten Elektronen an. Der Grund für die hohe Quantenausbeute ist die starke Spin-Bahn-Kopplung, durch die das Verbot eines Übergangs vom angeregten Triplettzustand in den Singulettzustand aufgehoben werden kann.

Ein typisches Beispiel für einen solchen Triplett-Emitter ist *fac*-Tris(2-phenylpyridin)iridium ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ). Triplett-Emitter gibt es jedoch nicht nur auf Basis von Übergangsmetallkomplexen. Chaudhuri *et al.* haben im vergangenen Jahr Arbeiten über effiziente metallfreie Triplett-Emitter für OLED-Anwendungen veröffentlicht.<sup>24</sup> Das Designprinzip beruht in diesem Fall auf einem sehr kleinen Singulett-Triplett-Energiegap, sodass eine thermische Population von emittierenden Singulettzuständen durch ISC (engl. *intersystem crossing*) möglich wird.

Wie schon zuvor beschrieben, werden in OLEDs neben niedermolekularen, organischen Emittern auch Polymere als Emitter eingesetzt. Bei Verwendung von Polymeren ist eine Schichtherstellung durch Lösungsprozesse zwingend erforderlich. Die elektronischen Eigenschaften der polymeren Emitter sind dabei von der Struktur der verwendeten Polymere abhängig.<sup>25</sup> Die verwendeten Schichtdicken liegen typischerweise zwischen 80 nm und 100 nm. Bei der Verwendung von aufgedampften Schichten aus niedermolekularen Emittern können die Schichtdicken deutlich geringer sein. Jedoch ist es auch nicht vorteilhaft, wenn die Rekombination zu nah an den Elektroden stattfindet, da es in diesen Fällen zu einem Quenching der Excitonen kommen kann, welches die Effizienz des Bauteils herabsetzt. Um dies zu umgehen, und um die Distanz zu den Elektroden doch vergrößern zu können, werden dotierte Materialien als Lochleitungs- und Elektronentransportschicht eingesetzt.<sup>26,27,28</sup> Dadurch ist es möglich, die Distanz zu den Elektroden stark zu vergrößern, ohne die Effizienz herabzusetzen.

### **1.2.2 Vergleich von OLED-Technik mit Produkten auf Basis anorganischer Materialien**

Bei all den zuvor beschriebenen Anforderungen an Materialien und Verarbeitungstechniken bieten OLEDs bzw. PLEDs in einigen Bereichen deutliche Vorteile gegenüber elektronischen Bauteilen, die auf anderen Technologien basieren.

Gegenüber herkömmlichen Flüssigkristalldisplays (LC-Displays, LCD) haben OLED-Bildschirme deutlich höhere Kontrastwerte aufzuweisen, da bei OLED-Bildschirmen keine zusätzliche Hintergrundbeleuchtung notwendig ist und sie nur in dem Moment farbiges Licht emittieren, in dem sie auch angesteuert werden. Bei LCDs ist eine Hintergrundbeleuchtung unabdingbar, da sie im Grunde nur als farbige Filter fungieren. LCDs sind daher weniger energieeffizient verglichen mit OLEDs, weshalb gerade bei der Darstellung dunkler Bilder die OLED-Technologie Vorteile bietet. OLED-Bauelemente heizen sich beim Betrieb zudem weniger auf als entsprechende LCD-Bauelemente.

Ihren Durchbruch haben OLEDs vor allem bei der Verwendung als Displays in modernen Smartphones, MP3-Playern oder auch Notebooks erreicht. Ihre sehr gute Energieeffizienz, die

Möglichkeit, sie sehr dünn zu produzieren und die teils hervorragenden Reaktionszeiten von einer Mikrosekunde machen OLEDs sehr interessant für diesen Anwendungsbereich. Die Reaktionszeit ist dabei um etwa das 1000-fache schneller als das schnellste LC-Display, dessen Reaktionszeit bei ca. einer Millisekunde liegt.

Ein weiterer Vorteil liegt in der potentiell kostengünstigeren Herstellung der OLEDs. Für die Herstellung könnten prinzipiell großtechnische Druckverfahren wie Offsetdruck oder andere modifizierte Tintenstrahl Druckverfahren verwendet werden, um die Schichten nacheinander aufzutragen. Dies würde die Verwendung kosten- und zeitintensiver Reinraum- oder Vakuumverfahren überflüssig machen.<sup>29</sup> Bislang haben sich diese Verfahren jedoch noch nicht am Markt etablieren können, weshalb sie in der Industrie aktuell noch keine Alternative zur bisher verwendeten Vakuumtechnologie darstellen.

Neben den hier dargelegten Vorteilen, die vielversprechende Verbesserungen und neue vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in Aussicht stellen, dürfen auch die Nachteile bei der Verwendung von OLEDs nicht verschwiegen werden. Wie schon zuvor angedeutet, ist aufgrund der Empfindlichkeit vieler organischer Materialien gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit eine Verkapselung nahezu unumgänglich. Dabei stellt die Korrosion der Metallelektroden eines der größten Probleme dar. Eine Verkapselung des Bauteils führt jedoch dazu, dass dessen Flexibilität herabgesetzt wird. So genannte „Dark Spots“ (wachsende, nichtleuchtende Bereiche) sind die Folge einer Korrosion. „Dark Spots“ entstehen z.B. auch durch Partikeleinschlüsse während des Aufbringens der Metallschicht.

In den letzten Jahren haben sich im Bereich der OLEDs enorme Entwicklungen abgespielt und einige Produkte haben den Sprung zu kommerziellen Produkten geschafft und sich innerhalb kurzer Zeit etabliert.

Speziell im Bereich der Smartphones werden mehr und mehr OLED-Bildschirme (so genannte *Super AMOLED*-Displays der Firma Samsung) verwendet (Abbildung 5). Bei *Super AMOLED*-Displays kann jeder Pixel in allen drei Grundfarben emittieren und nicht, wie sonst üblich, nur in jeweils einer Grundfarbe (Rot, Grün oder Blau, RGB). Die „PenTile“-Technologie beruht auf dem Prinzip, dass die grünen Subpixel nicht einzeln angesteuert werden, sondern teilweise gemeinsam. Das bedeutet, dass ein Pixel nicht aus drei RGB-Subpixeln besteht, sondern nur aus Rot und Blau.



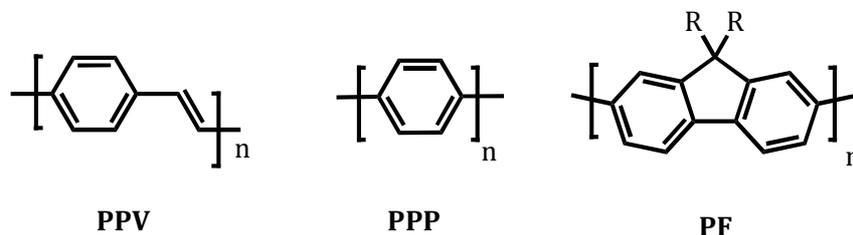
**Abbildung 5:** Aktueller Flachbildfernseher mit OLED-Technologie (links) und Smartphone mit einem Full-HD Super AMOLED-Display (rechts) der Firma Samsung<sup>30</sup>

Dieses Prinzip sorgt zwar prinzipiell für geringere Fertigungskosten und eine höhere Auflösung bei weniger Pixeln, hat aber auch einen entscheidenden Nachteil. Soll beispielsweise das komplette Display blau anzeigen, so wird nur die Hälfte der Pixel angesteuert, da nur diese in der Lage sind die Farbe blau anzuzeigen. Es leuchtet also nur jedes zweite Pixel blau, während die anderen ausgeschaltet bleiben. Dies wirkt sich entscheidend auf die Schärfe der dargestellten Bilder oder Schriften aus, die bei neueren SuperAMOLED+-Displays deutlich höher ist. Bei der SuperAMOLED+-Technologie müssen nicht mehr mehrere Pixel „zusammengeschlossen“ werden, um die drei Farben zu mischen. Dies führt bei dieser Display-Technik zu deutlich höheren Auflösungen, besseren Schwarzwerten und einem höheren Kontrast. Außerdem können so Display-Dicke und der Stromverbrauch reduziert werden.<sup>31,32,33</sup>

### 1.3 Polyfluorene

Polyfluorene (PFs) gehören zu einer attraktiven und vielversprechenden Klasse blau emittierender Polymere und zählen mit ihren Derivaten zur Klasse der „Stufenleiter“-Poly(*para*-phenylene). Sie gehören zu den einfachsten, regulären Stufenleiterpolymeren und stellen „rigid-rods“ („starre Stäbchen“) dar, die im Falle langkettiger Substituenten als „hairy-rods“ bezeichnet werden. Die einzigartige molekulare Struktur und die damit einhergehenden interessanten optischen und elektronischen Eigenschaften, sowie die hohe thermische Stabilität

(Zersetzungstemperatur  $>400^{\circ}\text{C}$ ) haben halbleitende Polyfluorene im Verlauf der letzten Jahre zu einer intensiv untersuchten Polymerklasse in industrieller und akademischer Forschung gemacht.



**Abbildung 6:** Chemische Strukturen von Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV), Poly(*para*-phenylen) (PPP) und Polyfluoren (PF); R = Alkyl, Aryl, Alkoxy,...

Das Polyfluorengerüst setzt sich periodisch aus Blöcken starrer, planarer *para*-verknüpfter Phenylringe zusammen, welche paarweise in 9-Position verbrückt sind.<sup>34</sup> Dies bringt ihnen auch die Bezeichnung „Stufenleiter“ ein. Die strukturbedingte partielle Planarisierung benachbarter Phenylringe ist für eine verstärkte Konjugation über die Polymerkette verantwortlich. Die CH-Acidität der Protonen des Brückenkohlenstoffatoms (C9) ermöglicht die leichte Funktionalisierung in 9-Position und schafft so die Möglichkeit Polymereigenschaften wie beispielsweise die Löslichkeit zu verändern, ohne jedoch die vorhandene Konjugation der Hauptkette zu beeinflussen. Ferner können auf diesem Weg auch die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten modifiziert werden, ohne dass dabei die elektronische Struktur der einzelnen Ketten signifikant verändert wird.<sup>35</sup> Für die gezielte Eigenschaftsveränderung, wie die Verbesserung der Löslichkeit, ist die gezielte Wahl von Substituenten notwendig. Langkettige Alkylreste eignen sich in diesem Fall besonders gut, um die Polymerlöslichkeit in herkömmlichen, organischen Lösemitteln zu gewährleisten, welche für die einfache Prozessierbarkeit z.B. für die Herstellung von dünnen, homogenen Polymerfilmen mittels spin-coating (Aufschleudertechnik) von Vorteil ist.<sup>36</sup>

Eine Vielzahl von Polyfluorenen zeigt zudem sehr interessante Festkörpereigenschaften, was sich teils in mehreren unterschiedlichen Kristallmodifikationen und einer sehr hohen Kristallinität zeigt.

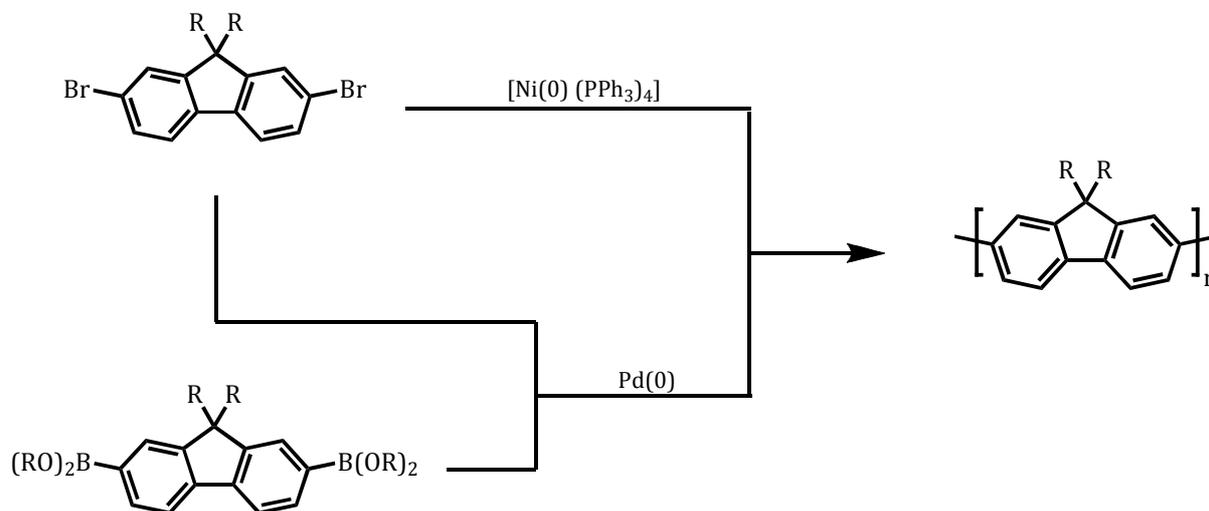
Darüber hinaus weisen Polyfluorene hohe Photolumineszenzquantenausbeuten (PLQY) auf, sowohl in flüssiger, als auch in fester Phase.<sup>37,38</sup> PLQY-Werte von etwa 80 % in Lösung<sup>39</sup> und  $>50$  % im Festkörper<sup>40,41</sup> wurden berichtet. Zu den hohen Photolumineszenzquantenausbeuten kommt zusätzlich eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, die für potentielle Anwendung in elektronischen Bauteilen von großem Vorteil ist.<sup>42,43</sup>

Diese sehr interessanten optischen und elektronischen Eigenschaften, sowie die einzigartige Struktur, haben  $\pi$ -konjugierte, halbleitende Polyfluorene zu einem intensiv bearbeiteten Gebiet im Bereich der Materialwissenschaften gemacht. Dabei sind die Polymere durch den recht einfachen synthetischen Zugang und die attraktiven optoelektronischen Eigenschaften eine aussichtsreiche Materialklasse für Anwendungen in elektronischen Bauteilen wie photovoltaischen Zellen (OPVs) oder als blauer Emittor in organischen Leuchtdioden (OLEDs).<sup>44,45</sup>

### 1.3.1 Synthese von Polyfluorenen

Die Synthese von Polyfluorenen gelang erstmalig Yoshino *et al.* im Jahr 1989. Dabei handelte es sich um eine oxidative Kupplung, bei der  $\text{FeCl}_3$  als Kupplungsreagenz genutzt wurde. Der Nachteil bei dieser Synthesemethode war jedoch der hohe Anteil an Strukturdefekten/Fehlverknüpfungen durch den nicht spezifischen Oxidationsprozess.<sup>46</sup>

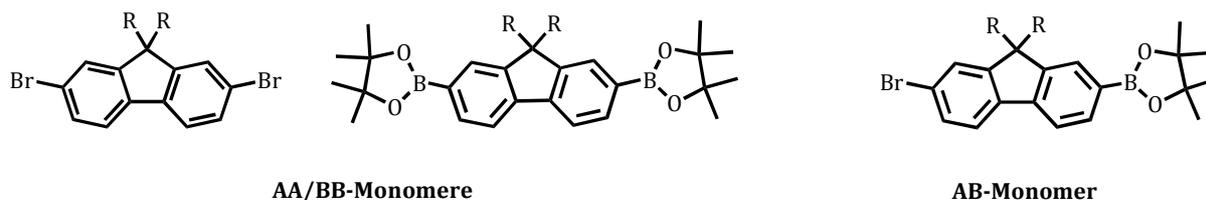
Die Synthese von Polyfluorenen erfolgt heute nahezu ausschließlich über weit verbreitete Übergangsmetall-katalysierte und Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktionen, wie beispielsweise die Palladium(0)-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung oder die Nickel(0)-katalysierte bzw. vermittelte Kupplung nach Yamamoto.



**Abbildung 7:** Darstellungsmethoden für Polyfluorene über eine Kupplung nach Yamamoto unter Verwendung von Nickel(0)-Verbindungen, sowie mittels Palladium(0)-katalysierter Suzuki-Kreuzkupplung

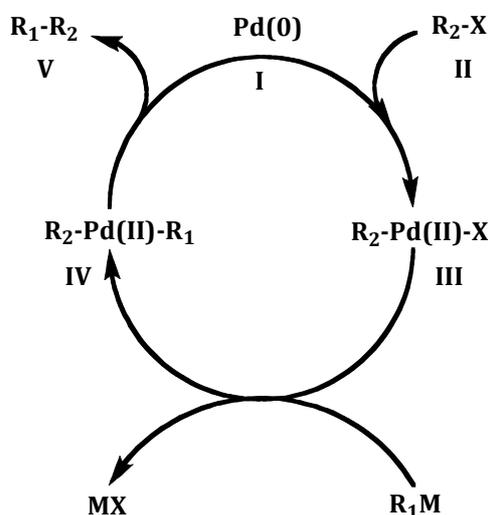
### 1.3.1.1 Suzuki-Kreuzkupplung

Die Suzuki-Kreuzkupplung ist seit vielen Jahren eine der effektivsten Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden in der organischen Chemie. Für die Synthese  $\pi$ -konjugierter Polymere werden entweder zwei Monomere des AA/BB-Typs oder ein Monomer des AB-Typs benötigt und mit einem Palladium(0)-Katalysator (wie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)) sowie unter Zusatz von Phasentransferreagenzien in einem Zweiphasensystem umgesetzt.<sup>47,48,49</sup>



**Abbildung 8:** Beispiele für AA/BB-Monomere und ein AB-Monomer zur Herstellung von Polyfluorenen ( $R = \text{Alkyl}$ )

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch dargestellt, den Katalysezyklus einer Suzuki-Kreuzkupplung in drei Schritten:



**Abbildung 9:** Vereinfachtes Reaktionsschema einer Palladium(0)-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung ( $M = B(OR)_2$ ;  $X = Br, I$ ;  $R_{1,2} = \text{Aryl}$ )

Der erste Schritt bei der Aryl-Aryl-Kupplung ist die oxidative Addition der Palladium(0)-Spezies (I) an das Arylhalogenid (II) und die daraus resultierende Bildung einer Palladium(II)-Spezies (III). Im darauffolgenden Schritt kommt es unter basischen Bedingungen zur

Transmetallierung. Die Base wird dabei benötigt, um den Palladium-Komplex zu aktivieren und die Nucleophilie der Boronsäure bzw. des Boronsäureesters zu erhöhen. Durch die Zugabe der Base entsteht eine elektrophile Organopalladium-Hydroxid-Spezies, deren Palladium-Sauerstoff-Bindung polarer ist als die Palladium-Brom-Bindung. Dadurch wird die Transmetallierung deutlich erleichtert, was zur Bildung eines Palladium(II)-Komplexes (IV) führt. Im letzten Schritt der Reaktion kommt es zu einer reduktiven Eliminierung, wobei sich eine C-C-Bindung (V) zwischen den beiden Aryl-Komponenten bildet und der Katalysator regeneriert wird.

### 1.3.1.2 Kupplung nach Yamamoto

Auch die Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto spielt eine wesentliche Rolle bei der Synthese von Polyfluorenen. Bei dieser Übergangsmetall-vermittelten Synthesemethode werden als Ausgangsmaterialien Arylhalogenide oder -tosylate vom AA-Typ benötigt. Für die Polyfluorensynthese werden meistens 2,7-Dibromfluorene eingesetzt, wobei auch 2,7-Diodfluorene verwendet werden können. Erste Polyfluorensynthesen mittels Kupplung nach Yamamoto wurden von Pei und Yang im Jahr 1996 beschrieben.<sup>39</sup> Das „Katalysatorsystem“ besteht bei der Kupplung nach Yamamoto aus Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) als „Katalysator“ und 2,2'-Bipyridyl (bpy) als Hilfsligand.<sup>50,51,52</sup> Der Nachteil des verwendeten Systems liegt im stöchiometrischen Einsatz der Nickel(0)-Verbindung. In diesem Zusammenhang wird oftmals auch von einer Übergangsmetall-vermittelten, statt einer Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktion gesprochen. Versuche, Bis(cyclooctadien)nickel(0) durch kostengünstigere Nickel(II)-Spezies in Verbindung mit reduzierenden Komponenten wie Zink zu ersetzen, lieferten jedoch keine vergleichbaren Resultate und konnten sich auf Grund dessen nicht etablieren.



**Abbildung 10:** Übersicht der Teilschritte einer Übergangsmetall-vermittelten Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto

Der Mechanismus der Kupplung nach Yamamoto ist bislang noch nicht abschließend geklärt. Im ersten in Abbildung 10 dargestellten Teilschritt (1) kommt es zu einem Ligandenaustausch von

COD gegen bpy. Da dieser Reaktionsschritt mit einer hohen Geschwindigkeit abläuft, liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der Seite des gemischten Komplexes  $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{COD})$ .<sup>53</sup> Die oxidative Addition des Arylhalogenids an  $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{COD})$  stellt den zweiten Reaktionsschritt bei der Kupplungsreaktion dar (2).  $\text{Ni}(\text{bpy})(\text{COD})$  reagiert bei der oxidativen Addition im Vergleich zu  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  bevorzugt. Der dadurch entstandene neue Komplex  $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Br})(\text{Ar})$  disproportioniert dann in  $(\text{bpy})\text{NiBr}_2$  und  $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Ar})_2$  (3). Eine reduktive Eliminierung stellt den letzten Schritt der Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto dar (4), unter Bildung des gewünschten Aryl-Aryl-Kupplungsproduktes.

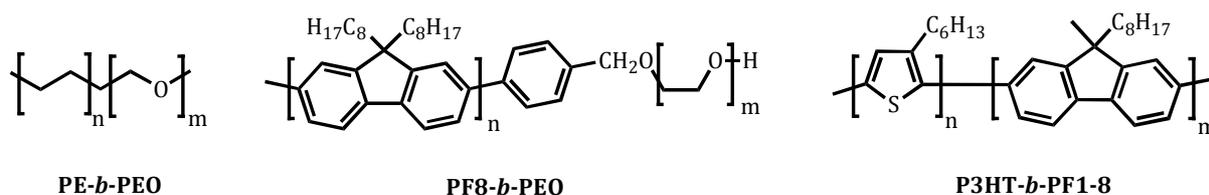
Untersuchungen haben gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion unabhängig von der Konzentration des Arylhalogenids ist.

Wurde früher oftmals DMF als Lösemittel bei der Reaktion verwendet, so ist es heute zumeist THF oder Gemische aus DMF/Toluol, bei denen der Toluol-Anteil deutlich höher ist als der Anteil an DMF (z.B. 1:4). Dies ist darin begründet, dass die hochmolekularen Polymere in DMF oftmals nur schlecht löslich sind und somit schon vorzeitig aus dem Reaktionsgemisch ausfallen, ohne dass die Reaktion jedoch abgeschlossen ist.

Im Vergleich der beiden Synthesemethoden können bei der Reaktion nach Yamamoto etwas höhere Molekulargewichte (bis zu  $M_n = 400.000$ ) erzielt werden als bei der Suzuki-Kreuzkupplung. Zudem kann die Kupplung nach Yamamoto leicht im Mikrowellenreaktor erfolgen und bringt so einen erheblich geringeren Zeitaufwand mit sich. Die Suzuki-Kreuzkupplung hingegen zeigt eine hohe Kompatibilität gegenüber Monomeren mit funktionellen Gruppen wie  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$  oder  $-\text{CHO}$ . Problematisch ist hier jedoch unter anderem die Sauerstoffempfindlichkeit der eingesetzten Katalysatoren, sodass unbedingt entgaste Lösemittel verwendet werden sollen und die Reaktionen unter Schutzgas durchgeführt werden müssen.

### 1.4 All-konjugierte Diblockcopolymere

Blockcopolymere bestehen aus zwei oder mehreren kovalent miteinander verbundenen Homopolymerblöcken und besitzen die Fähigkeit zur Selbstorganisation. Es wird grundsätzlich zwischen „coil-coil“, „rod-coil“ und „rod-rod“ Diblockcopolymeren unterschieden. „coil-coil“ Diblockcopolymere („coil“ = Knäuel) bestehen aus zwei flexiblen Polymerblöcken, wohingegen sich „rod-coil“ Diblockcopolymere aus einem flexiblen Polymerblock und einem starren, stäbchenartigen Polymerblock zusammensetzen. Als „starrer“ Polymerblock dienen oftmals  $\pi$ -konjugierte Polymere. „rod-rod“ Diblockcopolymere bestehen aus zwei starren Blöcken.

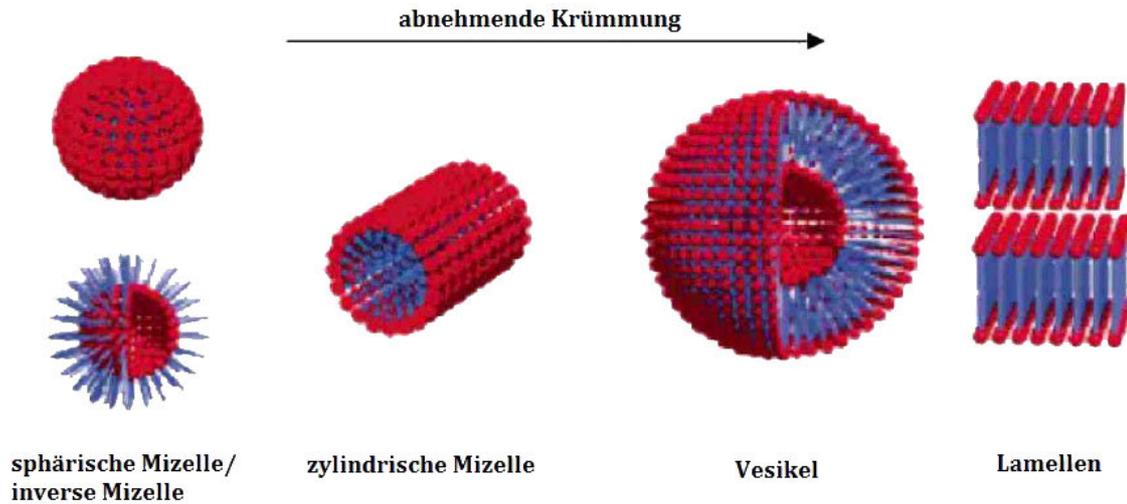


**Abbildung 11:** Beispiele für „coil-coil“ (PE-b-PEO), „rod-coil“ (PF8-b-PEO)<sup>54</sup> und „rod-rod“ (P3HT-b-PF1-8) Diblockcopolymeren

In den letzten Jahren bestand zunehmend Interesse an der Untersuchung von „rod-rod“ Diblockcopolymeren. Von besonderem Interesse ist es dabei, die Morphologie des Polymers im Festkörper zu kontrollieren, um die Festkörper-Eigenschaften für Anwendungen, beispielsweise in elektronischen Bauteilen, gezielt zu steuern und zu optimieren. Dabei bieten sich prinzipiell erst einmal verschiedene Möglichkeiten einer Selbstorganisation für Diblockcopolymeren. Die bevorzugte Anordnung ist für Blockcopolymeren generell vom Aufbau der jeweiligen Blöcke abhängig (Länge, Flexibilität, Polarität). Für all-konjugierte, „rod-rod“ Diblockcopolymeren werden bevorzugt vesikuläre oder lamellare Morphologien gefunden.<sup>55,56</sup> Dies hängt insbesondere mit ihrer starren Struktur und der damit einhergehenden eingeschränkten Beweglichkeit zusammen, sodass Anordnungen mit möglichst geringer Krümmung bevorzugt gebildet werden.<sup>57</sup>

Wie bei „coil-coil“ und „rod-coil“ Diblockcopolymeren ist zu erwarten, dass „rod-rod“ Diblockcopolymeren unter verschiedenen Bedingungen (z.B. verschiedene Lösemittelgemische) unterschiedliche Morphologien im Festkörper zeigen. Die, durch die starren Polymerblöcke hervorgerufene, eingeschränkte Segment-Beweglichkeit und die damit einhergehende geringe Flexibilität der Blockcopolymeren sind entscheidend dafür, dass sich in verdünnten Lösungen vor allem vesikuläre Strukturen und im Festkörper lamellare oder terrassenförmige Anordnungen bilden. Untersuchungen von Kros *et al.*<sup>58</sup> an Poly(*isocyanid*)-*b*-Poly(benzylglutamat) belegen diese These. Durch intensive Strukturuntersuchungen mittels Rasterkraftmikroskop, konfokalem Laser-Raster-Mikroskop (CLSM) und optischer Mikroskopie konnte die bevorzugte Bildung der entsprechenden Morphologien bestätigt werden.

Strukturuntersuchungen zeigten die Ausbildung von Vesikeln mit Vesikel-Durchmessern von bis zu 7,5  $\mu\text{m}$ ,<sup>58</sup> ebenso die Ausbildung von inversen Vesikeln.<sup>59</sup>



**Abbildung 12:** Mögliche Anordnungen der Aggregate von Diblockcopolymeren<sup>60</sup>

All-Konjugierte „rod-rod“ Diblockcopolymeren sind hierbei von besonderem Interesse. Sie sollten Selbstorganisationseigenschaften aufweisen, welche sie für den Einsatz in „bulk-heterojunction“ Solarzellen (BHJ-OPVs) interessant machen. In deren aktiver Schicht wird meistens ein Donor mit einem Akzeptor-Polymer gemischt, wobei die gewünschte Nanophasen-segregierte Morphologie der Polymermischung nicht gezielt kontrolliert werden kann. Sind Donor- und Akzeptor-Komponente jedoch kovalent miteinander verbunden, ließe sich durch die Selbstorganisationseigenschaften der jeweiligen Polymerblöcke eine kontrollierte Nano-Phasenseparation herbeiführen. Daraus sollten verbesserte Solarzellen resultieren, da die makroskopische Entmischung und die damit verbundene Verringerung der Polymerkontaktfläche in der aktiven Schicht vermieden werden kann.<sup>61</sup>

Für „rod-rod“ Diblockcopolymeren bietet sich aber eine Vielzahl potentieller Anwendungsgebiete. Im Bereich der organischen Elektronik ist neben dem Einsatz in „bulk heterojunction“ Solarzellen auch eine Verwendung in Photodetektoren denkbar.

Neben dem Gebiet der elektronischen Bauelemente eröffnet sich auch die Möglichkeit eines Einsatzes in biologischen Sensor-Systemen. In aktiven Membranen bzw. Host-Guest-Systemen könnten „rod-rod“ Diblockcopolymeren weiterhin für die gezielte Freisetzung von aktiven Substanzen genutzt werden.

Im Verlauf der letzten Jahre wurden einzelne „rod-rod“ Diblockcopolymeren intensiver untersucht. So fanden Oshimizu *et al.* heraus, das Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly(3-phenoxyethylthiophen) (P3HT-*b*-P3PT) zu einer sehr starken Phasenseparation neigt. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Eigenschaften der jeweiligen Polymerblöcke. Der P3HT-Block weist eine hohe Kristallinität auf, wohingegen der P3PT-Block ein deutlich stärker amorphes Verhalten zeigt.<sup>62</sup>

Scherf *et al.* haben am Beispiel all-konjugierter Diblockcopolymeren<sup>63</sup> aus zwei Polyfluoren-Blöcken unterschiedlicher Polarität<sup>64</sup> oder Polyfluoren-*b*-Polythiophen-Diblockcopolymeren<sup>65</sup> die besonderen Selbstorganisationseigenschaften dieser Polymerklasse intensiv untersucht. Dabei wurde vor allem die Bildung vesikulärer und lamellarer Aggregate beobachtet.

## 1.5 Chiroptische Methoden zur Strukturuntersuchung konjugierter Polymere

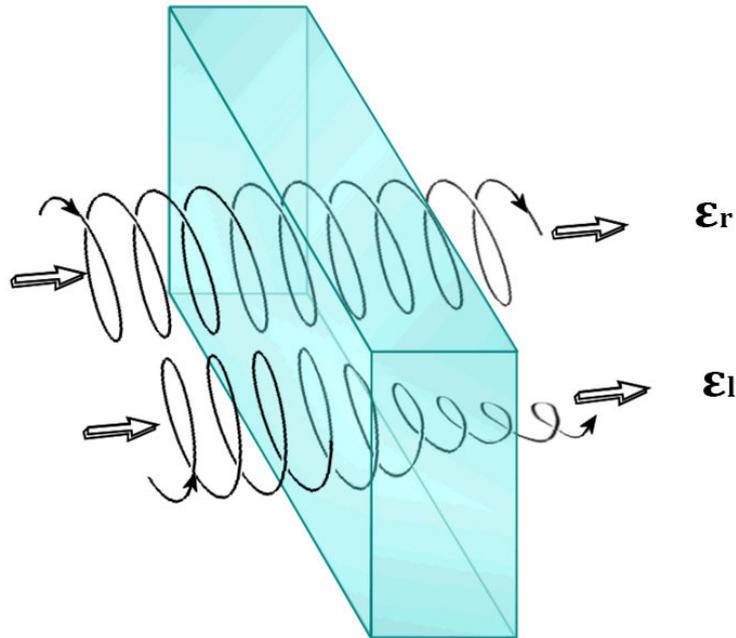
Chiralität (Händigkeit) beruht auf der unterschiedlichen räumlichen Anordnung von Atomen oder Atomgruppen um eines oder mehrere Stereozentren in einem Molekül. Allgemein gesagt ist eine Verbindung chiral, wenn sie keine Drehspiegelachse besitzt und somit nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann.

Enantiomere sind Stereoisomere chemischer Verbindungen, die sich bei gleicher Konstitution in der räumlichen Struktur zu ihrem Gegenstück wie ein nicht-deckungsgleiches Spiegelbild verhalten. Sie besitzen als sogenannte optisch aktive Verbindungen Stereozentren jeweils entgegengesetzter Konfiguration, sodass es ein (+)- und ein (-)-Enantiomer einer Verbindung gibt. Die beiden Enantiomere einer chemischen Verbindung zeigen identische physikalische Kenngrößen wie Siedepunkt, Schmelzpunkt, Brechungsindex oder auch Löslichkeiten in (achiralen) Lösemitteln. Chiroptische Eigenschaften, d.h. Wechselwirkungen mit polarisiertem Licht, sind dagegen Parameter in denen sich die beiden Enantiomere unterscheiden (gleicher Betrag, unterschiedliche Vorzeichen). Ein Beispiel ist die optische Rotation als Eigenschaft, die Polarisationsrichtung linear polarisierten Lichts beim Durchgang durch eine Flüssigkeit oder Lösung nach rechts (mit dem Uhrzeigersinn) oder links (gegen den Uhrzeigersinn) zu drehen.

### 1.5.1 Circular dichroismus

Der Circular dichroismus (CD) ist ein weiterer Effekt, der bei optisch aktiven Substanzen beobachtet und untersucht werden kann. Erste Effekte wurden im Festkörper von Haidinger *et al.* entdeckt.<sup>66</sup> Cotton *et al.* untersuchten wenig später CD-Effekte in Lösung.<sup>67</sup> In der optischen Spektroskopie chiraler Substanzen spielt der CD-Effekt eine entscheidende Rolle, z.B. für Strukturuntersuchungen. Die Untersuchung des Circular dichroismus chiraler Substanzen ist eine wichtige chiroptische Methode zur Aufklärung der Absolutkonfiguration organischer Moleküle. In

Kombination mit anderen chiroptischen Methoden, z.B. der optischen Rotationsdispersion (ORD; optische Aktivität), kann dabei die Absolutkonfiguration von chiralen Zentren ermittelt werden. Circular-polarisierte Lichtstrahlung ist dadurch charakterisiert, dass sich ihr elektrischer Vektor in Form einer planaren Cosinus-Schwingung fortpflanzt, also eine Schraubenlinie beschreibt (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Exemplarische Darstellung des Einflusses eines optisch aktiven, chiralen Mediums (blau) auf rechts- und linkscircular polarisiertes Licht

Ein optisch aktives Medium ist nun in der Lage, die links- und rechtscircular polarisierte Komponenten der Lichtstrahlung mit unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten zu absorbieren, was bedeutet das:  $\varepsilon_l \neq \varepsilon_r$  mit  $\varepsilon_l$  und  $\varepsilon_r$  als Absorptionskoeffizienten der beiden Komponenten. Die Definition des Circulardichroismus stellt sich dann wie folgt dar:  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_l - \varepsilon_r$ .

Die Projektionen der elektrischen Feldvektoren besitzen neben unterschiedlichen Winkelgeschwindigkeiten auch unterschiedliche Längen, sodass nach dem Durchtritt durch das optisch aktive Medium aus der circularen eine elliptische Polarisation wird.

Die Auftragung der Abhängigkeit des Circulardichroismus (CD) von der Wellenlänge wird als CD-Spektrum bezeichnet. Sowohl der spektrale Verlauf des Circulardichroismus, als auch der der optischen Rotationsdispersion werden nach ihrem Entdecker als Cotton-Effekte bezeichnet.<sup>68</sup> Unterschieden wird dabei zwischen positiven und negativen Cotton-Effekten, entsprechend dem Vorzeichen der CD-Banden.

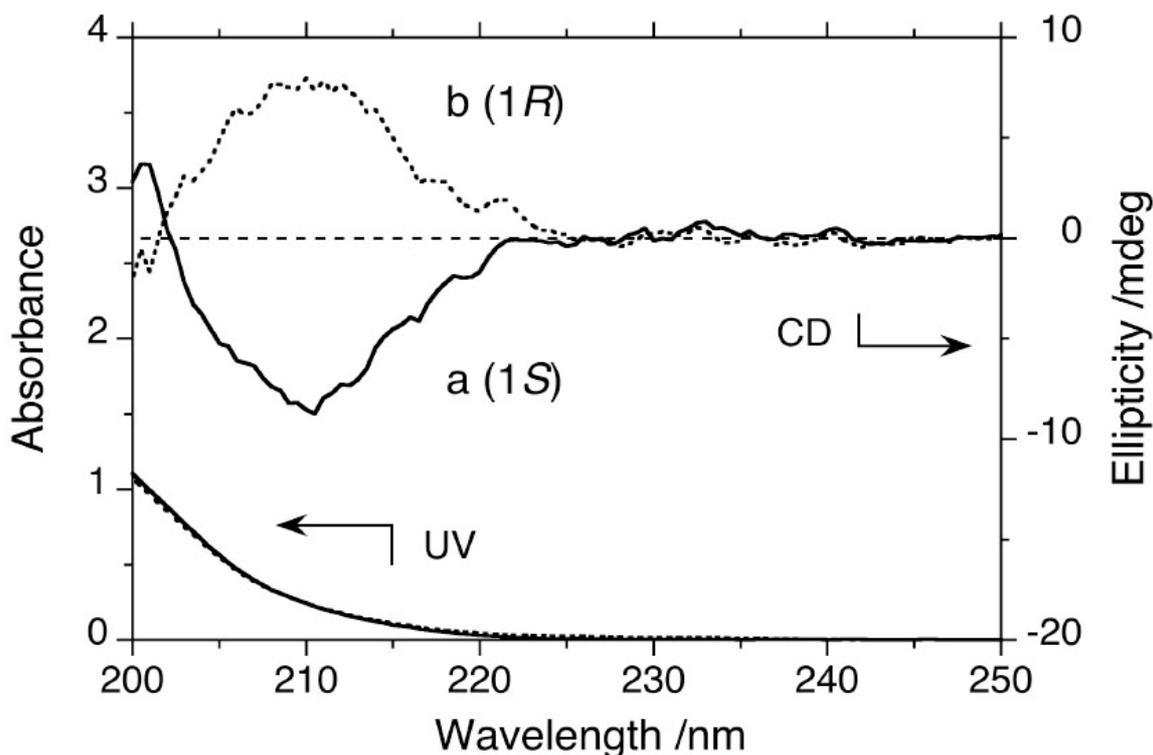
### 1.5.2 CD-Messungen an Polyfluorenen

Polyfluorene mit chiralen Seitenketten sind in vielen Beispielen bekannt und hinsichtlich ihrer optischen und chiroptischen Eigenschaften gut untersucht.<sup>69-72</sup> In verdünnter Lösung in guten Lösemitteln wird dabei meist kein CD-Effekt beobachtet, wohingegen Messungen im aggregierten Zustand zu CD-Effekten führen. Dabei induzieren die chiralen Seitengruppen eine definierte Bildung chiraler Aggregate. In Lösung ist in der Regel der Zusatz eines schlechten Lösemittels nötig, um durch Aggregation einen CD-Effekt zu induzieren.

Im Falle achiraler Polyfluorene kann optische Aktivität durch chirale Lösemittel induziert werden. Dazu wird das achirale Polymer in einem guten Lösemittel gelöst, mit einem schlechten Lösemittel versetzt, aber zusätzlich ein chirales Lösemittel zugesetzt. Dieses Prinzip wird auch als *Solvent Chirality Transfer* (SCT) bezeichnet. Als gute achirale Lösemittel im Bereich der Polyfluorene eignen sich beispielsweise Chloroform oder Tetrahydrofuran (THF). Als schlechte Lösemittel dienen oft Methanol oder Ethanol. Erstmals wurde ein lösemittelinduzierter CD-Effekt im Jahr 1967 von Bosnich an Benzil und Benzophenon beschrieben. Beide Moleküle zeigten dabei unter Zusatz von (2*S*,3*S*)-2,3-Butandiol einen negativen Cotton-Effekt.<sup>73</sup> Beide Verbindungen zeigen normalerweise keinen CD-Effekt. In Kombination mit dem chiralen Lösemittel konnte jedoch in beiden Fällen ein CD-Effekt induziert werden.

Fujiki *et al.* haben sich in den vergangenen Jahren intensiv mit lösemittelinduzierter Chiralität bei Polymeren, insbesondere auch bei Polyfluorenen, beschäftigt.<sup>74</sup> Dabei wurden unterschiedliche Einflüsse auf die Stärke des CD-Effektes, wie die Wahl der Lösemittel (chirales Lösemittel, gutes Lösemittel, schlechtes Lösemittel) untersucht.<sup>75,76</sup> Es wurden sowohl Fluoren-Homopolymere (z.B. PF8), als auch alternierende Polymere mit Fluoren- und Thiophen-Bausteinen für die Untersuchungen verwendet. Nahezu alle eingesetzten, zunächst CD-inaktiven  $\pi$ -konjugierten Polymere weisen einen durch Zusatz des chiralen Lösemittels lösemittelinduzierten CD-Effekt auf.<sup>77</sup> Die Stärke dieser Effekte wird nicht nur durch die Wahl des chiralen Lösemittels, sondern auch durch dessen Enantiomerenreinheit entscheidend beeinflusst. Für die Untersuchungen mit Polyfluorenen oder dessen Derivaten hat sich gezeigt, dass besonders (*R*)- und (*S*)-Limonen (Sdp. 176°C, Terpentin-Geruch (*R*), Orangen-Geruch (*S*), CD-Spektren siehe Abbildung 14) geeignet sind, um CD-Effekte bei  $\pi$ -konjugierten Polymeren zu induzieren.<sup>78</sup> Andere chirale Lösemittel wie (L)-(-)-Menthol oder (1*R*)-(+)- bzw. (1*S*)-(-)- $\alpha$ -Pinen zeigen zwar auch einen Chiralitätstransfer vom Lösemittel auf das Polymer, jedoch sind die beobachteten Effekte deutlich weniger intensiv als bei den entsprechenden Limonen-Verbindungen. Dies kann jedoch nicht ohne Weiteres auf andere  $\pi$ -konjugierte Polymere, welche selbst keine CD-Signale zeigen, übertragen werden, sondern gilt im Besonderen für Polyfluorene.

Entscheidenden Einfluss auf die Intensität des gemessenen CD-Effektes hat auch die Vorbereitung der Messlösungen. Fujiki *et al.* konnten zeigen, dass es signifikante Intensitätsunterschiede je nach Art der Probenvorbereitung gibt. Dabei stellte sich heraus, dass die Signale mit der höchsten Intensität gemessen werden konnten, wenn zunächst die Polymerlösung mit dem chiralen Lösemittel versetzt und erst danach das schlechte Lösemittel hinzugefügt wurde. Wird bei der Vorbereitung der Messlösungen jedoch das chirale Lösemittel als letzte Komponente zugesetzt, so konnten zwar identische Signalmuster beobachtet werden, deren Intensität jedoch nur ein Zehntel derer betrug, die im umgekehrten Fall messbar waren. Die Bildung der chiralen Polymer-Aggregate wird durch nichtkovalente Wechselwirkungen wie  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte oder auch CH/ $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem chiralen Terpen und dem Polymer ausgelöst.<sup>79</sup>



**Abbildung 14:** CD- und UV-Spektrum von (R)-Limonen (1R) und (S)-Limonen (1S) in Hexan bei 25°C<sup>80</sup>

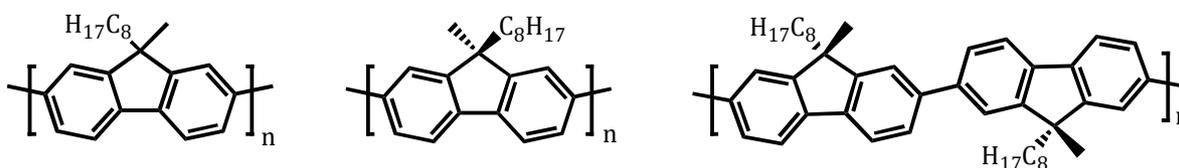
Ein Charakteristikum des Chiralitätstransfers durch Lösemittel ist, dass achirale Polymere zum Einsatz kommen, also bei deren Synthese keine speziellen, chiralen Katalysatoren oder chirale Substituenten verwendet werden, was die Polymersynthese entscheidend vereinfacht.<sup>81</sup>

Isotaktische Polyfluorene und Diblockcopolymere mit isotaktischen Polyfluorenblöcken sind bezüglich ihrer chiroptischen Eigenschaften in Lösung und im Festkörper bisher wenig untersucht.

Polymere, die circular polarisiertes Licht emittieren sind potentiell für die Verwendung als Hintergrundbeleuchtung in Displays interessant.<sup>82-86</sup>

## 1.6 Ziel der Arbeit

Die Synthese stereoregulärer,  $\pi$ -konjugierter, halbleitender Poly(9,9-dialkylfluorene) erfordert eine neue Herangehensweise, die über die zuvor beschriebenen Polykondensationsreaktionen nach Suzuki und Yamamoto hinausgehen.<sup>34,87</sup>

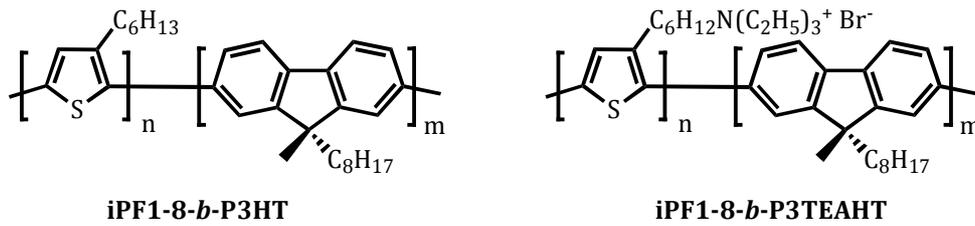


**Abbildung 15:** Chemische Strukturen von ataktischem (links), isotaktischem (mitte) und syndiotaktischem (rechts) Poly(9-methyl-9-octylfluorene) PF1-8

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung verschiedener taktischer Poly(9,9-dialkylfluorene). Hauptaugenmerk bei der Charakterisierung der Homopolymere liegt dabei auf der Untersuchung ihrer chiroptischen Eigenschaften. Zu klären war insbesondere die Frage, ob in asymmetrisch alkylierten, isotaktischen Polyfluorenen mit ihrer strukturbedingten Pseudochiralität CD-Effekte durch Symmetriebrechung oder durch Chiralitätstransfer induziert werden können.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen konjugierte Diblockcopolymere, bestehend aus isotaktischen Poly(9,9-dialkylfluorene)- und Polythiophenblöcken, hergestellt und charakterisiert werden. Dabei werden polare und unpolare Polythiophenblöcke eingesetzt. Hier soll ebenfalls untersucht werden, ob die Symmetriebrechung durch Bildung der Diblockcopolymere zu messbaren CD-Effekten führt.

Zudem stellt sich die Frage, ob isotaktische Polyfluorenblöcke einen Einfluss auf die bekannten Selbstorganisationseigenschaften der Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymere haben.



**Abbildung 16:** Strukturen der all-konjugierten „rod-rod“ Diblockcopolymeren iPF1-8-b-P3HT und iPF1-8-b-P3TEAHT

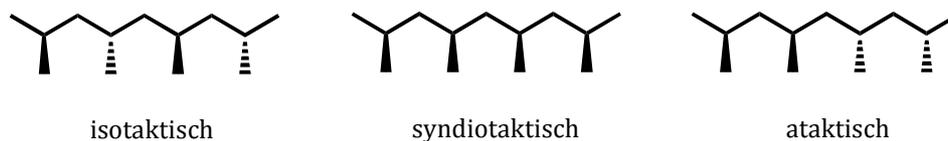
Für die Untersuchungen zum Chiralitätstransfer der Homo- und Diblockcopolymeren wurden nach Fujiki *et al.* ternäre Lösemittelgemische, die (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen enthalten, verwendet. Alle synthetisierten Polymere wurden mit Hilfe von NMR-Spektroskopie, Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), thermischen Analysen (TGA, DSC), sowie bezüglich ihrer optischen Eigenschaften mittels UV/Vis- und Photolumineszenz-Spektroskopie charakterisiert. Zur Charakterisierung der chiroptischen Eigenschaften wurde die CD-Spektroskopie verwendet.

## 2 Taktische Polyfluorene

Die Taktizität beschreibt im Allgemeinen die in definierten Intervallen wiederkehrende, räumliche Anordnung von Seitenketten in einem Polymer.

G. Natta entdeckte Mitte des 20. Jahrhunderts heterogene Ziegler-Katalysatoren, die die Synthese von Polyolefinen mit stereodefinitiver Anordnung der Seitenketten ermöglichen. Olefin-Monomere, die keine definierten Stereoinformationen aufweisen, können so in Polymere überführt werden, die eine definierte Taktizität aufweisen.<sup>88-92</sup>

Dabei zeigen Vergleiche der Eigenschaften von taktischen und ataktischen Polymeren, dass die Unterschiede durchaus signifikant sind. Taktische Polymere weisen in der Regel nicht nur eine höhere Dichte und Schmelztemperatur auf, sondern besitzen auch eine höhere Zugfestigkeit und Kristallinität.



**Abbildung 17:** Vergleich der Strukturen von isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropylen

Polypropylen ist heute ein Klassiker für die Demonstration des Einflusses der Stereoregularität auf die thermischen und mechanischen Festkörpereigenschaften von Polymeren.<sup>93,94,95</sup>

Je regelmäßiger ein Polymer aufgebaut ist, desto leichter bilden sich Polymer-Kristalle. Isotaktisches Polypropylen (Abbildung 17) zeigt eine hohe Kristallinität. Syndiotaktisches Polypropylen weist eine vergleichsweise geringere Kristallinität auf und ataktisches Polypropylen zeigt durch seine zufällige räumliche Anordnung der Methylsubstituenten ein vollkommen amorphes Verhalten im Festkörper.

Iso- und syndiotaktische Polypropylene zeichnen sich dabei als stabile, leichte und zugleich langlebige Werkstoffe aus, Eigenschaften, die das große industrielle Interesse an diesen Materialien begründen.<sup>96-99</sup>

### 2.1 Isotaktische Polyfluorene mit unpolaren Seitenketten

Neben den weitläufig bekannten  $\pi$ -konjugierten, stereoregulären Polymeren, die chirale Seitenketten, wie beispielsweise chirale Alkyl-Alkoxy-Seitenketten besitzen<sup>100-108</sup> und Polymeren,

die axiale oder planare chirale Strukturelemente enthalten,<sup>109-113</sup> gab es nur sehr wenige Berichte über Polymere, die eine chirale Anordnung der Polymerhauptkette zeigen. In diesem Bereich wurden vor allem hauptkettenchirale Polyether auf Basis von substituierten Spirobisindanen von Köhler untersucht.<sup>114</sup>

Asymmetrisch substituierte Poly(9,9-dialkylfluoren)e sind ein Beispiel für  $\pi$ -konjugierte Polymere, die iso- und syndiotaktische Stereoisomere bilden können.

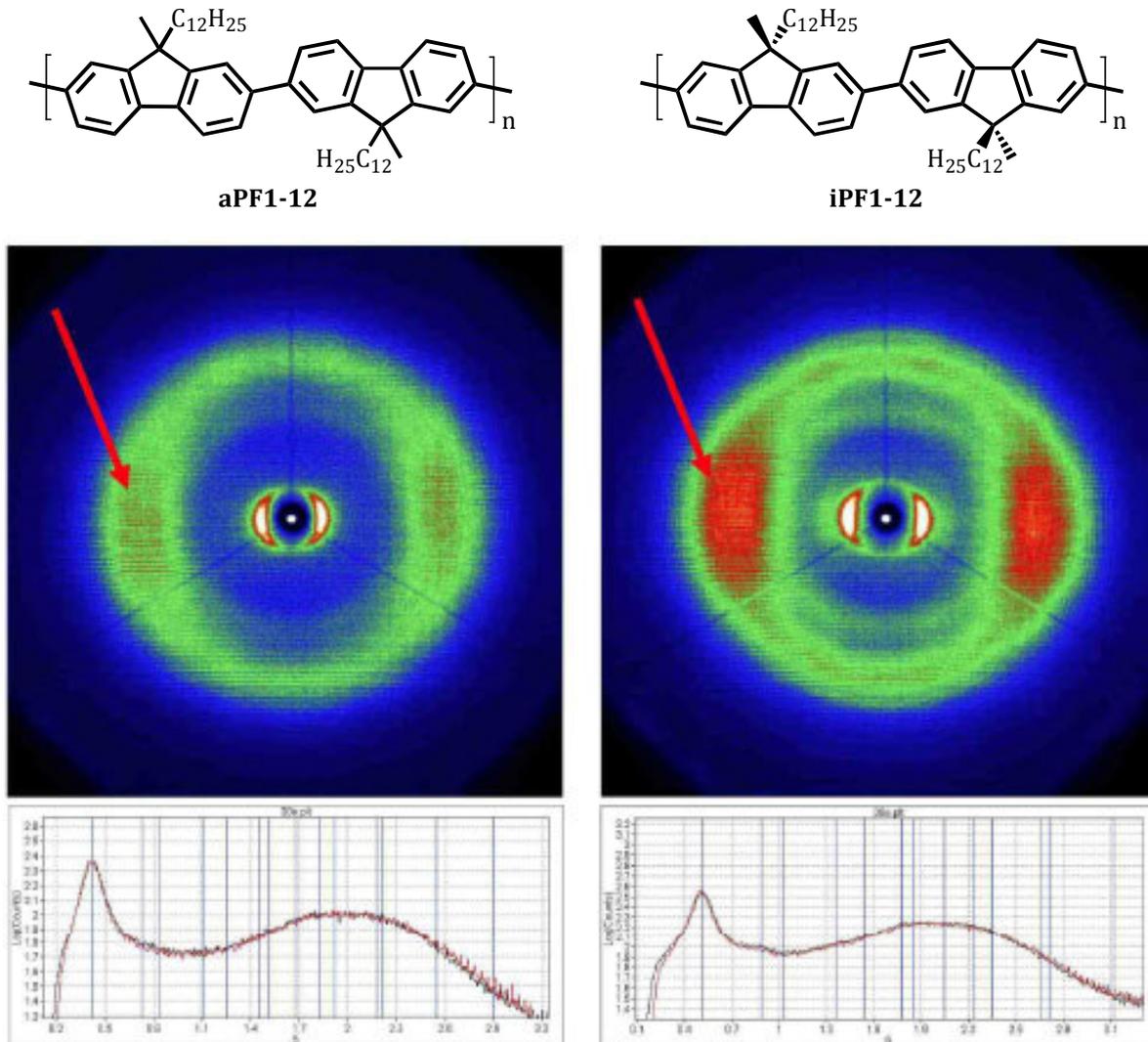
Zwar wurden Polyfluorene und ihre Eigenschaften bislang sehr intensiv untersucht, was jedoch nicht auf taktische Polyfluorene zutrifft. Kudla *et al.* synthetisierten 2009 das erste isotaktische Polyfluoren, welches ausgehend von (+)/(-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (AB-Typ Monomer) in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki umgesetzt wurde.<sup>115</sup> Dabei wurde das optische und thermische Verhalten der Polymere, sowie die Festkörperstruktur mittels Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Bei den Röntgenbeugungsexperimenten konnte festgestellt werden, dass im Vergleich der Festkörpereigenschaften der isotaktischen und ataktischen Polymere iPF1-12 und aPF1-12 eine höhere Festkörperordnung im isotaktischen Polymer belegbar ist. Durch die Röntgenbeugungsexperimente konnte gezeigt werden, dass die Inter-Kettenabstände im isotaktischen Polyfluoren geringer als im ataktischen Polymer sind.

Die in Abbildung 18 dargestellten Messergebnisse der zweidimensionalen Weitwinkel-Röntgenstreuung (2D-WAXS), die an extrudierten Polymerfasern der taktischen Polyfluorene aPF1-12 und iPF1-12 durchgeführt wurden, zeigen deutliche Unterschiede zwischen ataktischem und isotaktischem Polymer bezüglich der beobachteten Reflexe. Insgesamt sind die Reflexe von aPF1-12 und iPF1-12 recht breit, sodass allgemein nicht von einem hochgeordneten Packungsverhalten der Polymere im Festkörper ausgegangen werden kann. Beim isotaktischen Polymer sind die Reflexe in äquatorialer Ebene, verglichen mit denen von aPF1-12, deutlich schärfer und stärker strukturiert (Abbildung 18, roter Pfeil, rechts), was auf eine dichtere Packung des Polymers im Festkörper schließen lässt. Gefunden wurde eine hexagonale Packung der iPF1-12-Ketten. Für das ataktische Polymer sind diese Reflexe wesentlich schwächer ausgeprägt. aPF1-12 zeigt einen Inter-Kettenabstand von 2,34 nm, der von iPF1-12 liegt bei 2,26 nm.<sup>115,176</sup>

Der signifikante Unterschied der Kettenabstände zwischen aPF1-12 und iPF1-12 verdeutlicht den Einfluss der stereoregulären, isotaktischen Anordnung der Seitenketten von iPF1-12 auf das Packungsverhalten und die Ordnung im Festkörper.

Beim Vergleich isotaktischer Polyfluorene und ihrer ataktischen Analoga ist es von besonderem Interesse, die Länge der Alkylseitenketten zu variieren und den Einfluss auf die Anordnung der Polymere im Festkörper hin zu untersuchen. Isotaktisches Poly(9-methyl-9-octylfluoren) iPF1-8 ist diesbezüglich besonders attraktiv, da sich die Frage stellt, ob iPF1-8 mit einer Octyl-Seitenkette, wie das bekannte Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) PF8 mit zwei Octyl-Seitenketten, in der Lage ist, eine hoch geordnete Festkörperphase zu bilden. Im Bereich der Polyfluorene gilt PF8 als

das Standard-Beispiel für die Ausbildung einer hoch geordneten Phase im Festkörper, der so genannten  $\beta$ -Phase.

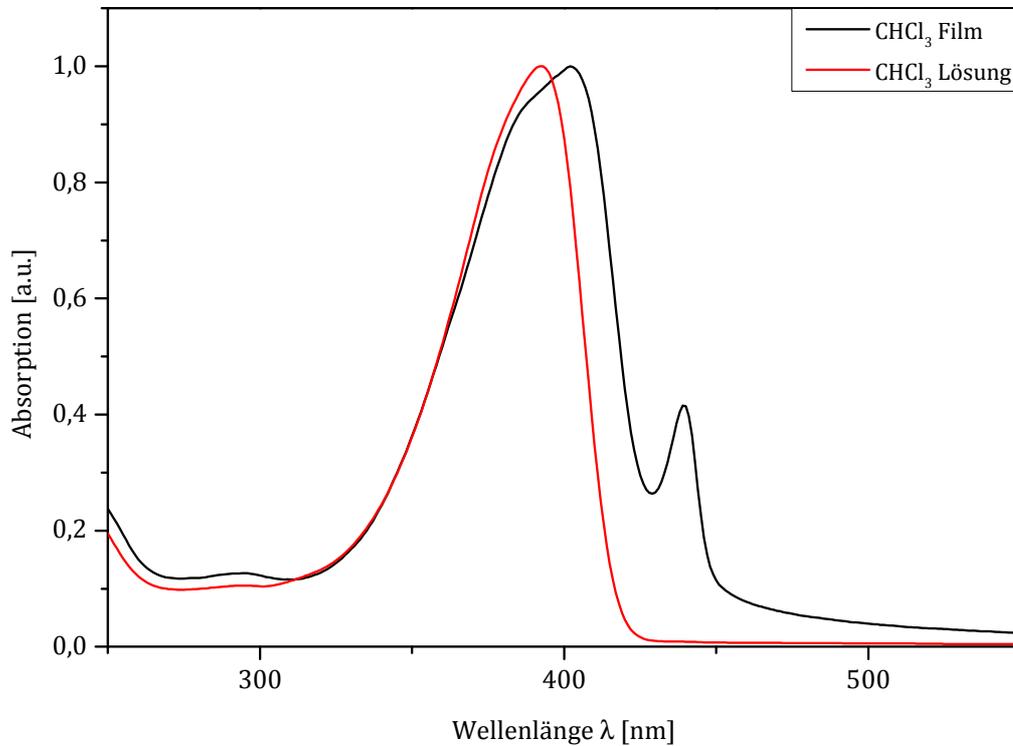


**Abbildung 18:** 2D-WAXS-Spektren von aPF1-12 (links) und iPF1-12 (rechts); Aufnahmen bei 30°C<sup>115</sup>

### 2.1.1 $\beta$ -Phase

Nach der erstmaligen Synthese von Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) PF8 durch Inbasekaran *et al.* im Jahr 1997<sup>116</sup> waren es Grell und Bradley, die bei Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) eine neue Absorptionssignatur beobachten konnten, die der so genannten  $\beta$ -Phase.<sup>117,118</sup> Es gibt bei PF8 also zusätzlich zur „üblichen“, hexagonalen  $\alpha$ -Phase eine zweite, höher geordnete Phase.<sup>119</sup> Diese zeigt sich durch das Auftreten einer zusätzlichen, scharfen Bande im Festkörper-Absorptions- und

Emissionsspektrum, deren Maximum in der Regel bei etwa  $\lambda_{\max} = 437\text{--}439\text{ nm}$  (Absorptionsspektrum) liegt.<sup>120,121,122</sup>



**Abbildung 19:** Normierte Absorptionsspektren von PF8 in Lösung (rot) und von einem drop-cast Film (schwarz)

Beim Übergang in den aggregierten bzw. kristallinen Festkörperzustand kommt es zu einer Planarisierung des in Lösung verdrillten, konjugierten Polymerrückgrates. Dies zeigt sich durch eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) der Absorptionsübergänge ( $\Delta\lambda = 10\text{--}20\text{ nm}$ ) sowie der Emissionsübergänge ( $\Delta\lambda = 8\text{--}10\text{ nm}$ ). Diese Beobachtung deutet, wie von Grell und Bradley beschrieben, auf eine nahezu planare Rückgrat-Struktur des Polymers im Festkörper hin. Abbildung 19 zeigt die Absorptionsspektren von PF8 in Chloroformlösung und im Film. Im Film-Spektrum ist eindeutig die Bande der  $\beta$ -Phase zu erkennen, deren Maximum bei 439 nm liegt. Die Absorptionsmaxima liegen für das Polymer in Lösung bei 392 nm und im Film bei 402 nm, was einer bathochromen Verschiebung von 10 nm entspricht.

Die Bildung der  $\beta$ -Phase ist stark abhängig von der Kettenlänge der Alkylsubstituenten des Polymers. Zunächst wurde angenommen, dass die Ausbildung der  $\beta$ -Phase eine spezifische Eigenschaft von PF8 darstellt, jedoch wurde von Bright *et al.* gezeigt, dass diese höher geordnete Phase auch bei Polyfluorenen mit anderen Längen der Alkylseitenketten auftritt. So sind PF6, PF7 und auch PF9 in der Lage, eine  $\beta$ -Phase auszubilden.<sup>123</sup> Poly(9,9-di-*n*-decylfluoren) (PF10) oder

auch Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (PF2/6) mit seinen verzweigten Seitenketten zeigen jedoch keine Tendenz zur Ausbildung einer  $\beta$ -Phase im Filmspektrum.

Die Ausbildung einer  $\beta$ -Phase kann auch ausgehend von Lösungen beobachtet werden. Allerdings gelingt dies nur durch Zusatz eines schlechten Lösemittels zur Polymerlösung, was eine Bildung von Aggregaten auslöst. Dies kann Methanol oder auch Methylcyclohexan (MCH) sein.

Im Rahmen dieser Arbeit stellt sich die Frage, ob auch iPF1-8 mit einer Octyl- und einer Methyl-Seitengruppe in der Lage ist, im Festkörper eine  $\beta$ -Phase auszubilden. Die maximale Kettenlänge (Octyl) ist in beiden Fällen (iPF1-8, PF8) identisch.

Neben dem Vergleich von ataktischem aPF1-8 und isotaktischem iPF1-8 in Hinblick auf die optischen und thermischen Eigenschaften, sollen diese aber auch mit aPF1-12 und iPF1-12, mit erhöhter Alkylkettenlänge verglichen werden.

### **2.1.2 Isotaktische Polyfluorene mit polaren Seitengruppen**

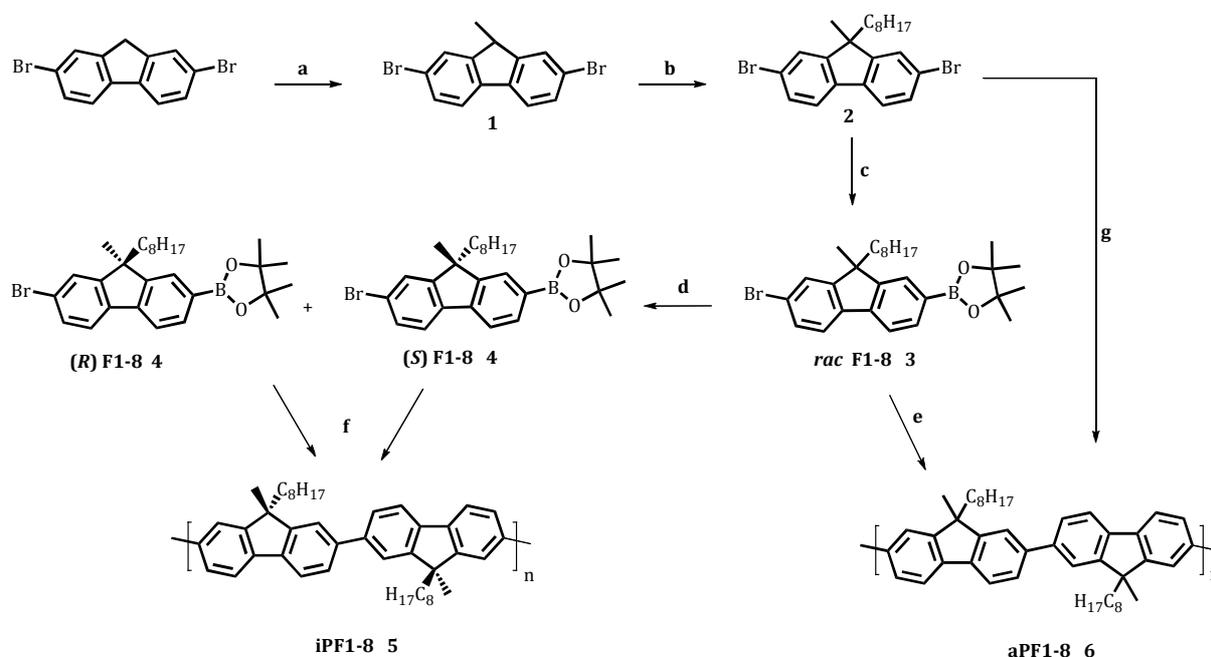
Isotaktische Polyfluorene mit polaren Seitengruppen sind ein weiterer interessanter Ansatz auf dem Gebiet taktischer,  $\pi$ -konjugierter Polymere. Ziel dabei ist es herauszufinden, ob die polaren Seitengruppen durch zusätzliche dipolare Wechselwirkungen eine höhere Ordnung im Festkörper hervorrufen können. Außerdem könnte eine polare Seitengruppe lösemittelinduzierte Ordnungseffekte bewirken, die zur Verstärkung optischer und chiroptischer Effekte führen. Neben einer Octyl-Gruppe wird als zweiter Substituent eine  $\beta$ -Cyanoethyl-Seitenkette in 9-Position eingeführt. Bei dieser Synthese gibt es neben der Enantiomerentrennung mittels chiraler HPLC noch einen weiteren Schlüsselschritt. Die Generierung einer Boronesterfunktionalität im Zielmonomer vom AB-Typ kann wegen des Vorhandenseins der Cyano-Gruppe nicht über die Standardroute unter Verwendung von *n*-Butyllithium als Metallierungsreagenz erfolgen, sondern soll über eine Palladium-katalysierte Reaktion geschehen. Die Anwesenheit eines Palladiumkatalysators kann jedoch als Nebenreaktion auch zur Bildung von Oligomeren oder Polymeren führen.

### **2.1.3 Synthese der Monomere für PF1-8 und PF1-12**

Für die Synthese asymmetrisch substituierter, isotaktischer Poly(9,9-dialkylfluoren)e können weder AA-Typ-Monomere (Yamamoto) noch AA/BB-Typ-Monomere (Suzuki) verwendet werden. Der Zugang zu isotaktischem Poly(9,9-dialkylfluoren) erfolgt über die Synthese eines entsprechend asymmetrisch substituierten 2-Brom-9,9-dialkyl-7-boronat-Monomers mittels

2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (siehe Abbildung 20). Der entscheidende Schritt hierbei ist eine säulenchromatographische Enantiomerentrennung über eine Chiralcel OD-H-Säule mit Hexan/Ethanol-Gemischen (iPF1-8) bzw. Hexan/Isopropanol-Gemischen (iPF1-12) als Eluentengemisch. Die enantiomerenreinen AB-Typ Monomere ((+)/((-)) weisen danach Reinheiten von >99 % ee auf und können in einer Suzuki-Kreuzkupplung zu isotaktischem Polyfluoren umgesetzt werden. Der Schritt über die chirale Trennung mittels HPLC ist nötig, da die Monomer-Synthese nicht enantioselektiv erfolgt, sondern ein racemisches Gemisch der beiden Enantiomere gebildet wird.

Die als Vergleichssubstanzen benötigten ataktischen Polymere können sowohl über eine Suzuki-Kreuzkupplung aus dem entsprechenden racemischen 2-Brom-9,9-dialkyl-7-boronat-Monomer synthetisiert werden, als auch über die Synthese nach Yamamoto ausgehend vom 2,7-Dibrom-9,9-dialkyl-Monomer.



**Abbildung 20:** Syntheseroute zu isotaktischem und ataktischem PF1-8: (a)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ; (b)  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ ; (c)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BO}_3$ ; (d) präp. chirale HPLC; (e)/(f)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Base; (g)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , COD,  $\text{bpy}$

Ausgehend von 2,7-Dibromfluoren wird zu Beginn der Syntheseroute in 9-Position des Fluorens zunächst in zwei Schritten asymmetrisch alkyliert. Im dritten Schritt wird ein racemisches Gemisch des entsprechenden AB-Typ Boronsäureesters synthetisiert. Nach Trennung der Enantiomere mittels chiraler präparativer HPLC können die enantiomerenreinen Monomere in einer Suzuki-Kreuzkupplung zum gewünschten isotaktischen Polymer umgesetzt werden (Abbildung 20).

Im ersten Schritt (a) der Synthese wird 2,7-Dibromfluoren in 9-Position zunächst monomethyliert.<sup>124</sup> Dieser Schritt ist für die Synthese der Polymere aus F1-8- und F1-12-Monomeren identisch.

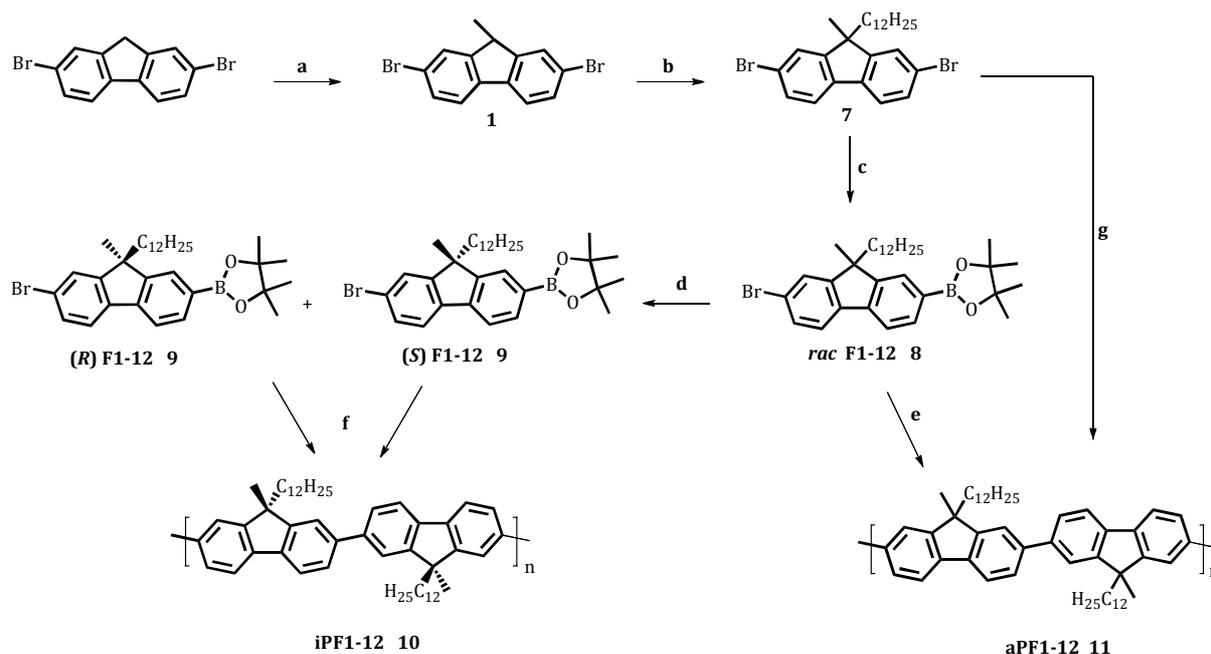
Das farblose, kristalline Produkt **1** wird mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und identifiziert.

Die erfolgreiche Umsetzung vom unalkylierten Edukt zu 2,7-Dibrom-9-methylfluoren ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch ein Dublett bei  $\delta = 1,46$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 7,4$  Hz zu erkennen. Entsprechend der Erwartungen ist bei  $\delta = 3,89$  ppm ebenfalls das Quartett des verbliebenen Brückenkopfprotons an der 9-Position zu sehen. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Verbindung sind sechs Signale der aromatischen Kohlenstoffatome zu sehen ( $\delta = 150,9; 138,7; 130,6; 127,8; 121,6; 121,5$  ppm). Im Vergleich zum Edukt ist das Signal der Methylgruppe bei  $\delta = 18,2$  ppm neu hinzugekommen.

Die gewünschte Masse der Verbindung konnte in der GC-MS bei einem Masse/Ladungsverhältnis von  $m/z = 338$  gefunden werden. Dabei wird im Massen-Spektrum auch das typische Isotopenmuster dibromierter Substanzen gefunden. Brom kommt mit zwei natürlichen Isotopen vor, welche nahezu identische Anteile aufweisen (<sup>79</sup>Br (50,96 %) und <sup>81</sup>Br (49,31 %)). Das für dibromierte Verbindungen typische Isotopenmuster mit einer Intensitätsverteilung von 1:2:1, konnte dabei im GC-MS-Spektrum beobachtet werden.

In Schritt (b) wird die 9-Position des Fluorens mit Kaliumhydroxid deprotoniert und mit Hilfe von Octylbromid die zweite Alkylkette eingeführt, und es entsteht das asymmetrisch alkylierte Dibromfluoren **2**. Als Nachweis für die erfolgreiche Synthese wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Fehlen des Quartetts bei  $\delta = 3,89$  ppm beobachtet. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind drei Signale für die äquivalenten Protonen des Fluorengerüsts bei  $\delta = 7,56$  (d);  $7,51$  (d);  $7,48$  (dd) ppm zu finden. Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist bei  $\delta = 1,97$ – $1,92$  ppm ein Multiplett für die Protonen der Methylengruppe in  $\alpha$ -Position zur Methylenbrücke zu sehen. Die Protonen der Methylgruppe zeigen ein Singulett bei  $\delta = 1,47$  ppm. Für die verbliebenen Protonen der Methylengruppen der Octylkette sind Multiplettaufspaltungen bei  $\delta = 1,29$ – $1,22$  ppm sowie  $\delta = 0,65$  ppm zu sehen. Die endständige Methylgruppe zeigt ein Triplet bei  $\delta = 0,86$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 7,3$  Hz.

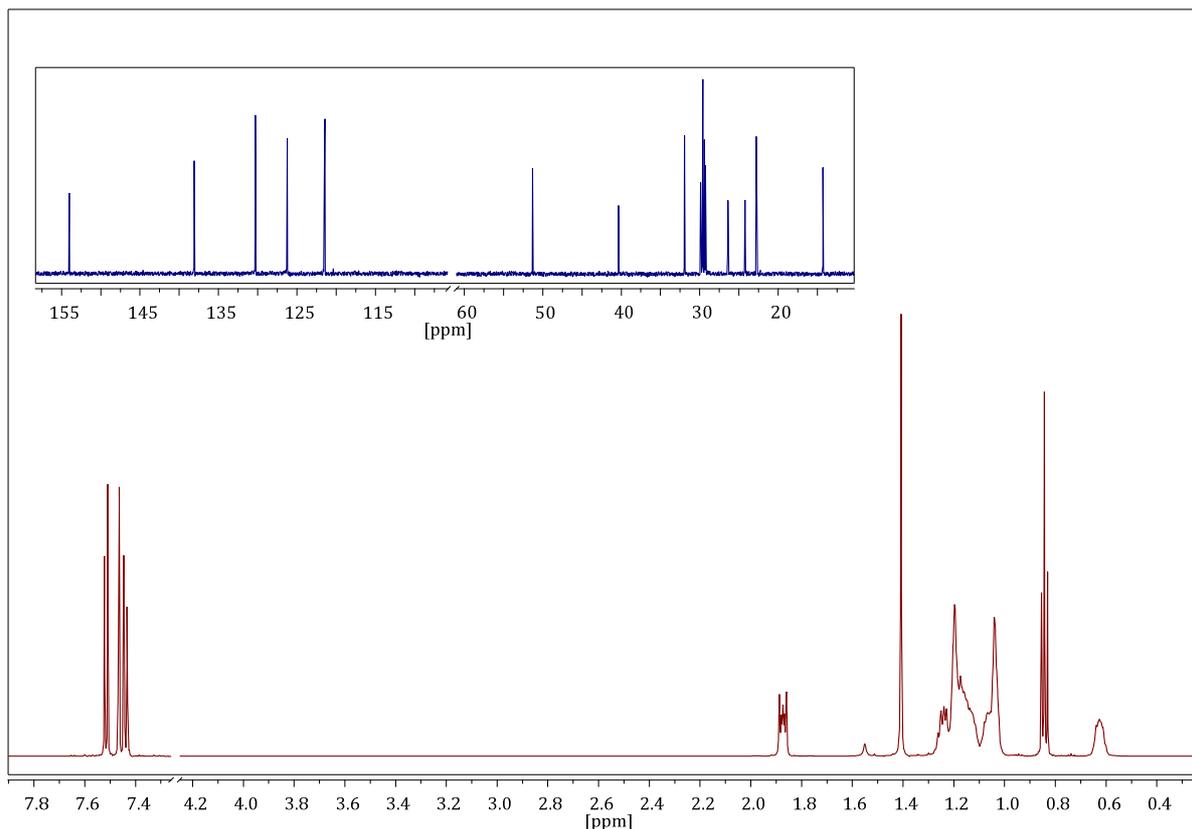
Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sind neue Signale der eingeführten C<sub>8</sub>-Kette bei einer chemischen Verschiebung zwischen  $40,4$  ppm und  $14,1$  ppm zu sehen. Das Signal des Brückenkohlenstoffatoms in 9-Position des Fluorens wird ins tiefere Feld hin zu  $\delta = 51,3$  ppm verschoben. Bei  $\delta = 40,4$  ppm ist zudem das Signal der  $\alpha$ -Methylengruppe der Octylkette in Nachbarschaft zum Methylsubstituenten zu beobachten. Die weiteren acht Signale der aliphatischen Kohlenstoffe erscheinen bei  $\delta = 31,8; 29,8; 29,2$  (2\*);  $26,5; 24,2; 22,6; 14,1$  ppm.



**Abbildung 21:** Syntheseroute zum isotaktischen und ataktischen PF1-12: (a)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ; (b)  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ ; (c)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BO}_3$ ; (d) präp. chirale HPLC; (e)/(f)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Base; (g)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , COD, bpy

Für das asymmetrisch alkylierte Fluorenmonomer mit einer Dodecyl-Seitenkette (**7**) (Abbildung 21) ergeben sich im aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums, wie zu erwarten, keine signifikanten Änderungen. Es sind drei Signale bei  $\delta = 7,52$  (d,  $J = 8,0$  Hz),  $7,47$  (d,  $J = 1,7$  Hz) und  $7,44$  (dd,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 1,7$  Hz) ppm zu sehen. Im aliphatischen Bereich ist ebenfalls eine nahezu identische Aufspaltung der Signalmuster erkennbar. Die Protonen der Methylengruppen der Alkylkette weisen im aliphatischen Bereich jeweils Multipletts bei  $\delta = 1,88$ ,  $1,28\text{--}0,95$  und  $0,62$  ppm auf. Lediglich das Multiplett bei  $\delta = 1,28\text{--}0,95$  ppm zeigt im Vergleich zu **2** eine deutliche Verbreiterung. Den Protonen der Methylgruppe am Brückenkopf ist, wie zu erwarten, ein Singulett bei  $\delta = 1,41$  ppm zuzuordnen. Die Protonen der endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Dodecylgruppe zeigen ein Triplett bei  $\delta = 0,84$  ppm mit  $J = 7,1$  Hz. Lediglich das Multiplett der chemisch äquivalenten Methylengruppen der Dodecyl-Seitenkette ( $\delta = 1,28\text{--}0,95$  ppm) ist deutlich verbreitert. Die verbliebenen Signale der Dodecylkette sind bei  $\delta = 1,92\text{--}1,82$  ppm (m) und  $0,62$  ppm (m) zu finden. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind für **7** neben den sechs aromatischen Signalen ( $\delta = 154,0$ ;  $138,1$ ;  $130,3$ ;  $126,3$ ;  $121,5$  ( $2^*$ ) ppm) elf Signale der eingeführten  $\text{C}_{12}$ -Kette im aliphatischen Bereich ( $\delta = 40,4$ ;  $32,0$ ;  $29,9$ ;  $29,7$ ;  $29,6$ ;  $29,4$ ;  $29,3$ ;  $26,4$ ;  $24,2$ ;  $22,8$ ;  $14,3$  ppm) zu finden. Das Signal des Brückenkohlenstoffatoms liegt bei  $\delta = 51,3$  ppm.

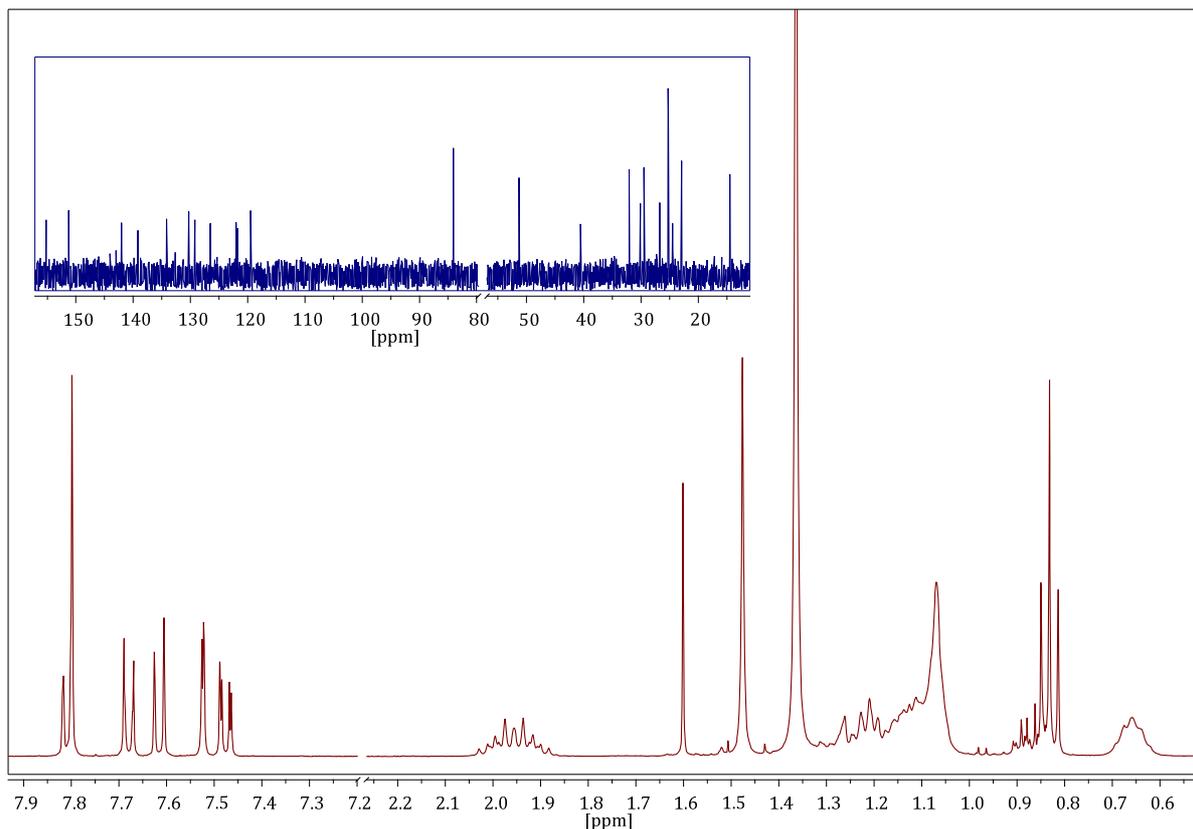
Die Molekülpeaks der Verbindungen wurden im GC-MS-Spektrum bei  $m/z = 450$  (**2**) und  $m/z = 506$  (**7**) gefunden.



**Abbildung 22:**  $^1\text{H}$ -NMR- (rot) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (blau) von 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (7)

Die folgende Umsetzung von **2** zu *rac*-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**3**) erfolgt unter Standard-Bedingungen. Dabei wird *n*-BuLi als Metallierungsreagenz verwendet und die Boronester-Funktionalität mittels 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan eingeführt.<sup>125,126,127</sup> Das entstehende blassgelbe Öl wird säulenchromatographisch vorgereinigt, und mittels NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert. Die NMR-Spektren (Abbildung 23) zeigen sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR als auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR im Aromatenbereich wie auch im Alkylbereich deutlich mehr Signale im Vergleich zum Edukt. Dies ist dadurch zu erklären, dass Protonen und Kohlenstoffatome der beiden aromatischen Ringe nicht mehr chemisch äquivalent sind und somit andere Aufspaltungsmuster zeigen. Im Aromatenbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums sind nun sechs statt der bisherigen drei Signale für die aromatischen Protonen zu sehen ( $\delta = 7,83$  (dd); 7,81 (s); 7,70 (dd); 7,61 (d); 7,53 (d); 7,48 (dd) ppm). Bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1,40$  ppm ist ein neues scharfes Singulett für die Protonen der vier Methylgruppen der Pinacolester-Gruppe zu beobachten. Die Signale der Protonen der Methylengruppen der Alkylkette überlagern in mehreren Multipletts bei  $\delta = 1,98$ ; 0,87–0,81; 0,65 ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind im Aromatenbereich nun elf Signale nicht äquivalenter Kohlenstoffe zu finden ( $\delta = 155,0$ ; 151,0;

142,0; 139,0; 134,0; 130,0; 128,8; 126,3; 121,6 (2\*); 119,2 ppm). Die beiden quarternären Kohlenstoffe der Pinacolester-Gruppe geben ein Signal bei  $\delta = 83,8$  ppm. Neben dem Signal des Brückenkohlenstoffs bei  $\delta = 51,1$  ppm finden sich im aliphatischen Bereich acht Signale der Octylkette ( $\delta = 40,4$ ; 31,8; 29,8; 29,2; 26,6; 24,2; 22,6; 14,1 ppm). Die vier Methylgruppen der Pinacolester-Gruppe zeigen zwei intensive Signale bei  $\delta = 25,0$  ppm und  $\delta = 24,9$  ppm.



**Abbildung 23:**  $^1\text{H}$ -NMR- (rot) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (blau) von *rac*-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**3**)

Die Reaktion von **7** zu *rac*-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**8**) erfolgt unter analogen Bedingungen. Verglichen mit *rac*-F1-8 (**3**) sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kaum Unterschiede zu beobachten. Im aromatischen Bereich des Spektrums sind fünf Signale bei  $\delta = 7,78$  (m); 7,65 (m); 7,58 (d,  $J = 8,1$  Hz); 7,49 (d,  $J = 1,7$  Hz), 7,44 (dd,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 1,8$  Hz) ppm zu sehen. Die Protonen der Methylengruppen der Dodecylkette zeigen überlagerte Multiplettstrukturen bei  $\delta = 1,93$ – $1,82$ ,  $1,28$ – $0,98$  und  $0,64$  ppm. Die beiden Singulets bei  $\delta = 1,45$  ppm und  $\delta = 1,33$  ppm sind der Methylgruppe am Brückenkopf, respektive den vier Methylgruppen des Pinacolesters zuzuordnen. Die Protonen der endständigen Methylgruppe der Alkylkette liefern ein Triplett bei  $\delta = 0,84$  ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben den elf Signalen für die nichtäquivalenten Kohlenstoffe ( $\delta = 155,2$ ; 151,3; 142,1; 139,2; 134,2; 130,3;

129,2; 126,6; 122,0; 121,8; 119,5 ppm) die Signale der Dodecylkette im aliphatischen Bereich zu finden ( $\delta = 40,6; 32,2; 30,2 (2^*); 29,9 (2^*); 29,6; 29,5; 26,7; 24,5; 23,0 14,5$  ppm). Dabei erscheinen die Signale der chemisch äquivalenten Methylengruppen der Dodecylkette als Doppelsignal bei  $\delta = 29,9$  ppm. Das Signal bei  $\delta = 84,1$  ppm ist den quarternären Kohlenstoffen und das Signal bei  $\delta = 25,2$  ppm den Methylgruppen des Pinacolesters zuzuordnen. Die gewünschten Massen der Produkte werden im GC-MS bei  $m/z = 498$  (**3**) und  $m/z = 552$  (**8**) gefunden.

Im weiteren Ablauf stellt Syntheseschritt (d) (siehe Abbildung 20, Seite 28) einen Schlüsselschritt dar, der die Trennung der racemischen Monomere **3** und **8** in die beiden Enantiomerenpaare **4** bzw. **9** mittels chiraler präparativer HPLC beinhaltet. Mit Hilfe einer Chiralcel OD-H-Säule (250\*20 mm ID) und einer HPLC-Anlage der Firma Jasco (PU-2087Plus-Pumpen) wird die Enantiomerentrennung bei einer Temperatur von 15 °C durchgeführt. Die Verwendung der niedrigen Temperatur führt zu einer verbesserten Trennleistung der chiralen stationären Phase. Als Eluent wird bei der präparativen Trennung eine Mischung aus Hexan/Ethanol verwendet. Die Fraktionen des getrennten Racemates sowie verbliebener Verunreinigungen werden mit einem UV/Vis-Detektor bei 254 nm detektiert. Im Falle von **4** werden beide Enantiomere als blassgelbe, viskose Öle erhalten (Reinheit >99 % ee). Von den getrennten Enantiomeren werden mit einem Polarimeter die optischen Drehwerte gemessen. Diese belaufen sich auf  $-2,06^\circ$  und  $+2,99^\circ$ . Der Unterschied in den Beträgen der beiden Drehwerte mit unterschiedlichen Vorzeichen ist aller Voraussicht nach auf Fehler der Messmethode zurückzuführen. Die Beträge der spezifischen Drehwinkel sollen bei den beobachteten Reinheiten (Reinheit >99 % ee) nahezu identisch sein. Auch das racemische Monomer **8** wird unter Verwendung eines Eluentengemisches aus Hexan/Isopropanol getrennt. Auch in diesem Fall werden die beiden Enantiomere **9(+)** und **9(-)** als blassgelbe Öle erhalten (Reinheit >99 % ee). Die entsprechenden Drehwerte betragen  $-2,04^\circ$  und  $+3,47^\circ$ .

Die NMR-Spektren sowie die Ergebnisse der Massenspektrometrie zeigen sowohl für **4** als auch für **9**, wie zu erwarten, keine Unterschiede zu den racemischen Gemischen der jeweiligen Verbindungen.

### 2.1.4 Poly(9-methyl-9-octylfluoren) (PF1-8)

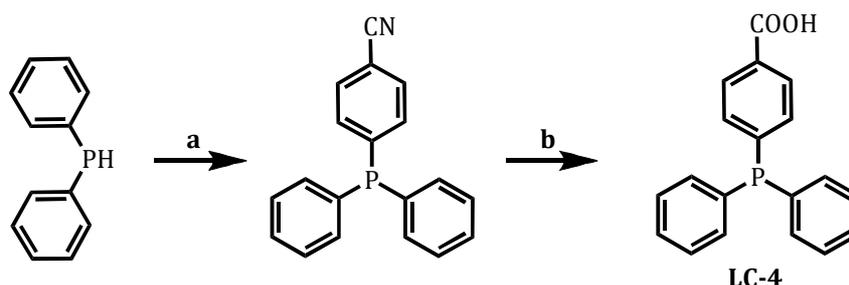
Für die anschließende Synthese des isotaktischen Polymers **5** wird jeweils eines der beiden zur Verfügung stehenden Enantiomere verwendet. Die entstehenden Polymere unterscheiden sich dann nur in ihren Endgruppen. Die Synthese wird unter Schutzgas in einem Lösemittelgemisch aus THF und Wasser über drei Tage bei 80°C durchgeführt.<sup>128,129</sup> Nach beendeter Reaktion wird

das Rohpolymer wässrig aufgearbeitet und in Methanol ausgefällt. Mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat und Chloroform wird das Polymer fraktioniert.

Die Chloroformfraktion wird zusätzlich mit einer wässrigen Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung behandelt, um verbliebene Übergangsmetallreste zu entfernen. Die Polymerfraktionen werden mittels GPC-, NMR-, UV/Vis-, PL-, CD-, DSC- und TGA-Untersuchungen charakterisiert. Die Polyfluorene werden als blaugelber, feiner Feststoff in einer Ausbeute von 14 % (Chloroformfraktion) erhalten.

Syntheseweg (e) zum ataktischen Polymer **6** verläuft wie auch beim isotaktischen Polyfluoren über eine Suzuki-Kreuzkupplung des racemischen Monomers **3**. Die erzielten Molekulargewichte der Polymere sind meist vergleichbar mit denen der isotaktischen Polymere. Die zweite Möglichkeit besteht in der Kupplung nach Yamamoto, die zudem mikrowellenunterstützt durchgeführt werden kann (g).

Die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Polykondensationsreaktionen mittels Suzuki-Kreuzkupplung ergaben, dass für die Polyfluoren-Synthesen der eigens hergestellte Palladium-Katalysator  $\text{PdCl}_2(\text{LC-4})_2$  besonders geeignet ist.<sup>‡</sup>



**Abbildung 24:** Synthese des Liganden für den Katalysator  $\text{PdCl}_2(\text{LC-4})_2$  ausgehend von Diphenylphosphan; (a) 4-Fluorbenzonitril, KOH, DMSO; (b) conc. HCl

Dieser Katalysator wurde von Li *et al.* beschrieben, um Polyfluorene mit hohen Molekulargewichten ( $M_n = 122.500$ ,  $M_w = 492.400$ ,  $\text{PDI} = 4,02$ ) in Ausbeuten  $>80\%$  zu synthetisieren. Der amphiphile Ligand wird als „quasi ionisch“ bezeichnet, da die COOH-Gruppe unter den Bedingungen der Polykondensationsreaktion nach Suzuki dissoziiert wird. Der Vorteil bei der Verwendung eines amphiphilen Palladium-Katalysators sollte im verbesserten Lösungsverhalten des verwendeten Lösemittelgemisches aus einem organischen Lösemittel und Wasser liegen und somit vor allem den Transmetallierungsschritt erleichtern.<sup>130,131</sup>

<sup>‡</sup> Die Synthese des Katalysators und des ataktischen Polymers über die Suzuki-Kupplung wurde in Zusammenarbeit mit Martin Fritsch M.Sc. (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherf, Bergische Universität Wuppertal) durchgeführt.

Syntheseweg (g) beschreibt eine Alternativroute zum ataktischen Polymer. Diese geht von 2,7-Dibrom-9-methyl-9-octylfluoren aus und verläuft über eine Kupplung nach Yamamoto. Die Synthese kann unkompliziert in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt werden und nimmt somit erheblich weniger Zeit in Anspruch. Die erzielten Molekulargewichte sind in diesem Fall jedoch meistens deutlich größer als bei den Polymeren, die über eine Suzuki-Kreuzkupplung erhalten werden. Die wässrige Aufarbeitung und anschließende Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion erfolgt wie beim isotaktischen Polymer. GPC-Messungen ergaben, dass die Synthese von ataktischem und isotaktischem PF1-8 über Suzuki-Kreuzkupplungen wie erwartet vergleichbare Molekulargewichte ergeben. Um das ataktische Polymer über eine Kupplung nach Yamamoto mikrowellenunterstützt in einer vergleichbaren Molmasse-Größenordnung herzustellen, wurde dem Reaktionsansatz Brombenzol (15 %) als Endcapper hinzugesetzt und das Produkt anschließend fraktioniert (siehe Experimenteller Teil).

Polymer	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	Methode	Fraktion
<b>aPF1-8 (6)</b>	8.100	11.400	1,40	Yamamoto	CHCl <sub>3</sub> <sup>§</sup>
<b>aPF1-8 (6)</b>	10.000	12.000	1,20	Suzuki	EE
<b>aPF1-8 (6)</b>	25.500	33.000	1,29	Suzuki	CHCl <sub>3</sub>
<b>iPF1-8 (5)</b>	14.300	24.900	1,74	Suzuki	CHCl <sub>3</sub>

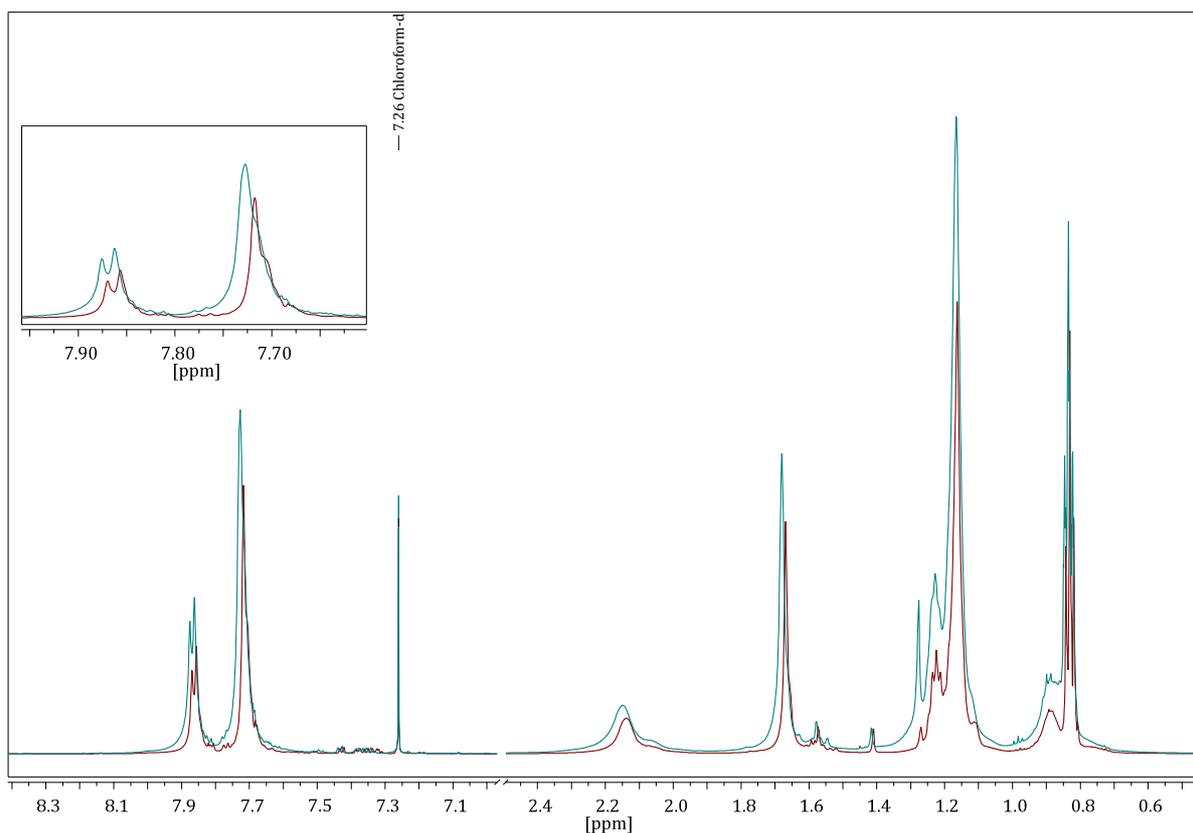
**Tabelle 1:** Molekulargewichte für aPF1-8 und iPF1-8, hergestellt nach den jeweils angegebenen Synthesemethoden

Die erreichten Molekulargewichte für das ataktische und das isotaktische Polymer sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Dabei stammen die Ethylacetat- und die Chloroformfraktion vom selben Reaktionsansatz.

<sup>§</sup> Bei diesem Reaktionsansatz wurde Brombenzol (15 %) als Endcapper eingesetzt

### 2.1.4.1 NMR Spektroskopie

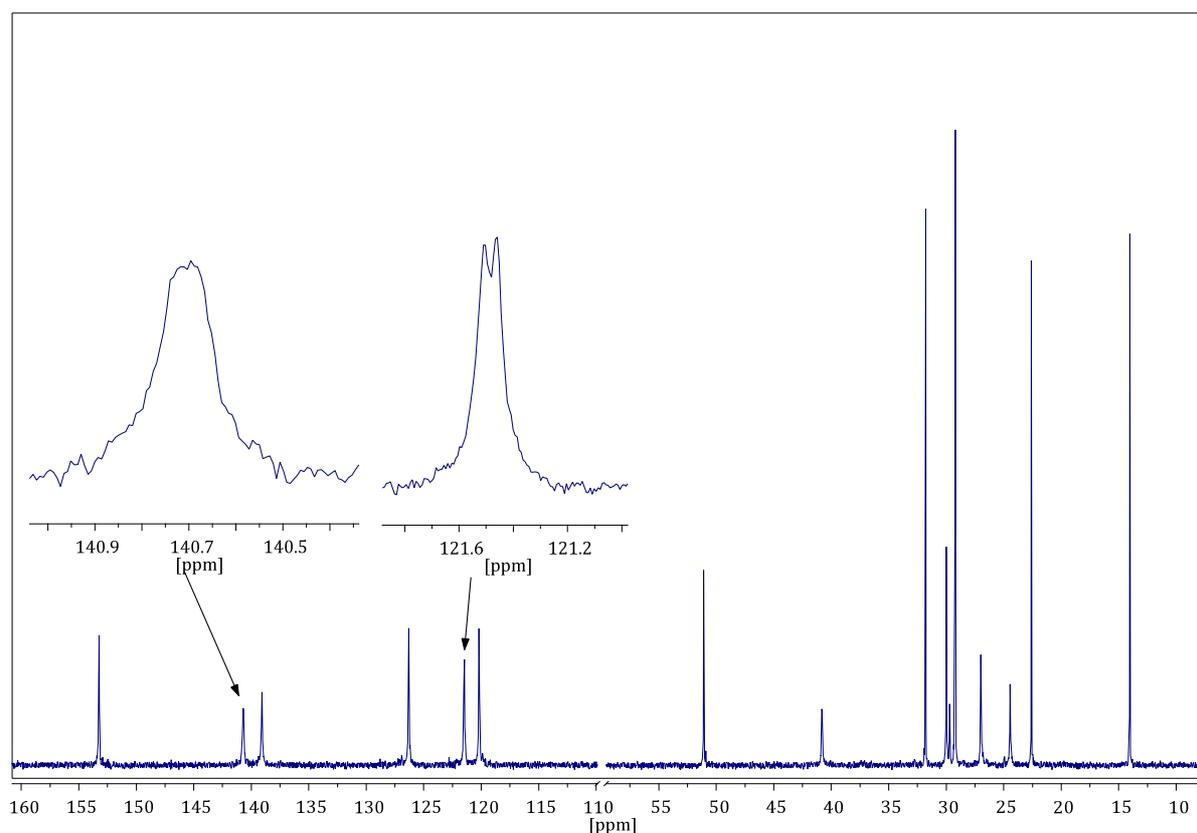
Die NMR-Spektren von aPF1-8 und iPF1-8 können herangezogen werden, um erste Aussagen zur Taktizität der Polymere zu erhalten. Zwar sollte die Taktizität mechanistisch über den Reaktionsweg festgelegt sein, jedoch ist auch hier eine NMR-Charakterisierung sinnvoll.



**Abbildung 25:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von aPF1-8 (grün) und iPF1-8 (rot) aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  (Chloroformfraktion; ohne Zusatz von Endcapper)

Wie in Abbildung 25 zu sehen ist, unterscheiden sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des ataktischen und des isotaktischen Polymers nicht signifikant. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isotaktischen Polymers zeigt im aromatischen Bereich neben einem Dublett bei  $\delta = 7,88$  ppm ein Multiplett bei  $\delta = 7,77$ - $7,69$  ppm. Die Signale der Alkylsubstituenten im aliphatischen Bereich des Spektrums spalten zumeist zu Multipletts ( $\delta = 2,26$ - $2,04$ ;  $1,32$ - $1,05$  und  $0,99$ - $0,78$  ppm) und zu einem Singulett ( $\delta = 1,65$  ppm) auf. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des ataktischen Polymers zeigt ein nahezu identisches Signalmuster. Im Aromatenbereich ist das Dublett bei  $\delta = 7,90$  ppm und das Multiplett bei  $\delta = 7,79$ - $7,69$  ppm zu beobachten. Die Multipletts im aliphatischen Bereich des Spektrums sind bei  $\delta = 2,29$ - $2,08$ ;  $1,37$ - $1,06$  sowie  $0,98$ - $0,76$  ppm zu finden. Das Singulett ist bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1,68$  ppm zu sehen.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum sind die für Polyfluoren typischen Kohlenstoff-Signale erkennbar. Im aromatischen Bereich sind sechs Signale und im aliphatischen Bereich jeweils neun Signale zu sehen. Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren können nun aber Belege für die Taktizität der jeweiligen Polymere gewonnen werden. Dazu werden die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des ataktischen und isotaktischen Polyfluorens im aromatischen Bereich genauer untersucht. Im Spektrum des ataktischen Polymers kann eine Besonderheit beobachtet werden. Die Signale bei  $\delta = 121,5$  ppm sowie bei  $\delta = 140,7$  ppm zeigen, wenn bei 140,7 ppm auch nur angedeutet, eine Signalverdopplung.<sup>115</sup> Diese in Abbildung 26 dargestellte Signalverdopplung kann im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des isotaktischen Polymers strukturbedingt nicht beobachtet werden.

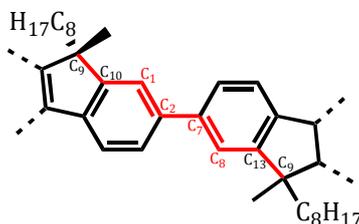


**Abbildung 26:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von aPF1-8 mit vergrößerter Darstellung der beiden Signale bei 121,5 ppm und 140,7 ppm aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

iPF1-8 kann durch seine synthesebedingte, streng definierte Abfolge von Wiederholungseinheiten mit identischen Stereozentren nur isotaktische Diaden bilden.

Bei aPF1-8 ist die Abfolge der Wiederholungseinheiten zufällig, da bei der Synthese nach Suzuki das Racemat eingesetzt wird. In diesem Fall gibt es bei aPF1-8 zwei unterschiedliche diastereomere Diaden: *R/R* bzw. *S/S* bzw. *R/S*. Dies ist der Grund für die Signalverdopplungen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des ataktischen Polymers. Abbildung 27 zeigt den Ausschnitt aus dem

Polymerrückgrat, der eine Diade umfasst. Die nur schwach ausgeprägte Signalverdopplung, hängt mit dem großen Abstand der beiden Stereozentren zusammen, welcher sich über sieben Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen erstreckt.



**Abbildung 27:** Ausschnitt aus der Polymerhauptkette mit Darstellung der kürzesten Verbindung zwischen zwei Stereozentren (rot)

Die quartären aromatischen Kohlenstoffatome C2 und C7 sind für das Signal bei  $\delta = 140,7$  ppm und die tertiären aromatischen Kohlenstoffatome C1 und C8 für das Signal bei  $\delta = 121,5$  ppm verantwortlich. Stereoisomere Triaden, Tetraden oder Pentaden sind durch den großen Abstand der Stereozentren nicht zu erwarten und auch nicht zu beobachten. Für solche Effekte müsste der Abstand deutlich geringer sein.

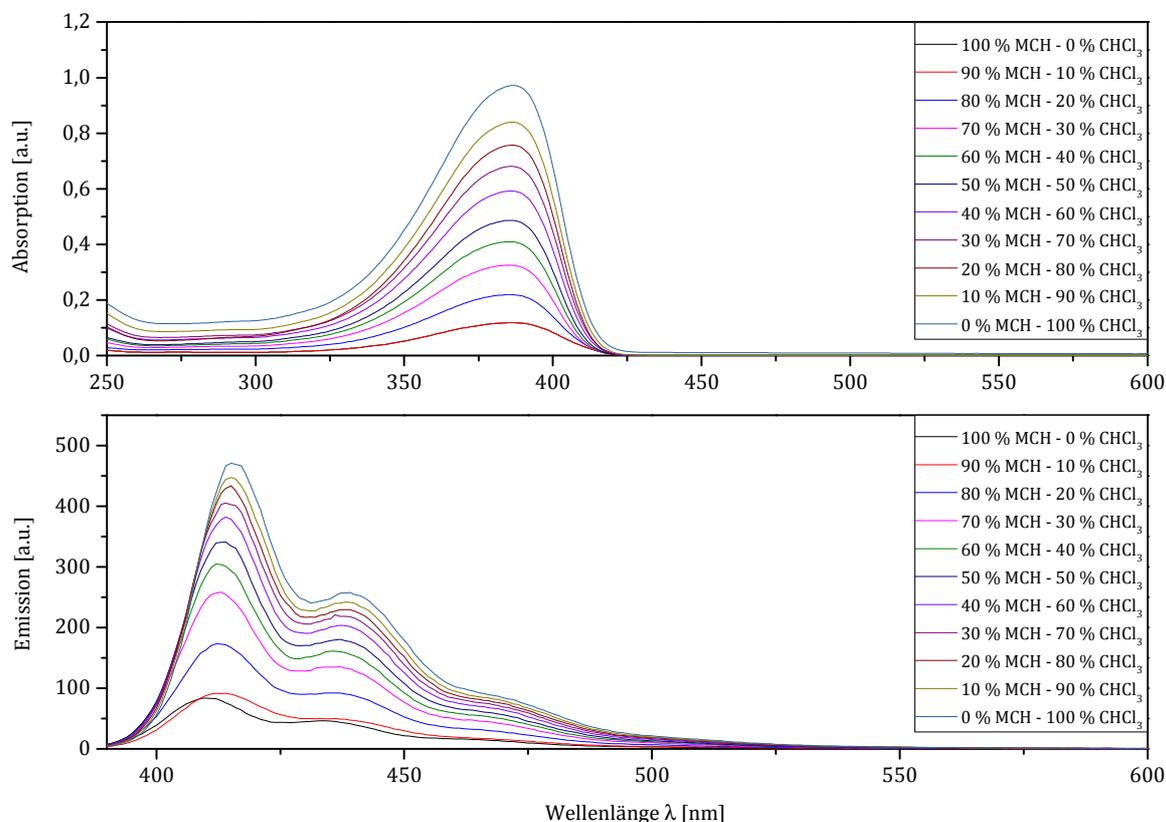
#### 2.1.4.2 Optische Spektroskopie

Die Synthese von iPF1-8 sollte auch zeigen, ob das isotaktische Polymer mit einer kurzen Methyl- und einer langen Octylseitenkette in der Lage ist, wie PF8, eine höher geordnete  $\beta$ -Phase auszubilden. Für aPF1-12 und iPF1-12 wurde dies nicht beobachtet.<sup>115</sup>

Zu diesem Zweck wurde iPF1-8 im Lösemittelgemisch Chloroform/Methylcyclohexan verschiedener Mischungsverhältnisse im UV/Vis und PL spektroskopisch untersucht.

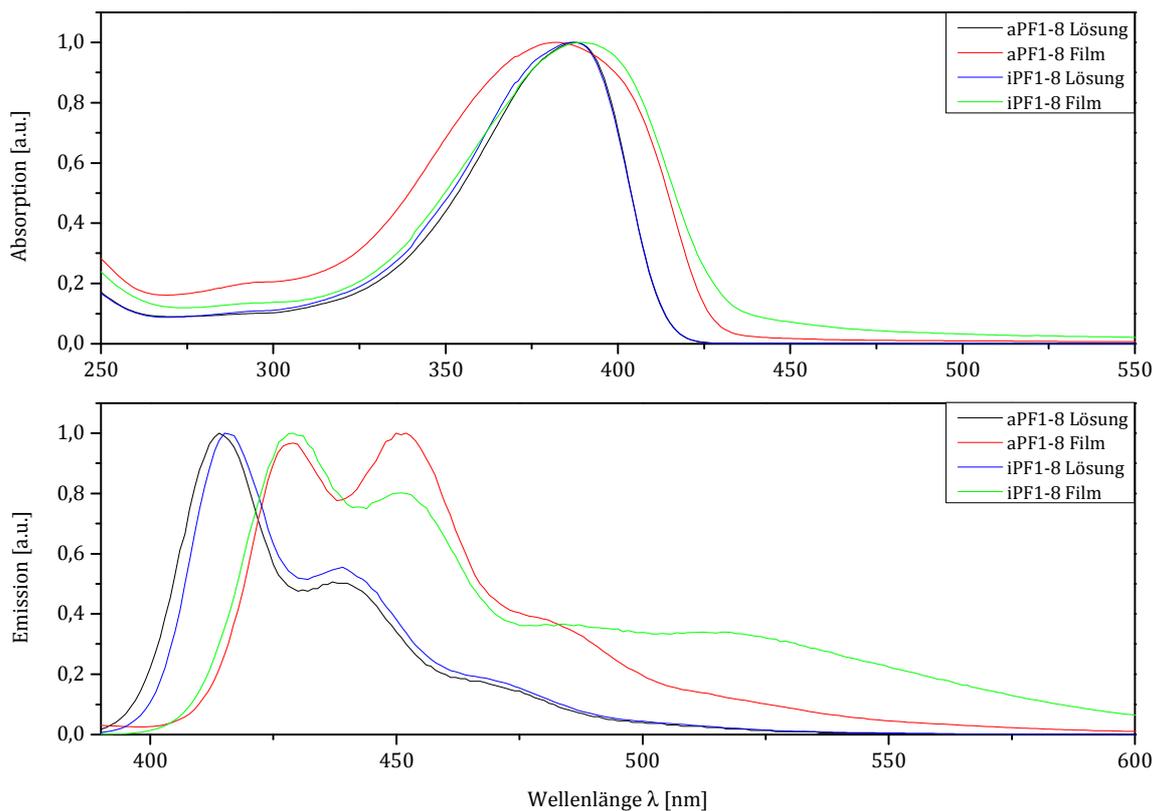
Wie in Abbildung 28 zu sehen ist, kann keine zusätzliche Bande im UV-Spektrum beobachtet werden, die auf die Ausbildung einer  $\beta$ -Phase hindeuten würde. Lediglich eine Intensitätsabnahme im Absorptionsmaximum bei steigendem Anteil des schlechten Lösemittels Methylcyclohexan ist im Spektrum zu sehen, wahrscheinlich durch eine beginnende Aggregation. Das Absorptionsmaximum in Lösung liegt bei 387 nm. Ein ähnliches Verhalten kann auch im PL-Spektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) beobachtet werden. Auch hier kommt es zu einer Intensitätsabnahme und zu einer geringen Verbreiterung der Banden mit sinkendem Chloroform-Anteil. Dabei kommt es für den 0-0-Übergang zu einer leichten hypsochromen Verschiebung von 414 nm in reinem Chloroform zu 410 nm in reinem Methylcyclohexan. Die Banden des 0-1- und des 0-2-Übergangs

erfahren ebenfalls eine leichte hypsochrome Verschiebung und zeigen mit höherem Anteil an Methylcyclohexan eine geringe Verbreiterung.



**Abbildung 28:** Absorptions- und Emissionsspektren von *i*PF1-8 in  $\text{CHCl}_3/\text{MCH}$ ; Messbereich von 100 % Methylcyclohexan bis 100 % Chloroform

Abbildung 29 zeigt einen Vergleich der normierten Absorptions- und Emissionsspektren des ataktischen und isotaktischen PF1-8 für Chloroformlösung und Festkörper (Film). Bei *i*PF1-8 kommt es im Absorptionsspektrum beim Übergang zum Festkörper zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von  $\lambda = 387 \text{ nm}$  zu  $390 \text{ nm}$ . Das Absorptionsmaximum von *a*PF1-8 in Lösung liegt bei  $\lambda = 388 \text{ nm}$  und ist im Film, hypsochrom verschoben, bei  $\lambda = 382 \text{ nm}$  zu finden. Auch das Emissionsspektrum von *a*PF1-8 in Lösung zeigt die erwartete Bandenstruktur der einzelnen Übergänge bei  $414 \text{ nm}$  (0-0),  $437 \text{ nm}$  (0-1) und  $475 \text{ nm}$  (0-2). Im Filmspektrum ist jedoch zu beobachten, dass die Bande für den 0-1-Übergang an Intensität gewinnt, wahrscheinlich durch Selbstabsorptionseffekte der 0-0-Bande. Zudem kommt es zu einer bathochromen Verschiebung der einzelnen Signale hin zu  $429 \text{ nm}$  (0-0),  $451 \text{ nm}$  (0-1) und  $490 \text{ nm}$  (0-2). Auch für das isotaktische Polymer sind die im Film bathochrom verschobenen Emissionssignaturen zu beobachten. Die Übergänge sind bei  $428 \text{ nm}$  (0-0),  $451 \text{ nm}$  (0-1) und  $495 \text{ nm}$  (0-2) zu finden.



**Abbildung 29:** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von aPF1-8 und iPF1-8 in Chloroformlösung und im Film

Wie in Abbildung 29 eindeutig zu erkennen ist, gibt es beim Vergleich der Absorptions- und Emissionseigenschaften in Lösung und Film zwischen isotaktischem und ataktischem Polymer keine signifikanten Unterschiede bis auf das Auftreten einer schwach breiteren Emissionsbande bei ca. 525 nm für iPF1-8 im Festkörper, die eventuell auf das Vorhandensein von Ketodefekten zurückzuführen ist.<sup>132</sup>

### 2.1.4.3 CD-Spektroskopie

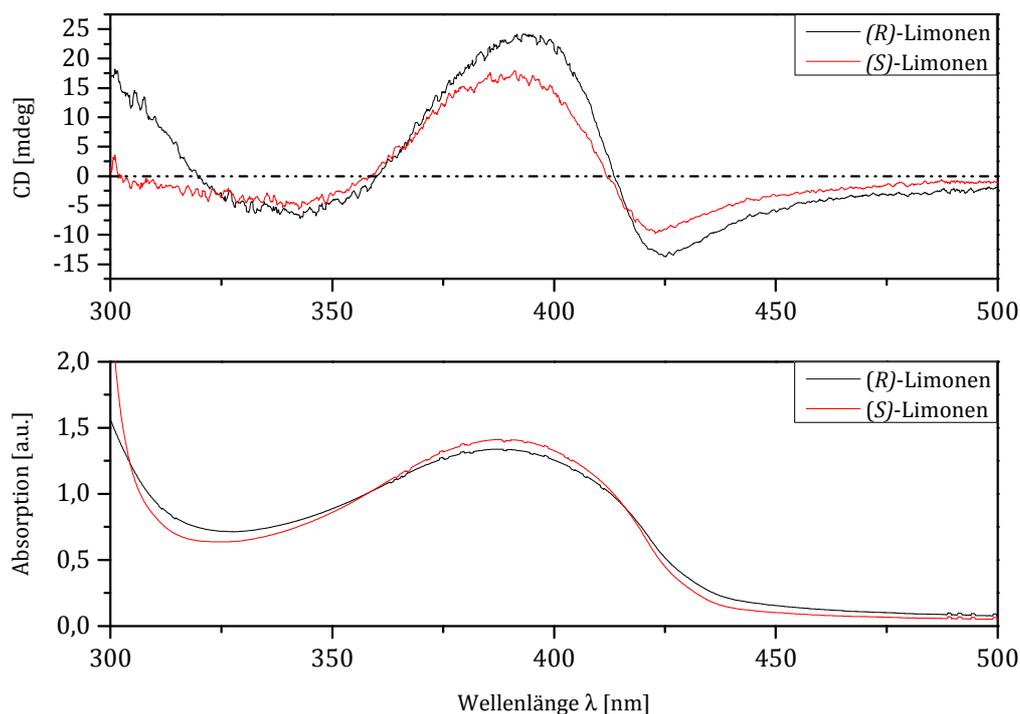
Beim pseudochiralen iPF1-8 war es vor allem interessant, ob ein Cotton-Effekt durch Zusatz eines chiralen Lösemittels, nach der in Kapitel 1.5.2 skizzierten Methode, induziert werden kann. Die CD- und UV/Vis-Spektren wurden bei konstanter Temperatur simultan mit einem JASCO J-810 Spectropolarimeter aufgenommen. Für die Messungen wurde dabei eine QS-Quarzglasküvette mit 10 mm Schichtdicke verwendet (Abtastgeschwindigkeit 50 nm/min; Reaktionszeit 1 s; Akkumulation 1).

Da es zu isotaktischen Polyfluorenen bislang keinerlei Referenzwerte gibt, mussten zunächst verschiedene Lösemittel und Konzentrationen getestet werden. Messungen von iPF1-8 in reinem THF oder Chloroform zeigten, wie zu erwarten, keinerlei Cotton-Effekte. Dabei wurden unterschiedliche Konzentrationen der Polymerlösungen ( $c = 0,001 \text{ mg/mL}$  bis  $0,1 \text{ mg/mL}$ ) verwendet. Auch der Zusatz eines schlechten Lösemittels (Methanol) zur Aggregatbildung zeigte bei den Untersuchungen in binären Lösemittelgemischen keine messbaren CD-Resultate. Als nächstem Schritt wurde der Ansatz des nicht-kovalenten, molekularen Chiralitätstransfers (SCT) verfolgt, der von Fujiki *et al.* ausführlich beschrieben wurde.<sup>71</sup> Dabei wird zu dem in einem achiralen Lösemittel (THF;  $\text{CHCl}_3$ ) gelösten Polymer sowohl ein schlechtes Lösemittel, wie Methanol oder Ethanol, als auch als dritte Komponente, ein chirales Lösemittel, hinzugegeben. In diesem Fall wurden (*R*)- und (*S*)-Limonen verwendet. Mit diesen Lösemitteln wurde für verschiedene Polyfluorene schon ein Chiralitätstransfer beobachtet.<sup>75,76</sup>

Die Probenvorbereitung erfolgte durch Lösen des Polymers in Chloroform oder THF, Zugabe der chiralen Komponente und zuletzt Zusatz des schlechten Lösemittels Methanol. Dabei wird das Gesamtvolumen der Messlösung bei 3 mL gehalten. Der Zusatz des chiralen Limonens ist für diese Art Messungen erforderlich um chirale, optisch aktive iPF1-8-Partikel zu generieren. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass (*R*)- oder (*S*)-Limonen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem  $\pi$ -konjugierten Polymer eingeht und die so entstehenden Komplexe bei der Aggregation als chiraler Kristallisationskeim fungieren. Die resultierende supramolekulare Chiralität der entstehenden Aggregate sollte dann zu einem messbaren Cotton-Effekt führen.

Wie in Abbildung 30 zu sehen ist, kann mit Hilfe des zuvor beschriebenen Ansatzes ein Chiralitätstransfer auf das isotaktische Polymer beobachtet werden. Dabei ist jedoch auffällig, dass die Messungen nicht die zunächst erwartete Inversion des Signals für den Cotton-Effekt zeigen, wenn man die Messungen unter Zusatz von (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen miteinander vergleicht. Literaturbekannte Messungen an Polyfluorenen zeigen beim Vergleich der Cotton-Effekte meist Bild und Spiegelbild.<sup>71</sup>

Bei iPF1-8 kann dies in dieser Form nicht beobachtet werden. Stattdessen zeigen sich nur geringfügig unterschiedene bisignate Cotton-Effekte und, wie zu erwarten, nahezu identische Absorptionsspektren. Die Ursache für diese Beobachtungen ist bislang noch nicht geklärt und wird aktuell in Zusammenarbeit mit Prof. Michiya Fujiki am Nara Institute of Science and Technology in Japan untersucht.



**Abbildung 30:** CD- und UV-Messungen von iPF1-8 unter Zusatz von (R)- und (S)-Limonen in ternären Lösemittelgemischen vom Polymer in Chloroformlösung; Mischungsverhältnis: Polymerlösung/(R)- bzw. (S)-Limonen/Methanol 0,7/1,0/1,3 (v/v/v);  $c = 0,005 \text{ mol/L}$

Die G-Werte der Cotton-Effekte für iPF1-8 in den Lösemittelgemischen mit (R)- bzw. (S)-Limonen liegen bei ca.  $5 - 6 \cdot 10^{-4}$ . Dabei stellt der so genannte G-Wert mit  $G = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Delta Abs}{Abs}$  ein Maß für die Asymmetrie der Absorption dar.

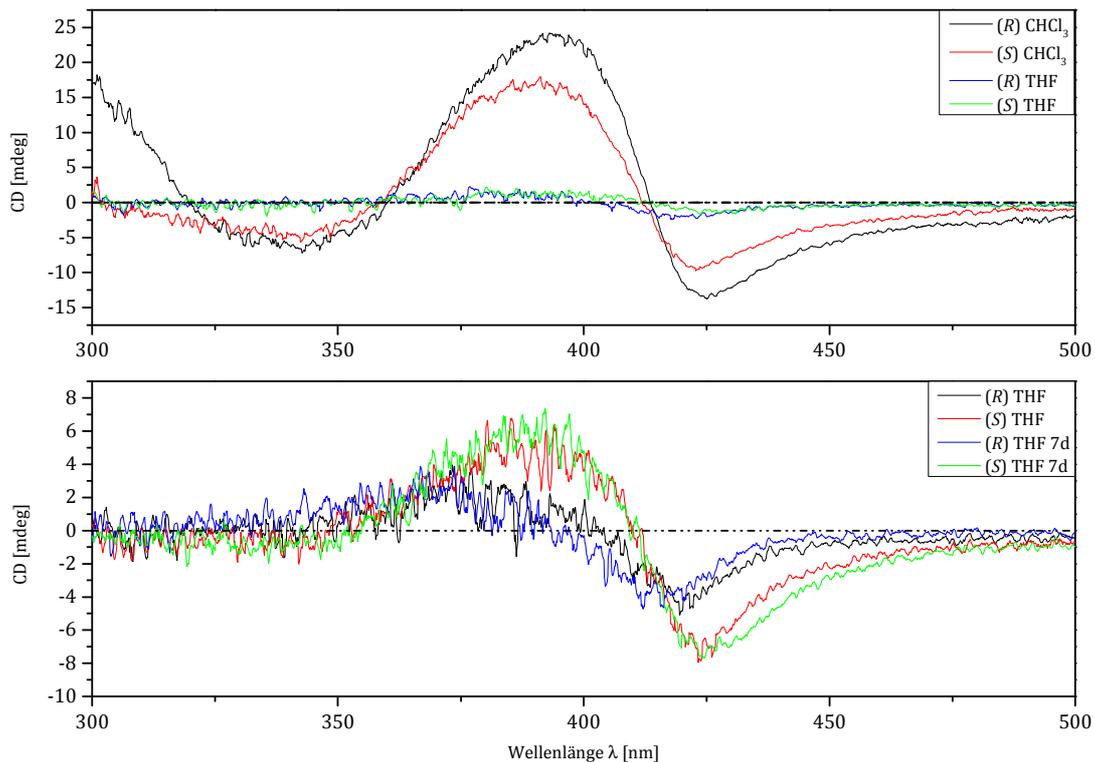
Bei den Ergebnissen ist zu beachten, dass die beschriebenen CD-Effekte für die langwellige Absorptionsbande von iPF1-8 bei ca. 390 nm beobachtet werden und signifikant außerhalb des Absorptionsbereichs von reinem (R)- bzw. (S)-Limonen angesiedelt sind. Deren spiegelbildsymmetrische CD-Effekte werden mit einem Maximum bei ca. 210 nm beobachtet (siehe Abbildung 14, Seite 20).

Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten wäre eine Brechung der Spiegelbild-Symmetrie. Nach Fujiki *et al.* gibt es Hinweise darauf, dass Links-Rechts-Symmetrie auf molekularer und makromolekularer Ebene in ähnlicher Weise gebrochen werden kann, wie dies auch schon bei Elementarteilchen oder auf atomarer Ebene beobachtet werden konnte.<sup>133-138</sup>

Andere Einflüsse auf die CD-Spektren wie der von Fujiki *et al.* beschriebene Unterschied zwischen den guten Lösemitteln THF und Chloroform, sowie der Einfluss der Konzentration der Lösung konnten für iPF1-8 ebenfalls beobachtet werden. Es wurde zudem auch Alterungseffekte der

Messlösungen beobachtet, wenn die Proben nach der ersten Messung nach sieben Tagen erneut vermessen und die Ergebnisse verglichen wurden.

Abbildung 31 zeigt Unterschiede von Messungen in THF bzw. Chloroform. Dabei ist zu beobachten, dass neben der Konzentration der Lösung auch die Wahl des guten Lösemittels einen entscheidenden Einfluss auf die Signalintensität hat. Dabei sind die Signale in ternären Lösemittelgemischen mit Chloroform um etwa den Faktor vier größer als die der entsprechenden THF-Lösemittelgemische.



**Abbildung 31:** CD-Messungen von iPF1-8 in Chloroform- oder THF-enthaltenden ternären Lösemittelgemischen bei gleicher Konzentration  $c = 0,005 \text{ mol/L}$  (oben); CD-Messungen in THF-haltigen, ternären Lösemittelgemischen zur Untersuchung eines möglichen Alterungseffektes nach 7 Tagen;  $c = 0,1 \text{ mol/L}$  (unten)

Untersuchungen, ob Alterungseffekte zu einer Veränderung der Signale führen (Abbildung 31, unten), zeigten, dass auch nach einer Woche nur geringe Veränderungen der CD-Spektren zu beobachten sind. Auch die G-Werte zeigen nur geringe Veränderungen durch einen Alterungsprozess. Sie haben eine Größenordnung von ca.  $6,2 \cdot 10^{-5}$  für die THF/Methanol-Mischungen unter Zusatz von (R)-Limonen und ca.  $9,0 \cdot 10^{-5}$  für (S)-Limonen.

#### 2.1.4.4 Thermische Eigenschaften

Neben den optischen Eigenschaften sind auch die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Polyfluorene interessant. Die thermischen Eigenschaften von aPF1-8 und iPF1-8 wurden sowohl mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und auch mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes untersucht.

Viele Polyfluorene besitzen die Eigenschaft, thermotrop flüssigkristalline Phasen auszubilden; eine Eigenschaft, die als auffallendes Merkmal dieser Polymerklasse gilt. Dies hat auch entscheidenden Einfluss auf die Anwendungsmöglichkeiten in OLEDs, da die Übergangstemperaturen von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase ( $T_{Cr \rightarrow LC}$ ) unter anderem Einfluss auf die Quanteneffizienz bei der Elektrolumineszenz haben können. Bei Übergangstemperaturen oberhalb von 200 °C kommt es während der thermischen Umwandlung aber schon zu Zersetzungserscheinungen.<sup>139</sup> Die Übergangstemperaturen  $T_{Cr \rightarrow LC}$  der Polymere hängen unter anderem vom Molekulargewicht und vom Substitutionsmuster ab.<sup>140</sup> Üblicherweise liegen die Temperaturen  $T_{Cr \rightarrow LC}$  in einem Bereich von 100–250 °C. Die mittels TGA gemessene Temperaturstabilität liegt für aPF1-8 und iPF1-8 bei etwa 400 °C. Bei dieser Temperatur kommt es zum Abbau des Polymers. Erste Zersetzungseffekte sind aber oftmals schon ab Temperaturen von etwa 350 °C zu beobachten. Es ist dabei, wie zu erwarten, kein Unterschied zwischen isotaktischem und ataktischem Polymer zu erkennen.

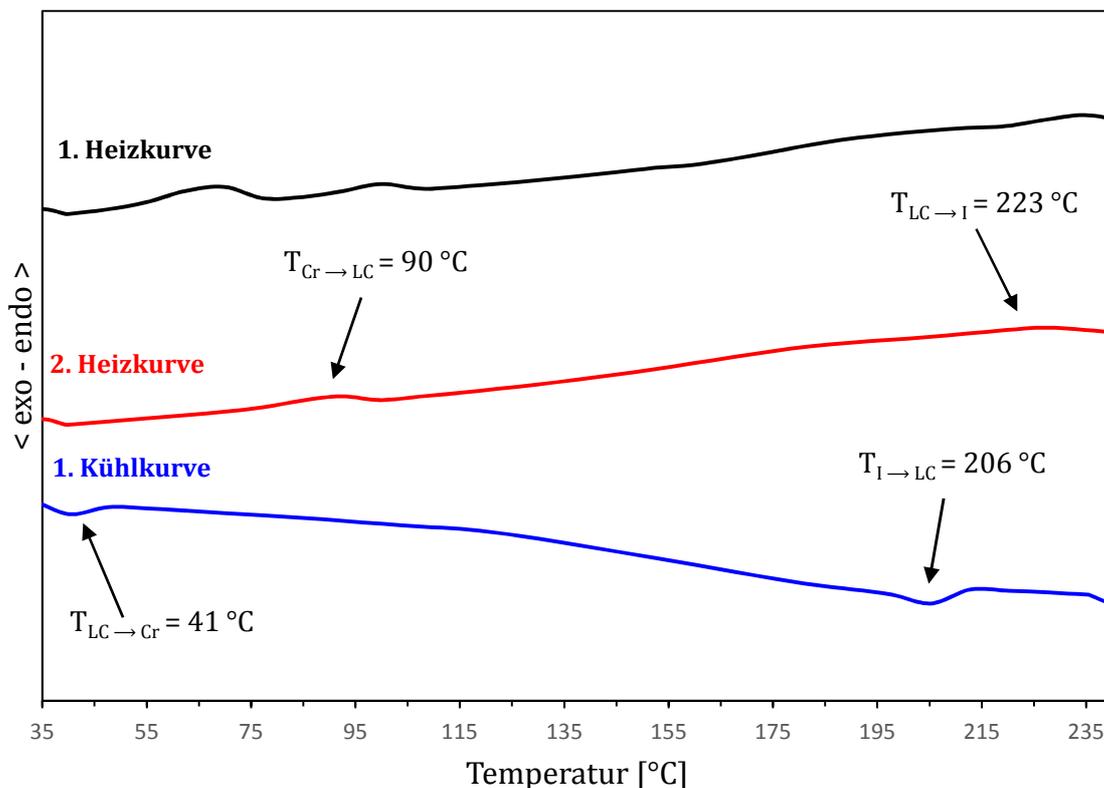
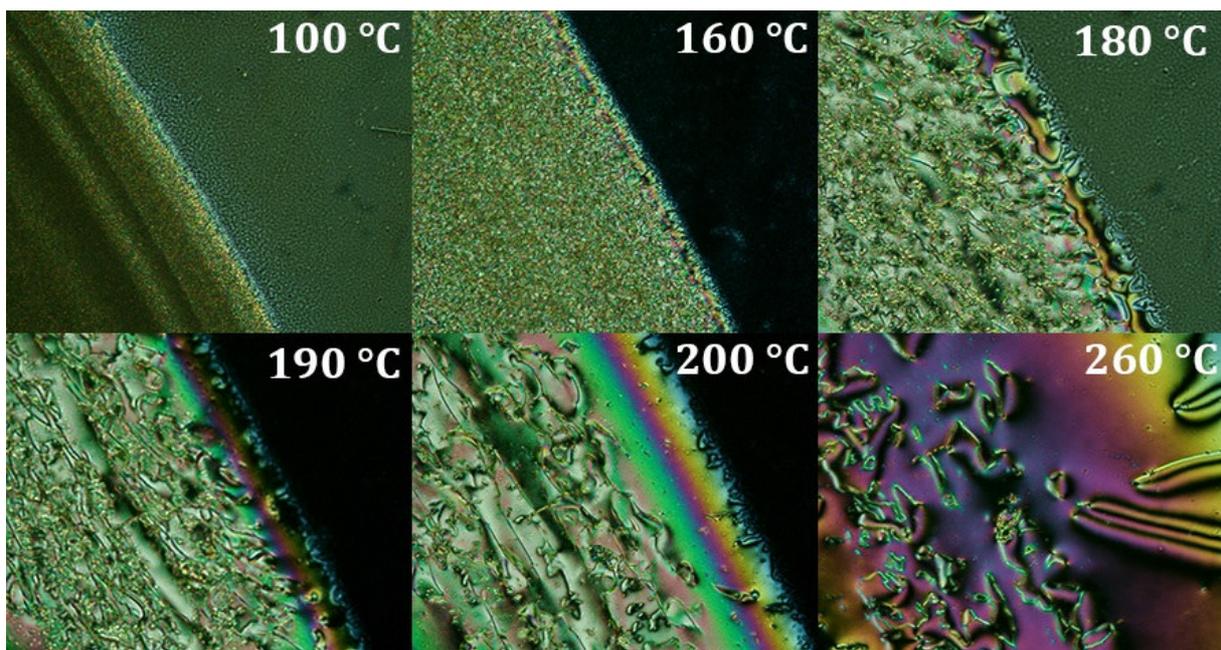


Abbildung 32: DSC-Messung von aPF1-8; Heizrate: 10° C/min

Die DSC-Messung des isotaktischen Polymers zeigt beim Erhitzen weder eine Rekristallisation des Polymers noch einen Glasübergang. Dies ist ein typisches Phänomen, welches vor allem für hochmolekulare Polyfluorene oft beobachtet wird.<sup>141</sup> In diesem Fall ist dies jedoch auch für ein verhältnismäßig geringes Molekulargewicht des Polymers zu sehen. Beim ataktischen Polymer sieht dies anders aus. Das DSC-Thermogramm (2. Heizkurve, Abbildung 32) zeigt bei ca. 90 °C und ca. 223 °C zwei endotherme Übergänge, wobei der erste Übergang der Bildung einer LC-Phase (engl. *liquid crystalline*), der zweite der Bildung der isotropen Schmelze zugeordnet wird. Beim Abkühlen der Polymerprobe ist ein Kristallisationspeak bei ca. 206 °C zu beobachten.

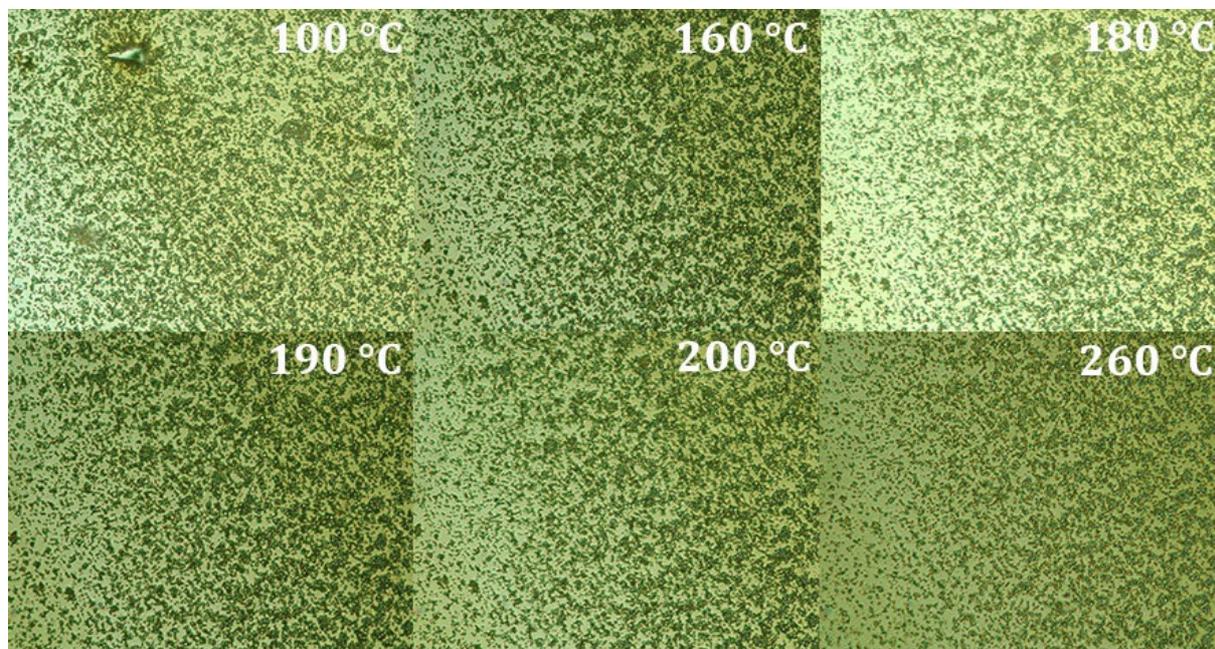
Abbildung 33 zeigt polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films des ataktischen Polymers (aus Chloroformlösung). Ab einer Temperatur von ca. 160 °C sind deutliche Texturen einer nematisch, flüssigkristallinen Mesophase zu sehen. Die Texturen werden ab 180 °C großflächiger, was mit steigender Temperatur noch intensiver wird. Besonders deutlich zeigen sich die typischen Schlierentexturen der nematischen Mesophase ab ca. 180 °C. Bei 260 °C sind die Texturen fast verschwunden.



**Abbildung 33:** Polarisationmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films von aPF1-8 bei Temperaturen von 100 °C–260 °C; Aufnahme im Randbereich des Films; 50-fache Vergrößerung

Damit zeigt aPF1-8 ein typisches Verhalten, was schon bei Polyfluorenen mit zwei identischen Alkylseitenketten beobachtet wurde.<sup>35</sup> Das isotaktische iPF1-8 hingegen zeigt diese Eigenschaften nicht. In einem Messbereich von Raumtemperatur bis hin zu 280 °C konnte keinerlei Bildung einer flüssigkristallinen Mesophase beobachtet werden.

Abbildung 34 zeigt Vergleichsaufnahmen des isotaktischen Polymers. Auf diesen Aufnahmen ist deutlich zu sehen, dass bei iPF1-8 keine Schlierentexturen gebildet werden, wie sie bei aPF1-8 zu beobachten sind.



**Abbildung 34:** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films von iPF1-8 bei Temperaturen von 100°C-260°C; 50-fache Vergrößerung

### 2.1.5 Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (PF1-12)

Die Synthese von aPF1-12 und iPF1-12 wurde schon von Scherf und Mitarbeitern beschrieben,<sup>115</sup> hier aber zu Vergleichszwecken wiederholt. Die Synthese erfolgt analog zur Synthese der PF1-8-Polymere (Abbildung 21, Seite 30).

Für die Synthese des isotaktischen Polymers **10** wird jeweils eines der beiden reinen Enantiomere **9** verwendet. Die Synthese wird konventionell über drei Tage bei 80 °C durchgeführt und das Rohpolymer nach beendeter Reaktion wässrig aufgearbeitet. Nach dem Ausfällen in kaltes Methanol wird das Polymer mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat und Chloroform fraktioniert. Die Chloroformfraktion wird zusätzlich mit einer wässrigen Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung behandelt, um verbliebene Übergangsmetallreste zu entfernen. Das Homopolymer wird als blassgelber, feiner Feststoff in einer Ausbeute von 23 % (Chloroformfraktion) erhalten.

Das ataktische Polymer **11** kann auch hier über die Synthesewege (e) und (g), also über eine Suzuki-Kreuzkupplung oder eine Kupplung nach Yamamoto, hergestellt werden. Die jeweiligen

Hauptfraktionen wurden isoliert und mittels GPC-, NMR-, UV/Vis-, PL-, CD-, DSC- und TGA-Untersuchungen charakterisiert.

Die GPC-Analyseergebnisse in Tabelle 2 verdeutlichen, dass die erzielbaren Molekulargewichte über eine Reaktion nach Yamamoto wesentlich größer sind als die der Polymere, die über eine Suzuki-Kreuzkupplung synthetisiert wurden. Dabei wurde im Falle der Polykondensation nach Yamamoto bei beiden Reaktionsansätzen kein Endcapper zu den Reaktionsgemischen zugesetzt.

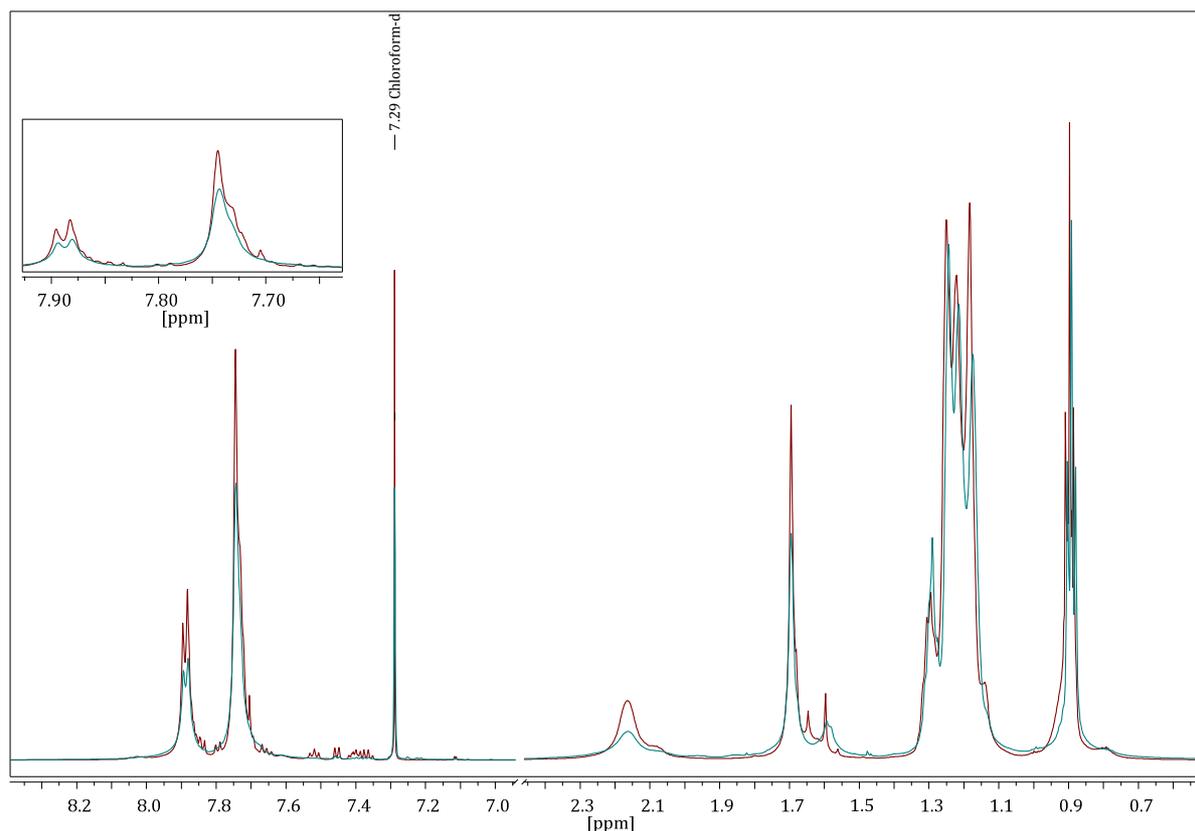
Polymer	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	Methode	Fraktion
<b>aPF1-12 (11)</b>	65.200	116.000	1,78	Yamamoto	CHCl <sub>3</sub>
<b>aPF1-12 (11)</b>	449.000	790.000	1,76	Yamamoto	CHCl <sub>3</sub>
<b>aPF1-12 (11)</b>	8.500	13.100	1,50	Suzuki	CHCl <sub>3</sub>
<b>iPF1-12 (10)</b>	17.500	24.700	1,41	Suzuki	CHCl <sub>3</sub>

**Tabelle 2:** GPC-Analyse der Polymere aPF1-12 und iPF1-12, sowie Vergleich der verwendeten Synthesemethoden

### 2.1.5.1 NMR-Spektroskopie

Auch im Fall der ataktischen und isotaktischen Polymere PF1-12 sind im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Polymeren auszumachen. Wie in Abbildung 35 zu sehen ist, erscheinen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des ataktischen und des isotaktischen Polymers nahezu identisch.

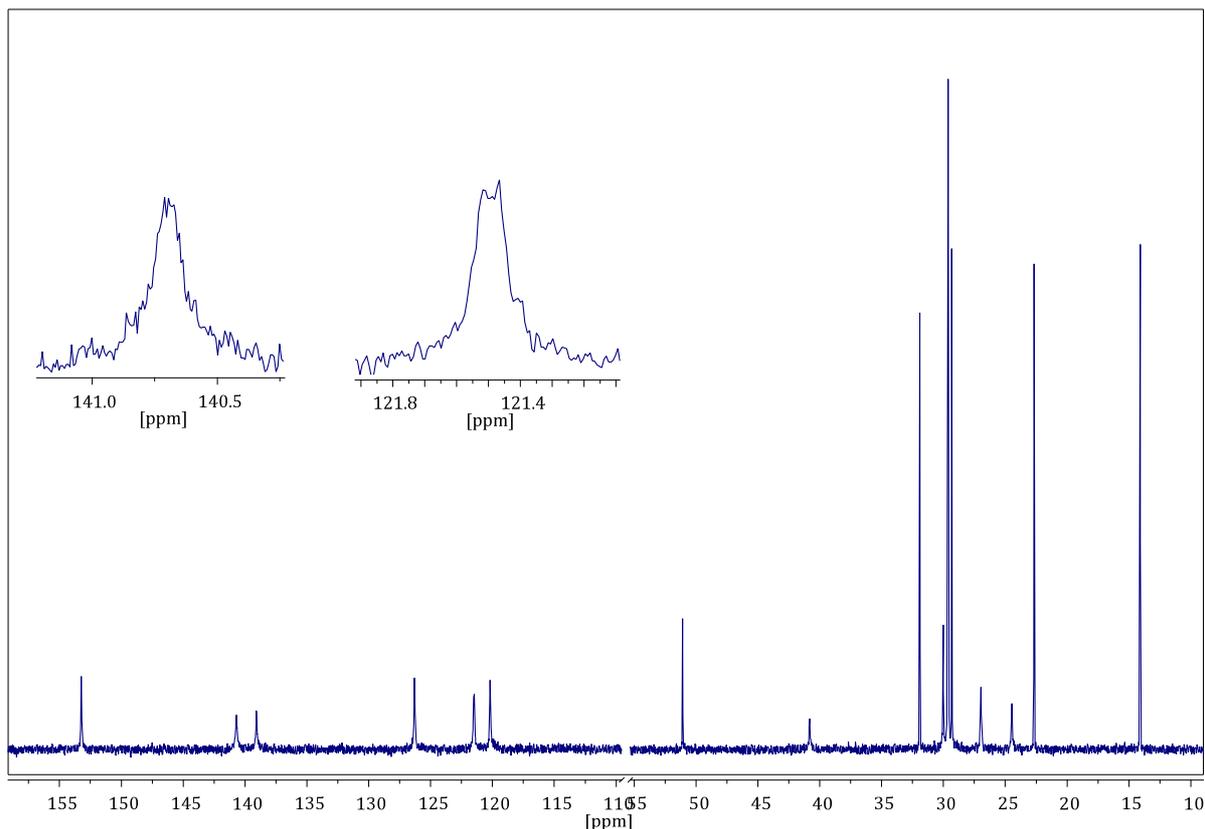
Bei genauerer Betrachtung zeigt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, dass bis auf das Dublett im aromatischen Bereich bei  $\delta = 7,88$  ppm alle anderen Signale im aromatischen sowie aliphatischen Bereich des Spektrums Multipletts sind ( $\delta = 7,77-7,70$ ; 2,31–2,00; 1,79–1,63; 1,36–1,06; 0,93–0,85 ppm). Im aromatischen Bereich zu beobachtende Signale geringer Intensität für iPF1-12 sollten auf Endgruppen zurückzuführen sein.



**Abbildung 35:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *a*PF1-12 (grün) und *i*PF1-12 (rot) aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen *a*PF1-12 und *i*PF1-12 im aromatischen Bereich Signale bei  $\delta = 153,3; 140,7; 139,1; 126,3; 121,5$  und  $120,2$  ppm. Im aliphatischen Bereich sind bei beiden Polymeren ebenfalls die typischen Signale dialkylierter Polyfluorene zu sehen. Im aliphatischen Bereich sind für das ataktische Polymer elf ( $\delta = 51,1; 40,8; 31,9; 30,0; 29,6$  (2\*);  $29,3; 27,0; 24,5; 22,7; 14,1$  ppm) und für das isotaktische Polymer zwölf Signale ( $\delta = 51,1; 40,8; 31,9; 30,0; 29,6$  (2\*);  $29,3$  (2\*);  $26,9; 24,5; 22,7; 14,1$  ppm) zu sehen. Wie zuvor auch schon bei *a*PF1-8 wird auch bei *a*PF1-12 das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf eine mögliche Signalverdopplung im Bereich von  $\delta = 141$ – $120$  ppm hin untersucht (Abbildung 36).

Die im aromatischen Bereich für *a*PF1-12 erwarteten Signalverdopplungen durch die Anwesenheit zweier verschiedener isomerer Diaden für die Signale bei  $\delta = 140,7$  ppm und  $121,5$  ppm sind nur ansatzweise zu erkennen, wobei die Signalverdopplung für das Signal bei  $\delta = 121,5$  ppm deutlicher ist. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des isotaktischen Polymers sind Signalverdopplungen nicht zu erkennen.



**Abbildung 36:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von aPF1-12 mit vergrößerter Darstellung der Signale bei 121,5 ppm und 140,7 ppm aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

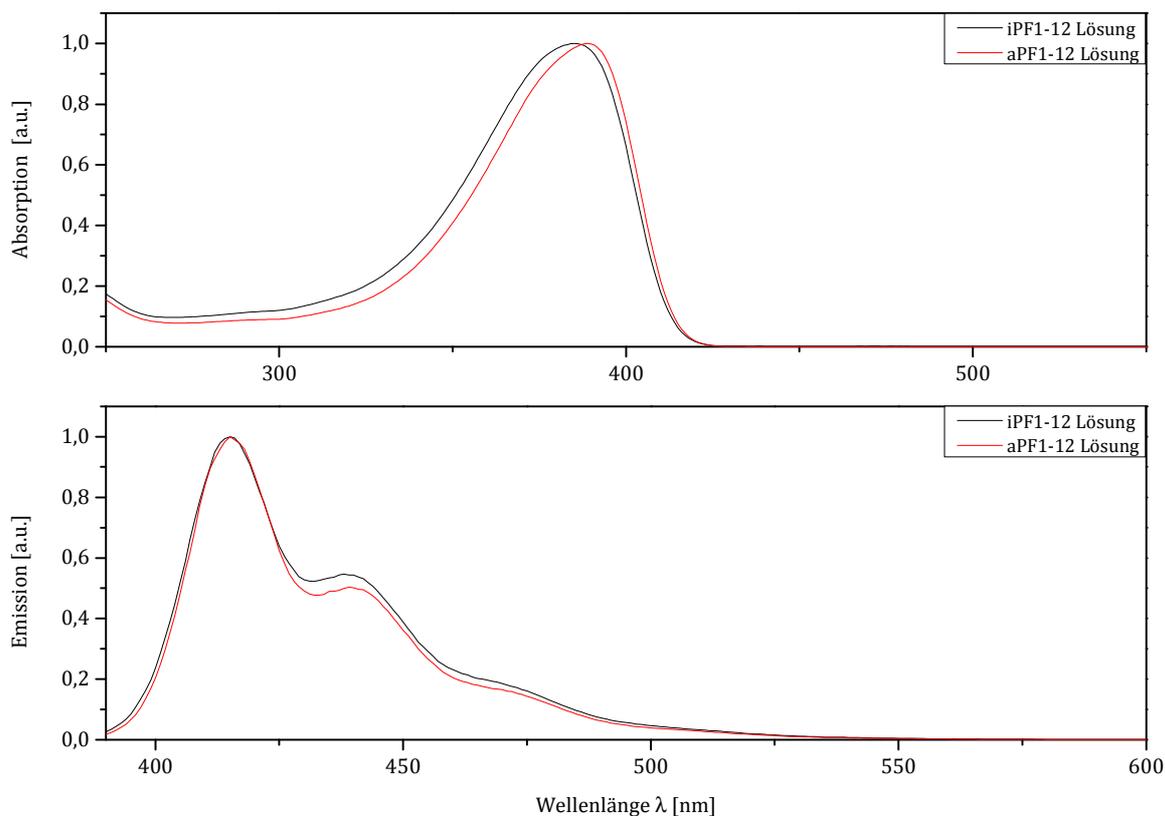
Die nur schwach ausgeprägte Signalverdopplung, hängt auch hier mit dem großen Abstand der beiden Stereozentren zusammen, welcher sich über acht Kohlenstoffatome erstreckt.

Die im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR zu beobachtenden Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit Untersuchungen, die zuvor von Kudla *et al.* an ataktischem und isotaktischem PF1-12 gemacht wurden.<sup>115</sup>

### 2.1.5.2 Optische Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung und Untersuchung der optischen Eigenschaften von aPF1-12 und iPF1-12 wurden sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren in Lösung aufgenommen.

Die UV/Vis-Spektren von aPF1-12 und iPF1-12 zeigen die für dialkylierte Polyfluorene typischen Absorptionsmaxima im Bereich von 385–389 nm.<sup>142</sup> Die Photolumineszenzspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) zeigen ebenfalls ein Maximum im Bereich von 414–416 nm (0-0). Auch hier sind die typischen vibronischen Progressionsbanden bei 438–441 nm (0-1) und 470–476 nm (0-2) zu erkennen. Dabei ist die Emissionsbande für den (0-1)-Übergang intensiver ausgebildet als die Bande des (0-2)-Übergangs, die nur als Schulter erscheint.



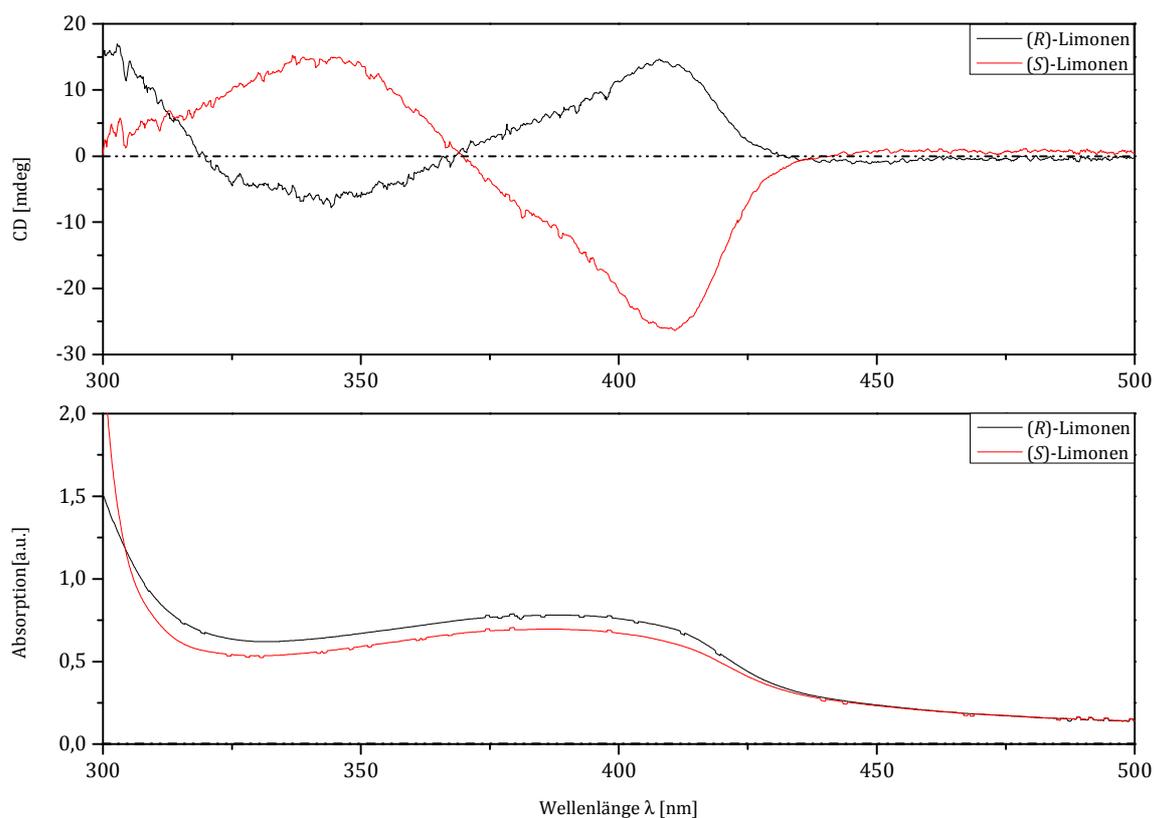
**Abbildung 37:** Normierte Absorptionsspektren (oben) und Emissionsspektren (unten) von aPF1-12 und iPF1-12 in Chloroformlösung

Weder iPF1-12 noch aPF1-12 zeigen in den Absorptions- und Emissionsspektren die Bildung einer  $\beta$ -Phase. Dieses Ergebnis bestätigt vorangegangene Untersuchungen,<sup>176</sup> bei denen zu den Polymerlösungen ( $\text{CHCl}_3$ ) sukzessive Methanol zur Bildung von Aggregaten zugegeben wurde.<sup>35</sup> Auch hier konnte keine  $\beta$ -Phase beobachtet werden.

### 2.1.5.3 CD-Spektroskopie

Da bislang zu iPF1-12 keine CD-Messungen beschrieben sind, lag bei der Untersuchung der Polymere ein Hauptaugenmerk auf der Messung von CD-Spektren. Die Frage ist hierbei, ob es signifikante Unterschiede im Verhalten zu iPF1-8 gibt.

Messungen in reinem Lösemittel (THF oder  $\text{CHCl}_3$ ) zeigten keine CD-Aktivität. Dementsprechend wurden auch bei diesen Messungen ternäre Lösemittelgemische aus THF, (*R*)- oder (*S*)-Limonen und Methanol verwendet.

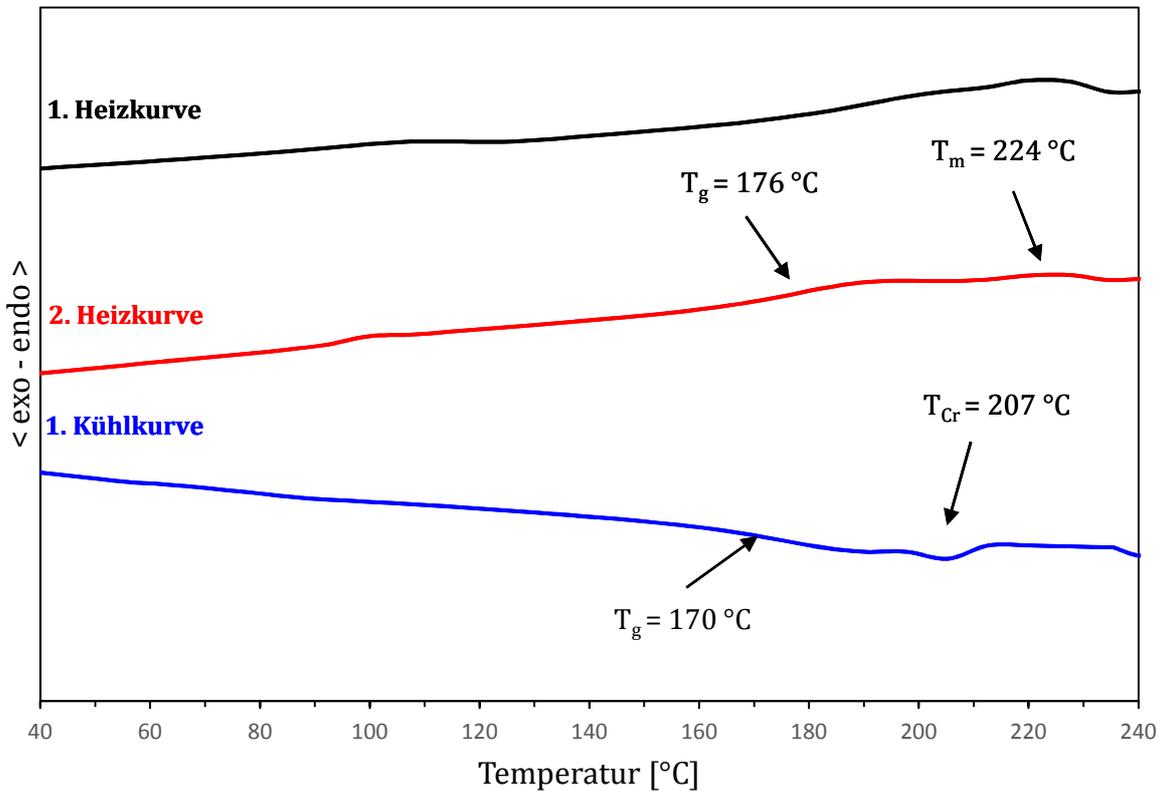


**Abbildung 38:** CD- und UV-Messungen von iPF1-12 unter Zusatz von (R)- und (S)-Limonen in ternären Lösemittelgemischen vom Polymer in Chloroformlösung; Mischungsverhältnis: Polymerlösung/(R)- bzw. (S)-Limonen/Methanol 0,7/1,0/1,3 (v/v/v);  $c = 0,005 \text{ mol/L}$

Wie in Abbildung 38 zu sehen, zeigt iPF1-12 im Gegensatz zu iPF1-8 das vermutete Verhalten bei den CD-Messungen unter Zusatz von (R)- bzw. (S)-Limonen. Anstatt der bei iPF1-8 beobachteten Signale mit gleichen Vorzeichen der CD-Banden für (R)- bzw. (S)-Limonen, zeigt iPF1-12 die erwartete Spiegelbildsymmetrie der bisignaten Cotton-Effekte. Auffällig dabei ist, dass das Signal für die Messlösung unter Zusatz von (S)-Limonen intensiver ist als das Vergleichssignal unter Zusatz von (R)-Limonen. Dies könnte an der Reinheit der beiden verwendeten chiralen Lösemittel liegen. HPLC-Messungen der verwendeten Limonene haben das Vorliegen von Verunreinigungen gezeigt. Messungen mit THF als Lösemittel zeigen die erwartete deutlich verringerte Signalintensität, die auch in diesem Fall etwa um den Faktor 4 geringer ist. Der G-Wert ergibt sich bei iPF1-12 zu  $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = 6,0 \cdot 10^{-4}$  für (R)- und  $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = 8,4 \cdot 10^{-4}$  für (S)-Limonen.

### 2.1.5.4 Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften von aPF1-12 und iPF1-12 werden zunächst mittels TGA- und DSC-Messungen untersucht.



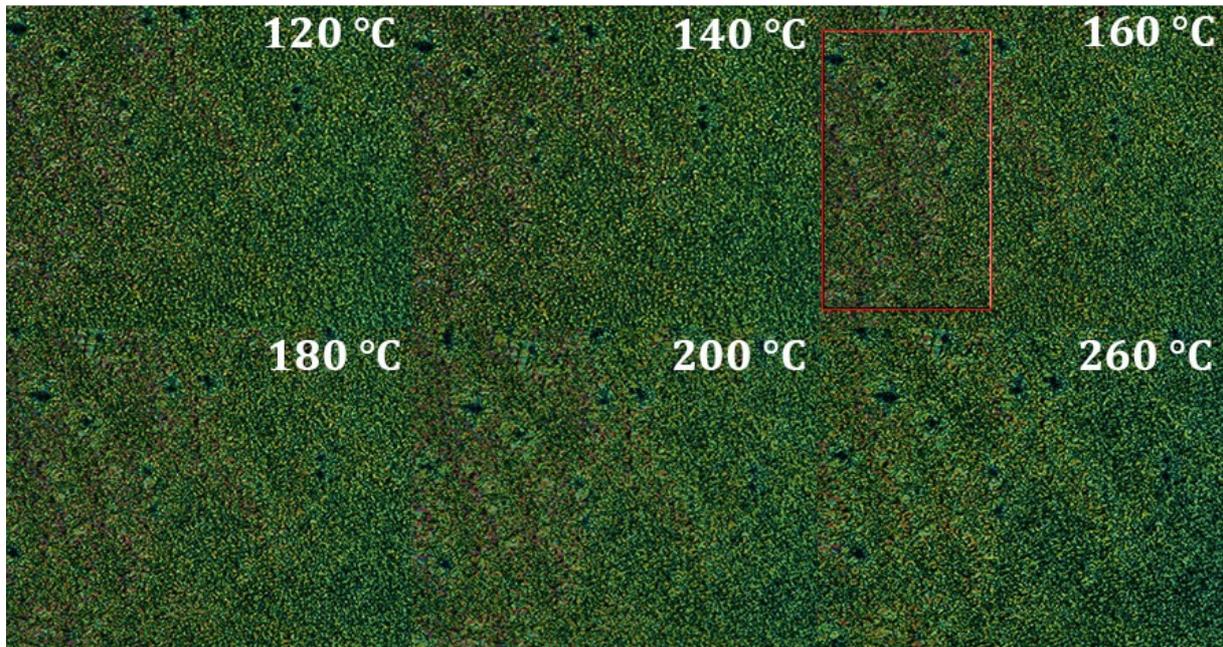
**Abbildung 39:** DSC-Messung von aPF1-12; Heizrate: 10° C/min

Die TGA-Thermogramme für aPF1-12 und iPF1-12 zeigen in beiden Fällen, dass die Zersetzung der jeweiligen Polymere bei knapp unterhalb 400 °C beginnt. Dabei ist auch hier, wie zu erwarten, kein Unterschied zwischen ataktischem und isotaktischem Polymer zu erkennen.

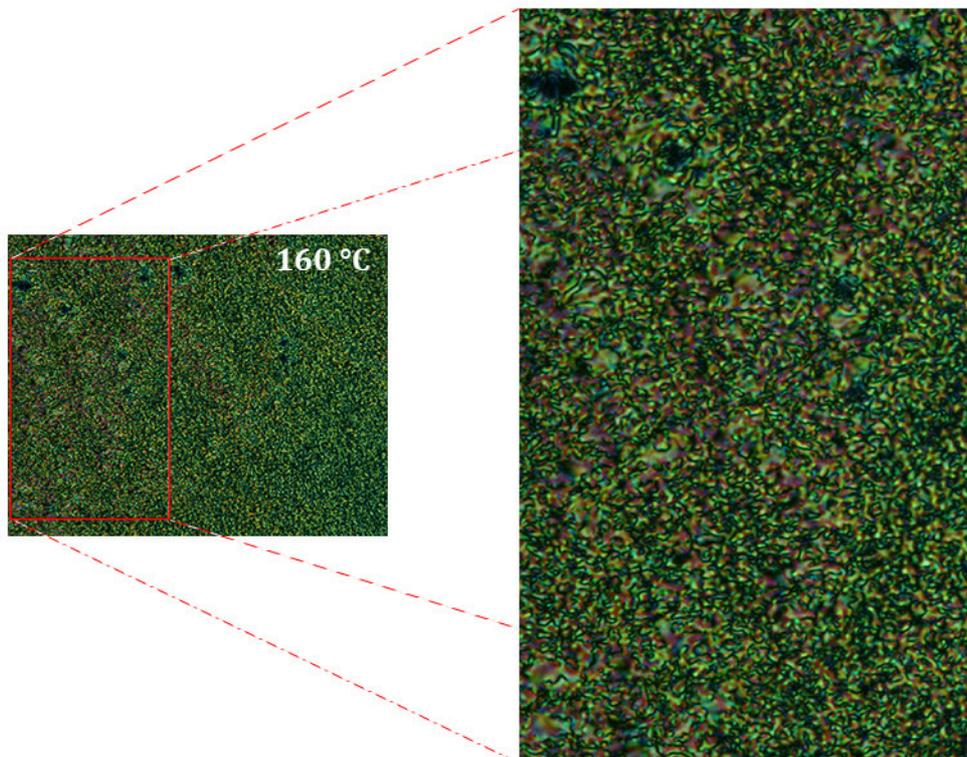
Das DSC-Thermogramm für aPF1-12 (Abbildung 39) weist beim Erhitzen einen Glasübergang beginnend bei ca. 165 °C aus, dessen Maximum bei ca. 175 °C erreicht wird. Zudem kann bei ca. 224 °C der Übergang in die Schmelze beobachtet werden. Beim Abkühlen ist zunächst ein Kristallisationspeak bei ca. 207 °C zu sehen, gefolgt vom Glasübergang bei ca. 170 °C.

Neben TGA- und DSC-Messungen werden die beiden taktischen Polymere auch unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Abbildung 40 zeigt die Aufnahmen des ataktischen Polymers. Wie bei aPF1-8 (Abbildung 33, Seite 45) zeigen die Bilder von aPF1-12 ebenfalls die Bildung von Schlierentexturen für das Vorliegen einer flüssigkristallinen, nematischen Mesophase. Die Texturen sind über den gesamten Temperaturbereich der Untersuchung (120–260 °C) zu sehen, was auf sehr langsam ablaufende, unvollständige Phasenumwandlung schließen lässt.

Ein Ausschnitt der Aufnahmen bei 160 °C ist in Abbildungen 40 mit einem roten Rechteck markiert und wird in Abbildung 41 vergrößert dargestellt.



**Abbildung 40:** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films von aPF1-12 bei Temperaturen von 120 °C–260 °C; 50-fache Vergrößerung

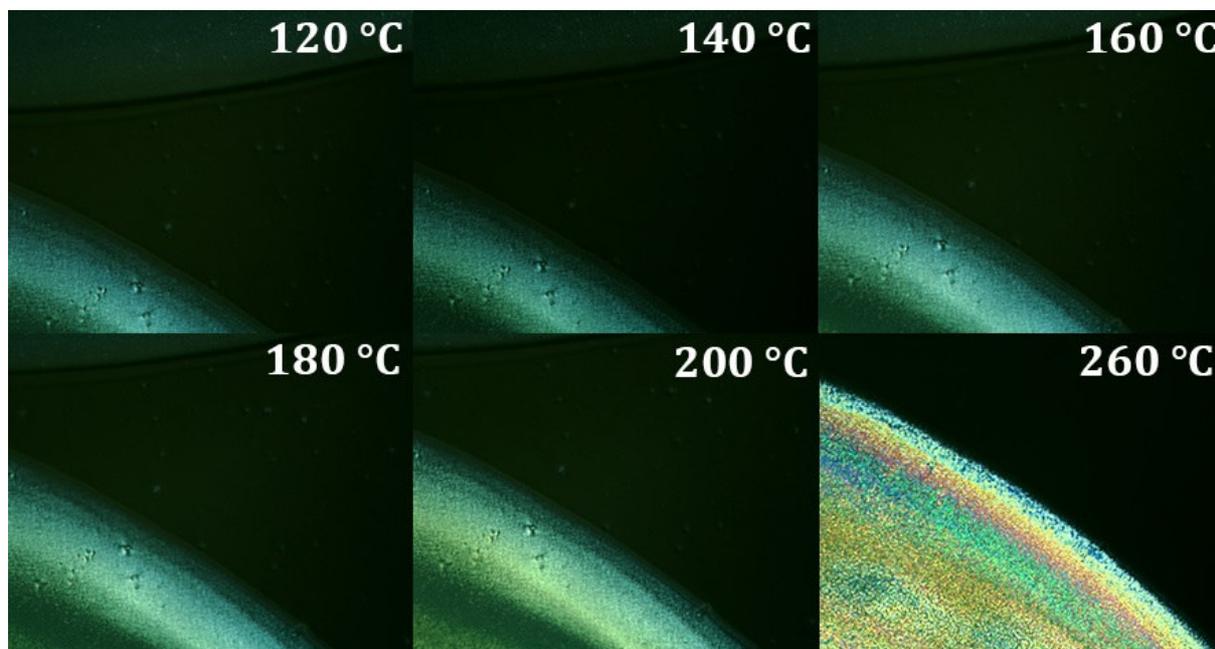


**Abbildung 41:** Vergrößerung der polarisationsmikroskopischen Aufnahme von aPF1-12 bei 160 °C

Die Texturen sind für aPF1-12 im Vergleich zu aPF1-8 wesentlich feiner und kleinflächiger ausgebildet, bestätigen aber die Beobachtungen, die von Kudla *et al.* gemacht wurden.<sup>115</sup>

Ein drop-cast Film des isotaktischen Polymers zeigt keine Bildung einer flüssigkristallinen Phase. Diese Beobachtung deckt sich mit dem DSC-Ergebnis, wo ebenfalls keine Phasenumwandlungen beobachtet werden. In Abbildung 42 sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen des isotaktischen Polymers iPF1-12 zu sehen.

Wie erwartet, ist bei den Aufnahmen von iPF1-12 keine Bildung von Schlierentexturen zu beobachten.

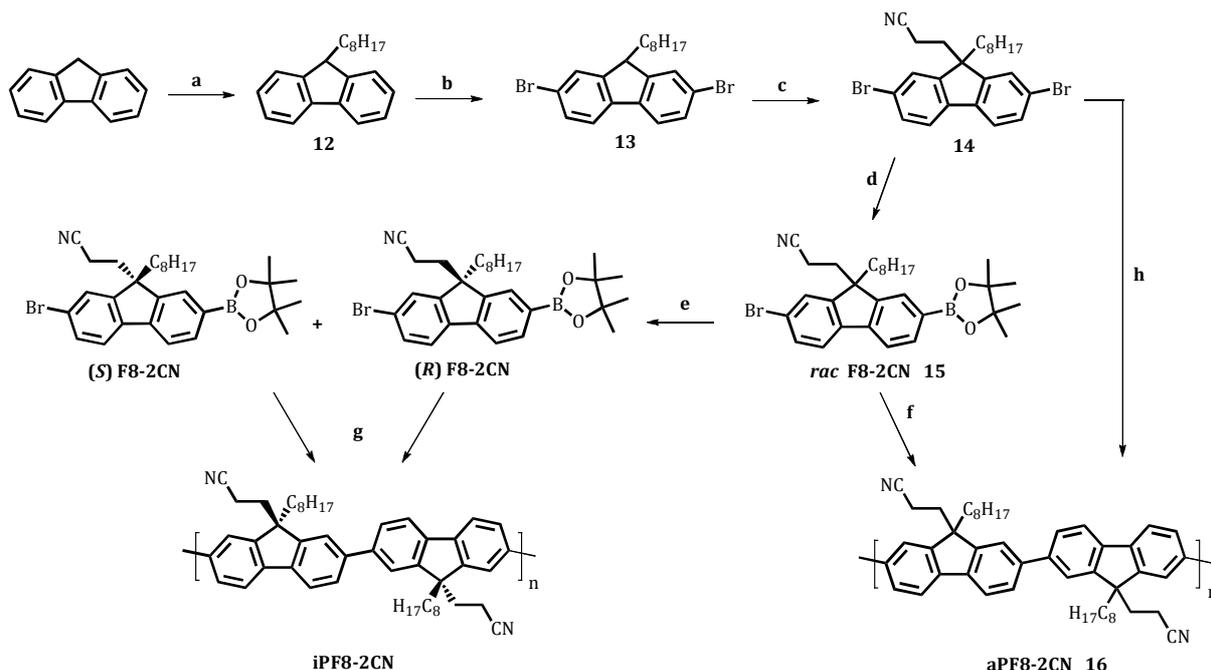


**Abbildung 42:** *Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films von iPF1-12 bei Temperaturen von 120 °C–260 °C; Aufnahme im Randbereich des Films; 50-fache Vergrößerung*

### 2.1.6 Poly(9- $\beta$ -cyanoethyl-9-octylfluoren) (PF8-2CN)

Neben der Synthese von isotaktischen Polyfluorenen, PF1-8 und PF1-12 und deren Charakterisierung bezüglich der Bildung einer  $\beta$ -Phase sowie ihrer chiroptischen Eigenschaften sollte im Laufe dieser Arbeit auch ein asymmetrisch substituiertes Polyfluoren mit einer polaren  $\beta$ -Cyanoethyl-Seitenkette synthetisiert werden. Dabei soll untersucht werden, ob der polare Substituent durch dipolare Interketten-Wechselwirkungen zu einer höheren Ordnung im Festkörper beiträgt. Neben der polaren  $\beta$ -Cyanoethyl-Seitenkette wird in 9-Position als zweiter Substituent eine lange Alkylkette (Octyl) eingeführt.

Die in Abbildung 43 dargestellte Syntheseroute enthält zwei Schlüsselschritte. Neben der für die Synthese des isotaktischen Polymers notwendigen Enantiomertrennung über chirale HPLC liegt der entscheidende Schritt in der Einführung der Boronsäureesterfunktionalität. Dies kann hier nicht konventionell über die Metallierung des entsprechenden Dibromfluoren-Monomers mit *n*-BuLi erfolgen, da unter diesen Reaktionsbedingungen die  $\beta$ -Cyanoethyl-Gruppe ebenfalls reagiert. Stattdessen soll die Boronsäureester-Gruppe über eine Palladium-katalysierte Reaktion eingeführt werden.



**Abbildung 43:** Syntheseroute zu isotaktischem und ataktischem PF8-2CN: (a) *n*-BuLi, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br; (b) Br<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>; (c) Triton B, Acrylnitril; (d) Pd(*dba*)<sub>2</sub>, PCy<sub>3</sub>; Bis(pinacolato)diboron; (e) präp. chirale HPLC; (f) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Base; (h) Ni(COD)<sub>2</sub>, COD, *bpy*

Im ersten Schritt (a) der Synthese wird in 9-Position des Fluorens eine Octylkette eingeführt und somit 9-Octylfluoren **12** hergestellt. Das farblose, kristalline Produkt wird mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und charakterisiert. Die erfolgreiche Umsetzung vom Edukt zu monoalkyliertem Fluoren ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch ein Triplett bei  $\delta = 4,00$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 5,9$  Hz zu erkennen. Dieses Signal ist dem verbliebenen Brückenkopfproton in 9-Position des Fluorens zuzuordnen, welches in Nachbarschaft zur  $\alpha$ -Methylengruppe der Octylkette liegt. Diese Methylengruppe zeigt bei  $\delta = 2,03$  ppm ein Multipllett. Die verbliebenen Protonen der Alkylkette zeigen ein für alkylierte Fluorene typisches Signal mit einer Multipllettstruktur im Hochfeld des Spektrums ( $\delta = 1,37$ – $1,34$ ;  $0,92$  ppm). Die äquivalenten aromatischen Protonen liefern drei Signale im tiefen Feld bei  $\delta = 7,79$

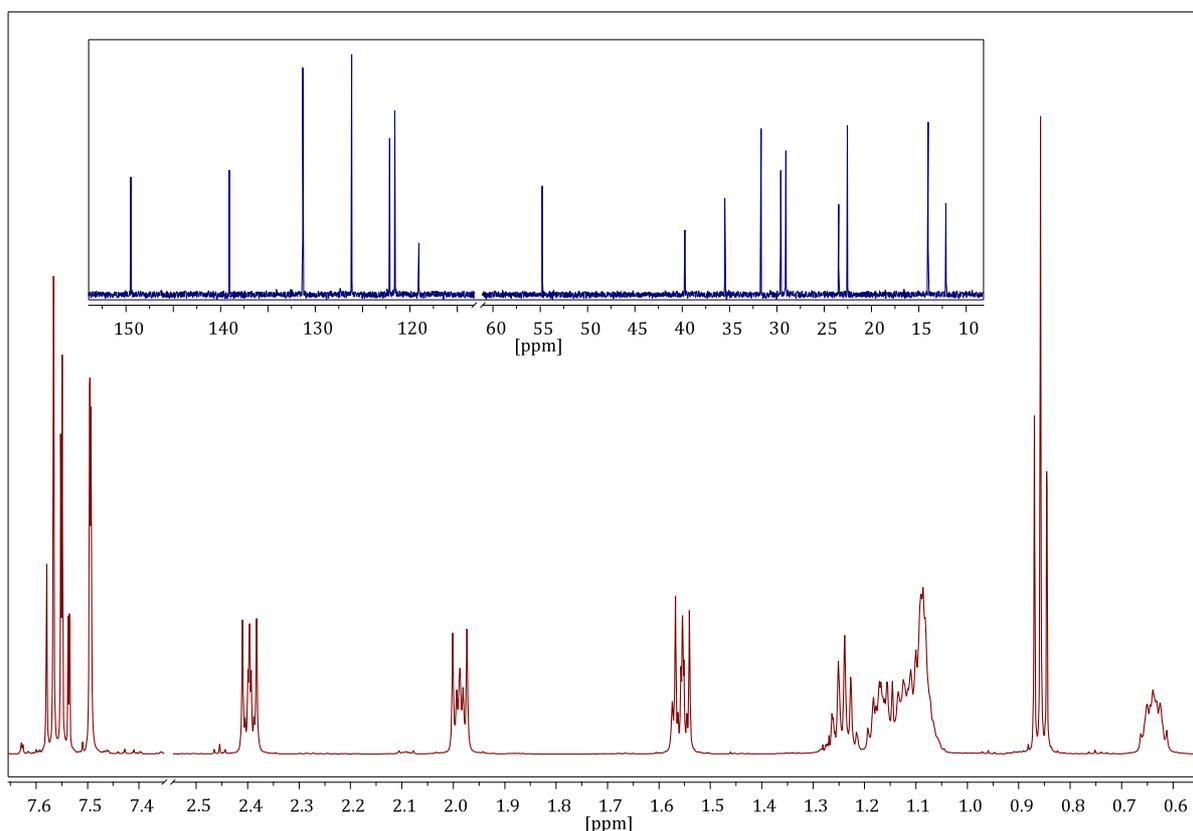
(d,  $J = 7,5$  Hz), 7,55 (d,  $J = 7,4$  Hz), und 7,44–7,30 (m) ppm. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind wie zu erwarten sechs Signale im aromatischen Bereich ( $\delta = 147,7; 141,1; 126,8; 126,8; 124,3; 119,7$  ppm) zu beobachten. Im Vergleich zum Edukt mit nur einem Signal im Hochfeld für das Brückenkohlenstoffatom, sind bei  $\delta = 33,1; 31,8; 30,0; 29,4; 29,3; 25,7; 22,6; 14,1$  ppm die Signale der Kohlenstoffatome der eingeführten Octylkette zu beobachten. Das Signal bei  $\delta = 47,5$  ppm ist dem Kohlenstoffatom in 9-Position zuzuordnen. Der Molekülpeak der Verbindung wird im Massenspektrum bei  $m/z = 278$  gefunden.

Schritt zwei der Synthese (b) stellt die Dibromierung des monoalkylierten Fluorens dar.<sup>143</sup> Dabei wird Brom, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , zu einer Mischung aus **12** und Eisen(III)chlorid hinzugefügt um an 2- und 7-Position des Fluoren-Gerüsts die Bromsubstituenten einzuführen. Verbindung **13**, in Form von farblosen, nadelförmigen Kristallen, wird ebenfalls über NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie identifiziert. Im Vergleich zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Eduktes wird das Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7,35$  ppm (Edukt) durch ein Dublett vom Dublett bei  $\delta = 7,51$  ppm mit Kopplungskonstanten von  $J = 8,1$  Hz und  $J = 1,3$  Hz ersetzt. Bei  $\delta = 3,97$  ppm ( $J = 5,8$  Hz) ist weiterhin das Triplet des Brückenkopfprotons zu beobachten. Die gewünschte Masse wird in der GC-MS bei  $m/z = 436$  gefunden.

Im Unterschied zu der Syntheseroute von PF1-8 und PF1-12 wurde hier nicht 2,7-Dibromfluoren als Ausgangsverbindung verwendet, da die erzielten Ausbeuten bei der Monoalkylierung in einem Bereich von  $<10\%$  lagen. Die hier verwendeten Schritte (a) und (b) haben zu vergleichsweise deutlich besseren Gesamtausbeuten des gewünschten Monomers **13** geführt.

Im dritten Schritt (c) wird in 9-Position der zweite Substituent, eine  $\beta$ -Cyanoethyl-Gruppe eingeführt. Dazu wird **13** mit der organischen Base Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) versetzt und dann mit Acrylnitril über Nacht umgesetzt. Wie auch die Vorstufen wird der farblose, kristalline Feststoff **14** mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert. Dabei sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung einige Veränderungen zu beobachten (Abbildung 44). Neben den Signalen der aromatischen Protonen ( $\delta = 7,57$  (d); 7,54 (dd); 7,49 (d) ppm) sind zwei Signale mit Multiplettstruktur bei  $\delta = 2,40$  ppm und  $\delta = 1,56$  ppm neu hinzugekommen. Diese sind den Protonen der beiden Methylengruppen der neu eingeführten polaren Alkylkette zuzuordnen. Das Signal bei  $\delta = 4,00$  ppm, welches dem Brückenkopfproton zuzuordnen war, ist erwartungsgemäß nicht mehr zu sehen. Eine weitere Besonderheit ist im Hochfeld zu beobachten, wo bei  $\delta = 0,64$  ppm ein neues Signal von Protonen einer Methylengruppe zu finden ist, welches zuvor noch mit in das Multiplett im Bereich von  $\delta = 1,30$ – $1,02$  ppm gefallen ist. Dieses Phänomen wird oftmals bei dialkylierten Polyfluorenen beobachtet. Die verbliebenen Signale der Protonen der Methylengruppen sind bei  $\delta = 2,02$ – $1,94$  und  $1,30$ – $1,02$  ppm, sowie das Triplet der endständigen Methylgruppe bei  $\delta = 0,86$  ppm ( $J = 7,2$  Hz) zu finden. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist im Tieffeld neben den Signalen der aromatischen Kohlenstoffatome ( $\delta = 149,5; 139,1; 131,3; 126,1; 122,2; 121,6$  ppm) bei

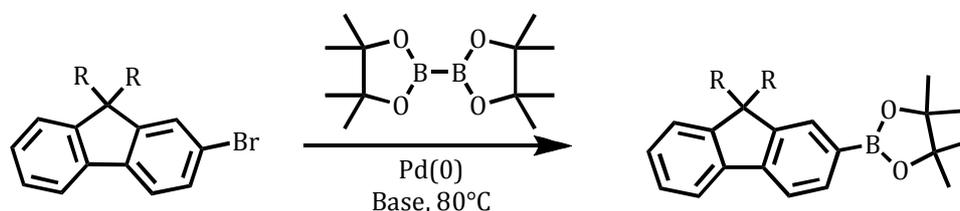
$\delta = 119,1$  ppm ein neues Signal zu sehen, welches dem Kohlenstoffatom der Cyano-Gruppe zugeordnet werden kann. Das Signal für das Kohlenstoffatom in 9-Position erfährt eine Verschiebung ins Tieffeld hin zu  $\delta = 54,8$  ppm. Des Weiteren sind im aliphatischen Bereich neben den acht Signalen der Octylkette ( $\delta = 39,7; 31,7; 29,6; 29,1; 29,0; 23,5; 22,5; 14,0$  ppm) zusätzliche Signale der beiden sekundären Kohlenstoffe der  $\beta$ -Cyanoethyl-Seitenkette zu sehen ( $\delta = 35,5; 12,1$  ppm). Der Molekülpeak des Produktes wird im Massenspektrum bei  $m/z = 489$  gefunden.



**Abbildung 44:** <sup>1</sup>H-NMR- (rot) und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (blau) von 2,7-Dibrom-(9- $\beta$ -cyanoethyl)-9-octylfluoren (**14**)

Mit Schritt (d) folgt der erste, entscheidende Schritt der Syntheseroute zum isotaktischen Polymer, die Herstellung des Pinacolboronat-Monomers **15**. Wie bereits erwähnt, kann dies nicht über die ansonsten angewendete Metallierung mit *n*-BuLi erfolgen, da die  $\beta$ -Cyanoethyl-Seitenkette unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Aus diesem Grund wird für die Synthese des gewünschten Monomers der Weg über eine Borylierung nach Miyaura versucht.<sup>144</sup> Die Miyaura-Borylierung ermöglicht die Boronatsynthese durch eine Kreuzkupplung von Bis(pinacolato)diboron (B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>) mit Aryl- oder Vinylhalogeniden.<sup>145,146</sup> Die Borylierungsmethode nach Miyaura verläuft unter verhältnismäßig milden Bedingungen. Unter anderem entscheidend für das Gelingen dieser Borylierungs-Reaktion ist die eingesetzte

Base, da das gebildete, aktivierte Säure-Base-Addukt die Suzuki-Kreuzkupplung initiiert. Die für die Reaktion bevorzugten Basen sind nach Miyaura *et al.* Kaliumacetat (KOAc) oder Kaliumphenolat (KOPh). Begünstigt wird die Reaktion unter anderem durch die hohe Sauerstoff-Affinität des Bor-Atoms.

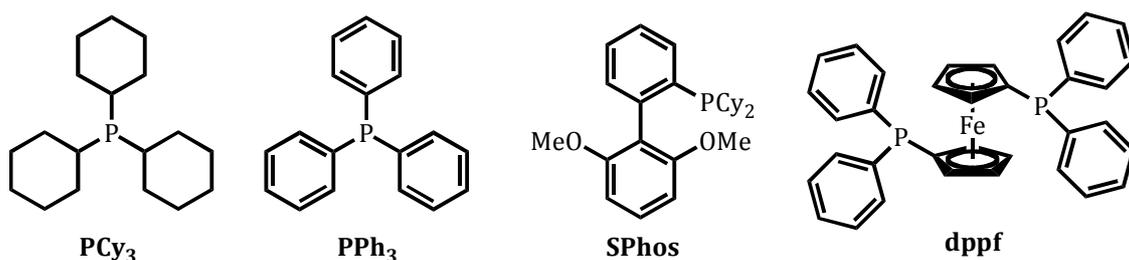


**Abbildung 45:** Exemplarische Darstellung einer Miyaura-Borylierung<sup>147</sup>

Der essentielle Schritt bei der Reaktion ist die Bildung eines Acetato-Palladium-Komplexes, welcher entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsrate der stattfindenden Transmetallierung hat. Nach dem HSAB-Prinzip liegen mit Palladium eine weiche Säure und mit Sauerstoff eine harte Base vor, was dazu führt, dass die Reaktivität der Pd-O-Bindung gegenüber der Pd-X-Bindung ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) erhöht ist. Hinzu kommt, dass Bis(pinacolato)diboron als schwache Lewis-Säure keine Koordinierung des Acetoxy-Anions an das Bor-Atom zeigt. Diese Tatsache wird durch NMR-Aufnahmen bestätigt, bei denen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum einer Mischung aus Bis(pinacolato)diboron und Kaliumacetat in  $\text{DMSO-d}_6$  keine Koordinierung an das Bor-Atom belegt werden konnte.<sup>148</sup>

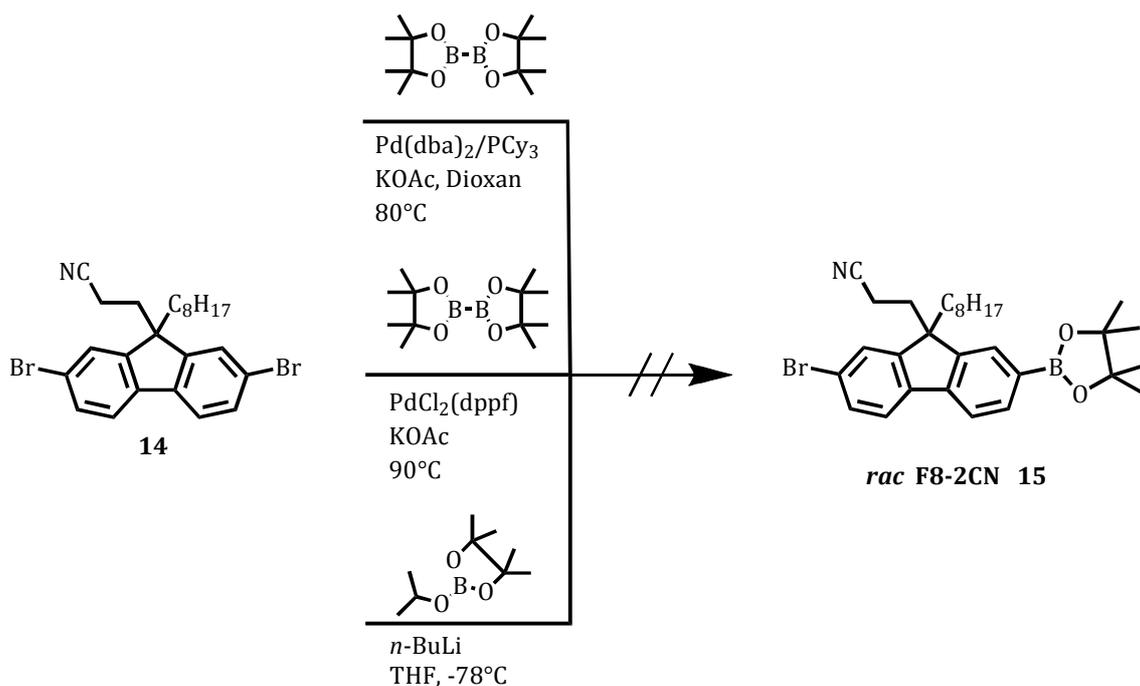
Die gewählten Reaktionsbedingungen erlauben bei der Umsetzung eine Vielzahl funktioneller Gruppen wie  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$  oder auch  $-\text{COMe}$ , die unter Metallierungsbedingungen mit  $n\text{-BuLi}$  nicht stabil sind und erst geschützt werden müssten. Dies kann hier umgangen werden und die Reaktion als Eintopfreaktion durchgeführt werden. Miyaura *et al.* haben unterschiedlichste Katalysatorsysteme getestet, wobei sich zwei als besonders effektiv gezeigt haben. Dabei handelt es sich zum einen um  $[1,1'\text{-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen}]\text{palladium(II)dichlorid}$  ( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})_2$ ) und zum anderen um ein System von Bis(dibenzylidenacetone)palladium ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) unter Zusatz von Tricyclohexylphosphin ( $\text{PCy}_3$ ). Es gibt viele effektive Phosphin-Liganden, die für die Stabilisierung der Palladium(0)-Spezies eingesetzt werden können.<sup>149</sup>

Die Liganden dienen auch zur Erhöhung der Elektronendichte an das Palladium(0)-Metallzentrum des Komplexes während der Kupplungsreaktion. Die Erhöhung der Elektronendichte am Palladium-Komplex kann die Reaktionszeit der Kupplung entscheidend verkürzen. Das Katalysator-System bestehend aus  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  und  $\text{PCy}_3$  hat sich dabei als besonders effektiv herausgestellt.<sup>150,151</sup>



**Abbildung 46:** Beispiele für Phosphinliganden, die zur Stabilisierung von Palladium(0)-Spezies in Kupplungsreaktionen eingesetzt werden<sup>149</sup>

Für die geplante Syntheseroute (Abbildung 43, Seite 55) ist es jedoch von essentieller Bedeutung, dass ein Monoboronsäureester des Fluorens hergestellt wird. Ohne diesen in enantiomerenreiner Form, kann das gewünschte isotaktische Polymer nicht synthetisiert werden.



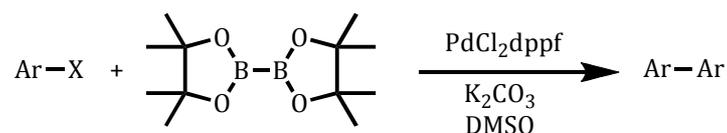
**Abbildung 47:** Drei unterschiedliche Methoden zur Borylierung des Fluoren Monomers; Ansätze 1 und 2 verfolgen die Methode der Borylierung nach Miyaura; Ansatz 3 beschreibt den Standardweg einer Metallierung mit *n*-BuLi

Abbildung 47 zeigt unterschiedliche Ansätze, die monoborylierte Spezies zu synthetisieren. Die gezielte Substitution nur einer Bromfunktionalität ist nicht möglich, sodass versucht werden muss, über einen Überschuss des Monomers, sowie die Zugabe von  $\text{Bi}_2\text{pin}_2$  zum Reaktionsgemisch eine Monoborylierung zu erzielen. Dabei soll über Variation der Reaktionszeiten

und -temperaturen verhindert werden, dass das Produkt sofort mit weiterem Dibrom-Monomer, oder einem zweiten AB-Typ-Monomer in Anwesenheit des Palladiumkatalysators weiter reagiert. Dies würde zu einer Bildung verschiedener Oligomere bis hin zu Polymeren führen.

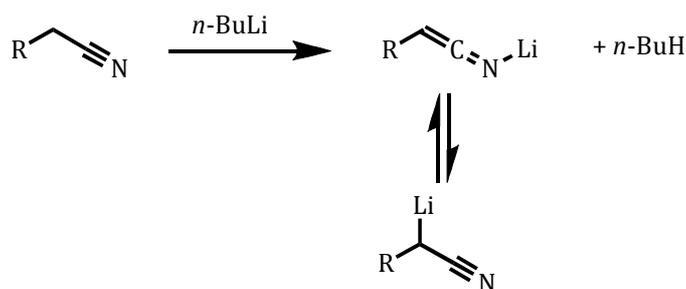
Abbildung 48 zeigt die Möglichkeit der Bildung von Biarylen, die unter den gewählten Bedingungen *in situ* erfolgt.<sup>152</sup>

Eine solche direkte Borylierung mit anschließender Suzuki-Kreuzkupplung wurde auch von Ma *et al.* beschrieben.<sup>153</sup> Bei der in dieser Arbeit beschriebenen Syntheseroute ist es sehr wahrscheinlich, dass die hier beschriebenen Reaktionen unter den gewählten Bedingungen eintreten.



**Abbildung 48:** Exemplarische Darstellung einer *in situ*-Synthese aromatischer Biaryle ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )

Die durchgeführten Ansätze nach Miyaura lieferten entweder die diborylierte Spezies oder Oligomere. Zwar konnte die Molekülmasse der monoborylierten Zielverbindung bei MALDI-TOF-Messungen detektiert werden, jedoch war es nicht möglich, eine Reinsubstanz zu isolieren. Die bei den Messungen detektierten Massepeaks bei  $m/z = 535$  und  $m/z = 537$  können auch von Fragmenten gebildeter Oligomere herrühren. Um die Bildung von Oligomeren zu verhindern wurde unter anderem versucht, die Reaktion bei Raumtemperatur durchzuführen, was jedoch nicht zur gewünschten Produktbildung führte. Auch der Wechsel des Katalysatorsystems hatte keinen spürbaren Einfluss auf die Produktbildung. Im dritten in Abbildung 47 aufgezeigten Ansatz wurde eine konventionelle Metallierung mittels *n*-BuLi untersucht, welche aber wie schon zuvor vermutet, nicht zur Bildung des gewünschten Produktes führt.  $\alpha$ -Methylnitrile, wie auch Monomer **14**, können in Anwesenheit von *n*-BuLi, Carb-Anionen (in  $\alpha$ -Position zur CN-Gruppe) bilden, welche dann mit Elektrophilen nucleophile Additionen und Substitutionen eingehen können.<sup>154</sup>



**Abbildung 49:** Bildung eines Carb-Anions in seinen beiden tautomeren Formen (mittels IR-Spektroskopie bestätigt) durch Umsetzung von  $\alpha$ -Methylnitrilen mit *n*-BuLi

Ansätze, die beschriebenen Problematik bei den unterschiedlichen Reaktionsdurchführungen zu umgehen, indem zunächst eine Bromethyl-Seitenkette an 9-Position eingeführt wird und dann der Monoboronsäureester mittels konventioneller Metallierung mit *n*-BuLi generiert wird, wurden nicht weiter verfolgt, da in diesem Fall der Boronsäureester durch Cyanid selbst substituiert werden könnte.

Dies ist ebenfalls der Grund, warum eine Synthese ausgehend von 2-Brom-(9- $\beta$ -cyanoethyl)-9-octylfluoren, bei der zunächst der Monoboronsäureester synthetisiert und anschließend am Kern des Fluorens bromiert wird, nicht durchgeführt werden kann. Der Pinacolboronsäureester ist unter Halogenierungsbedingungen mit elementarem Brom, aber auch gegenüber NBS nicht stabil und würde durch das Halogen angegriffen werden.<sup>155,156</sup>

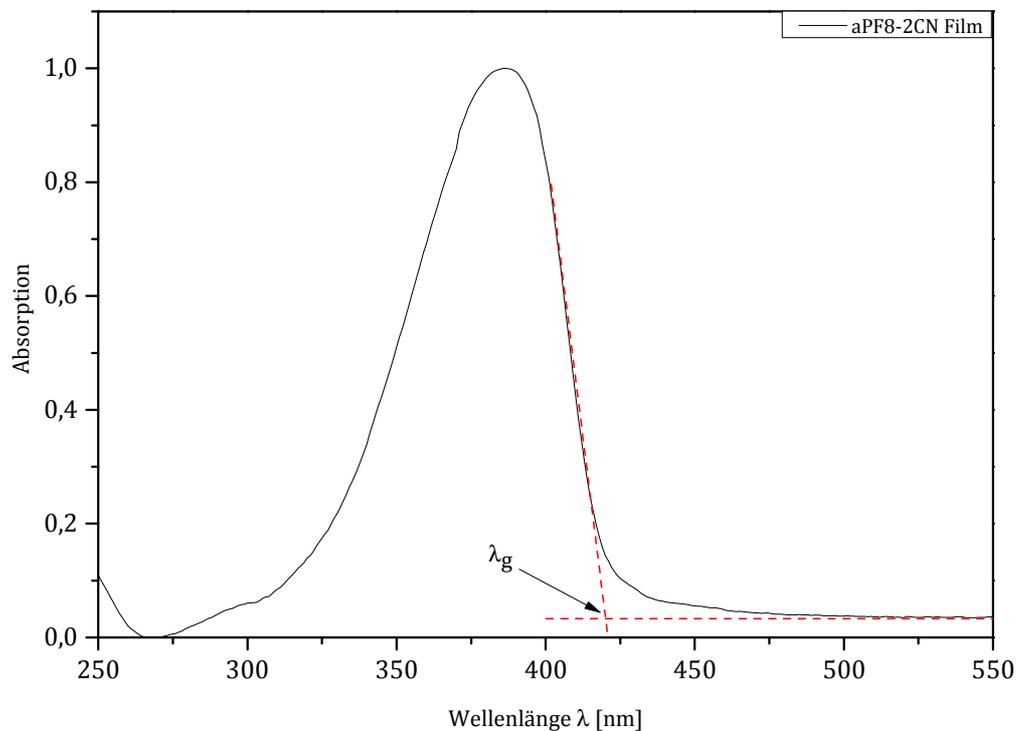
Das isotaktische Polymer konnte im Zuge dieser Arbeit also nicht synthetisiert und auf seine möglichen Eigenschaften untersucht werden. Das ataktische Polymer **16** kann jedoch über Reaktionsschritt (h) ausgehend von der Dibrom-Verbindung über eine Kupplung nach Yamamoto synthetisiert werden. Diese geht von 2,7-Dibrom-(9- $\beta$ -cyanoethyl)-9-octylfluoren **14** aus, welches mikrowellenunterstützt (400 W, 15 min) in THF zur Reaktion gebracht wurde. Nach wässriger Aufarbeitung und Ausfällen des Rohpolymers in kaltes Methanol, wird dieses mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat und Chloroform fraktioniert. Die Hauptfraktion (Chloroform) wurde isoliert und mittels GPC-, NMR-, UV/Vis-, PL-, DSC- und TGA-Untersuchungen charakterisiert. Außerdem wurde mittels AC-2-Messungen an einem AC-2-Photoelektronenspektrometer die Lage des HOMO-Energieniveaus des Polymers bestimmt.

Polymer	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	Methode	Fraktion
<b>aPF8-2CN (16)</b>	39.300	111.000	2,83	Yamamoto	CHCl <sub>3</sub>

**Tabelle 3:** GPC-Analyseergebnisse von aPF8-2CN

Die AC-2-Messung ergab für das HOMO-Energieniveau einen Wert von -5,85 eV. Dieses Energieniveau liegt mit seinem Wert im typischen Bereich für dialkylierte Polyfluorene. Für PF8 wird beispielsweise ein HOMO-Energieniveau von ca. -5,80 eV bestimmt.<sup>157</sup> Wie vermutet hat die polare Seitenkette keinen entscheidenden Einfluss auf die Lage des HOMO-Energieniveaus und die damit einhergehenden elektronischen Eigenschaften. Mit Hilfe des UV/Vis-Spektrums kann die optische Bandlücke  $E_{g}^{opt}$  des entsprechenden Materials bestimmt werden. Dazu wird eine

Tangente an die langwellige Absorptionsbande des UV/Vis-Filmspektrums angelegt, deren Schnittpunkt mit der Wellenlängen-Achse  $\lambda_g$  ergibt (Abbildung 50).<sup>158</sup>



**Abbildung 50:** Bestimmung von  $E_{g^{opt}}$  aus dem UV/Vis-Film-Spektrum des Polymers

Um mit Hilfe dieses Wertes das LUMO-Energieniveau ermitteln zu können, sind verschiedene Vereinfachungen notwendig. Für die Photonenenergie gilt:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

**Formel 1:** Photonenenergie

Dabei bezeichnet  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum mit  $h = 4,135667516 \cdot 10^{-15}$  eVs und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit mit  $c = 299792458$  m/s. Somit kann Formel 1 zu Formel 2 vereinfacht werden.

$$E = \left( \frac{1243,125}{\lambda} \right) \text{ eV nm}$$

**Formel 2:** Vereinfachte Formel für die Photonenenergie

Um  $E_g^{opt}$  anzugeben, wird ein Korrekturfaktor von 0,3 eV addiert, welcher die Excitonenbindungsenergie berücksichtigt.<sup>159</sup> Damit ergibt sich für die optische Bandlücke folgende empirische Formel:

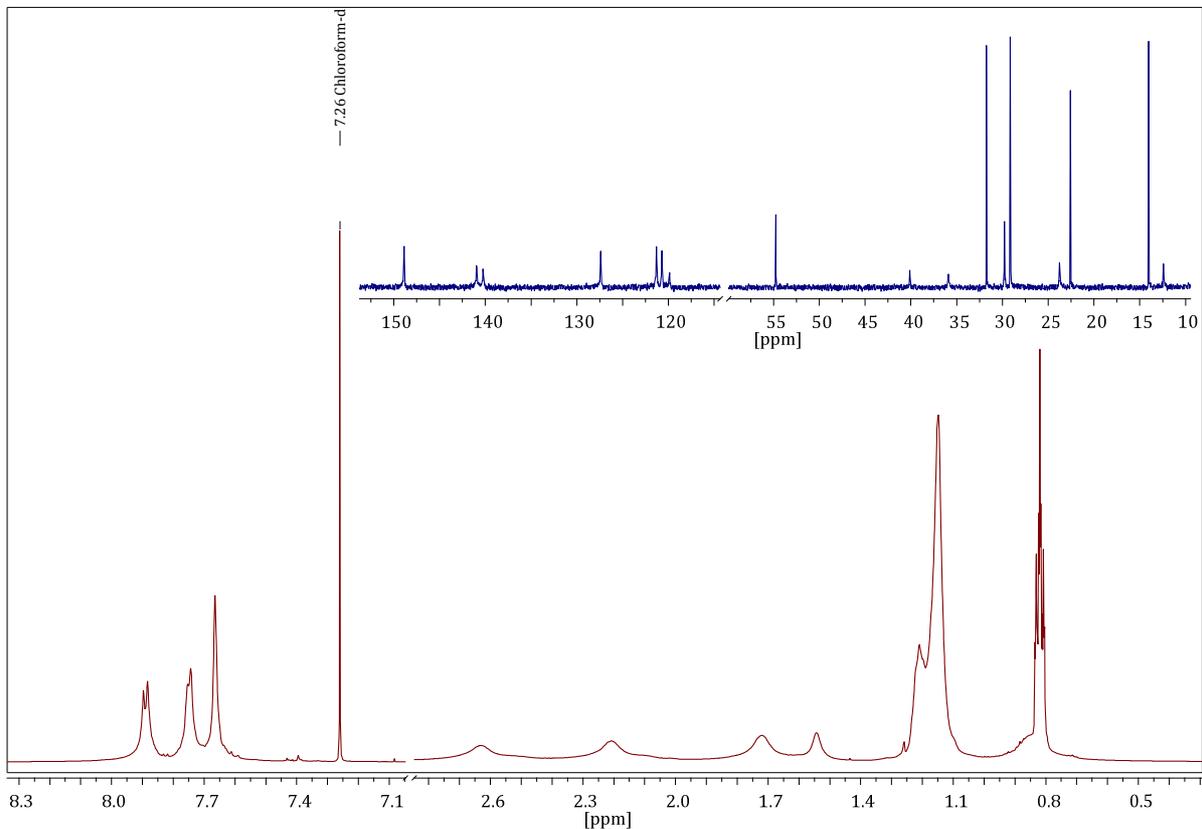
$$E_g^{opt} \sim \left( \frac{1243,125}{\lambda_g} + 0,3 \right) eV \text{ nm}$$

**Formel 3:** Berechnung der optischen Bandlücke

Für aPF8-2CN bedeutet dies bei  $\lambda_g = 423 \text{ nm}$  einen Wert für  $E_g^{opt}$  von 3,24 eV. Bei einem HOMO-Energieniveau von -5,85 eV bedeutet dies für das LUMO-Energieniveau einen Wert von ca. -2,61 eV.

**2.1.6.1 NMR Spektroskopie**

Sowohl das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als auch das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Polymers zeigen sich sehr strukturiert.



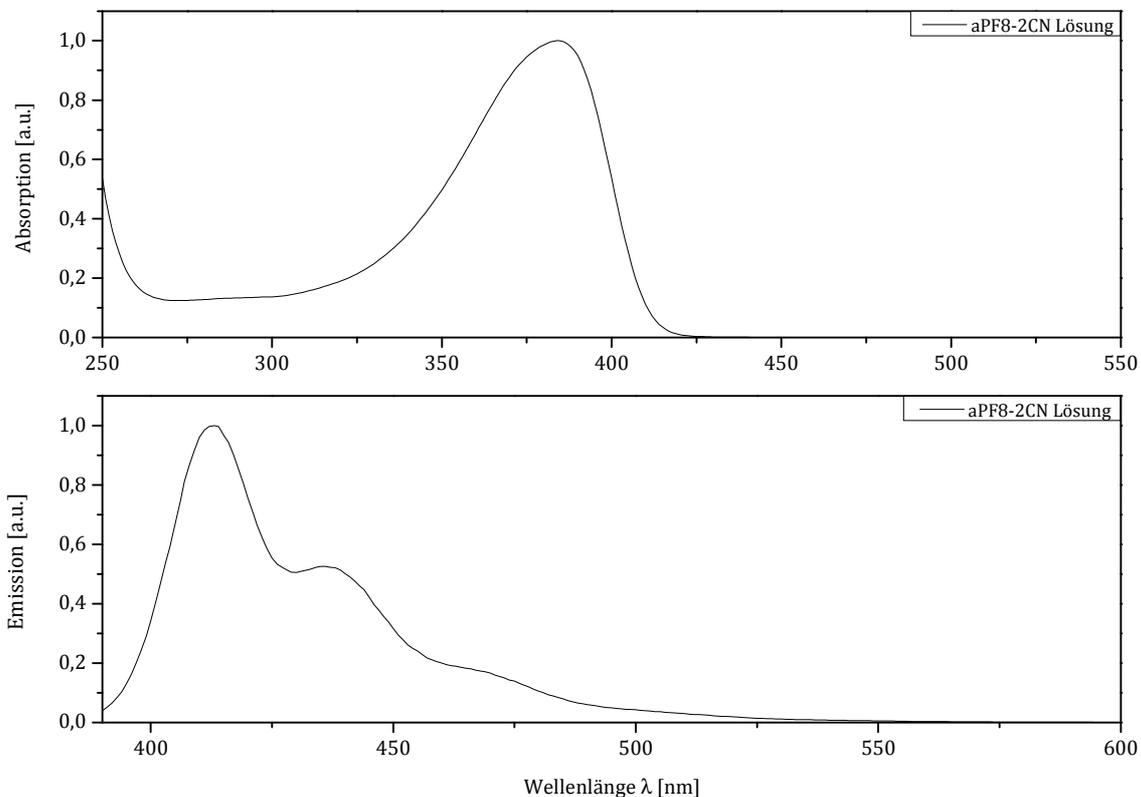
**Abbildung 51:**  $^1\text{H}$ -NMR- (rot) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (blau) von aPF8-2CN aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

Im  $^1\text{H}$ -NMR sind im aromatischen Bereich die erwarteten drei Signale der aromatischen Protonen zu beobachten ( $\delta = 7,92$  (d);  $7,76$  (d);  $7,68$  (s) ppm). Die übrigen, polymertypisch, verbreiterten Signale, im aliphatischen Bereich des Spektrums sind bei  $\delta = 2,66$  (s);  $2,22$  (s);  $1,88$ – $1,66$  (m);  $1,23$  (m) und  $0,84$  (m) ppm zu finden und sind den Alkylketten zuzuordnen.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Polymers sind im aromatischen Bereich sieben Signale zu beobachten ( $\delta = 148,9$ ;  $141,0$ ;  $140,2$ ;  $127,4$ ;  $121,3$ ;  $120,7$ ;  $119,9$  ppm). Dabei ist das Signal bei  $119,9$  ppm dem Kohlenstoff der Cyano-Gruppe zuzuordnen. Neben dem Signal für das Brückenkohlenstoffatom bei  $54,8$  ppm sind im aliphatischen Bereich des Spektrums weitere neun Signale der Kohlenstoffatome der Alkylketten zu sehen ( $\delta = 40,1$ ;  $35,9$ ;  $31,7$ ;  $29,8$ ;  $29,2$ ;  $23,8$ ;  $22,6$ ;  $14,0$ ;  $12,4$  ppm).

### 2.1.6.2 Optische Spektroskopie

Wie bei den zuvor beschriebenen Polyfluorenen wurde auch aPF8-2CN mit Hilfe von UV/Vis- und PL-Messungen untersucht. Die dabei ermittelten Ergebnisse entsprechen den Werten, wie sie für Polyfluorene typisch sind. Das Absorptionsmaximum für das Polymer liegt bei  $\lambda = 384$  nm in Chloroform-Lösung (Abbildung 52).

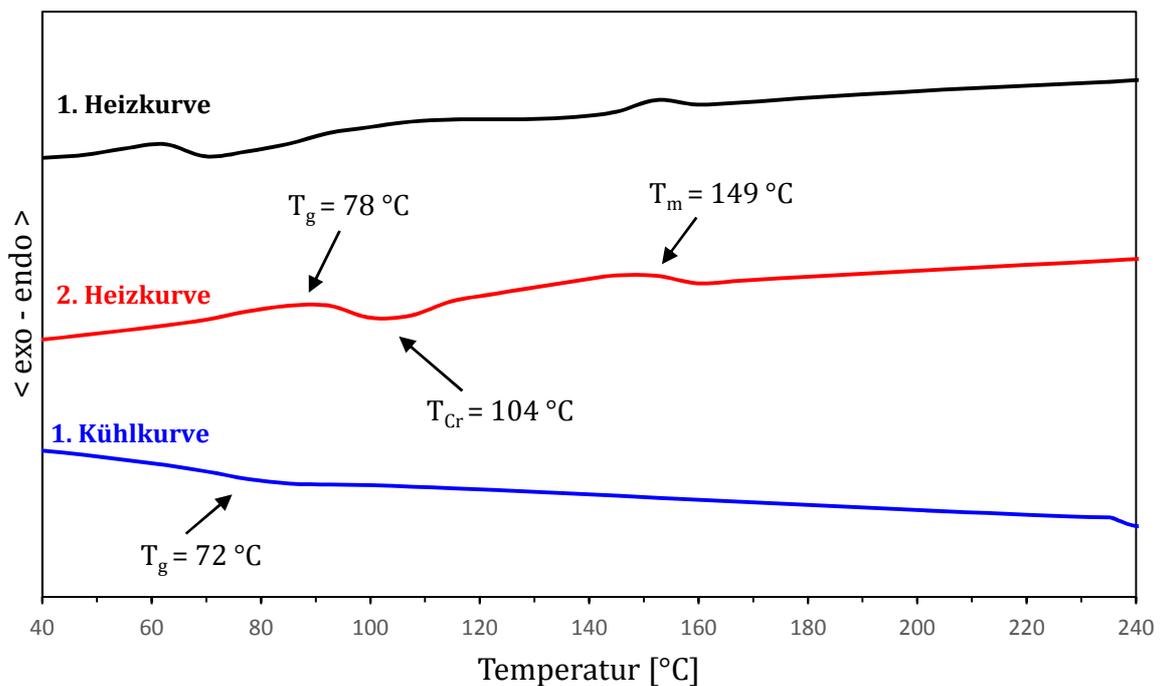


**Abbildung 52:** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von aPF8-2CN in Chloroformlösung

Auch das Photolumineszenzspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) des ataktischen Polymers zeigt die Polyfluoren-typischen Banden. Das Maximum des (0-0)-Übergangs ist bei 413 nm, die der (0-1)- und (0-2)-Übergänge bei 436 nm und 475 nm zu finden.

### 2.1.6.3 Thermische Eigenschaften

Das Polymer wurde auf seine thermischen Eigenschaften mittels TGA und DSC untersucht. Dabei zeigen die Ergebnisse der TGA, das auch schon zuvor beobachtete Verhalten mit Zersetzungstemperaturen für das Polymer im Bereich von  $>400 \text{ °C}$ . Das DSC-Thermogramm für aPF8-2CN (Abbildung 53) zeigt beim Erhitzen einen Glasübergang bei ca.  $78 \text{ °C}$ . Bei  $104 \text{ °C}$  ist ein Rekrystallisationspeak und bei  $149 \text{ °C}$  der Übergang in die Schmelze zu beobachten. Beim Abkühlen wird ausschließlich der Glasübergang bei ca.  $72 \text{ °C}$  detektiert.



**Abbildung 53:** DSC-Messung von aPF8-2CN; Heizrate:  $10^\circ \text{ C/min}$

### 3 All-konjugierte „rod-rod“ Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymer\*\*

All-konjugierte Diblockcopolymer aus Blöcken von Dialkylpolyfluorenen (PDAF) und Poly(3-alkylthiophenen) (P3AT) sind seit einigen Jahren bekannt und gut untersucht.<sup>61,126,160</sup> Aufgrund der intensiv untersuchten Eigenschaften der beiden Polymer eignen sie sich hervorragend als Grundbausteine für die Synthese der in dieser Arbeit angestrebten Diblockcopolymer, da so Vergleiche der Eigenschaften mit Blends der jeweiligen bekannten Homopolymer einfach möglich sind.

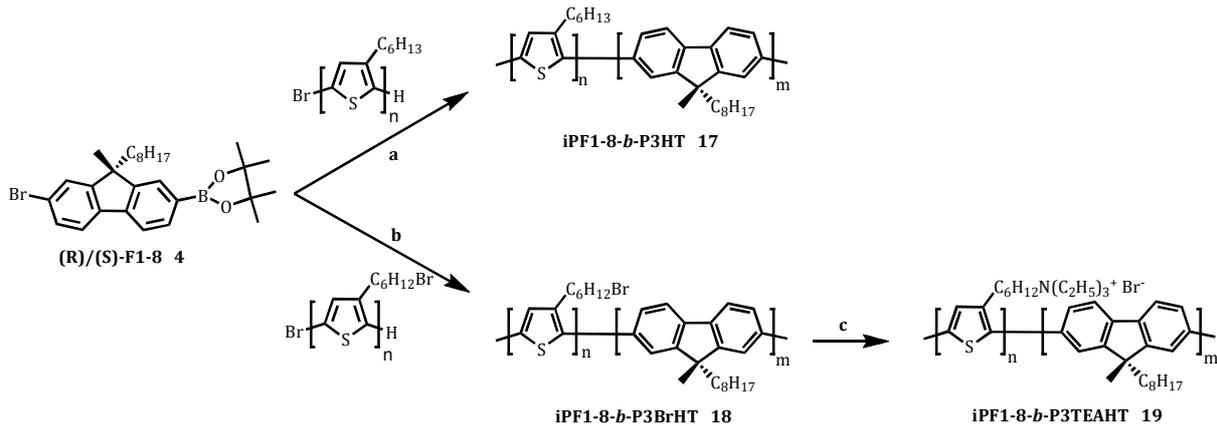
Aufgrund des einfachen synthetischen Zugangs von P3ATs, zum Beispiel mittels GRIM-Metathese nach McCullough,<sup>161</sup> wurde dieses Polymer ausgewählt, um bei der späteren Synthese der Diblockcopolymer als makromolekularer Endcapper zu dienen. P3ATs zählen außerdem zu den sehr effizienten halbleitenden Polymeren, die in elektronischen Bauelementen verwendet werden.<sup>162,163</sup>

Yokozawa *et al.* und McCullough *et al.* haben in den vergangenen Jahren maßgeblich dazu beigetragen, die Synthese von konjugierten Polymeren mit geringer Polydispersität möglich zu machen. Die von ihnen entwickelte Kettenwachstumspolykondensation liefert Polythiophene, die eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen und somit eine kleine Polydispersität besitzen.<sup>164-168</sup> Die Reaktionskontrolle bei der Polymersynthese erfolgt in diesem Fall im Sinne einer „catalyst-transfer“-Polykondensation.<sup>169,170,171</sup> Die so gewählte Reaktionsführung erlaubt auch den Zugang zu Polythiophenen, deren Ende Monobrom-funktionalisiert ist. Dies wiederum eröffnet den Einsatz der gewünschten P3ATs als makromolekularer Endcapper in der Synthese des finalen Diblockcopolymer mit Polyfluoren.<sup>172</sup>

Als Alkylkette bietet sich neben unfunktionalisierten Alkylketten, wie beispielsweise Hexyl (Abbildung 54 a), auch die Möglichkeit, funktionalisierte Alkyl-Seitenketten, wie 6-Bromhexyl-Ketten (Abbildung 54 b), zu verwenden. Letztere können wiederum nach erfolgreicher Polykondensation zum Diblockcopolymer durch verschiedene polymeranaloge Reaktionen in ionische oder polare funktionelle Gruppen umgewandelt werden (Abbildung 54 c).<sup>61,126</sup> Dies führt zu amphiphilen, all-konjugierten Diblockcopolymeren, welche sich vor allem durch besondere Selbstorganisationseigenschaften im Festkörper auszeichnen könnten.<sup>61,173,181</sup>

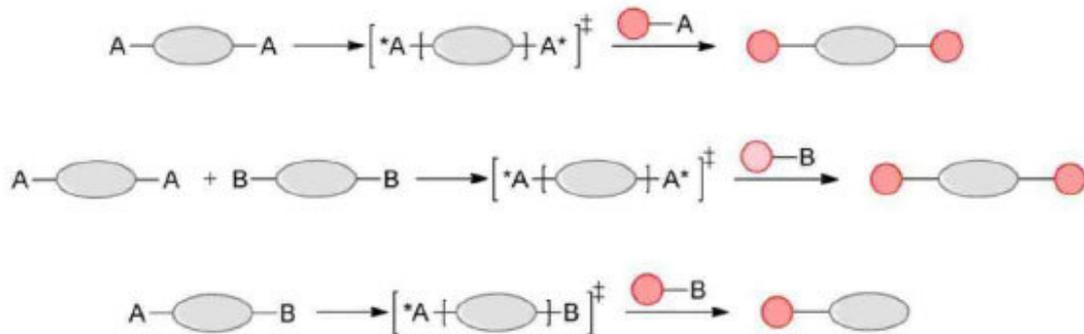
---

\*\* Die für die Synthesen verwendeten, Brom-endfunktionalisierten Polythiophene wurden von Dipl.-Chem. Stefan Jung (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherf, Bergische Universität Wuppertal) zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 54:** Syntheseroute zu all-konjugierten Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymeren; (a)  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , SPhos;  $\text{NaHCO}_3$ , P3HT; (b)  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , SPhos;  $\text{NaHCO}_3$ , P3BrHT; (c) Triethylamin

Wird als Polykondensationsreaktion beispielsweise eine Suzuki-Kreuzkupplung oder die Kupplung nach Yamamoto unter Verwendung von AA/BB- bzw. AB-Typ-Monomeren gewählt, führt der Zusatz eines makromolekularen Endcappers nicht nur zu Diblockcopolymeren sondern auch zu Triblockcopolymeren, und damit zu schwer trennbaren Polymermischungen.<sup>174</sup> Diese Phänomene sind literaturbekannt und wurden schon 1990 von Colon *et al.* beschrieben.<sup>175</sup>



**Abbildung 55:** Schematische Übersicht von Polykondensationsreaktionen mit AA- (oben), AA/BB- (mitte) und AB-Typ-Monomeren (unten), die zu Di- und Triblockcopolymeren führen; der dabei eingesetzte makromolekulare Encapper ist rot dargestellt<sup>176</sup>

Damit jeweils nur ein Ende einer wachsenden Polymerkette mit einem makromolekularen Endcapper reagieren kann ist es notwendig, von einem AB-Typ-Monomer auszugehen. Durch den einfachen synthetischen Zugang und ihre gut untersuchten Eigenschaften bieten sich AB-Typ-Monomere des Fluorens an, um den zweiten Polymerblock aufzubauen. Für die geplanten Diblockcopolymerer mit P3HT und P3BrHT wurde als Monomer jeweils (+)- oder (-)-(2-Brom-9-

methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**4**) eingesetzt (siehe Kapitel 2.1.4). Die Verwendung der enantiomerenreinen Fluorenmonomere des AB-Typs sollte im Polyfluoren-basierten Diblockcopolymer mit P3HT oder derivatisierten Polythiophenblöcken als zweitem Block durch Symmetriebrechung zu chiralen, isotaktischen Diblockcopolymeren führen, deren Eigenschaften dann mit deren achiralen Analoga verglichen werden können. Die Verwendung von AB-Typ-Monomeren in Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen führt jedoch meistens zu vergleichsweise geringen Molekulargewichten. Dies kann sich beim Einsatz dieser konjugierten Polymere als aktive Schicht in elektronischen Bauteilen negativ auf deren Leistung auswirken.<sup>177-180</sup>

Bei Verwendung funktionalisierter P3HT-Blöcke mit polaren oder ionischen Seitenketten kommt es zu Bildung amphiphiler, all-konjugierter Diblockcopolymerer des „rod-rod“-Typs wie in Abbildung 54 (c) zu sehen ist. In solchen amphiphilen Systemen sind die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter verglichen mit „normalen“ Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymeren erhöht. Dies sollte wiederum zu einer Veränderung der Phasenseparationseigenschaften im Diblockcopolymer führen.

Der in Abbildung 54 dargestellte Syntheseweg zu den iPF1-8-*b*-P3HT-Diblockcopolymeren, sowie deren amphiphiler Analoga, folgt dem von Tu *et al.* beschriebenen Ansatz.<sup>181</sup> Zunächst wird in einer Suzuki-Kreuzkupplung (+)- oder (-)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**4**) zu isotaktischem Polyfluoren umgesetzt, bevor nach etwa acht Stunden Brom-terminiertes P3HT (a) oder Poly[3-(6-triethylammoniumhexyl)-2,5-thiophen] (P3TEAHT) als makromolekularer Endcapper zu der Polymerlösung in THF zugegeben wird. Nach weiteren 48 h Reaktionszeit bei 80 °C wird die Reaktion beendet und das Polymer isoliert und gereinigt.

### 3.1.1 Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter ermöglicht es die Mischungsenthalpie zweier Polymerblöcke zu berechnen und ist definitionsgemäß ein Maß für die Wechselwirkungsenergie.<sup>182,183</sup>

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

**Formel 4:** Definition des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters

Formel 4 verdeutlicht die Abhängigkeit des Flory-Huggins-Parameters von der der Kontakt-Energie  $\varepsilon_{ij}$  zwischen jeweils zwei Polymerblöcken.

$$\varepsilon_{ij} = - \sum_{ij} \frac{3 I_i \cdot I_j \alpha_i \cdot \alpha_j}{4 I_i + I_j r_{ij}^6}$$

**Formel 5:** Formel für die Berechnung der Kontakt-Energie zweier Polymersegmente  $i$  und  $j$

Formel 5 zeigt, dass die Berechnung der Kontakt-Energie für die meisten unpolaren Polymere über die van-der-Waals-Kräfte zwischen den beiden Polymer-Segmenten berechnet werden kann. Für die Berechnung werden die entsprechenden Größen für das Ionisierungspotential  $I$ , die Segment-Segment-Entmischung  $r_{ij}$  und die Segmentpolarisierbarkeit  $\alpha$  benötigt.

Wird Formel 5 nun mit Formel 4 kombiniert, so ergibt sich für den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter:<sup>184</sup>

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

**Formel 6:** Flory-Huggins-Parameter unter Einbeziehung des Segment-Volumens  $V$  und dem nächsten Kontakt zum Nachbar-Segment  $z$

Das Einbeziehen der van-der-Waals-Kräfte zwischen den Polymer-Segmenten (Formel 5) in die Formel für die Berechnung des Flory-Huggins-Parameters (Formel 4) kann nur unter der Annahme erfolgen, dass bei der Mischung der Homopolymere eine vorbestimmte Anordnung der Segmente vorliegt und das Gesamtvolumen konstant bleibt. Liegen die berechneten Werte für  $\chi$  im negativen Bereich, kann daraus geschlossen werden, dass es bevorzugt zur Bildung von A-B-Kontakten, also Wechselwirkungen zwischen Polymer A und Polymer B kommt. Die Bildung der A-B-Kontakte liefert im Vergleich zu A-A- oder B-B-Kontakten jedoch für Polymere in der Regel eine deutlich geringere Energie. Einen Einfluss auf die Ausbildung von A-B-Kontakten können unter anderem Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den unterschiedlichen Segmenten haben.

Steigt die Gesamtenergie beim Mischen der beiden Homopolymere durch die Bildung von A-B-Kontakten, kommt es zu positiven Werten für  $\chi$ . Je länger dabei die Polymerketten der jeweiligen Homopolymere sind, desto weniger unterschiedliche Anordnungsmöglichkeiten gibt es. Die Mischungsentropie des Polymergemisches gewinnt also an Einfluss, je kürzer die Polymerketten ( $V$  in Formel 6) sind.

Die kovalente Bindung zweier chemisch unterschiedlicher Homopolymer-Blöcke sorgt dafür, dass es zu einer Phasentrennung nur im nanoskopischen Bereich kommen kann (5-100 nm). Dabei ist entscheidend, dass die Polymerblöcke eine ausreichende Größe und vor allem auch strukturelle Unterschiede aufweisen. Eine Phasenseparation auf makroskopischer Ebene findet bei kovalent gebundenen Blockcopolymeren nicht statt.

### 3.1.2 Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]-*b*-poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (iPF1-8-*b*-P3HT)

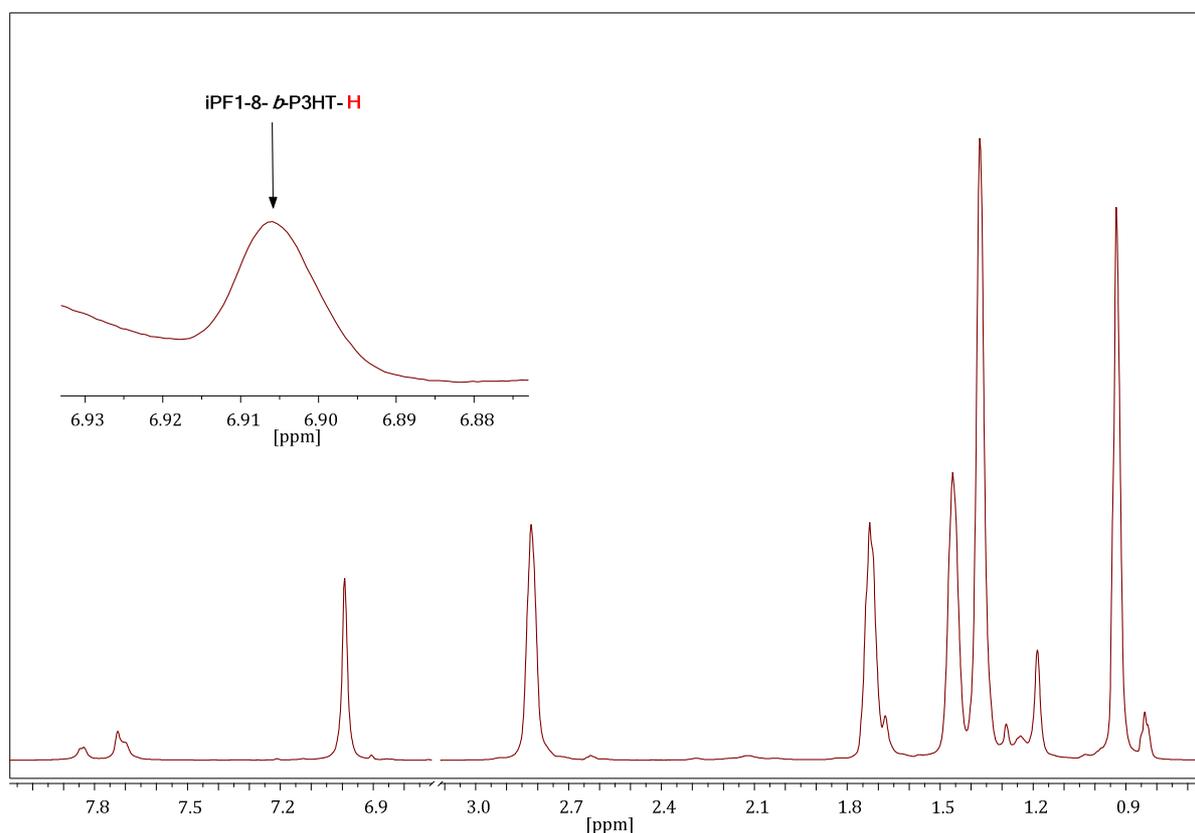
Zur Synthese des all-konjugierten Diblockcopolymers des „rod-rod“-Typs wird in Schritt (a) jeweils (+)- oder (-)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**4**) unter Schutzgas in THF gelöst und der Palladiumkatalysator sowie eine Base zum Monomer zugefügt und gerührt. Die Umsetzung erfolgt auf konventionellem Weg bei 80 °C. Nach einigen Stunden folgt die Zugabe des in THF gelösten Endcappers; in diesem Fall Bromterminiertes BrP3HT ( $M_n = 29.200$ ,  $M_w = 31.600$ ,  $PD = 1,08$ ), ehe für weitere 40 h bei gleicher Temperatur weiter erhitzt wird. Nach beendeter Reaktionszeit wird das Rohpolymer in kaltes Methanol gefällt und abfiltriert. Mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Hexan, Dichlormethan und Chloroform werden Katalysatorreste, Oligomere und Reste von Homopolymeren entfernt und das Diblockcopolymer isoliert. Das Polymer wird als dunkel violetter Feststoff erhalten (Chloroformfraktion).

Die Untersuchung des Polymers mittels Gel-Permeations-Chromatographie liefert den Beweis dafür, dass die Reaktion zu der Bildung eines Diblockcopolymers geführt hat und nicht nur zu einer Mischung der Homopolymere. Erster Hinweis ist das höhere Molekulargewicht des Diblockcopolymers gegenüber dem als makromolekularen Endcapper eingesetzten Polythiophens BrP3HT. Zudem wird die GPC-Messung bei verschiedenen Detektionswellenlängen, jeweils nahe des Maximums der Absorptionsbanden des Polyfluorens ( $\lambda_{max} \approx 380$  nm) und des Polythiophen-Homopolymers ( $\lambda_{max} \approx 430$  nm) durchgeführt. Ein Diblockcopolymer sollte in der GPC-Analyse bei den unterschiedlichen Detektionswellenlängen sehr ähnliche Elutionsprofile zeigen. Bei Vorliegen eines Polymerblends sollten die Elutionsprofile bei den verschiedenen Detektionswellenlängen signifikant unterschiedlich sein. Tabelle 4 zeigt die Molekulargewichtsverteilung des synthetisierten Diblockcopolymers sowie die des eingesetzten P3HT. Die Werte für den Block des isotaktischen Polyfluorens wurden entsprechend berechnet. Das Verhältnis der Polymerisationsgrade der beiden Polymerblöcke iPF1-8:P3HT beträgt in grober Annäherung etwa 1:1,5.

Polymer	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	Methode	Fraktion
<b>P3HT</b>	29.200	31.600	1,08	McCullough	CHCl <sub>3</sub>
<b>iPF1-8-<i>b</i>-P3HT (17)</b>	52.300	75.900	1,45	McCullough/Suzuki	CHCl <sub>3</sub>
<b>iPF1-8 (berechnet)</b>	23.100	44.300	1,92	Suzuki	CHCl <sub>3</sub>

**Tabelle 4:** GPC-Analyseergebnisse von P3HT, iPF1-8-*b*-P3HT und iPF1-8 (berechnet)

### 3.1.2.1 NMR-Spektroskopie



**Abbildung 56:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von iPF1-8-*b*-P3HT mit Ausschnitt des Bereichs zwischen 6,88 ppm und 6,93 ppm, aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>

Im aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von iPF1-8-*b*-P3HT sind für die aromatischen Protonen des Fluorens ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7,84$  ppm und ein

Multiplett bei  $\delta = 7,77\text{--}7,64$  ppm zu sehen. Der Thiophenblock zeigt bei  $\delta = 6,99$  ppm ein Singulett für das Proton am Kern. Des Weiteren ist bei  $\delta = 2,82$  ppm ein weiteres Singulett des Thiophens für die Protonen der Methylengruppe am Kern und ein Multiplett des Fluorens für die Protonen der Methylgruppe in 9-Position ( $\delta = 1,76\text{--}1,65$  ppm) zu sehen. Die weiteren Signale beider Alkylketten zeigen Multiplettstrukturen bei  $\delta = 1,52\text{--}1,13$  ppm und  $\delta = 0,98\text{--}0,76$  ppm.

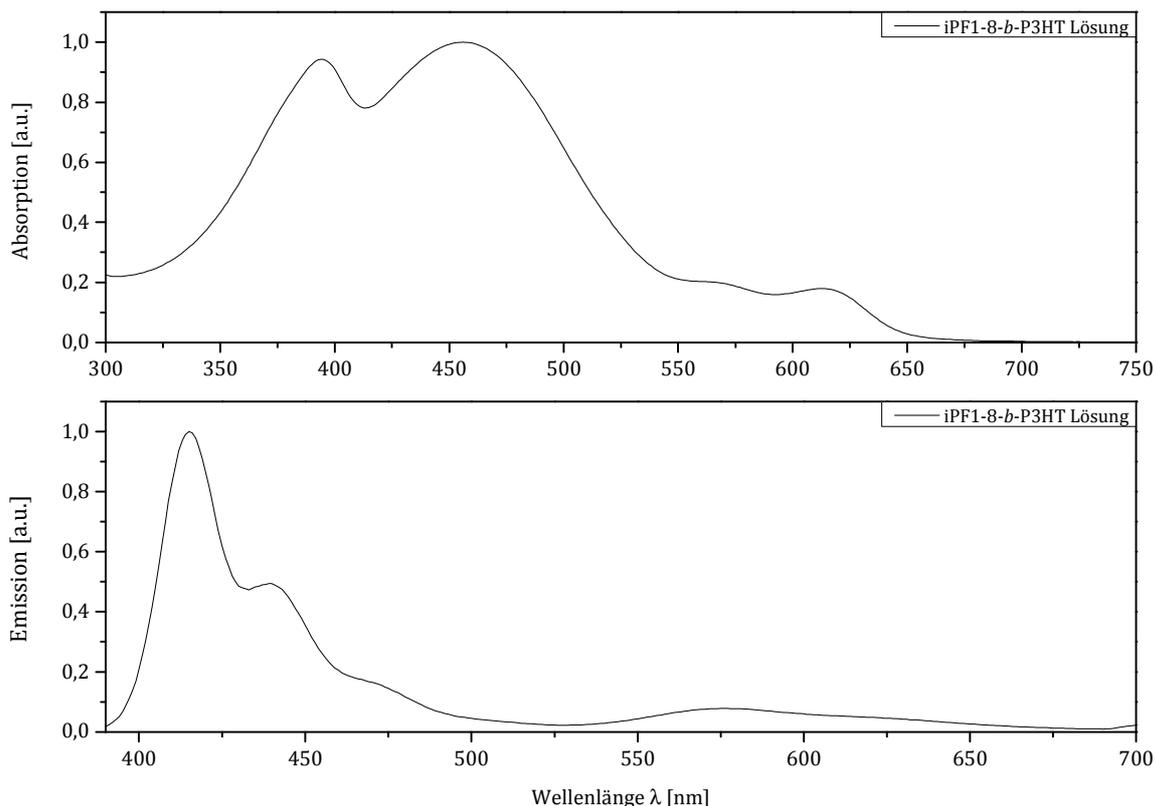
Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale des Polyfluorens nur schwach ausgeprägt. Neben den aromatischen Signalen beider Blöcke ( $\delta = 153,3; 139,9; 133,7; 130,5; 128,6; 126,3; 121,5; 120,2$  ppm) ist bei  $\delta = 51,1$  ppm das charakteristische Signal des Brückenkohlenstoffatoms in 9-Position des Fluorens zu sehen. Im aliphatischen Bereich des Spektrums finden sich zwölf Signale chemisch nicht äquivalenter Kohlenstoffatome der Alkylketten beider Blöcke ( $\delta = 31,8; 31,7; 30,5; 30,0; 29,5; 29,3; 29,0; 26,9; 22,7; 22,6; 14,1; 14,0$  ppm).

In Abbildung 56 ist als Inset der Bereich von  $6,93\text{--}6,88$  ppm hervorgehoben, welcher das Signal des endständigen Wasserstoffatoms des Polythiophenblocks zeigt. Die Untersuchung dieses Bereichs im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann Aufschluss über die Endgruppen am Polythiophenblock geben, wie eine Studie von Muelherin *et al.* gezeigt hat.<sup>185,186</sup> Dabei kann im vorliegenden Spektrum ein schwaches Signal im Bereich bei ca.  $\delta = 6,91$  ppm beobachtet werden, dass durch ein endständiges Wasserstoffatom am Polythiophenblock hervorgerufen werden sollte.

### 3.1.2.2 Optische Spektroskopie

Das Absorptionsspektrum des Diblockcopolymers iPF1-8-*b*-P3HT in verdünnter Chloroformlösung (Abbildung 57) zeigt für den isotaktischen Polyfluorenblock ein Absorptionsmaximum bei ca. 394 nm und für den Polythiophenblock ein Absorptionsmaximum bei ca. 456 nm. Die hohe Intensität des Polythiophen-Absorptionsmaximums spiegelt dabei die vergleichsweise große Länge der Polythiophenblöcke im Diblockcopolymer wider. Im Diblockcopolymer ist der Polymerisationsgrad des Polythiophenblocks etwa eineinhalb Mal so groß wie der des Polyfluorenblocks. Im Bereich von 570 nm und 614 nm sind zudem zwei weniger intensive Banden zu beobachten, die auf die Bildung von Polythiophen-Aggregaten (P3HT) zurückzuführen sind.

Das Emissionsspektrum des Diblockcopolymers zeigt bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm die polyfluorentypischen Banden der einzelnen Übergänge bei 415 nm (0-0), 439 nm (0-1) und 477 nm (0-2).



**Abbildung 57:** Normiertes Absorptionsspektrum (oben) und normiertes Emissionsspektrum (unten) von iPF1-8-b-P3HT in Chloroformlösung ( $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$ )

Die Emission des Polythiophenblocks ist bei dieser Anregungswellenlänge weniger intensiv ausgeprägt und wird bei  $\lambda = 576 \text{ nm}$  gefunden. Inwiefern ein Förster-Energietransfer (Fluoreszenz-Resonanzenergietransfer; FRET) vom Polyfluorenblock auf den Polythiophenblock stattfindet, kann allein auf Grund von Abbildung 57 nicht geklärt werden. Dazu wäre die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren notwendig.<sup>187</sup> Eine solche Energieübertragung findet dann strahlungslos, über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den beiden Blöcken statt.<sup>188,189</sup>

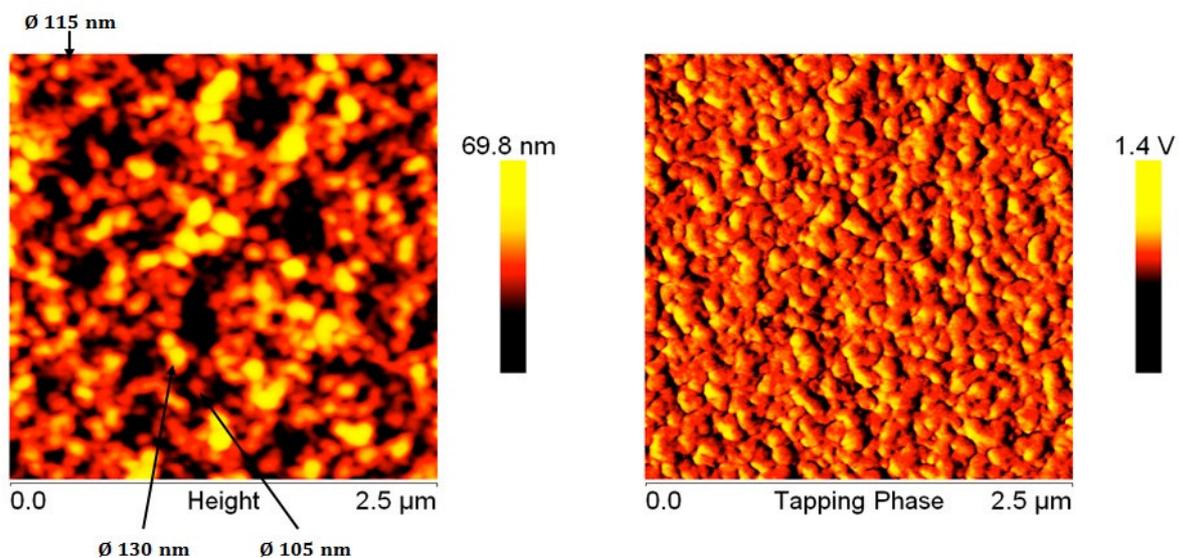
Untersuchungen von Polyfluoren-*b*-Polythiophen-Diblockcopolymeren hinsichtlich des Aggregationsverhaltens der Thiophenblöcke in unterschiedlichen binären Lösemittelgemischen, wie beispielsweise THF/Wasser oder THF/Hexan sind in der Literatur beschrieben (siehe auch nächstes Kapitel).<sup>176</sup>

Messungen von CD-Spektren unter Verwendung der schon in Kapitel 2.1 beschriebenen Bedingungen ergaben leider keinerlei messbare Effekte und wurden deshalb nicht weiter verfolgt. Dieses Resultat belegt, dass das Einführen der Polythiophenblöcke und die damit einhergehende Symmetriebrechung nicht ausreicht, um messbare CD-Effekte zu induzieren.

### 3.1.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Um die Aggregation der Diblockcopolymeren im Festkörper zu untersuchen, wurden Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) mit aus THF bzw. THF/Wasser-Mischungen abgeschiedenen Filmen durchgeführt. Die entsprechenden Filme werden per drop-casting auf Glimmer (THF/Wasser-Mischung 70:30) oder per spin-coating auf Quarzglas (THF) aufgetragen. Glimmer eignet sich auf Grund seiner glatten Oberfläche gut als Substrat für die prozessierten Filme. Der Zusatz von Wasser dient dazu, die schon bei der Messung der optischen Eigenschaften beobachteten Aggregationseffekte weiter zu untersuchen. Die nachfolgenden AFM-Bilder wurden alle im intermittierenden Modus (engl. *tapping mode*) aufgenommen.

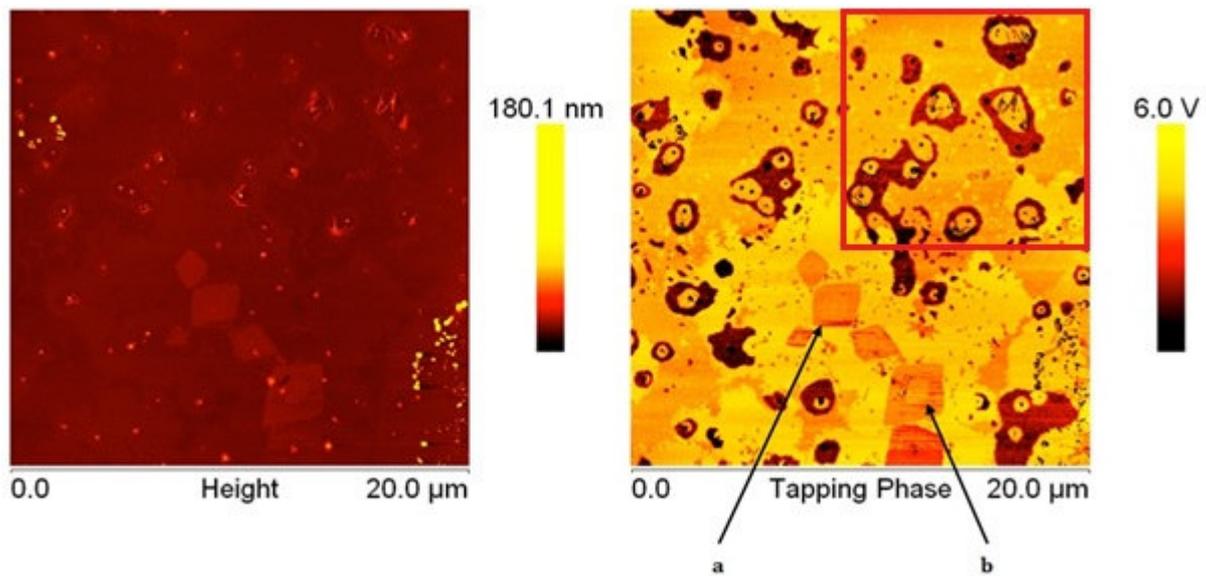
Von Scherf *et al.* wurden die Selbstorganisationseigenschaften von all-konjugierten „rod-rod“ Diblockcopolymeren intensiv untersucht und diskutiert.<sup>61</sup> „rod-rod“ Diblockcopolymeren tendieren aufgrund der relativ hohen Persistenzlänge (Maß für die Steifigkeit der Polymerkette) der einzelnen Blöcke dazu, während der Selbstorganisation wenig oder nicht gekrümmte Aggregate zu bilden, dies führt meist zu vesikulären oder lamellaren Aggregaten. Dabei treten Vesikel zumeist in verdünnter Lösung und lamellare Strukturen in konzentrierter Lösung oder im Festkörper auf.<sup>57</sup> Dieses Verhalten ist dabei relativ unabhängig von den individuellen Strukturen und Molekulargewichten/Molekulargewichtsverteilungen der beiden Blöcke. Abbildung 58 zeigt für die AFM-Messungen des Diblockcopolymeren iPF1-8-*b*-P3HT aus reiner THF-Lösung (spin-coat-Film) neben einer unspezifischen Strukturbildung auch die Bildung sphärischer Partikel.



**Abbildung 58:** AFM-Aufnahmen von iPF1-8-*b*-P3HT aus THF (3 mg/mL); Topographie unter Angabe der Partikelgrößen (links) sowie Phasenbild (rechts)

Exemplarisch sind für einige dieser Aggregate die entsprechenden Durchmesser angegeben. Dabei zeigt das Diblockcopolymer mit unfunktionalisierter Alkylkette (Hexyl) am Thiophen ein Verhalten wie andere, vergleichbare Polyfluoren-*b*-Polythiophen-Diblockcopolymer, z.B. bezüglich des Partikeldurchmessers.<sup>176</sup>

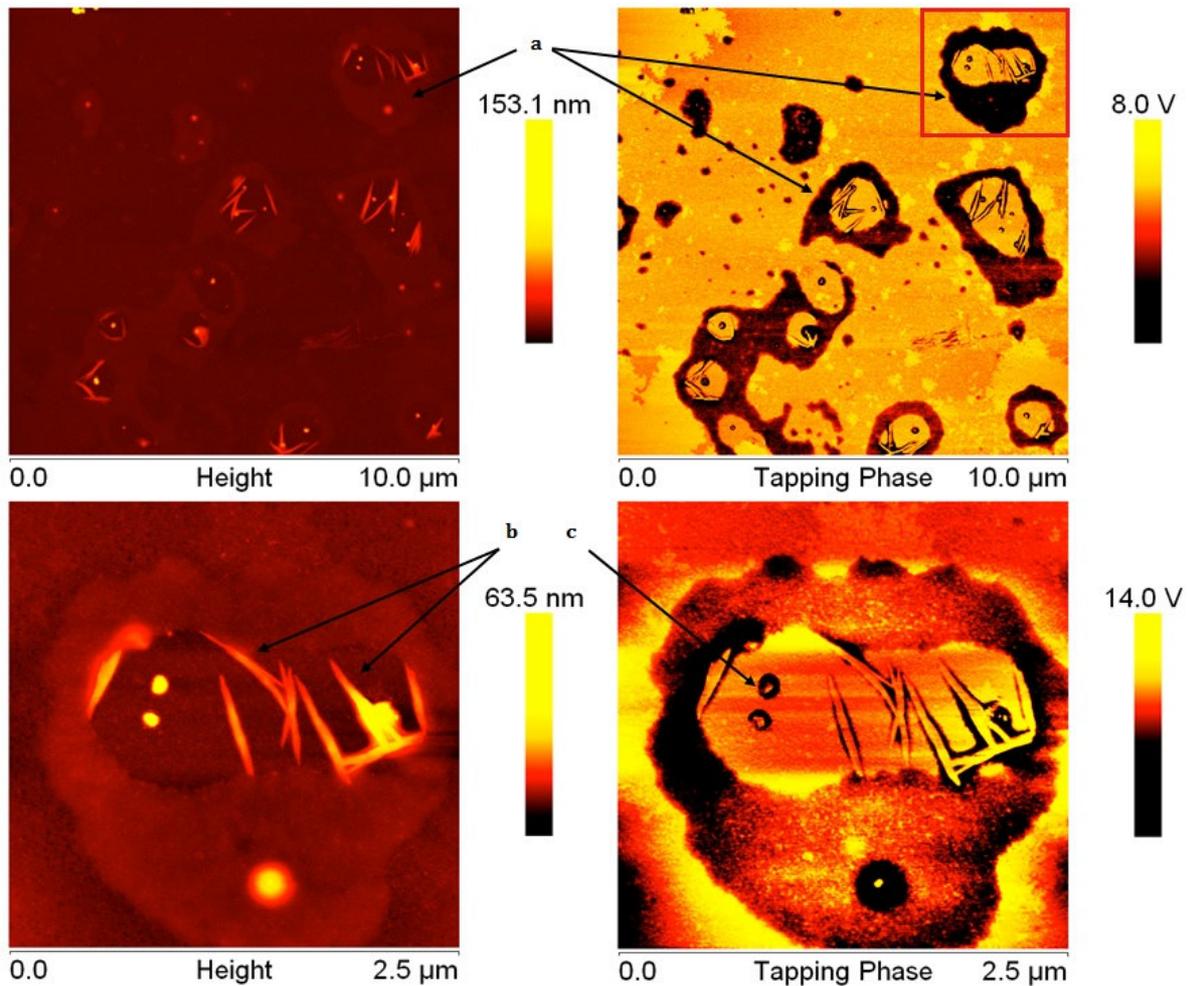
Bei der Betrachtung der Messergebnisse des drop-cast-Films aus einer THF/Wasser-Mischung (70:30) auf Glimmer zeigen sich außerdem einige sehr interessante, zusätzliche Beobachtungen.



**Abbildung 59:** AFM-Aufnahmen von iPf1-8-b-P3HT auf Glimmer aus THF/Wasser-Lösung (70:30); Mögliche Bildung von Polymerkristallen (a) und (b); Topographie (links) bzw. Phasenbild (rechts)

Die in Abbildung 59 dargestellten AFM-Aufnahmen aus THF/Wasser-Mischung zeigen vermutlich neben kollabierten Vesikeln auch die Bildung von Polymerkristallen (a) und (b) im rechten Bild. Dabei handelt es sich vermutlich um lamellare Kristalle. Die kristallinen Strukturen liegen teils einlagig (a), oder auch doppellagig (b) vor. In den kollabierten Vesikeln sind scharfe, nadelförmige Strukturen zu beobachten (Vergrößerung in Abbildung 60), die ebenfalls als Polymerkristalle interpretiert werden (die wahrscheinlich senkrecht zum Substrat stehend angeordnet sind).

Die Vermutung, dass es sich um kollabierte Vesikel handelt, wird in Abbildung 60 verdeutlicht (als (a) markiert). Die in der Topographie (links oben) nur schwach sichtbaren Strukturen sind im Phasenbild (rechts oben) deutlicher zu erkennen und als kollabierte Vesikel zu interpretieren. Diese Beobachtung würde dafür sprechen, dass es sich bei den gebildeten vesikulären Strukturen um „weiche“ Vesikel handelt. Die in Abbildung 58 hinzugefügten Partikeldurchmesser von >100 nm, und die bei den Untersuchungen vermessenen Höhen von nur 10 nm und 40 nm sprechen für eine leichte Verformbarkeit der Partikel. Die Vesikel kollabieren, sobald das Lösemittel entfernt wird. Die schattenartigen Strukturen wären dann als kollabierte Vesikel-Hülle zu diskutieren.



**Abbildung 60:** Vergrößerung des in Abbildung 59 dargestellten Bereichs mit Topographie und Phasenbild (oben), Topographie und Phasenbild des oberen rechten Bereichs von Abbildung 60 (oben), wiederum in Vergrößerung (unten)

Die kristallinen Strukturen im Inneren sollten durch Kristallisation des Diblockcopolymeren während des Kollapses entstehen. Die Kristallisation sollte durch das Vorliegen von unverzweigten Polymerketten mit regelmäßig angeordneten, linearen Seitenketten begünstigt sein. In den beiden unteren Bildern (Abbildung 60) sind deutlich die scharfen, blättchenförmigen Strukturen innerhalb der kollabierten Vesikel zu beobachten (Höhe ca. 5-14 nm). Das Phasenbild zeigt im Inneren der kollabierten Vesikel kleine sphärische Aggregate (c), die ebenfalls Vesikel sein könnten.

### 3.1.3 Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]-*b*-poly[2,5-(3-(6-bromhexyl)-thiophen)] (iPF1-8-*b*-P3BrHT)

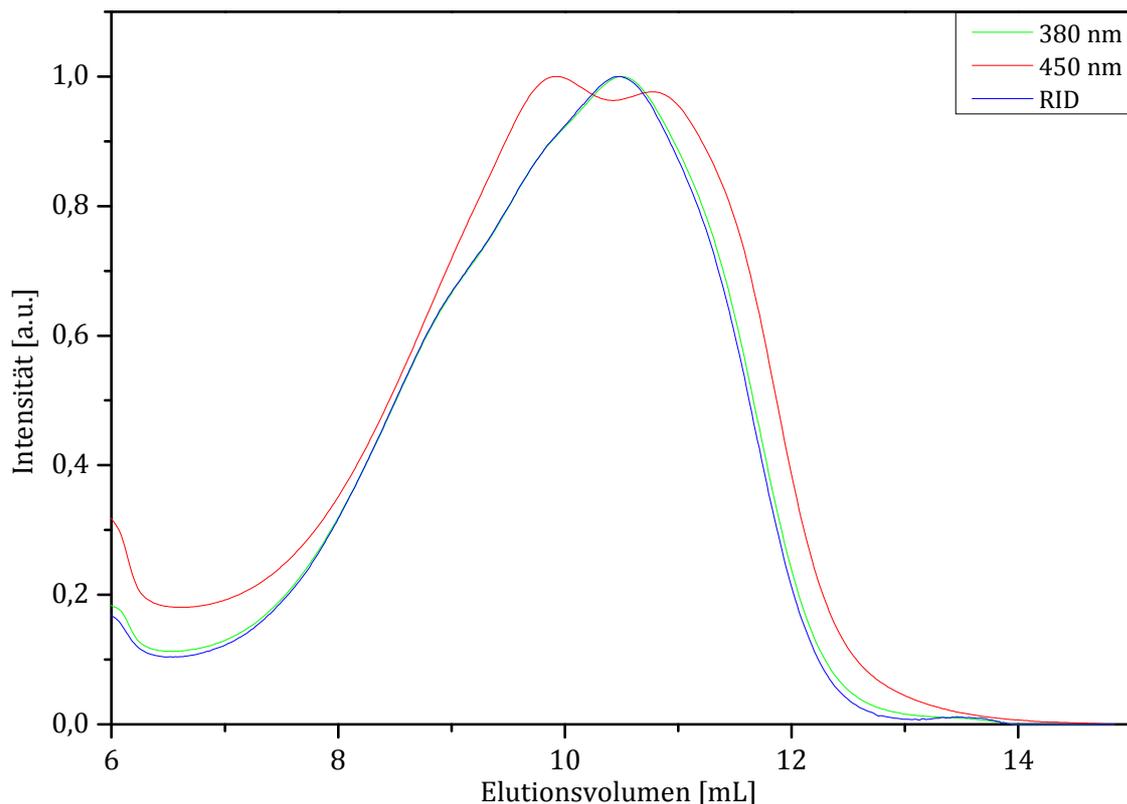
Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]-*b*-poly[3-(6-bromhexyl)-2,5-thiophen] (**18**) dient als Vorstufe für eine polymeranaologe Funktionalisierung der Polythiophen-Seitenketten, die zu einem amphiphilen Polythiophenblock mit kationischen Ammonium-Gruppen führt.

Zur Synthese des all-konjugierten Diblockcopolymers des „rod-rod“-Typs wird in Schritt (b) jeweils (+)- oder (-)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**4**) unter Schutzgas in THF gelöst, mit Palladiumkatalysator sowie einer Base versetzt und die Reaktionsmischung gerührt. Die Umsetzung zum isotaktischen Polymer erfolgt auch hier auf konventionellem Weg bei 80 °C über 12 h Stunden. Für den makromolekularen Endcapper wurde P3BrHT mit  $M_n = 4.100$ ,  $M_w = 4.500$  und einer Polydispersität von 1,11 verwendet. Nach Zugabe des Endcappers wurde für weitere 40 h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wird das Rohpolymer in kaltes Methanol gefällt und filtriert. Mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Hexan, Dichlormethan und Chloroform werden Katalysatorreste, Oligomere und Homopolymere entfernt und das Diblockcopolymer isoliert. Das Polymer wird als dunkelroter Feststoff erhalten. Die Untersuchung des Polymers mittels Gel-Permeations-Chromatographie liefert den Hinweis dafür, dass die Reaktion zu der Bildung eines Diblockcopolymers geführt hat.

Tabelle 5 zeigt die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen des synthetisierten Diblockcopolymers sowie die des eingesetzten P3BrHT. Die Werte des isotaktischen Polyfluorenblocks wurden entsprechend berechnet. Das Verhältnis des Polymerisationsgrades der beiden Polymerblöcke beträgt, bezogen auf  $M_n$ , etwa 3:1 (iPF1-8:P3BrHT).

<i>Polymer</i>	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	<i>PD</i>	<i>Methode</i>	<i>Fraktion</i>
<b>P3BrHT</b>	4.100	4.500	1,11	McCullough (GRIM)	EE
<b>iPF1-8-<i>b</i>-P3BrHT (18)</b>	16.600	65.400	3,94	McCullough (GRIM)/Suzuki	DCM
<b>iPF1-8 (berechnet)</b>	12.500	60.900	4,87	Suzuki	DCM

**Tabelle 5:** GPC-Analyseergebnisse von P3BrHT, iPF1-8-*b*-P3BrHT und iPF1-8 (berechnet)



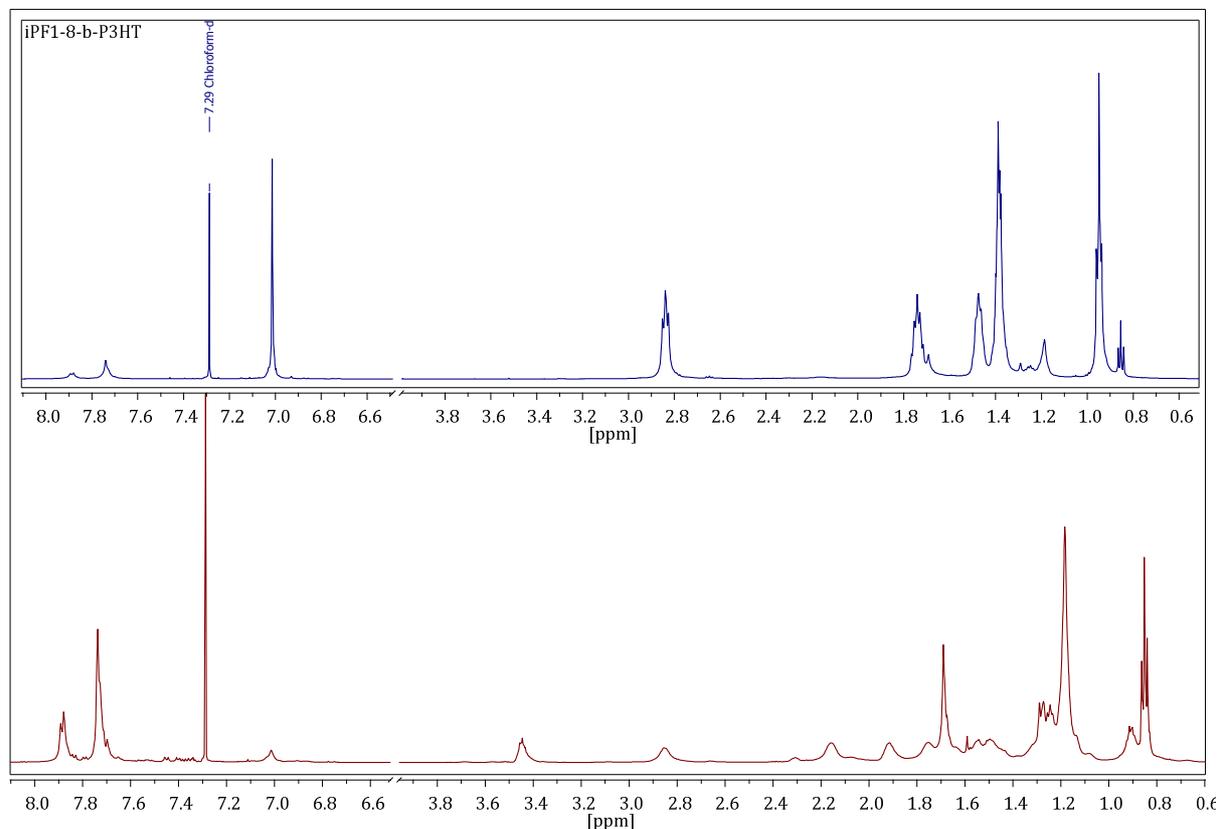
**Abbildung 61:** GPC-Chromatogramm von *iPF1-8-b-P3BrHT* detektiert in THF-Lösung bei verschiedenen Absorptionswellenlängen

### 3.1.3.1 NMR-Spektroskopie

Abbildung 62 zeigt den aromatischen und aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von *iPF1-8-b-P3BrHT*. Im Vergleich zum aliphatischen Bereich des Spektrums von *iPF1-8-b-P3HT* (blau) enthält das Spektrum von *iPF1-8-b-P3BrHT* (rot) ein auffälliges Signal bei  $\delta = 3,45$  ppm für die Protonen der  $-\text{CH}_2\text{-Br}$ -Gruppe. Durch den deutlich längeren Polyfluorenblock, sind die Signale des Polythiophenblocks weniger intensiv.

Im aromatischen Bereich zeigt das Diblockcopolymer *iPF1-8-b-P3BrHT* die Signale der aromatischen Protonen des Fluorens bei  $\delta = 7,88$  ppm und  $\delta = 7,76\text{--}7,70$  ppm. Das Singulett des Thiophens ist bei  $\delta = 7,01$  ppm zu beobachten. Im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums kommt es durch das endständige Bromatom in der Seitenkette des Polythiophenblocks zu einem neuen Signalmuster. Dies führt dazu, dass im Vergleich zu *iPF1-8-b-P3HT* (**17**) mehr Signale zu beobachten sind. So ist, wie schon erwähnt, bei  $\delta = 3,48\text{--}3,39$  ppm ein Multiplett zu erkennen, welches der Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zum Brom zugeordnet werden kann. Durch den elektronenziehenden Effekt des Broms erfährt das Signal eine Tieffeldverschiebung.

Bei  $\delta = 2,86$  ppm ist ein Singulett für die Methylengruppe in  $\alpha$ -Position zum Thiophen zu sehen. Bei  $\delta = 2,19$  ppm und  $\delta = 1,91$  ppm sind zwei weitere Singulets und bei  $\delta = 1,80$ – $1,39$  ppm,  $1,33$ – $1,03$  ppm und  $0,99$ – $0,73$  ppm jeweils Multipletts zu finden.

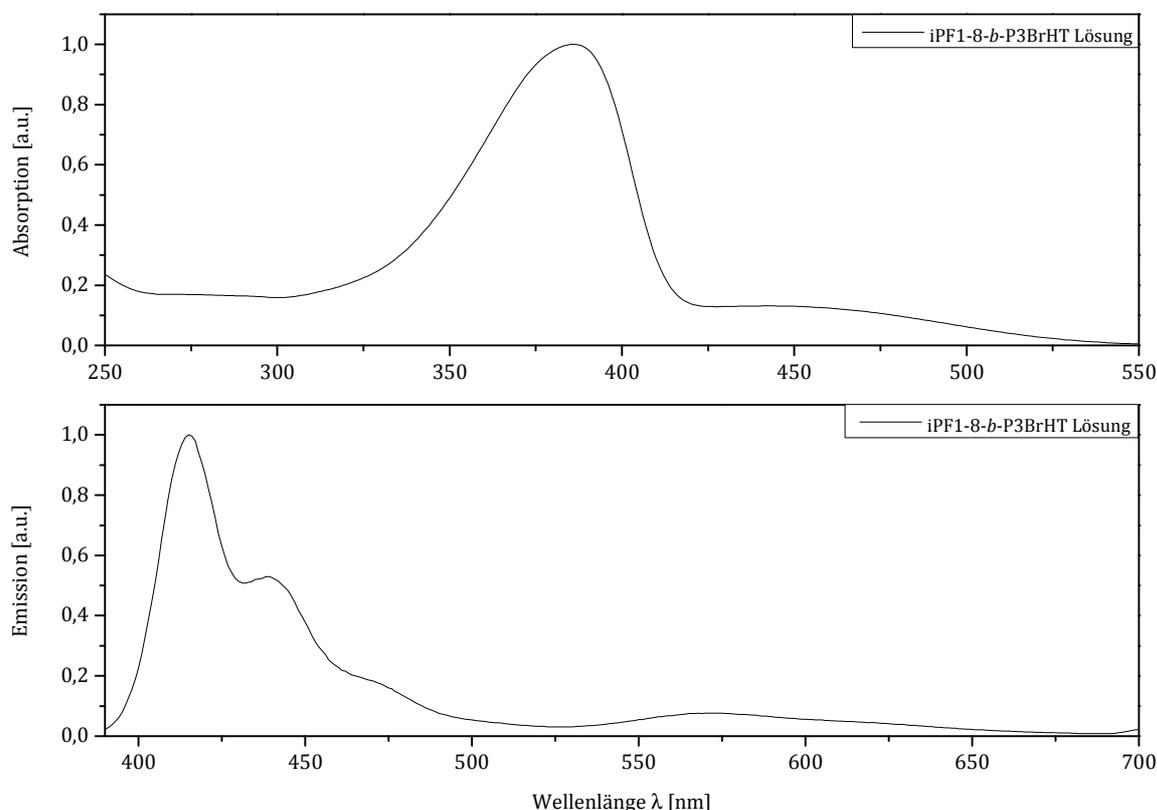


**Abbildung 62:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *iPF1-8-b-P3BrHT* (rot), aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ , sowie *iPF1-8-b-P3HT* (blau), aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Polythiophensignale im Vergleich zu denen des Polyfluorenblocks weniger intensiv. Im aromatischen Bereich des Spektrums werden insgesamt acht Signale der beiden Blöcke gefunden ( $\delta = 153,2$ ;  $140,7$ ;  $139,1$ ;  $128,7$ ;  $126,3$ ;  $122,8$ ;  $121,5$ ;  $120,2$  ppm). Im aliphatischen Bereich des Spektrums kommt es durch den elektronenziehenden Effekt des Broms zu einem veränderten Muster der Kohlenstoffsignale. So sind neben dem Signal des Brückenkohlenstoffatoms ( $\delta = 51,1$  ppm) vierzehn weitere bei  $\delta = 40,8$ ;  $32,7$ ;  $31,8$ ;  $30,0$ ;  $29,7(2^*)$ ;  $29,2$ ;  $28,6$ ;  $28,0$ ;  $26,9$ ;  $24,4$ ;  $22,7$ ;  $22,6$  und  $14,1$  ppm zu finden.

### 3.1.3.2 Optische Spektroskopie

Das Absorptionsspektrum des Diblockcopolymers iPF1-8-*b*-P3BrHT in verdünnter Chloroformlösung (Abbildung 63) zeigt zunächst das typische Polyfluoren-Absorptionsmaximum bei ca.  $\lambda = 386$  nm. Das Absorptionssignal des Polythiophenblocks ist deutlich weniger intensiv, was mit dem Blocklängen-Verhältnis in iPF1-8-*b*-P3BrHT zusammenhängt. Der Polyfluorenblock ist in diesem Fall etwa dreimal größer (bezogen auf den Polymerisationsgrad) als der eingesetzte Polythiophenblock. Das Maximum für den Polythiophenblock wird bei  $\lambda = 443$  nm gefunden. Das Einfügen einer Brom-terminierten Hexylkette als Seitenkette im Polythiophenblock hat erwartungsgemäß keinen signifikanten Einfluss auf die Absorptionseigenschaften.

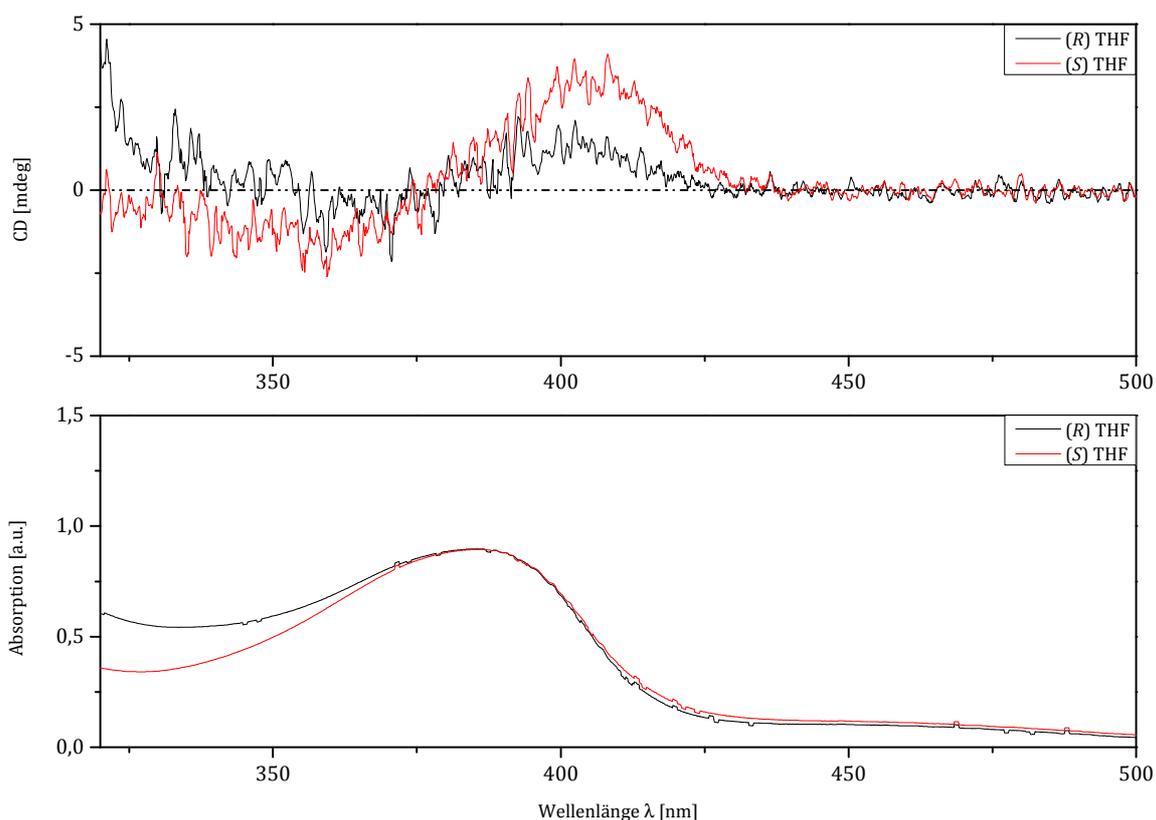


**Abbildung 63:** Normiertes Absorptionsspektrum (oben) und Emissionsspektrum (unten) von iPF1-8-*b*-P3BrHT in Chloroformlösung

Das Emissionsspektrum des Diblockcopolymers zeigt bei einer Anregung nahe des Absorptionsmaximums des Polyfluorens ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) die erwarteten Emissionsübergänge für beide Blöcke. Für den Polyfluorenblock wird der 0-0-Übergang bei 415 nm, der 0-1-Übergang bei 439 nm und der 0-2-Übergang bei 475 nm gefunden. Die Emissionsbande des Polythiophenblocks wird bei 573 nm beobachtet. Verglichen mit den Absorptions- und Emissionsspektren von iPF1-8-*b*-P3HT sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

### 3.1.3.3 CD-Spektroskopie

Neben den UV/Vis- und Photolumineszenz-Messungen wurden auch für dieses Diblockcopolymer CD-spektroskopische Messungen durchgeführt. Dazu wurde erneut das ternäre Lösemittelgemisch aus THF, Methanol und (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen verwendet.



**Abbildung 64:** CD- (oben) und UV/Vis-Spektren (unten) von iPF1-8-b-P3BrHT unter Zusatz von (*R*)- und (*S*)-Limonen in ternären Lösemittelgemischen aus THF/Methanol/(*R*)- bzw. (*S*)-Limonen; Mischungsverhältnis: Polymerlösung/(*R*)- bzw. (*S*)-Limonen/Methanol 0,7/1,3/1,0 (v/v/v);  $c = 0,01 \text{ mol/L}$

Im Gegensatz zu iPF1-8-b-P3HT (**17**) konnten für dieses Polymer unter Zusatz von (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen sehr schwache Cotton-Effekte beobachtet werden (Abbildung 64). Dabei kommt es wie auch schon bei iPF1-8 zu der Besonderheit, dass die erwartete Spiegelbild-Symmetrie der Cotton-Effekte bei Verwendung von (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen nicht auftritt und die Signale gleiche Vorzeichen der bisignaten Cotton-Effekte zeigen (G-Werte: (*R*)-Limonen:  $5,5 \cdot 10^{-4}$ ; (*S*)-Limonen:  $7,4 \cdot 10^{-4}$ ). Auf ein dirigierendes Verhalten der asymmetrisch, chiral substituierten iPF1-8-Blöcke kann hier aber nicht direkt geschlossen werden, da auch unsubstituiertes iPF1-8 ein ähnliches Verhalten zeigt. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, um die beobachteten Effekte zu erklären.

### 3.1.4 Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]-*b*-poly[2,5-(3-(6-triethylammoniumhexyl)thiophen)] (iPF1-8-*b*-P3TEAHT)

Die Synthese von iPF1-8-*b*-P3BrHT (**17**) stellte einen Zwischenschritt bei der Herstellung des amphiphilen Diblockcopolymers mit Triethylammonium-funktionalisierten Hexyl-Seitenkette im Polythiophenblock dar.

Amphiphile, konjugierte Diblockcopolymerer sollen Eigenschaften beider Polymerblöcke kombinieren und attraktive Möglichkeiten ihrer Anwendung z.B. in der organischen Elektronik erschließen.<sup>190,191</sup> Dabei werden die elektronischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren mit typischen lösemittelabhängigen Selbstorganisationseigenschaften von amphiphilen Polymeren kombiniert.<sup>192</sup> Bei „rod-rod“ Diblockcopolymeren sind beide Blöcke starre Stäbchen, was die Vielfalt möglicher Selbstorganisationsphänomene in gewissem Maß auf Aggregate mit geringer Krümmung einschränkt.

Schon bei all-konjugierten „rod-rod“ Diblockcopolymeren aus ausschließlich hydrophoben Blöcken konnte in dieser Arbeit die Tendenz zur Bildung supramolekularer Nanostrukturen beobachtet werden. Dabei lassen sich durch gezielte Auswahl der jeweiligen Substituenten, die Selbstorganisationsprozesse und die resultierenden physikalischen Eigenschaften beeinflussen, ohne dass es, wie bei Polymerblends, zu einer Entmischung der hydrophilen und hydrophoben Komponente kommt.<sup>193,194</sup> Derartige Systeme wurden in den vergangenen Jahren intensiv untersucht.<sup>64,173</sup>

In diesem Abschnitt der Arbeit wird dazu ein Diblockcopolymer aus einem isotaktischen Polyfluorenblock und einem Polythiophenblock, der endständig bromierte Hexylseitenketten enthält, in einer polymeranalogen Reaktion mit Triethylamin umgesetzt und in ein amphiphiles Diblockcopolymer umgewandelt.

Zur Synthese des all-konjugierten amphiphilen Diblockcopolymers wird iPF1-8-*b*-P3BrHT unter Schutzgas in THF gelöst, mit Triethylamin versetzt und für 48 h bei 80°C gerührt. Nicht umgesetztes Triethylamin sowie das Lösemittel werden destillativ entfernt und die weitere Reinigung mittels Dialyse in THF/Wasser-Mischungen durchgeführt.

<i>Polymer</i>	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	<i>PD</i>	<i>Methode</i>	<i>Fraktion</i>
<b><i>iPF1-8-<i>b</i>-P3TEAHT (19)</i></b>	13.600	31.900	2,35	<i>polymeranaloge Funktionalisierung</i>	<i>DCM</i>

**Tabelle 6:** GPC-Analyseergebnisse von *iPF1-8-*b*-P3TEAHT*

Die Gel-Permeations-Chromatographie liefert dabei nur eine grobe Annäherung für die Molekulargewichte, da es zu einer stärkeren Interaktion der ionischen Komponente mit dem verwendeten Säulenmaterial kommen sollte.

#### 3.1.4.1 NMR-Spektroskopie

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des amphiphilen Diblockcopolymers iPF1-8-*b*-P3TEAHT (**19**) unterscheidet sich nur im aliphatischen Bereich signifikant von dessen Vorgänger iPF1-8-*b*-P3BrHT (**18**). Im aliphatischen Bereich erscheinen das Singulett der Protonen der  $\alpha$ -Methylengruppe am Ammonium-Stickstoff bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3,45$  ppm, das Singulett der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe am Thiophen ist bei  $\delta = 2,86$  ppm, sowie zwei weitere Signale mit Singulett-Struktur bei  $\delta = 2,11$  ppm und  $1,92$  ppm zu finden. Bei  $\delta = 1,83$ - $1,47$  ppm,  $1,41$ - $1,03$  ppm und  $0,98$ - $0,69$  ppm sind jeweils Multiplett-Strukturen für die verbliebenen Signale der Protonen der Alkylketten zu beobachten. Die Signale der aromatischen Protonen finden sich bei  $\delta = 7,88$  ppm,  $7,76$ - $7,68$  ppm sowie  $7,01$  ppm.

Im aromatischen Bereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums sind Signale bei  $128,7$  ppm und  $122,8$  ppm, wie für iPF1-8-*b*-P3BrHT beobachtet, nicht mehr zu sehen. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Signalverbreiterung zurückzuführen. In der hydrophoben Vorstufe konnten diese Signale nur schwach ausgemacht werden. Die weiteren Signale der aromatischen Kohlenstoffe finden sich bei  $\delta = 153,2$ ;  $140,7$ ;  $139,1$ ;  $126,3$ ;  $121,5$  und  $120,2$  ppm. Im aliphatischen Bereich des Spektrums kommt es zu Veränderungen, so können Signale bei  $\delta = 28,6$ ;  $28,0$  und  $24,4$  ppm nicht mehr beobachtet werden. Neu hinzugekommen sind Signale bei  $\delta = 37,1$ ;  $29,4$  und  $14,1$  ppm. Diese Veränderungen sind auf die polymeranaloge Umwandlung der Thiophen-Seitenkette zurückzuführen.

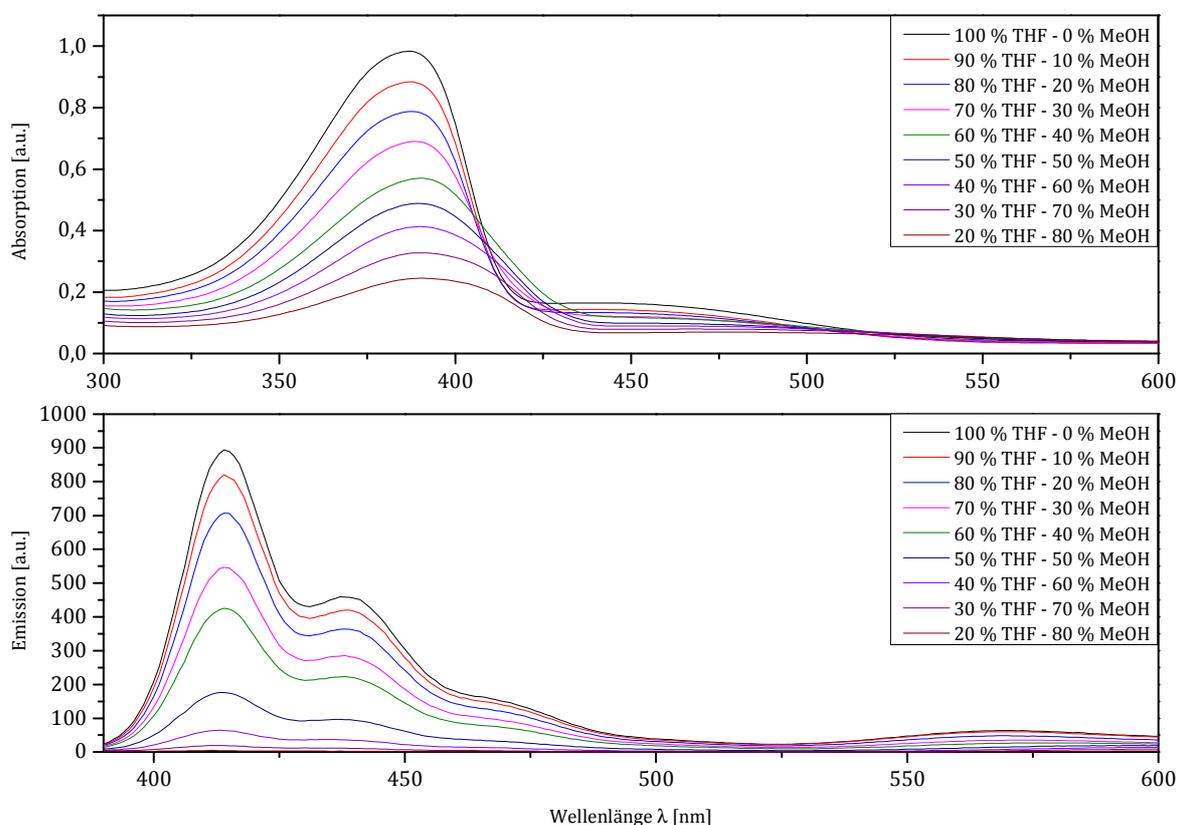
#### 3.1.4.2 Optische Spektroskopie

Das Absorptionsspektrum von iPF1-8-*b*-P3TEAHT in verdünnter THF-Lösung zeigt ein Absorptionsmaximum für den isotaktischen Polyfluorenblock bei  $\lambda = 387$  nm. Das Absorptionsmaximum für Polythiophen ist weniger intensiv und bei  $\lambda = 441$  nm zu finden. Dabei wird bei den UV/Vis- und PL-Messungen THF als nicht-selektives Lösemittel für beide Blöcke eingesetzt, da es im Gegensatz zu dem zuvor verwendeten Chloroform sowohl den hydrophoben, als auch den hydrophilen Block gleichermaßen gut löst. Im Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm)

sind die Polyfluoren-Banden bei 414 nm (0-0), 437 nm (0-1) und 476 nm (0-2), sowie die Bande des Polythiophenblocks bei 571 nm zu finden.

Um das Aggregationsverhalten des amphiphilen Diblockcopolymers zu untersuchen, wurde das in THF gelöste Polymer sukzessive mit Methanol versetzt, um eine Aggregatbildung zu induzieren. Für den Polythiophenblock sollte Methanol als selektives Lösemittel fungieren, wohingegen der Polyfluorenblock in Methanol nicht löslich sein sollte.

Wie in Abbildung 65 zu sehen, kommt es bei langsamer Erhöhung des Methanol-Anteils stetig zu einer Intensitätsabnahme der Absorptionssignale der beiden Polymerblöcke. Dabei kommt es für das Maximum des Polyfluorens zu einer leicht bathochromen Verschiebung von 387 nm (100 % THF) auf 391 nm (20 % THF).



**Abbildung 65:** Absorptions- (oben) und Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) (unten) von *iPF1-8-b-P3TEAHT* in THF/Methanol-Mischungen

Im Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) kommt es zwischen 40 % und 50 % Methanol zu einem starken Intensitätsabfall der Emission. Das Maximum bei  $\lambda = 414 \text{ nm}$  kann dem Polyfluorenblock und das Maximum bei 571 nm dem Polythiophenblock zugewiesen werden.

Das Emissionsmaximum des Polythiophenblocks verschiebt sich mit steigendem Methanol-Anteil hypsochrom von 415 nm auf 412 nm, wohingegen das des Polyfluorens nur in der Intensität abnimmt und keine signifikante Verschiebung zeigt.

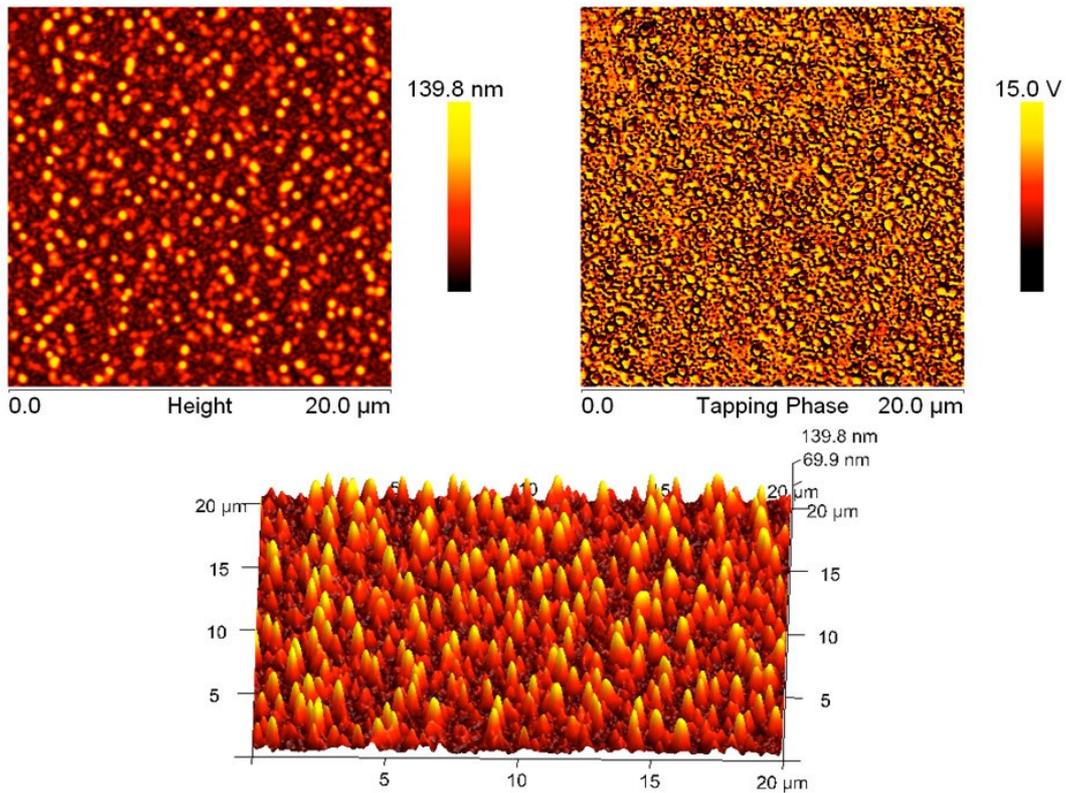
Bei der Aggregation ist es denkbar, dass sich auch hier vesikuläre Partikel bilden, wobei das Innere der Doppelschichtmembranen aus den unpolaren Polyfluorenblöcken besteht. Die besser solvatisierten Polythiophenblöcke würden dann nach außen in die Lösung ragen (Abbildung 12, Seite 16). Um diese Vermutungen zu bestätigen, wurden Aufnahmen mit einem Rasterkraftmikroskop gemacht. Weitere Untersuchungen könnten mit Lösemittelgemischen aus THF und Hexan durchgeführt werden. Hexan dient in diesem Fall als selektives Lösemittel für den unpolaren Polyfluorenblock. Im Gegensatz zu Methanol sollte bei steigendem Hexan-Anteil im binären Lösemittelgemisch der polare Polythiophenblock immer weniger löslich werden und aggregieren. Derartige Untersuchungen wurden an ähnlichen, amphiphilen Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymeren durchgeführt.<sup>176</sup> Für iPF1-8-*b*-P3TEAHT stehen diese Messungen aber noch aus.

### 3.1.4.3 Rasterkraftmikroskopie

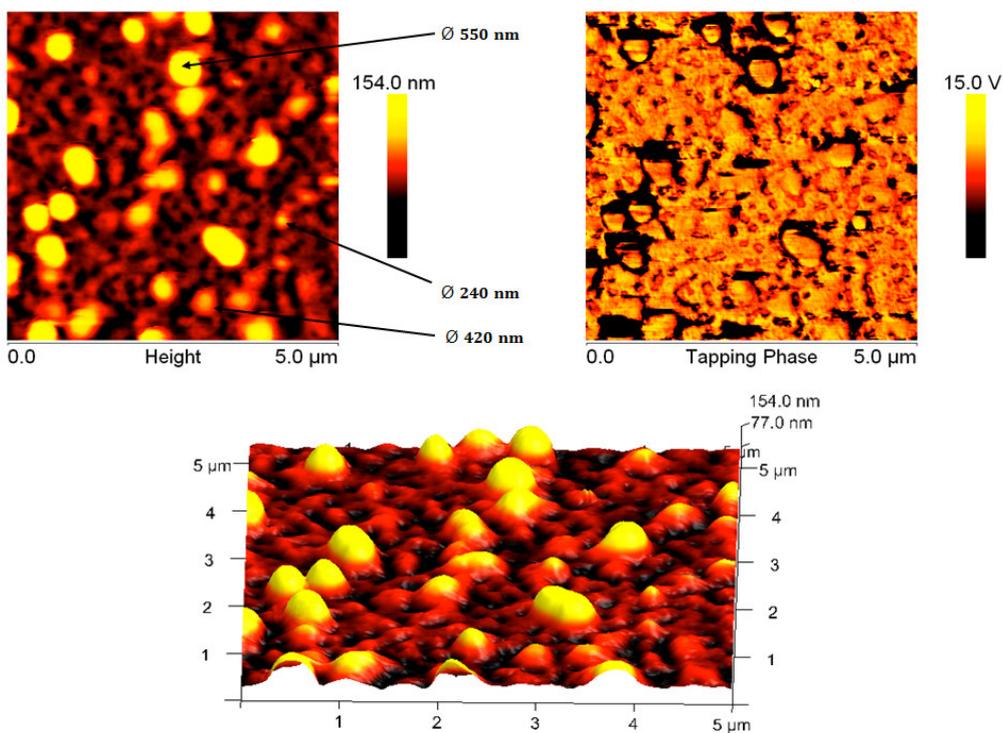
Die amphiphilen Diblockcopolymere wurden, wie für iPF1-8-*b*-P3HT (**17**) beschrieben, aus Lösungen in THF oder THF/Methanol-Mischungen auf geeignete Substrate abgeschieden und die entstehenden Aggregate unter dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht.

Filme aus THF-Lösung (3 mg/mL) wurden mittels spin-coating auf Quarzglas-Substrate aufgebracht, Filme aus THF/MeOH-Mischungen (30:70; 0,045 mg/mL) mittels drop-casting auf Glimmer. Der Zusatz von Methanol diente dazu, eine mögliche Voraggregation zu verstärken.

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden im intermittierenden Modus aufgenommen. Abbildung 66 zeigt einen ersten Ausschnitt aus einem aus THF-Lösung prozessierten Film des Diblockcopolymeren. Zu sehen sind sphärische Hohlkugeln (siehe Phasenbild), die während des Aggregationsprozesses gebildet werden.

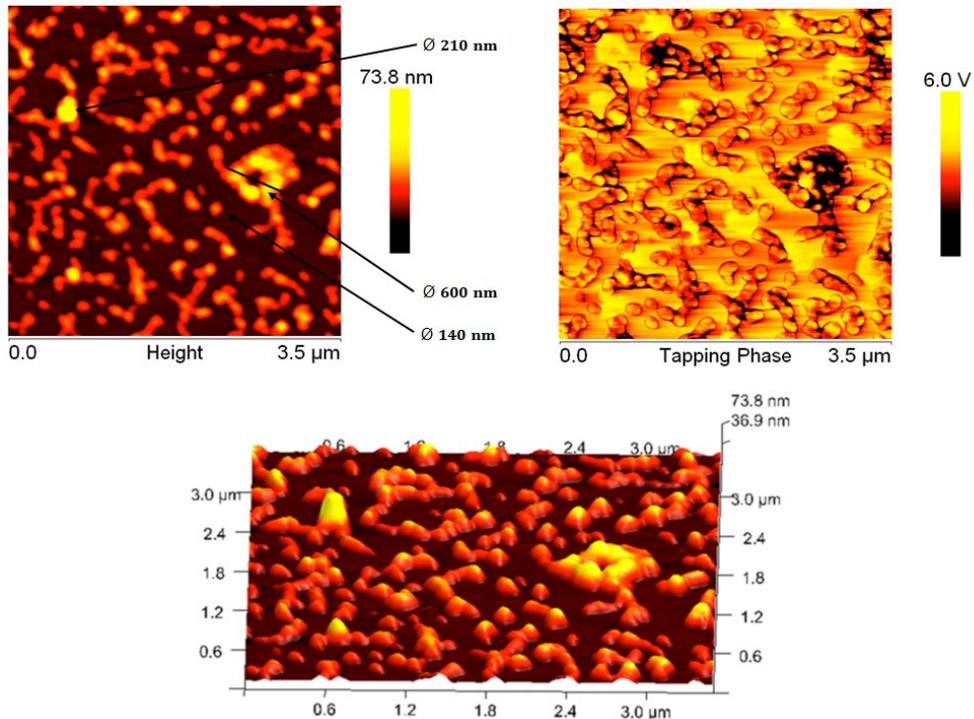


**Abbildung 66:** Topographie (oben), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten) eines Films von iPF1-8-b-P3TEAHT aus THF-Lösung auf Quarzglas



**Abbildung 67:** Topographie (oben), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten) eines vergrößerten Filmausschnitts von Abbildung 66

Das Phasenbild des in Abbildung 67 dargestellten, vergrößerten Filmausschnitts verdeutlicht die Bildung hohlkugelartiger Strukturen, wie aus den Voruntersuchungen zu vermuten war. Die Durchmesser der sphärischen Aggregate bewegen sich zwischen 240 nm und 550 nm. Filme aus THF/MeOH-Mischungen (30:70) auf Glimmer sind in Abbildung 68 dargestellt.



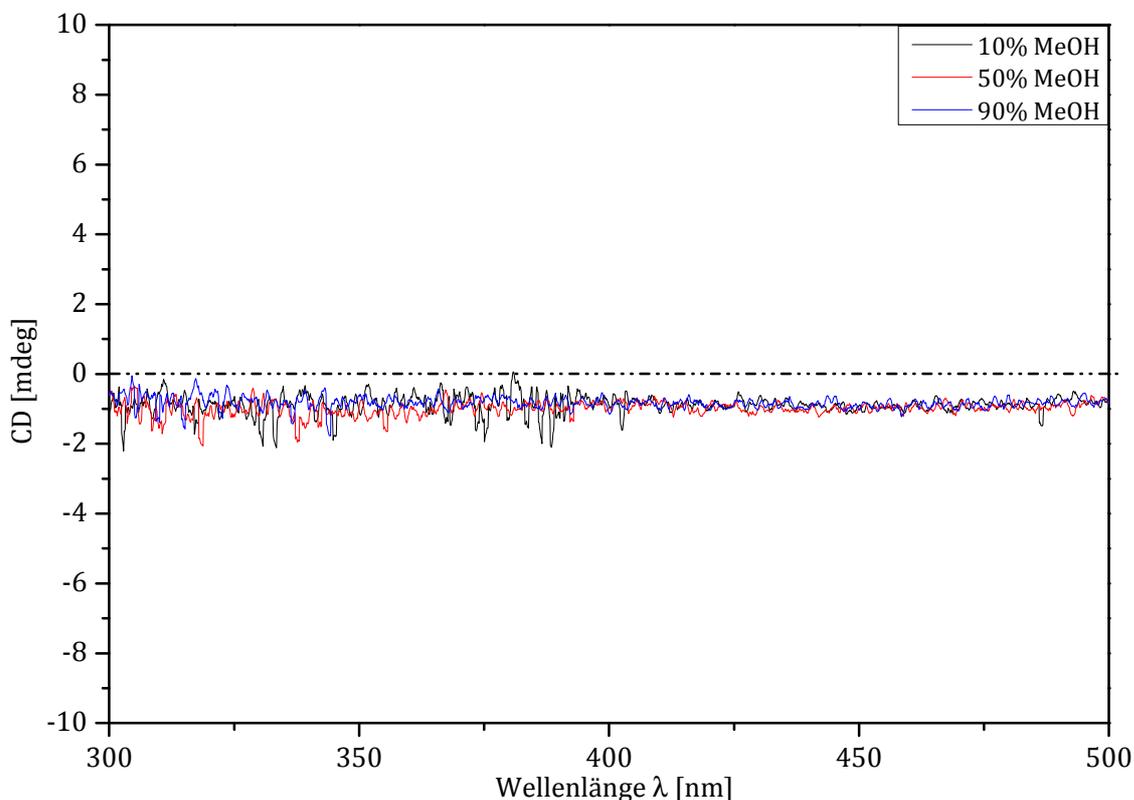
**Abbildung 68:** Topographie (oben), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten) von *iPF1-8-b-P3TEAHT* aus THF/MeOH-Mischung (30:70) auf Glimmer

Die AFM-Aufnahme des Films auf Glimmer zeigt ebenfalls die Bildung sphärischer Strukturen von ungleichmäßiger Größe, wobei das Phasenbild wiederum das Vorliegen von Hohlkugeln (Vesikeln) bestätigt. Die einzelnen Partikel sind zu Perlenschnur-ähnlichen Gebilden zusammen geschlossen.

Insgesamt bestätigen die AFM-Untersuchungen die Tendenz amphiphiler „rod-rod“ Diblockcopolymer, vesikuläre Strukturen zu bilden,<sup>195</sup> wie für *PF2/6-b-P3TEAHT* und auch für *iPF1-8-b-P3TEAHT* beschrieben.

### 3.1.4.4 CD-Spektroskopie

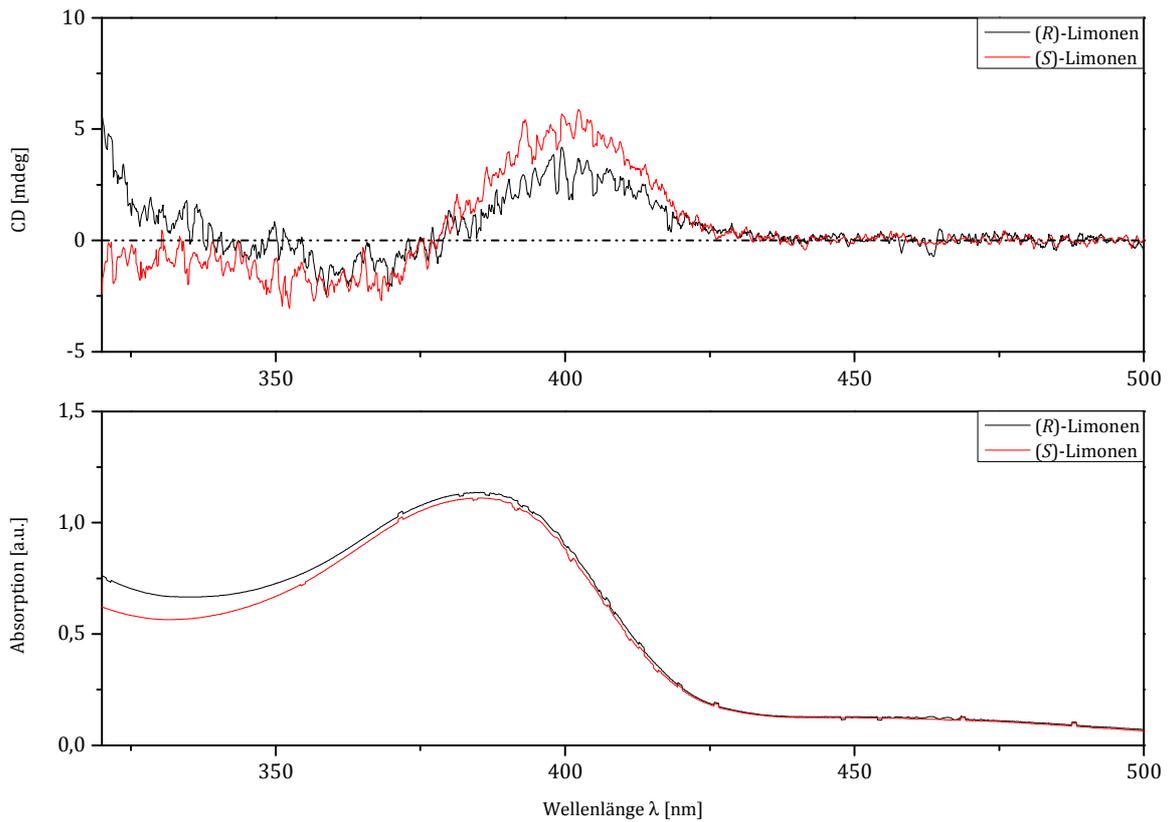
Zu CD-spektroskopischen Untersuchungen wurde iPF1-8-*b*-P3TEAHT zunächst in binären Lösemittelgemischen aus THF und Methanol vermessen.



**Abbildung 69:** CD-Messungen von iPF1-8-*b*-P3TEAHT in binären Lösemittelgemischen von THF/Methanol;  $c = 0,05 \text{ mol/L}$

Ohne Zusatz eines chiralen Lösemittels konnten keine Effekte beobachtet werden (Abbildung 69). Nun wurden die chiroptischen Eigenschaften des Polymers, wie auch bei iPF1-8-*b*-P3BrHT, in ternären Lösemittelmischungen unter Zusatz von (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen untersucht. Abbildung 70 zeigt entsprechende Ergebnisse.

Auch hier kommt es beim Zusatz von (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen zu einer chiralen Induktion im Bereich der Polyfluoren-Absorptionsbande, wiederum mit identischen Vorzeichen der Cotton-Effekte bei sehr ähnlichen Bandenformen (G-Werte: (*R*)-Limonen:  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ; (*S*)-Limonen:  $2,4 \cdot 10^{-4}$ ). Die Absorptionsspektren zeigen, wie erwartet, sehr ähnliche Absorptionsmaxima der Polyfluorenblöcke im Bereich von etwa 390 nm sowie eine schwache Polythiophen-Bande.



**Abbildung 70:** CD- und UV-Messungen von *iPF1-8-b-P3TEAHT* unter Zusatz von (*R*)- und (*S*)-Limonen in ternären Lösemittelgemischen THF/Methanol/(*R*)- bzw. (*S*)-Limonen; Mischungsverhältnis: Polymerlösung/(*R*)- bzw. (*S*)-Limonen/Methanol 0,7/1,3/1,0 (v/v/v);  $c = 0,05 \text{ mol/L}$

Weitere detaillierte Untersuchungen mit unterschiedlichen Konzentrationen und Lösemittelgemischen scheinen notwendig, um die beobachteten Effekte aufzuklären.

---

## 4 Fazit und Ausblick

### 4.1 Fazit

In dieser Arbeit werden verschiedene neuartige isotaktische Polyfluorene und all-konjugierte „rod-rod“ Diblockcopolymeren auf Basis von **iPF1-8** bzw. **iPF1-12** (und **P3HT**) hinsichtlich ihrer Synthese und Charakterisierung vorgestellt. Dabei wurden für die Polyfluoren-Homopolymere zwei asymmetrisch substituierte Fluoren-Monomere mit je einem Methyl-Substituenten und einem Octyl- (**F1-8**) oder Dodecyl-Substituenten (**F1-12**) eingesetzt. Für die Diblockcopolymeren diente enantiomerenreines **F1-8** als AB-Monomer für den Aufbau des Polyfluorenblocks und Br-P3HT bzw. Br-P3BrHT als makromolekulare Endcapper.

Kapitel 2.1 beschäftigte sich mit der Synthese und Charakterisierung der isotaktischen Polyfluoren-Homopolymere im Vergleich zu deren ataktischer Analoga. Dabei wurden neben den literaturbekannten Polymeren **iPF1-12** (**10**) und **aPF1-12** (**11**), die beiden Polymere **iPF1-8** (**5**) und **aPF1-8** (**6**) sowie **aPF8-2CN** (**16**) erstmalig synthetisiert und charakterisiert. **iPF8-2CN** konnte leider nicht hergestellt werden. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf der Untersuchung der optischen Eigenschaften der isotaktischen Polymere, speziell auch der chiroptischen Eigenschaften durch CD-Spektroskopie. Durch die Pseudochiralität der isotaktischen Polyfluorene kommt es zunächst, wie erwartet, zu keinen messbaren Cotton-Effekten. Durch Zusatz eines chiralen Lösemittels und den damit einhergehenden, lösemittelinduzierten Chiralitätstransfer (SCT) kommt es zu schwachen CD-Effekten im Bereich der langwelligen Polyfluoren-Absorptionsbande. Dabei zeigte **5** ein unerwartetes Verhalten, da für den Zusatz von (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen als chirale Lösemittel CD-Effekte mit gleichen Vorzeichen beobachtet wurden. Zu erwarten waren jedoch Effekte mit unterschiedlichen Vorzeichen (Spiegelbildsymmetrie). Die Ursache dafür ist bislang noch nicht geklärt.

Der zweite Schwerpunkt, die Untersuchung von **iPF1-8** auf die Bildung einer  $\beta$ -Phase, zeigte, dass eine einzelne Octyl-Seitenkette als Substituent der Fluoreneinheit (in **5** und **6**) nicht ausreicht, um die Ausbildung einer höher geordneten  $\beta$ -Phase zu induzieren. Weder im Film, noch in Lösung unter Zusatz eines schlechten Lösemittels konnte ein Hinweis auf die Bildung einer  $\beta$ -Phase gefunden werden.

Die Synthese des isotaktischen Polyfluorens mit einer polaren  $\beta$ -Cyanoethyl-Seitenkette konnte nicht durchgeführt werden, da die Synthese des racemischen Boronatmonomers (**15**) nicht realisiert werden konnte.

Die ataktischen Polymere **6** und **11** zeigen unter dem Polarisationsmikroskop die Ausbildung nematisch flüssigkristalliner Mesophasen, die bei ihren isotaktischen Analoga **5** und **10** nicht zu beobachten sind.

In Kapitel 2.2 wird die Synthese all-konjugierter „rod-rod“ Diblockcopolymerer aus **iPF1-8-** und **P3HT** bzw. **P3TEAHT**-Blöcken behandelt. Die synthetisierten Blockcopolymerer **iPF1-8-b-P3HT** (**17**), **iPF1-8-b-P3BrHT** (**18**) und das amphiphile **iPF1-8-b-P3TEAHT** (**19**) wurden auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht, wobei **18** und **19**, wie auch die Polyfluoren-Homopolymerer **5** und **10**, einen mittels SCT induzierten Cotton-Effekt zeigen. Dabei wurden wie bei **5** auch für die Diblockcopolymerer **18** und **19** Cotton-Effekte gleichen Vorzeichens für den Zusatz von (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen detektiert, also auch hier keine spiegelbildsymmetrischen Signale. Wie ursprünglich gedacht, reicht die Symmetriebrechung durch das Einführen des Polythiophenblocks an einem Ende des **iPF1-8**-Blocks nicht aus, um ohne Limonen-Zusatz einen messbaren Cotton-Effekt zu induzieren.

Die Diblockcopolymerer mit einem isotaktischen Polyfluorenblock wurden des Weiteren mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) auf ihre Selbstorganisationseigenschaften im Festkörper untersucht und mit analogen Polymeren, deren Polyfluorenblock aus einem ataktischen Polymer aufgebaut ist, verglichen. Dabei konnte für die Polymerer **17-19** die Bildung sphärischer Partikel (mit höchster Wahrscheinlichkeit Vesikel) beobachtet werden. Erste Untersuchungen zeigen dabei keine wesentlichen Unterschiede zu bereits literaturbekannten Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymeren.

## 4.2 Ausblick

Für die Synthese und Charakterisierung der taktischen Polyfluorene wäre es von großem Gewinn ein isotaktisches Polymer mit einer polaren Seitenkette zu synthetisieren und den möglichen Einfluss des polaren Substituenten auf die Ordnung im Festkörper zu untersuchen.

Die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten CD-Messungen sollten in weiterführenden Experimenten bezüglich der Messparameter wie Konzentration der Lösung, und Volumenverhältnisse der Lösemittel optimiert werden. Speziell für **iPF1-8** (**5**) und die Diblockcopolymerer aus **iPF1-8**-Bausteinen ist zu untersuchen, worin der Grund liegt, warum unter (*R*)- bzw. (*S*)-Limonen-Zusatz keine spiegelbildsymmetrischen CD-Spektren zu beobachten sind. Ein Aspekt, der dabei in Zusammenarbeit mit Prof. Michiya Fujiki (Nara Institute of Science and Technology, Japan) aktuell untersucht wird, ist eine externe mögliche Symmetriebrechung, die zu den beobachteten, überraschenden Effekten führt. Für dieses Phänomen gibt es allerdings noch keinerlei gesicherte Erkenntnisse.<sup>196</sup> Im Vorfeld ist jedoch erst einmal zu untersuchen, ob die verwendeten Limonene keine chiralen Verunreinigungen enthalten, die die beobachteten Effekte verursachen.

Für **iPF1-8** und **aPF1-8** finden aktuell Röntgenbeugungsanalysen statt, deren Ergebnis Aufschluss über das Packungsverhalten im Festkörper gibt. Diese Ergebnisse können dann mit denen von **iPF1-12** und **aPF1-12** verglichen werden, um den Einfluss der verkürzten Seitenkette auf die Packungseigenschaften des taktischen Polymers besser zu verstehen.

Im Bereich der taktischen Fluoren-Homopolymere wäre es auch reizvoll, isotaktische Polyfluorene auf Oberflächen in einem „grafting from“-Ansatz nach Kiriy *et al.* zu synthetisieren.<sup>197</sup> Dabei würden chirale Fluoren-Monomere, wie **F1-8** oder **F1-12**, unter Verwendung von oberflächengebundenen „catalyst-transfer“-Systemen mit Palladium-Katalysatoren zu Oberflächen-fixierten, isotaktischen Polyfluorenen umgesetzt werden. Die in Lösung als pseudochirale Verbindungen vorliegenden Polymere sollten durch die Fixierung auf einem anorganischen Substrat (z.B. Quarzglas, Silizium-Wafer) und die damit einhergehende Symmetriebrechung, in chirale Polyfluorene transferiert werden. Diese könnte dann auf ihre chiroptischen Eigenschaften, wie CD-Effekte und circular polarisierte Fluoreszenz, untersucht werden.<sup>198,199</sup>

Auf dem Gebiet der all-konjugierten „rod-rod“ Diblockcopolymere sollten die chiroptischen Eigenschaften weiter untersucht werden. Dabei wäre es sinnvoll, auch in diesem Fall Diblockcopolymere oberflächengebunden herzustellen<sup>200</sup> und auf ihre CD-Eigenschaften zu untersuchen.

Weiterhin könnte es von Interesse sein, polare isotaktische Polyfluorenblöcke, eingebunden in Diblockcopolymere mit P3AT als zweitem Block herzustellen und auf ihre Selbstorganisations-eigenschaften zu untersuchen. Die Synthese sollte durch die polymeranaloge Funktionalisierung realisierbar sein.

Die Synthese von Fluoren-Monomeren mit einer polaren Seitenkette ist weiterhin attraktiv. Dabei sollte in Betracht gezogen werden, statt der in dieser Arbeit verwendeten  $\beta$ -Cyanoethyl-Gruppe, andere polare Gruppen zu verwenden, die stabil unter den Synthesebedingungen von Boronat-Monomeren sind. Dies ist unabdingbar bei der notwendigen Herstellung eines AB-Typ-Monomers für die Synthese isotaktischer Polyfluorene.

Der Einsatz von isotaktischen Polyfluorenen zum Umwickeln (engl. *wrapping*) von Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotube*; CNT) stellt ein weiteres interessantes Forschungsthema dar. Bei Kohlenstoffnanoröhren wird zwischen einwandigen (engl. *single-walled carbon nanotube*; SWNT) und mehrwandigen (engl. *multi-walled carbon nanotube*; MWNT) unterschieden. Dabei können diese Nanoröhren je nach Aufbau leitende oder halbleitende Eigenschaften aufweisen. Es hat sich gezeigt, dass Polyfluorene mit langen Alkylketten hervorragend geeignet sind, um verschieden große Nanoröhren selektiv zu umwickeln und abzutrennen.<sup>201</sup> Von Interesse wäre nun, ob isotaktische Polyfluorene durch ihre asymmetrische Alkylsubstitution in der Lage sind, ganz spezielle Selektionseigenschaften zu induzieren.

Einige der potentiellen Anwendungsfelder von SWNTs und MWNTs liegen im Bereich von Transistoren<sup>202,203,204</sup> und Solarzellen.<sup>205</sup> Simmons *et al.* haben z.B. druckbare Tinten auf Basis von leitenden Kohlenstoffnanoröhren entwickelt, die in elektrischen Bauelementen das vielfach verwendete ITO ersetzen sollen.<sup>206</sup> Halbleitende SWNTs können als hocheffiziente Halbleiter von Dünnschichttransistoren mit nanoskaligen Dimensionen des aktiven Kanals eingesetzt werden.<sup>207,208</sup>

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

#### Schutzgas

Alle Reaktionen wurden, sofern notwendig, unter Argon-Schutzgas durchgeführt.

#### Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden in den kommerziell bei den Firmen ABCR GmbH & Co. KG, Fisher Scientific GmbH, Sigma-Aldrich Chemie GmbH oder TCI Deutschland GmbH erhältlichen Reinheiten eingesetzt.

#### Präparative Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0,06–0,2 mm, 60 Å) der Firma Acros, sowie mit Kieselgel 60 (Korngröße: 40–63 µm) der Firma Merck durchgeführt.

Neben der „klassischen“ präparativen Säulenchromatographie wurde ein Isolera One Flash Purification System der Firma Biotage mit SNAP Ultra cartridges (Firma Biotage) und Grace Resolv Silica Cartridges (Firma Grace) verwendet.

#### NMR-Spektroskopie

Avance 400 oder Avance III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker.

#### Mikrowellensyntheseapparatur

Initiator 2.5 der Firma Biotage mit 400 W.

#### Massenspektrometrie

##### LC-MS

MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit vorgeschalteter HPLC-Trennung (Agilent 1100 Series).

##### APLI-MS

MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit APLI-Einheit bestehend aus: APCI-Quelle Bruker Daltonik und KrF\*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL.

##### GC-MS

GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu und ein 7890 GC mit einem 5975C MSD der Firma Agilent Technologies.

### **MALDI-TOF**

Bruker Reflex TOF (Flugzeitmassenspektrometer).

### **IR-Spektroskopie**

FT/IR-4200 der Firma Jasco, ATR-Einheit.

### **Gel-Permeations-Chromatographie**

Analytische Anlage für THF: PSS/ Agilent SEcurity GPC System, Detektoren ALS G1329A (DAD), RID G1362A (RI). Als Säulen werden PSS SDV analytical linear M 5  $\mu\text{m}$ , 30\*0,8 cm (2x) mit Vorsäule 5\*0,8 cm eingesetzt.

Analytische Anlage für Toluol und  $\text{CHCl}_3$ : PSS/ Agilent SEcurity System, Detektoren VWD G1329A ALS (UV), RID C1362A (RI). Als Säulen werden MZ Gel SDplus linear 5  $\mu\text{m}$ , 30\*0,8 cm (2x) mit Vorsäule 5\*0,8 cm eingesetzt.

### **UV/Vis-Spektroskopie**

V-670 der Firma Jasco.

### **Fluoreszenz-Spektroskopie**

Cary Eclipse der Firma Varian.

### **Dünnschichtchromatographie (DC)**

Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel; Schichtdicke 0,2 mm; Visualisierung mittels UV-Lampe mit  $\lambda = 254 \text{ nm}$  bzw. 366 nm.

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

TGA/DSC1 STAR System mit SDTA Sensor in kleinem Ofen der Firma Mettler/Toledo.

### **Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

DSC1 STAR System der Firma Mettler/Toledo mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min.

### **Polarisationsmikroskop**

Nikon E600 Polarisationsmikroskop mit beheizbarer Plattform Linkam LTS350 und dem Temperaturkontroller Linkam TMS 94.

### **CD-Spektroskopie**

Messungen zum Circulardichroismus wurden mit einem Jasco J-810 Spectropolarimeter mit einer 150 W Xenon-Lampe (160-900 nm) und einem angeschlossenen Jasco PTC-423S Pelitier-Element durchgeführt.

### **HPLC**

Präparative Anlage für chirale Trennung und Trennung über RP Phase: Aufgabepumpe Jasco PU-2080 Intelligente HPLC Pumpe, Lösemittelpumpen Jasco PU-2087Plus Intelligente HPLC Pumpe, In-Line Entgaser Jasco DG-2080-54 (4-Wege), Säulenofen Jasco CO-2060Plus, Detektor Jasco MD-2015Plus Intelligenter UV/Vis Multiwellenlängen-Detektor.

Als Säulen werden für die chirale Trennung eine Chiralcel OD-H 5  $\mu\text{m}$ , 250\*30 mm der Firma Chiral Technologies Europe und für Trennungen über die RP-Phase eine Orbit 100 C18 5  $\mu\text{m}$ , 250\*20 mm mit einer 50\*20 mm Vorsäule.

### **AC-2**

AC-2-Photoelektronenspektrometer der Firma Riken Keiki Co.

### **AFM**

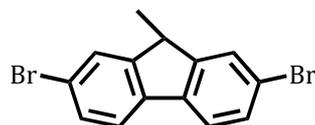
diInnova Mikroskop der Firma Bruker im Tapping-Mode mit Siliziumspitzen der Länge 215-235 nm und einer Resonanzfrequenz von 84 kHz.

### **Polarimeter**

Polarimeter 241 der Firma Perkin-Elmer; Messungen aus Chloroformlösung ( $T = 20,5^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 589 \text{ nm}$ ; Aperture = 0; Source/Filter = Na; Integration 5 s).

## 5.2 Vorstufen und Monomersynthesen

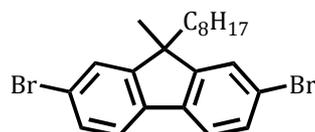
### 5.2.1 2,7-Dibrom-9-methylfluoren (1)<sup>124</sup>



2,7-Dibromfluoren (20,0 g, 61,7 mmol) wird in einem 250 mL-Schlenkkolben vorgelegt, mehrfach evakuiert und mit Argon gespült. 100 mL trockenes THF werden hinzugefügt und die blassgelbe Lösung auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und für 20 min gerührt. Danach werden 38,6 mL einer 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (61,8 mmol) langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung für weitere 60 min gerührt. Bei derselben Temperatur erfolgt die Zugabe von 4,3 mL Methyljodid (9,6 g, 67,9 mmol) und die Reaktionslösung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 100 mL Wasser wird die Reaktion abgebrochen, mit 250 mL Chloroform verdünnt und dreimal mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mehrfach gründlich mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird zur Reinigung aus *n*-Hexan umkristallisiert und als farblose Kristalle in einer Ausbeute von 14,9 g (43,9 mmol, 71 %) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,60 (s, 2 H, Ar-H); 7,55 (d, 2 H, Ar-H,  $J = 8,1$  Hz); 7,47 (dd, 2 H, Ar-H,  $J = 8,1$  Hz); 3,89 (q, 1 H, 9-H); 1,46 (d, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,4$  Hz).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 150,9; 138,7; 130,6; 127,8; 121,6; 121,5; 42,8; 18,2. **GC-MS** (CI):  $m/z = 338$ .

### 5.2.2 2,7-Dibrom-9-methyl-9-octylfluoren (2)<sup>35,115</sup>

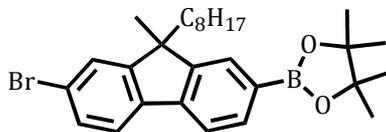


2,7-Dibrom-9-methylfluoren (1) (10,0 g, 29,6 mmol) wird in einem 500 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler in DMSO (180 mL) gelöst und mit 35 mL einer 50 %igen wässrigen KOH-Lösung versetzt. 31 mg 18-Krone-6-Ether (0,1 mmol) werden als Phasentransferkatalysator dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Lösung wird für ca. 1 h gerührt, bevor 1-Bromoctan (5,7 g,

29,6 mmol) hinzugegeben, das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt und für 12 h gerührt wird. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter mit 100 mL Wasser und 250 mL Diethylether gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gründlich mit Wasser gewaschen, um verbliebene DMSO-Spuren zu entfernen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt über eine säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Hexan) gereinigt. Das Produkt wird als blassgelbes Öl (4,9 g, 10,9 mmol, 37 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,56 (d, 2 H, Ar-H); 7,51 (d, 2 H, Ar-H); 7,48 (dd, 2 H, Ar-H); 1,97–1,92 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,47 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,29–1,22 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,22–1,06 (m, 8 H, 4\*CH<sub>2</sub>); 0,86 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,3 Hz); 0,65 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 153,9; 138,1; 130,2; 126,2; 121,5; 121,3; 51,3; 40,4; 31,8; 29,8; 29,2; 29,2; 26,5; 24,2; 22,6; 14,1. **GC-MS** (CI): *m/z* = 450.

### 5.2.3 *rac*-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (3)<sup>125,126,127</sup>

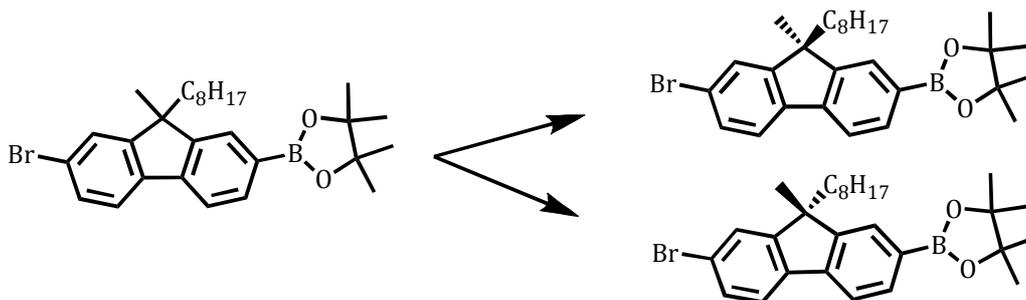


In einem getrockneten 250 mL-Schlenkkolben wird 2,7-Dibrom-9-octyl-9-methylfluoren (3,0 g, 6,7 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 40 mL trockenem THF gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -78 °C gekühlt, *n*-BuLi in Hexan (1,6 M, 5,4 mL, 8,7 mmol) langsam zugetropft und für eine Stunde bei -78 °C gerührt. Mit Hilfe einer Spritze wird 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1,8 mL, 8,7 mmol) zugegeben und die Lösung für 15 min bei -78°C gerührt. Nach weiteren 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung auf Wasser gegeben. Es wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt über eine säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Hexan, Zusatz von 2–5 % Isopropanol) und das Produkt wird als gelbes Öl (2,0 g, 4,0 mmol, 66 %) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,83 (dd, 1 H, Ar-H, *J* = 7,9 Hz, *J* = 1,9 Hz); 7,81 (s, 1 H, Ar-H); 7,70 (dd, 1 H, Ar-H, *J* = 7,5 Hz, *J* = 0,5 Hz); 7,61 (d, 1 H, Ar-H, *J* = 8,1 Hz); 7,53 (d, 1 H, Ar-H, *J* = 1,7 Hz); 7,48 (dd, 1 H, Ar-H, *J* = 8,0 Hz, *J* = 1,8 Hz); 2,06–1,90 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,48 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,40 (s, 12 H, 4\*CH<sub>3</sub>); 0,87–0,81 (m, 10 H; 5\*CH<sub>2</sub>); 0,83 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,65 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 155,0; 151,0; 142,0; 139,0; 134,0; 130,0; 128,8; 126,3; 121,6; 121,6; 119,2; 83,8; 51,1; 40,4; 31,8; 29,8; 29,2; 26,6; 25,0; 24,9; 24,2; 22,6; 14,1.  
 GC-MS (CI):  $m/z$  = 498.

### 5.2.4 (+)-/(-)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (4)<sup>115</sup>



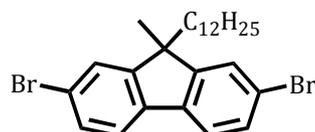
Die Enantionmerentrennung von *rac*-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) wurde mit Hilfe eines präparativen HPLC-Systems der Firma Jasco durchgeführt. Dabei wurden PU-2080 und PU-2087Plus-Pumpen für die Lösemittel und die Probenaufgabe verwendet, sowie ein In-Line-Entgaser DG-2080-54 und ein UV/Vis Multiwellenlängendetektor MD-2015Plus (254 nm). Mit Hilfe eines Säulenofens CO-2060Plus wurde die Temperatur konstant bei 15 °C gehalten. Die präparative Trennung erfolgte über eine Chiralcel OD-H-Säule (Cellulose-tris(3,5-dimethylcarbamate) auf 5  $\mu\text{m}$  Kieselgel) 250\*20 mm ID. Als mobile Phase wurde ein Lösemittelgemisch aus *n*-Hexan und Ethanol (99,95/0,05; vorgemischt) bei einer Flussrate von 30 mL/min verwendet. Pro Lauf wurden 2 mL injiziert bei einer Konzentration von 20 mg/mL.

3,5 g des Racemates wurden präparativ getrennt und dabei 1,3 g (37 %, 2,6 mmol) (-)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) mit einem Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = -2,06^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ), sowie 1,5 g (43 %, 3,0 mmol) (+)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) mit einem Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = +2,99^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ) als blassgelbe, hochviskose Öle erhalten. Neben den beiden reinen Enantiomeren wurde bei der präparativen Trennung über chirale HPLC eine weitere Verunreinigung entfernt, die im Zuge der Standardaufarbeitung nicht abgetrennt werden konnte.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,83–7,78 (m, 2 H, Ar-H); 7,68 (d, 1 H, Ar-H,  $J = 8,2$  Hz); 7,62 (d, 1 H, Ar-H,  $J = 8,1$  Hz); 7,52 (d, 1 H, Ar-H,  $J = 1,7$  Hz); 7,48 (dd, 1 H, Ar-H,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 1,8$  Hz); 2,05–1,87 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,48 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,36 (s, 12 H,  $4 \cdot \text{CH}_3$ ); 1,28–1,03 (m, 10 H,  $5 \cdot \text{CH}_2$ ); 0,83 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 8,7$  Hz); 0,67 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 155,2; 151,3; 142,1; 139,2; 134,2; 130,3; 129,2; 126,5; 122,0; 121,8; 119,5; 84,1; 51,3;

40,6; 32,1; 30,1; 29,5; 26,7; 25,3; 24,5; 22,9; 14,5. **GC-MS** (CI):  $m/z = 498$ . **Drehwert:** (-)-Enantiomer  $[\alpha]_D^{20} = -2,06^\circ$ ; (+)-Enantiomer  $[\alpha]_D^{20} = +2,99^\circ$ .

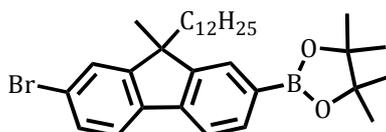
### 5.2.5 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (**7**)<sup>35, 115</sup>



2,7-Dibrom-9-methylfluoren (**1**) (5,8 g, 17,2 mmol) wird in einem 250 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler in 85 mL DMSO gelöst und mit 40 mL einer 50 %igen wässrigen NaOH-Lösung versetzt. 20 mg 18-Krone-6-Ether (8  $\mu\text{mol}$ ) werden als Phasentransferkatalysator dem Reaktionsgemisch beigelegt. Die Lösung wird für ca. 1 h gerührt, bevor 1-Bromdodecan (5,2 g, 20,9 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 80 °C erhitzt wird. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und zum Abbruch der Reaktion mit 100 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird mit Diethylether extrahiert, die organische Phase abgetrennt und gründlich mit Wasser gewaschen, um verbliebene DMSO Spuren zu entfernen. Die vereinigte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung als farblose Kristalle in einer Ausbeute von 75 % (6,5 g, 12,9 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,52 (d, 2 H, Ar-H,  $J = 8,0$  Hz); 7,47 (d, 2 H, Ar-H,  $J = 1,7$  Hz); 7,44 (dd, 2 H, Ar-H,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 1,7$  Hz); 1,92–1,82 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,41 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,28–0,95 (m, 18 H, 9\* CH<sub>2</sub>); 0,84 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>,  $J = 7,1$  Hz); 0,62 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 305 K):  $\delta$  [ppm] = 154,0; 138,1; 130,3; 126,3; 121,5; 121,5; 51,3; 40,4; 32,0; 29,9; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 26,4; 24,2; 22,8; 14,3. **GC-MS** (CI):  $m/z = 506$ .

### 5.2.6 *rac*-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**8**)<sup>125,126,127</sup>

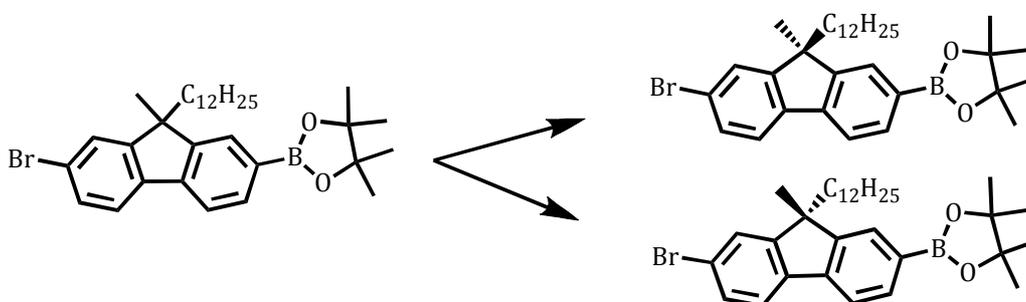


In einem getrockneten 250 mL-Schlenkkolben wird 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (4,1 g, 8,1 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 100 mL trockenem THF gelöst. Die

Reaktionslösung wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt, *n*-BuLi in Hexan (1,6 M, 6,6 mL, 10,5 mmol) langsam zugetropft und für eine Stunde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Mit Hilfe einer Spritze wird 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2,1 mL, 10,5 mmol) zugegeben und die Lösung für 15 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Bei Raumtemperatur wird für weitere 24 h gerührt, ehe die Reaktion zum Abbruch auf Wasser gegeben wird. Es wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt über eine säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Hexan) und das Produkt wird als gelbes Öl (2,8 g, 68 %, 5,1 mmol) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,78 (m, 2 H, Ar-H); 7,65 (m, 1 H, Ar-H); 7,58 (d, 1 H, Ar-H,  $J = 8,1$  Hz); 7,49 (d, 1 H, Ar-H,  $J = 1,7$  Hz); 7,44 (dd, 1 H, Ar-H,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 1,8$  Hz); 1,93–1,82 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,45 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,33 (s, 12 H, 4\* $\text{CH}_3$ ); 1,28–0,98 (m, 20 H; 10\* $\text{CH}_2$ ); 0,84 (t, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 0,64 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 155,2; 151,3; 142,1; 139,2; 134,2; 130,3; 129,2; 126,6; 122,0; 121,8; 119,5; 84,1; 51,3; 40,6; 32,2; 30,2; 30,2; 29,9; 29,9; 29,6; 29,5; 26,7; 25,2; 24,5; 23,0; 14,5. **GC-MS** (CI):  $m/z = 552$ .

### 5.2.7 (+)-/(-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (9)<sup>115</sup>

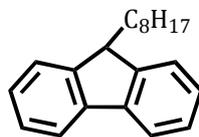


Die Enantiomertrennung wurde mit Hilfe eines präparativen HPLC-Systems der Firma Jasco durchgeführt. Dabei wurden PU-2080 und PU-2087Plus-Pumpen für die Lösemittel und die Probenaufgabe verwendet, sowie ein In-Line-Entgaser DG-2080-54 und ein UV/Vis Multiwellenlängendetektor MD-2015Plus (254 nm). Mit Hilfe eines Säulenofens CO-2060Plus wurde die Temperatur konstant bei  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten. Die präparative Trennung erfolgte über eine Chiralcel OD-H-Säule (Cellulose-tris(3,5-dimethylcarbammat) auf  $5\text{ }\mu\text{m}$  Kieselgel) 250\*20 mm ID. Als mobile Phase wurde ein Lösemittelgemisch aus *n*-Hexan und 2-Propanol (99,99 / 0,01; vorgemischt) bei einer Flussrate von 30 mL/min verwendet. Pro Lauf wurden 2 mL injiziert bei einer Konzentration von 20 mg/mL.

4,1 g des Racemates wurden präparativ getrennt und dabei 1,7 g (41 %, 3,1 mmol) (-)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) mit einem Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = -2,04^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ), sowie 1,5 g (37 %, 2,7 mmol) (+)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) mit einem Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = +3,47^\circ$  ( $c = 1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ) als blassgelbe, hochviskose Öle erhalten. Neben den beiden reinen Enantiomeren wurde bei der präparativen Trennung über chirale HPLC eine weitere Verunreinigung abgetrennt, die im Zuge der Standardaufarbeitung nicht entfernt werden konnte.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,83 (dd, 1 H, Ar-H,  $J = 7,5$  Hz,  $J = 0,9$  Hz); 7,81 (s, 1 H, Ar-H); 7,70 (d, 1 H, Ar-H,  $J = 8,0$  Hz); 7,61 (d, 1 H, Ar-H,  $J = 8,1$  Hz); 7,53 (d, 1 H, Ar-H,  $J = 1,7$  Hz); 7,48 (dd, 1 H, Ar-H,  $J = 8,0$  Hz,  $J = 1,8$  Hz); 2,06–1,90 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,49 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1,41 (s, 12 H,  $4 \cdot \text{CH}_3$ ); 1,33–1,04 (m, 20 H,  $10 \cdot \text{CH}_2$ ); 0,89 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7,1$  Hz); 0,64 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 155,2; 151,3; 142,1; 139,2; 134,2; 130,3; 129,2; 126,6; 122,0; 121,8; 119,5; 84,1; 51,3; 40,6; 32,2; 30,2; 30,2; 29,9; 29,9; 29,6; 29,5; 26,7; 25,3; 25,3; 24,5; 23,0; 14,5. **GC-MS** (CI):  $m/z = 552$ . **Drehwert:** (-)-Enantiomer  $[\alpha]_D^{20} = -2,04^\circ$ ; (+)-Enantiomer  $[\alpha]_D^{20} = +3,47^\circ$ .

## 5.2.8 9-Octylfluoren (12)<sup>210</sup>

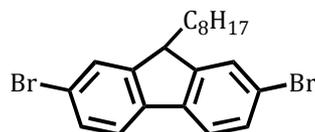


In einem 500 mL-Schlenkkolben wird 1,6 M *n*-BuLi-Lösung (75 mL, 120,0 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus Fluoren (20,0 g, 120 mmol) in THF (200 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, ehe erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt wird. 1-Bromooctan (20,9 mL, 120 mmol) in THF (20 mL) wird langsam zugetropft. Die Mischung wird für weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann zum Abbruch der Reaktion auf Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan) gereinigt. Das Produkt wird als farbloser Feststoff (32,7 g, 93 %, 117,6 mmol) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,79 (d, 2 H, Ar-H,  $J = 7,5$  Hz); 7,55 (d, 2 H, Ar-H,  $J = 7,4$  Hz); 7,44–7,30 (m, 4 H, Ar-H); 4,00 (t, 1 H, 9-H,  $J = 5,9$  Hz); 2,03 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,37–1,34 (m, 12 H,  $6 \cdot \text{CH}_2$ ); 0,92 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 147,7; 141,1;

126,8; 126,8; 124,3; 119,7; 47,5; 33,1; 31,8; 30,0; 29,4; 29,3; 25,7; 22,6; 14,1. **GC-MS** (CI):  $m/z = 278$ .

### 5.2.9 2,7-Dibrom-9-octylfluoren (13)<sup>209,210</sup>



Für die Synthese von 2,7-Dibrom-9-octylfluoren wurden zwei unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt. Zum einen die Synthese ausgehend von 9-Octylfluoren (**12**) und zum anderen die Synthese analog zur Herstellung von 2,7-Dibrom-9-methylfluoren (**1**).

#### Synthesestrategie 1:

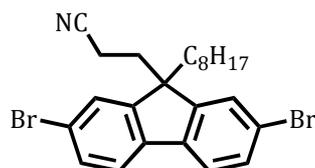
In einem 250 mL Zweihalskolben wird 2,7-Dibromfluoren (10,0 g, 31 mmol) vorgelegt und unter Argon mit THF (75 mL) versetzt. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von Natrium-*tert*-butoxid (2,4 g, 25 mmol). Nach 20 min wird 1-Bromoctan (5,8 mL, 33 mmol) zugefügt und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf 300 mL Wasser gegeben und anschließend mit Chloroform gründlich extrahiert. Die Phasen werden getrennt und die vereinigte organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt über eine säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Hexan) und, falls nötig, mittels Umkristallisation (Hexan). Das gewünschte Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten (1,2 g, 9 %, 2,8 mmol).

#### Synthesestrategie 2:

In einem 500 mL-Zweihalskolben mit Tropftrichter mit Druckausgleich wird Brom (13,1 mL, 258 mmol), in 15 mL Chloroform gelöst, langsam zu einer Mischung aus 9-Octylfluoren (32,6 g, 117 mmol) und Eisen(III)chlorid (285 mg, 1,8 mmol) in Chloroform (200 mL) bei 0 °C unter Lichtausschluss zugetropft. Über Nacht wird bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung dann mit wässriger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Dichlormethan gründlich extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird als farblose Nadeln in einer Ausbeute von 47 % (23,8 g, 54,6 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,65 (m, 2 H, Ar-H); 7,59 (d, 2 H, Ar-H, *J* = 8,1 Hz); 7,51 (dd, 2 H, Ar-H, *J* = 8,1 Hz, *J* = 1,3 Hz); 3,97 (t, 1 H, 9-H, *J* = 5,8 Hz); 2,03–1,95 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,33–1,13 (m, 12 H, 6\*CH<sub>2</sub>); 0,90 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,1 Hz). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 305 K): δ [ppm] = 149,3; 139,1; 130,2; 127,7; 121,1; 121,1; 47,5; 32,7; 31,8; 29,8; 29,3; 29,3; 25,4; 22,3; 14,1. **GC-MS** (CI): *m/z* = 436.

### 5.2.10 2,7-Dibrom-(9-β-cyanoethyl)-9-octylfluoren (14)<sup>211</sup>



In einem 100 mL-Dreihalskolben wird 2,7-Dibrom-9-octylfluoren (10,0 g, 11,5 mmol) in trockenem Dioxan (50 mL) gelöst und unter Argon mit Triton B (345 mg, 2,1 mmol) versetzt. Innerhalb von 30 min wird Acrylnitril (4,7 mL, 71,1 mmol) in Dioxan (10 mL) zugegeben, wobei die Temperatur zwischen 30 °C und 40 °C gehalten wird.

Die orange Lösung wird für 12 h gerührt, ehe mit 10 % Salzsäure neutralisiert und durch Zugabe von Wasser das Produkt gefällt wird. Fällt das Produkt zu fein und kann nicht abfiltriert werden, so kann es durch Extraktion mit Dichlormethan isoliert werden. Zur weiteren Reinigung wird aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 67 % (7,5 g, 15,3 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,57 (d, 2 H, Ar-H); 7,54 (dd, 2 H, Ar-H); 7,49 (d, 2 H, Ar-H); 2,42–2,35 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 2,02–1,94 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,56 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>); 1,30–1,02 (m, 10 H, 5\*CH<sub>2</sub>); 0,86 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>, *J* = 7,2 Hz); 0,69–0,59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 305 K): δ [ppm] = 149,5; 139,1; 131,3; 126,1; 122,2; 121,6; 119,1; 54,8; 39,7; 35,5; 31,7; 29,6; 29,1; 29,0; 23,5; 22,5; 14,0; 12,1. **GC-MS** (CI): *m/z* = 489.

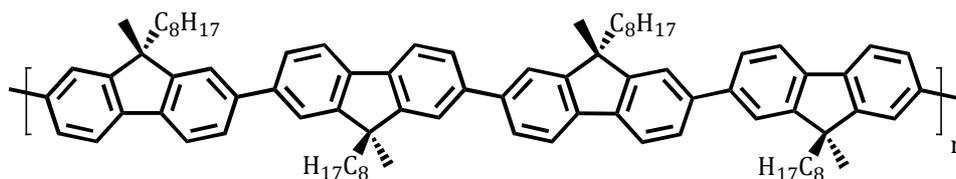
## 5.3 Polymersynthesen

### Erklärung

Die chemischen Reaktionen zur Synthese des Katalysators  $\text{PdCl}_2(\text{LC-4})_2$  sowie des ataktischen Polymers aPF1-8 über eine Suzuki-Kreuzkupplung wurden in Zusammenarbeit mit Martin Fritsch, M. Sc. durchgeführt.

Die chemischen Reaktionen zur Synthese der Diblockcopolymere wurden gemeinsam mit Dipl.-Chem. Stefan Jung durchgeführt. Dabei wurden die Brom-funktionalisierten Polythiophen-Makromonomere von Stefan Jung zur Verfügung gestellt. Reinigung, Charakterisierung und Auswertung der Charakterisierungen der Polymere wurden gemeinsam mit Martin Fritsch und Stefan Jung durchgeführt.

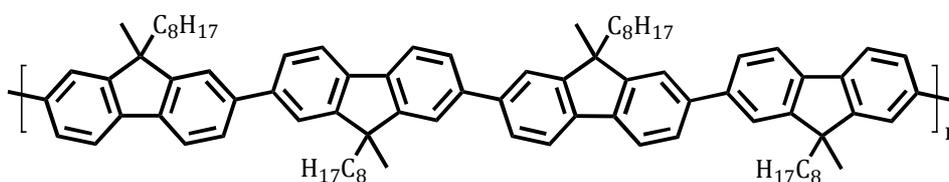
### 5.3.1 Isotaktisches Poly(9-methyl-9-octylfluoren) (iPF1-8) (5)



In einem Schlenkkolben wird Bis(dibenzylidenaceton)palladium ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) (5,0 mg, 8  $\mu\text{mol}$ ), 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) (6,3 mg, 2  $\mu\text{mol}$ ) und festes Natriumhydrogencarbonat (514 mg, 6,1 mmol) unter Schutzgas vorgelegt, der Kolben dreimal evakuiert und wieder mit Argon belüftet. Entgastes THF (6 mL) und Wasser (6 mL) werden zugefügt und die Lösung erneut entgast, bevor unter kräftigem Rühren auf 70 °C erhitzt wird. Eine Lösung von *rac*-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (380 mg, 0,76 mmol) in THF (4 mL) wird langsam über einen Zeitraum von 1 h zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Es wird für weitere 72 h unter kräftigem Rühren erhitzt, ehe auf Raumtemperatur abgekühlt und die Mischung mit Wasser (20 mL) und Chloroform (20 mL) versetzt wird. Es wird mit Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 2 M Salzsäure, einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohpolymer in kaltes Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat und Chloroform fraktioniert. Die Chloroformfraktion liefert 101 mg (14 %) eines blassgelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,88 (d, *J* = 8,6 Hz); 7,77–7,69 (m); 2,26–2,04 (m); 1,65 (s); 1,32–1,05 (m); 0,99–0,78 (m). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 153,2; 140,7; 139,1; 126,3; 121,5; 120,2; 51,1; 40,8; 31,8; 30,0; 29,2; 26,9; 24,4; 22,6; 14,1. **GPC** (THF): Chloroformfraktion: *M<sub>n</sub>* = 14.300 g/mol, *M<sub>w</sub>* = 24.900 g/mol, PD = 1,74. **UV** (CHCl<sub>3</sub>) λ [nm] = 387. **UV** (Film) λ [nm] = 390. **PL** (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>ex</sub> = 350 nm) = 415, 439, 476. **PL** (Film, λ<sub>ex</sub> = 350 nm) = 428, 451, 495.

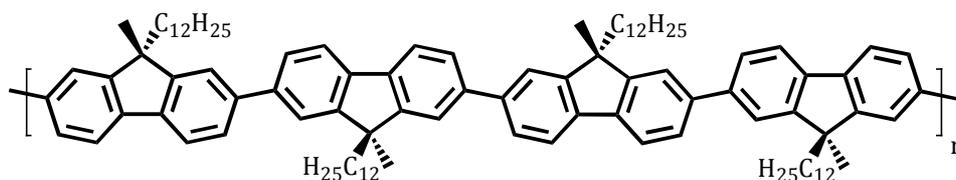
### 5.3.2 Ataktisches Poly(9-methyl-9-octylfluoren) (aPF1-8) (6)



In einem 100 mL-Zweihalskolben werden unter Schutzgas Kaliumcarbonat (5,1 g, 37,0 mmol) und *rac*-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (921 mg, 1,9 mmol) in entgastem THF (10 mL) und entgastem Wasser (20 mL) gelöst. Im Anschluss wird PdCl<sub>2</sub>(LC-4)<sub>2</sub> (21,9 mg, 0,03 mmol) in THF (10 mL) vorgelöst, die Lösung entgast und dann zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Die Lösung wird für 24 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Chloroform verdünnt und dreimal mit 2 M Salzsäure, einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gründlich gewaschen. Das Rohpolymer wird in kaltes Methanol gefällt, der blasse gelbe Feststoff abfiltriert und unter Verwendung von Methanol, Ethylacetat und Chloroform mittels Soxhlet-Extraktion gereinigt und fraktioniert. Die Chloroformfraktion wird eingeeengt und zur weiteren Charakterisierung erneut in kaltes Methanol gefällt. Das Produkt wird als blasse gelber Feststoff (201 mg, 37 %, Chloroformfraktion) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,90 (d, *J* = 7,9 Hz); 7,79–7,69 (m); 2,29–2,08 (m); 1,68 (s); 1,32–1,05 (m); 0,99–0,78 ppm (m). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 153,2; 140,7; 139,1; 126,3; 121,5; 120,2; 51,1; 40,8; 31,8; 30,0; 29,7; 29,2; 27,0; 24,4; 22,6; 14,1 ppm. **GPC** (THF): Chloroformfraktion: *M<sub>n</sub>* = 25.500 g/mol, *M<sub>w</sub>* = 33.000 g/mol, PD = 1,29. **UV** (CHCl<sub>3</sub>) λ [nm] = 388. **UV** (Film) λ [nm] = 382. **PL** (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>ex</sub> = 350 nm) 414, 437, 475. **PL** (Film, λ<sub>ex</sub> = 350 nm) = 429, 451, 490.

### 5.3.3 Isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (iPF1-12) (10)



In einem 50 mL-Zweihalskolben wird (+)-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**4**) (910 mg, 1,64 mmol) mit Kaliumcarbonat (987 mg, 16,4 mmol) vorgelegt und der Kolben für 30 min im Vakuum entgast.

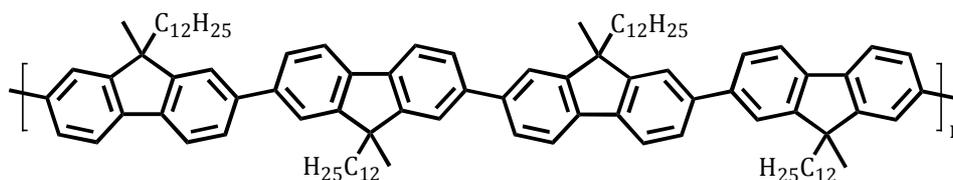
In einem 5 mL-Mikrowellengefäß wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (29 mg, 0,03 mmol) eingewogen und unter Argonatmosphäre mit 5 mL entgastem Toluol versetzt.

Toluol (11 mL), Wasser (10 mL) und 1-Butanol (8 mL) werden im Argongegenstrom in den Reaktionskolben hinzugefügt und für 30 min gerührt, ehe der gelöste Katalysator zugespritzt wird und das Reaktionsgemisch für 3 Tage auf 80 °C erhitzt wird. Nach ca. 24 h ist die Reaktionsmischung tief blau gefärbt.

Nach 3 Tagen wird die Reaktion abgebrochen und die Reaktionslösung mit Chloroform verdünnt. Es wird dreimal mit 2 M Salzsäure, einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit EDTA-Lösung und einmal gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird erneut in Chloroform gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Natriumdiethyldithiocarbamatlösung gerührt. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase gründlich mit Wasser gewaschen, um verbliebene Carbamatreste zu entfernen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Polymer in kaltes Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat und Chloroform fraktioniert. Die Chloroformfraktion liefert 206 mg (23 %) eines blassgelben Feststoffes.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,88 (d, *J* = 5,9 Hz); 7,77–7,70 (m); 2,31–2,00 (m); 1,79–1,63 (m); 1,36–1,06 (m); 0,93–0,85 (m). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 153,3; 140,7; 139,1; 126,3; 121,5; 120,2; 51,1; 40,8; 31,9; 30,0; 29,6; 29,3; 29,3; 26,9; 24,5; 22,7; 14,1. **GPC** (THF): Chloroformfraktion: *M<sub>n</sub>* = 17.400 g/mol, *M<sub>w</sub>* = 24.600 g/mol, PD = 1,41. **UV** (CHCl<sub>3</sub>) λ [nm] = 385. **PL** (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>ex</sub> = 350 nm) = 415, 438, 476.

### 5.3.4 Ataktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) (aPF1-12) (11)



Die Synthese von ataktischem Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren) aPF1-12 erfolgte sowohl über Suzuki-Kupplung, als auch über eine Kupplung nach Yamamoto.

#### Synthesestrategie nach Suzuki:

In einem 100 mL-Zweihalskolben werden unter Argonatmosphäre *rac*-(2-Brom-9-dodecyl-9-methylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**8**) (1,10 g, 2,0 mmol) und Kaliumcarbonat (1,2 g, 19,9 mmol) vorgelegt und mit 16 mL Toluol, 10 mL Wasser und 8 mL 1-Butanol versetzt. Zu diesem Reaktionsgemisch wird Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (35 mg, 0,03 mmol), gelöst in 5 mL Toluol, beigelegt und für drei Tage bei 80 °C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Gemisch in Chloroform aufgenommen und dreimal mit 2 M Salzsäure, einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohpolymer in kaltes Methanol gefällt. Der erhaltene Feststoff wird filtriert und mittels Soxhlet-Extraktion unter der Verwendung von Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform weiter gereinigt und fraktioniert, um Katalysatorreste und Oligomere zu entfernen. Die Chloroformfraktion wird im Anschluss im Vakuum vom Lösemittel befreit und über Nacht mit einer wässrigen Lösung von Natriumdiethyldithiocarbamat kräftig gerührt, um noch verbliebene Katalysatorreste zu entfernen. Die Polymerlösung wird nochmals gründlich mit Wasser gewaschen und das Polymer nach Einengen des Lösemittels erneut in kaltes Methanol gefällt. Das Produkt wird als blassgelber Feststoff erhalten (280 mg, 25 %, Chloroformfraktion).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,87 (d, *J* = 7,9 Hz); 7,74 (s); 2,33–1,99 (m); 1,70 (s); 1,36–1,05 (m); 0,87 (t; *J* = 7,0 Hz). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 153,3, 140,7, 139,1, 126,3, 121,5, 120,2, 51,1, 40,8, 31,9, 30,0, 29,6, 29,6, 29,3, 27,0, 24,5, 22,7, 14,1. **GPC** (THF): Chloroformfraktion: *M<sub>n</sub>* = 8.500 g/mol, *M<sub>w</sub>* = 13.100 g/mol, PD = 1,50. **UV** (CHCl<sub>3</sub>) λ [nm] = 389. **PL** (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>ex</sub> = 350 nm) = 415, 439, 476.

#### Synthesestrategie nach Yamamoto:

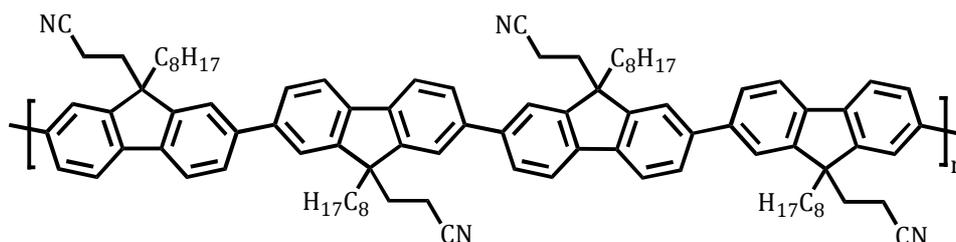
In einem 20 mL-Mikrowellengefäß wird 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (**7**) (500 mg, 0,99 mmol) vorgelegt und in der Glovebox Bis(cyclooctadien)nickel(0) (777 mg, 2,8 mmol) und 2,2'-Bipyridin (406 mg, 2,6 mmol) zugefügt. Unter Lichtausschluss und im Argongegenstrom

werden 15 mL THF und 1,5-Cyclooctadien (281 mg, 2,6 mmol) hinzugefügt und im Mikrowellenreaktor unter Rühren für 15 min auf 120 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird mit Chloroform verdünnt und dreimal mit 2 M Salzsäure, einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gründlich gewaschen. Das Rohpolymer wird in kaltes Methanol gefällt, der Feststoff abfiltriert und unter Verwendung von Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform mittels Soxhlet-Extraktion gereinigt und fraktioniert. Die Chloroformfraktion wird im Vakuum vom Lösemittel befreit und zur weiteren Charakterisierung erneut in kaltes Methanol gefällt. Das Produkt wird als blassgelber Feststoff erhalten (241 mg, 48 %, Chloroformfraktion).

**GPC** (THF): Chloroformfraktion:  $M_n = 65.200$  g/mol,  $M_w = 116.000$  g/mol, PD = 1,78.

**UV** ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$  [nm] = 389. **PL** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) = 415, 439, 476.

### 5.3.5 Ataktisches Poly(9- $\beta$ -cyanoethyl-9-octylfluoren) (aPF8-2CN) (16)

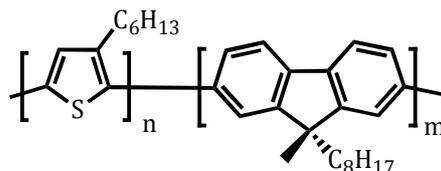


In einem 20 mL-Mikrowellengefäß wird 2,7-Dibrom-9- $\beta$ -cyanoethyl-9-octylfluoren (**14**) (500 mg, 1,02 mmol) vorgelegt und in der Glovebox Bis(cyclooctadien)nickel(0) (660 mg, 2,40 mmol) und 2,2'-Bipyridin (340 mg, 2,18 mmol) zugefügt. Unter Lichtausschluss und im Argongegenstrom werden 10 mL THF und Cyclooctadien (260 mg, 2,40 mmol) zugegeben und im Mikrowellenreaktor unter Rühren für 12 min auf 110 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird mit Chloroform verdünnt und dreimal mit 2 M Salzsäure, einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gründlich gewaschen. Das Rohpolymer wird in kaltes Methanol gefällt, der blassgelbe Feststoff filtriert und unter Verwendung von Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform mittels Soxhlet-Extraktion gereinigt und fraktioniert. Die Chloroformfraktion wird eingengt und zur weiteren Charakterisierung erneut in kaltes Methanol gefällt. Das Produkt wird als blassgelber Feststoff (240 mg, 48 %, Chloroformfraktion) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,92 (d,  $J = 8,0$  Hz); 7,76 (d,  $J = 6,2$  Hz); 7,68 (s); 2,66 (bs); 2,22 (bs); 1,88–1,66 (m); 1,23 (m); 0,84 (m).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 148,9; 141,0; 140,2; 127,4; 121,3; 120,7; 119,9; 54,8; 40,1; 35,9; 31,7; 29,8; 29,2; 23,8;

22,6; 14,0; 12,4. **GPC** (THF): Chloroformfraktion:  $M_n = 39.300$  g/mol,  $M_w = 111.000$  g/mol, PD = 2,83. **UV** ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$  [nm] = 384. **PL** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) = 413, 436. **HOMO**: -5,85 eV.  **$E_g^{\text{opt}}$** : 3,24 eV. **LUMO**: -2,61 eV.

### 5.3.6 Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]-*b*-poly[2,5-(3-hexyl)thiophen] (iPF1-8-*b*-P3HT) (17)

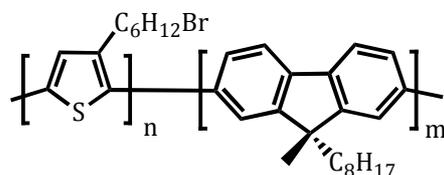


In einem 50 mL-Schlenkcolben werden Bis(dibenzylidenacetone)palladium ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) (5 mg, 8  $\mu\text{mol}$ ), 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) (6,3 mg, 15  $\mu\text{mol}$ ) und Natriumhydrogencarbonat (514 mg, 6,1 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt, der Kolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Entgastes THF (6 mL), und Wasser (6 mL) werden hinzugegeben und die Lösung erneut entgast, bevor unter kräftigem Rühren auf 80 °C erwärmt wird. Eine Lösung von (+)- oder (-)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (380 mg, 0,8 mmol) in THF (4 mL) wird langsam über einen Zeitraum von 2 h hinzugegeben. Nach 8 h wird Brom-endfunktionalisiertes Poly[2,5-(3-hexylthiophen)] (Br-P3HT) (102 mg,  $M_n = 29.200$ ,  $M_w = 31.600$ , PD = 1,08) mit SPhos (6,2 mg, 15  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (6 mg, 9  $\mu\text{mol}$ ) in THF (2 mL) als makromolekularer Endcapper zu der Lösung hinzugegeben und für 40 h bei derselben Temperatur gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird in kaltes Methanol gefällt, das Rohpolymer filtriert und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Hexan, Dichlormethan und Chloroform fraktioniert.

Die Chloroformfraktion liefert das gewünschte Diblockcopolymer als dunkelvioletten Feststoff in einer Ausbeute von 80 mg (13 %, Chloroformfraktion).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,84 (d,  $J = 6,2$  Hz); 7,77–7,64 (m); 6,99 (s); 2,82 (s); 1,76–1,65 (m); 1,52–1,13 (m); 0,98–0,76 (m).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 153,3, 139,9, 133,7, 130,5, 128,6, 126,3, 121,5, 120,2, 51,1, 31,8, 31,7, 30,5, 30,0, 29,5, 29,3, 29,0, 26,9, 22,7, 22,6, 14,1, 14,0. **GPC** (THF): Chloroformfraktion:  $M_n = 52.300$  g/mol,  $M_w = 75.900$  g/mol, PD = 1,45. **UV** ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$  [nm] = 394, 456, 570, 614. **PL** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) = 415, 439, 477, 576.

### 5.3.7 Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)]-*b*-poly[2,5-(3-(6-bromohexyl)thiophen)] (iPF1-8-*b*-P3BrHT) (18)

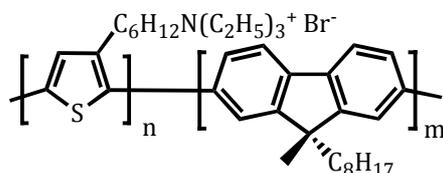


In einem 100 mL-Zweihalskolben werden Bis(dibenzylidenacetone)palladium ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) (17 mg, 30  $\mu\text{mol}$ ), 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos) (19 mg, 46  $\mu\text{mol}$ ) und Natriumhydrogencarbonat (777 mg, 9,3 mmol) unter Schutzgas vorgelegt und der Kolben für 30 min im Vakuum entgast. Unter Argonatmosphäre werden entgastes THF (15 mL) und Wasser (15 mL) hinzugegeben, bevor unter kräftigem Rühren auf 80 °C erwärmt wird. Dann wird eine Lösung von (+)-/(-)-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (500 mg, 1,0 mmol) in THF (5 mL) langsam über einen Zeitraum von 2 h hinzugegeben. Nach 12 h wird Brom-endfunktionalisiertes Poly[3-(6-bromohexyl)thiophen] (Br-P3BrHT) (150 mg,  $M_n = 4.100$ ,  $M_w = 4.500$ , PD = 1,11) mit SPhos (17 mg, 41  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (14 mg, 21  $\mu\text{mol}$ ) in THF (5 mL) als makromolekularer Endcapper zu der Lösung hinzugegeben und für 40 h bei derselben Temperatur gerührt. Nach Beenden der Reaktion wird in kaltes Methanol gefällt, das Rohpolymer abfiltriert und mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Hexan, Dichlormethan und Chloroform fraktioniert.

Die Dichlormethanfraktion liefert dabei das gewünschte Diblockcopolymer als roten Feststoff in einer Ausbeute von 70 mg (11 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 7,88 (d,  $J = 9,3$  Hz); 7,76–7,70 (m); 7,01 (s); 3,48–3,39 (m); 2,86 (s); 2,19 (s); 1,91 (s); 1,80–1,39 (m); 1,33–1,03 (m); 0,99–0,73 (m).  
 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 305 K):  $\delta$  [ppm] = 153,2; 140,7; 139,1; 128,7; 126,3; 122,8; 121,5; 120,2; 51,1; 40,8; 32,7; 31,8; 30,0; 29,7; 29,7 29,2; 28,6; 28,0; 26,9; 24,4; 22,7; 22,6; 14,1.  
**GPC** (THF): Dichlormethanfraktion:  $M_n = 16.600$  g/mol,  $M_w = 65.400$  g/mol, PD = 3,94. **UV** ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$  [nm] = 386, 443. **PL** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) = 415, 439, 475, 573.

**5.3.8 Poly[2,7-(9-methyl-9-cotylfluoren)]-*b*-poly[2,5-(3-(6-triethylammoniumhexyl)thiophen)] (iPF1-8-*b*-P3TEAHT) (19)**



In einem 50 mL-Zweihalskolben werden PF1-8-*b*-P3BrHT (70 mg) und Triethylamin (2 mL, 10,5 mmol) in THF (30 mL) unter Argon vorgelegt und die Reaktionslösung für 48 h bei 80 °C gerührt. Nicht umgesetztes Amin und Lösemittel werden anschließend destillativ entfernt.

Die weitere Reinigung des polymeranalog funktionalisierten Polymers erfolgt über Dialyse (Spectra/Por3Dialysis Membrane, MWCO: 3,500) in THF/Wasser-Mischungen (2:1; 3:1, 4:1) für jeweils 1-3 Tage. Im Anschluss wird das Polymer erneut in kaltes Methanol gefällt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Diblockcopolymer wird in einer Ausbeute von 65 mg (93 %, Dichlormethanfraktion) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 7,88 (d, *J* = 9,2 Hz); 7,76–7,68 (m); 7,01 (s); 3,45 (s); 2,86 (s); 2,11 (s); 1,92 (s); 1,83–1,47 (m); 1,41–1,03 (m); 0,98–0,69 (m). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 305 K): δ [ppm] = 153,2; 140,7; 139,1; 126,3; 121,5; 120,2; 51,1; 40,8; 37,1; 32,0; 31,8; 30,0; 29,7; 29,7 29,4; 29,2; 26,9; 22,7; 22,6; 14,1; 14,1. **GPC** (THF): Dichlormethanfraktion:  $M_n$  = 13.600 g/mol,  $M_w$  = 31.900 g/mol, PD = 2,35. **UV** (CHCl<sub>3</sub>) λ [nm] = 387, 441. **PL** (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>ex</sub> = 350 nm) = 414, 437, 476, 571.

## 6 Anhang

### 6.1 Danksagungen

Die Fertigstellung dieser Dissertation wäre mir ohne die Hilfe vieler direkter und indirekter Unterstützer nicht gelungen. Zunächst möchte ich mich von daher bei allen Leuten bedanken, die mir geholfen haben, diese Arbeit zu schreiben.

Dr. Anton Kiriya vom Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden e.V. möchte ich herzlich für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit danken.

Dr. Michael Forster und Dr. Sybille Allard möchte ich dafür danken, dass sie mich in die Arbeit an unterschiedlichsten Forschungsprojekten integriert und mich stets dabei unterstützt haben.

Michael möchte ich besonders dafür danken, dass er diese Arbeit korrekturgelesen hat und stets offen für angeregte Unterhaltungen über PS-starke Motorräder war.

Sylvia Adamczyk danke ich für die Messungen diverser AFM-Aufnahmen, AC2- und GPC-Messungen.

Anke Helfer gilt mein Dank für die Messung zahlreicher GPC-, TGA-, DSC- und APLI-MS-Proben. Aber noch viel mehr möchte ich Anke für ihre stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei allen aufkommenden Problemen danken. Ohne die gute Seele des Arbeitskreises würden sehr viele Dinge nicht so funktionieren, wie sie es tun. Sie ist nicht nur fachlich, sondern viel mehr persönlich eine absolute Bereicherung.

Außerdem danke ich allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter der Scherf Group, die mich während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe unterstützt und den teils doch frustrierenden Alltag erleichtert haben.

Besonderer Dank gilt dabei meinen Bürokollegen Kim-Julia Kass, Martin Fritsch, Christian Widling und Stefan Jung. Die teils unterirdischen und absolut niveaulosen Witze, lustigen Videos und äußerst interessanten Gespräche haben sehr geholfen, eine besondere Atmosphäre zu schaffen und ab und an einfach mal den Kopf ausschalten zu können, damit auch Rückschläge einfacher zu verdauen sind.

Den ehemaligen Mitarbeitern Tina Schottler, Daniel Dolfen, Dietrich Breusov, Ana Marques und Christof J. Kudla möchte ich für die stets lustige und entspannte Atmosphäre sowie jedwede Hilfestellung im Verlauf meiner Zeit im AK Scherf danken.

Tina und Daniel möchte ich dabei besonders für die gemeinsame Zeit an und ebenso außerhalb der Uni danken. Die tolle Zeit werde ich nie vergessen!

Kim-Julia Kass, Martin Fritsch und Sebastian Kowalski sei sehr herzlich für die Vorkorrektur dieser Arbeit gedankt.

Kerstin Müller möchte ich für die stetige Hilfe bei administrativen Aufgaben und die moralische Unterstützung danken.

Ich möchte mich ebenfalls bei den Mitarbeitern der Routine-Analytik der Bergischen Universität Wuppertal bedanken, sowie allen Kooperationspartnern, die Ergebnisse zu dieser Arbeit beigesteuert haben.

Besonderer Dank gilt vor allem Prof. Dr. Ullrich Scherf, dafür dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und mir durch die angenehme Arbeitsatmosphäre, sein stets offenes Ohr bei Problemen und den gewährten Freiraum zur selbstständigen Forschung ermöglicht hat, mich persönlich weiter zu entwickeln. Außerdem möchte ich ihm danken, dass ich durch zahlreiche Konferenzbesuche, Projekttreffen und einen Forschungsaustausch die Chance hatte, sehr interessante Menschen, tolle Städte und andere Kulturen kennenzulernen. Vielen Dank Ulli!

Großer Dank gebührt auch all meinen Freunden und Kommilitonen, die mich in den ganzen Jahren begleitet und vor allem außerhalb der Uni unterstützt haben, die ich an dieser Stelle nicht alle namentlich nennen kann.

Ganz besonders danke ich Steffen Jaret Staab. Du hast immer ein offenes Ohr und bist gerade außerhalb der Uni in jeder Lebenslage stets eine große Stütze für mich! Wir haben viele tolle Dinge erlebt die ich niemals vergessen werde. Danke!

Zu guter Letzt möchte ich den mit Abstand größten Dank meiner Familie aussprechen. Vor allem danke ich meinen Eltern Norbert und Cornelia sowie meinem Bruder Jens. Ihr habt mich die ganzen Jahre in allem unterstützt. Ohne euch und euren bedingungslosen Rückhalt in jeder Lebenssituation wäre ich niemals soweit gekommen und hätte es nicht geschafft!

***Ich danke euch aus tiefstem Herzen!!!***

---

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

AFM	atomic force microscopy (dt.: Rasterkraftmikroskopie)
aPF1-8	Ataktisches Poly(9-methyl-9-octylfluoren)
aPF1-8- <i>b</i> -P3HT	Ataktisches Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)- <i>b</i> - poly[2,5-(3-hexyl)thiophen]
aPF1-8- <i>b</i> -P3BrHT	Ataktisches Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)- <i>b</i> - poly[2,5-(3-bromhexyl)thiophen]
aPF1-8- <i>b</i> -P3TEAHT	Ataktisches Poly[2,7-(9-methyl-9-octylfluoren)- <i>b</i> - poly[2,5-(3-(6-triethylammoniumhexyl)thiophen]
aPF1-12	Ataktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren)
aPF8-2CN	Ataktisches Poly(9- $\beta$ -cyanoethyl-9-octylfluoren)
APLI-MS	atmospheric pressure laser-induced mass spectroscopy
Ar	Aromat, aromatisch
BHJ-OPV	„bulk-heterojunction“-Typ organische Solarzelle
bpy	2,2'-Bipyridyl
CD	Circulardichroismus
CLSM	confocal laser scanning microscope (dt.: konfokales Laser-Raster-Mikroskop)
COD	1,5-Cyclooctadien
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	differential scanning calorimetry (dt.: Dynamische Differenzkalorimetrie)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Essigester
EML	emission layer (dt.: Emitterschicht)
ETL	electron transport layer (dt.: Elektronentransportschicht)
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GRIM	grignard metathesis (dt.: Grignard-Metathese)

---

HOMO	highest occupied molecular orbital (dt.: höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	high performance liquid chromatography (dt.: Hochleistungsflüssigchromatographie)
HTL	hole transport layer (dt.: Lochleitungsschicht)
iPF1-8	Isotaktisches Poly(9-methyl-9-octylfluoren)
iPF1-12	Isotaktisches Poly(9-dodecyl-9-methylfluoren)
ISC	intersystem crossing
ITO	indium tin oxide (dt.: Indiumzinnoxid)
IQE	internal quantum efficiency (dt.: Interne Quantenausbeute)
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LCD	liquid crystal display (dt.: Flüssigkristall Display)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (dt.: niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
<i>m</i>	Multipllett
MALDI-TOF-MS	matrix-assisted-laser-desorption induced time-of-flight-mass-spectrometer
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
$M_n$	Zahlenmittlere Molekülmasse
MS	Massenspektrometer
$M_w$	Gewichtsmittlere Molekülmasse
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
Ni(COD) <sub>2</sub>	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
NMR	nuclear magnetic resonance (dt.: Kernresonanz)
OLED	organic light-emitting diode (dt.: Organische lichtemittierende Diode)
OPV	organic photovoltaics (dt.: Organische Photovoltaik)
ORD	Optische Rotationsdispersion
P3AT	Poly[2,5-(3-alkyl)thiophen]
P3BrHT	Poly[2,5-3-(6-bromhexyl)thiophen]
P3HT	Poly[2,5-(3-hexyl)thiophen]
P3PT	Poly(2,5-(3-phenoxyethyl)thiophen)
P3TEAHT	Poly[2,5-(3-(6-triethylammoniumhexyl)thiophen)]
PCy <sub>3</sub>	Tricyclohexylphosphin
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen

PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat)
PEO	Polyethylenoxid bzw. Polyethylenglycol
PF	Polyfluoren
PL	Photolumineszenz
PLQY	photoluminescence quantum yield (dt. Photolumineszenzquantenausbeute)
ppm	parts per million
q	Quartett
rac	racemic (dt.: racemisch)
t	Triplett
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	ultraviolett/visible (dt. ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich) 200-800 nm

### 6.3 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Flexible OLED (oben links), Showcase verschiedenfarbiger OLED-Panel (unten links) und weißes Licht emittierende OLED-Panel mit verschiedenen Formen <sup>10</sup> .....	2
<b>Abbildung 2:</b> Aufbau einer Mehrschicht-OLED .....	3
<b>Abbildung 3:</b> Designentwürfe für OLED-Rückleuchten, die in Wagen der Audi AG verwendet werden sollen.....	5
<b>Abbildung 4:</b> Schematisches Energie-Diagramm einer Dreischicht-OLED mit Darstellung der grundlegenden Prozesse, die zur Lichtemission führen <sup>11</sup> ; $\phi_A$ und $\phi_C$ bezeichnen die Austrittsarbeit an Anode und Kathode .....	6
<b>Abbildung 5:</b> Aktueller Flachbildfernseher mit OLED-Technologie (links) und Smartphone mit einem Full-HD Super AMOLED-Display (rechts) der Firma Samsung .....	9
<b>Abbildung 6:</b> Chemische Strukturen von Poly(para-phenylenvinyl) (PPV), Poly(para-phenyl) (PPP) und Polyfluoren (PF); R = Alkyl, Aryl, Alkoxy,.....	10
<b>Abbildung 7:</b> Darstellungsmethoden für Polyfluorene über eine Kupplung nach Yamamoto unter Verwendung von Nickel(0)-Verbindungen, sowie mittels Palladium(0)-katalysierter Suzuki-Kreuzkupplung.....	11
<b>Abbildung 8:</b> Beispiele für AA/BB-Monomere und ein AB-Monomer zur Herstellung von Polyfluorenen (R = Alkyl) .....	12
<b>Abbildung 9:</b> Vereinfachtes Reaktionsschema einer Palladium(0)-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung ( $M = B(OR)_2$ ; $X = Br, I$ ; $R_{1,2} = Aryl$ ) .....	12
<b>Abbildung 10:</b> Übersicht der Teilschritte einer Übergangsmetall-vermittelten Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto.....	13
<b>Abbildung 11:</b> Beispiele für „coil-coil“ (PE-b-PEO), „rod-coil“ (PF8-b-PEO) und „rod-rod“ (P3HT-b-PF1-8) Diblockcopolymeren.....	15
<b>Abbildung 12:</b> Mögliche Anordnungen der Aggregate von Diblockcopolymeren .....	16
<b>Abbildung 13:</b> Exemplarische Darstellung des Einflusses eines optisch aktiven, chiralen Mediums (blau) auf rechts- und linkscircular polarisiertes Licht.....	18
<b>Abbildung 14:</b> CD- und UV-Spektrum von (R)-Limonen (1R) und (S)-Limonen (1S) in Hexan bei 25°C .....	20

---

<b>Abbildung 15:</b> Chemische Strukturen von ataktischem (links), isotaktischem (mitte) und syndiotaktischem (rechts) Poly(9-methyl-9-octylfluoren) PF1-8.....	21
<b>Abbildung 16:</b> Strukturen der all-konjugierten „rod-rod“ Diblockcopolymeren iPF1-8-b-P3HT und iPF1-8-b-P3TEAHT.....	22
<b>Abbildung 17:</b> Vergleich der Strukturen von isotaktischem, syndiotaktischem und ataktischem Polypropylen.....	23
<b>Abbildung 18:</b> 2D-WAXS-Spektren von aPF1-12 (links) und iPF1-12 (rechts); Aufnahmen bei 30°C <sup>115</sup> .....	25
<b>Abbildung 19:</b> Normierte Absorptionsspektren von PF8 in Lösung (rot) und von einem drop-cast Film (schwarz).....	26
<b>Abbildung 20:</b> Syntheseroute zu isotaktischem und ataktischem PF1-8: (a) n-BuLi, CH <sub>3</sub> I; (b) KOH, C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br; (c) n-BuLi, C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> BO <sub>3</sub> ; (d) präp. chirale HPLC; (e)/(f) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Base; (g) Ni(COD) <sub>2</sub> , COD, bpy.....	28
<b>Abbildung 21:</b> Syntheseroute zum isotaktischen und ataktischen PF1-12: (a) n-BuLi, CH <sub>3</sub> I; (b) KOH, C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br; (c) n-BuLi, C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> BO <sub>3</sub> ; (d) präp. chirale HPLC; (e)/(f) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Base; (g) Ni(COD) <sub>2</sub> , COD, bpy.....	30
<b>Abbildung 22:</b> <sup>1</sup> H-NMR- (rot) und <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (blau) von 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-methylfluoren (7).....	31
<b>Abbildung 23:</b> <sup>1</sup> H-NMR- (rot) und <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (blau) von rac-(2-Brom-9-methyl-9-octylfluoren)-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (3).....	32
<b>Abbildung 24:</b> Synthese des Liganden für den Katalysator PdCl <sub>2</sub> (LC-4) <sub>2</sub> ausgehend von Diphenylphosphan; (a) 4-Fluorbenzonnitril, KOH, DMSO; (b) conc. HCl.....	34
<b>Abbildung 25:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von aPF1-8 (grün) und iPF1-8 (rot) aufgenommen in CDCl <sub>3</sub> (Chloroformfraktion; ohne Zusatz von Endcapper).....	36
<b>Abbildung 26:</b> <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum von aPF1-8 mit vergrößerter Darstellung der beiden Signale bei 121,5 ppm und 140,7 ppm aufgenommen in CDCl <sub>3</sub> .....	37
<b>Abbildung 27:</b> Ausschnitt aus der Polymerhauptkette mit Darstellung der kürzesten Verbindung zwischen zwei Stereozentren (rot).....	38
<b>Abbildung 28:</b> Absorptions- und Emissionsspektren von iPF1-8 in CHCl <sub>3</sub> /MCH; Messbereich von 100 % Methylcyclohexan bis 100 % Chloroform.....	39
<b>Abbildung 29:</b> Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von aPF1-8 und iPF1-8 in Chloroformlösung und im Film.....	40

---

---

<b>Abbildung 30:</b> CD- und UV-Messungen von iPF1-8 unter Zusatz von (R)- und (S)-Limonen in ternären Lösemittelgemischen vom Polymer in Chloroformlösung; Mischungsverhältnis: Polymerlösung/(R)- bzw. (S)-Limonen/Methanol 0,7/1,0/1,3 (v/v/v); $c = 0,005 \text{ mol/L}$ .....	42
<b>Abbildung 31:</b> CD-Messungen von iPF1-8 in Chloroform- oder THF-enthaltenden ternären Lösemittelgemischen bei gleicher Konzentration $c = 0,005 \text{ mol/L}$ (oben); CD-Messungen in THF-haltigen, ternären Lösemittelgemischen zur Untersuchung eines möglichen Alterungseffektes nach 7 Tagen; $c = 0,1 \text{ mol/L}$ (unten) .....	43
<b>Abbildung 32:</b> DSC-Messung von aPF1-8; Heizrate: $10^\circ \text{ C/min}$ .....	44
<b>Abbildung 33:</b> Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films von aPF1-8 bei Temperaturen von $100^\circ \text{ C}$ – $260^\circ \text{ C}$ ; Aufnahme im Randbereich des Films; 50-fache Vergrößerung .	45
<b>Abbildung 34:</b> Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films von iPF1-8 bei Temperaturen von $100^\circ \text{ C}$ – $260^\circ \text{ C}$ ; 50-fache Vergrößerung .....	46
<b>Abbildung 35:</b> $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von aPF1-12 (grün) und iPF1-12 (rot) aufgenommen in $\text{CDCl}_3$	48
<b>Abbildung 36:</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von aPF1-12 mit vergrößerter Darstellung der Signale bei $121,5 \text{ ppm}$ und $140,7 \text{ ppm}$ aufgenommen in $\text{CDCl}_3$ .....	49
<b>Abbildung 37:</b> Normierte Absorptionsspektren (oben) und Emissionsspektren (unten) von aPF1-12 und iPF1-12 in Chloroformlösung.....	50
<b>Abbildung 38:</b> CD- und UV-Messungen von iPF1-12 unter Zusatz von (R)- und (S)-Limonen in ternären Lösemittelgemischen vom Polymer in Chloroformlösung; Mischungsverhältnis: Polymerlösung/(R)- bzw. (S)-Limonen/Methanol 0,7/1,0/1,3 (v/v/v); $c = 0,005 \text{ mol/L}$ .....	51
<b>Abbildung 39:</b> DSC-Messung von aPF1-12; Heizrate: $10^\circ \text{ C/min}$ .....	52
<b>Abbildung 40:</b> Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films von aPF1-12 bei Temperaturen von $120^\circ \text{ C}$ – $260^\circ \text{ C}$ ; 50-fache Vergrößerung .....	53
<b>Abbildung 41:</b> Vergrößerung der polarisationsmikroskopischen Aufnahme von aPF1-12 bei $160^\circ \text{ C}$ .....	53
<b>Abbildung 42:</b> Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines drop-cast Films von iPF1-12 bei Temperaturen von $120^\circ \text{ C}$ – $260^\circ \text{ C}$ ; Aufnahme im Randbereich des Films; 50-fache Vergrößerung .	54
<b>Abbildung 43:</b> Syntheseroute zu isotaktischem und ataktischem PF8-2CN: (a) $n\text{-BuLi}$ , $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ ; (b) $\text{Br}_2$ , $\text{FeCl}_3$ ; (c) Triton B, Acrylnitril; (d) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ , $\text{PCy}_3$ ; Bis(pinacolato)diboron; (e) präp. chirale HPLC; (f) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Base; (h) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , COD, bpy.....	55
<b>Abbildung 44:</b> $^1\text{H-NMR}$ - (rot) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (blau) von 2,7-Dibrom-(9- $\beta$ -cyanoethyl)-9-octylfluoren ( <b>14</b> ).....	57

---

<b>Abbildung 45:</b> Exemplarische Darstellung einer Miyaura-Borylierung .....	58
<b>Abbildung 46:</b> Beispiele für Phosphinliganden, die zur Stabilisierung von Palladium(0)-Spezies in Kupplungsreaktionen eingesetzt werden <sup>149</sup> .....	59
<b>Abbildung 47:</b> Drei unterschiedliche Methoden zur Borylierung des Fluoren Monomers; Ansätze 1 und 2 verfolgen die Methode der Borylierung nach Miyaura; Ansatz 3 beschreibt den Standardweg einer Metallierung mit <i>n</i> -BuLi .....	59
<b>Abbildung 48:</b> Exemplarische Darstellung einer in situ-Synthese aromatischer Biaryle ( <i>X</i> = Br, I) .....	60
<b>Abbildung 49:</b> Bildung eines Carb-Anions in seinen beiden tautomeren Formen (mittels IR-Spektroskopie bestätigt) durch Umsetzung von $\alpha$ -Methylnitrilen mit <i>n</i> -BuLi .....	60
<b>Abbildung 50:</b> Bestimmung von $E_g^{opt}$ aus dem UV/Vis-Film-Spektrum des Polymers .....	62
<b>Abbildung 51:</b> <sup>1</sup> H-NMR- (rot) und <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Spektrum (blau) von aPF8-2CN aufgenommen in CDCl <sub>3</sub> .....	63
<b>Abbildung 52:</b> Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von aPF8-2CN in Chloroformlösung .....	64
<b>Abbildung 53:</b> DSC-Messung von aPF8-2CN; Heizrate: 10° C/min .....	65
<b>Abbildung 54:</b> Syntheseroute zu all-konjugierten Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymeren; (a) Pd( <i>dba</i> ) <sub>2</sub> , SPhos; NaHCO <sub>3</sub> , P3HT; (b) Pd( <i>dba</i> ) <sub>2</sub> , SPhos; NaHCO <sub>3</sub> , P3BrHT; (c) Triethylamin .....	67
<b>Abbildung 55:</b> Schematische Übersicht von Polykondensationsreaktionen mit AA- (oben), AA/BB- (mitte) und AB-Typ-Monomeren (unten), die zu Di- und Triblockcopolymeren führen; der dabei eingesetzte makromolekulare Encapper ist rot dargestellt .....	67
<b>Abbildung 56:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von iPF1-8-b-P3HT mit Ausschnitt des Bereichs zwischen 6,88 ppm und 6,93 ppm, aufgenommen in CDCl <sub>3</sub> .....	71
<b>Abbildung 57:</b> Normiertes Absorptionsspektrum (oben) und normiertes Emissionsspektrum (unten) von iPF1-8-b-P3HT in Chloroformlösung ( $\lambda_{ex}$ = 350 nm) .....	73
<b>Abbildung 58:</b> AFM-Aufnahmen von iPF1-8-b-P3HT aus THF (3 mg/mL); Topographie unter Angabe der Partikelgrößen (links) sowie Phasenbild (rechts) .....	74
<b>Abbildung 59:</b> AFM-Aufnahmen von iPF1-8-b-P3HT auf Glimmer aus THF/Wasser-Lösung (70:30); Mögliche Bildung von Polymerkristallen (a) und (b); Topographie (links) bzw. Phasenbild (rechts) .....	75
<b>Abbildung 60:</b> Vergrößerung des in Abbildung 59 dargestellten Bereichs mit Topographie und Phasenbild (oben), Topographie und Phasenbild des oberen rechten Bereichs von Abbildung 60 (oben), wiederum in Vergrößerung (unten) .....	76

---

---

<b>Abbildung 61:</b> GPC-Chromatogramm von <i>iPF1-8-b-P3BrHT</i> detektiert in THF-Lösung bei verschiedenen Absorptionswellenlängen .....	78
<b>Abbildung 62:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <i>iPF1-8-b-P3BrHT</i> (rot), aufgenommen in CDCl <sub>3</sub> , sowie <i>iPF1-8-b-P3HT</i> (blau), aufgenommen in CDCl <sub>3</sub> .....	79
<b>Abbildung 63:</b> Normiertes Absorptionsspektrum (oben) und Emissionsspektrum (unten) von <i>iPF1-8-b-P3BrHT</i> in Chloroformlösung .....	80
<b>Abbildung 64:</b> CD- (oben) und UV/Vis-Spektren (unten) von <i>iPF1-8-b-P3BrHT</i> unter Zusatz von (R)- und (S)-Limonen in ternären Lösemittelgemischen aus THF/Methanol/(R)- bzw. (S)-Limonen; Mischungsverhältnis: Polymerlösung/(R)- bzw. (S)-Limonen/Methanol 0,7/1,3/1,0 (v/v/v); c = 0,01 mol/L.....	81
<b>Abbildung 65:</b> Absorptions- (oben) und Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) (unten) von <i>iPF1-8-b-P3TEAHT</i> in THF/Methanol-Mischungen .....	84
<b>Abbildung 66:</b> Topographie (oben), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten) eines Films von <i>iPF1-8-b-P3TEAHT</i> aus THF-Lösung auf Quarzglas .....	86
<b>Abbildung 67:</b> Topographie (oben), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten) eines vergrößerten Filmausschnitts von Abbildung 66.....	86
<b>Abbildung 68:</b> Topographie (oben), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten) von <i>iPF1-8-b-P3TEAHT</i> aus THF/MeOH-Mischung (30:70) auf Glimmer.....	87
<b>Abbildung 69:</b> CD-Messungen von <i>iPF1-8-b-P3TEAHT</i> in binären Lösemittelgemischen von THF/Methanol; c = 0,05 mol/L .....	88
<b>Abbildung 70:</b> CD- und UV-Messungen von <i>iPF1-8-b-P3TEAHT</i> unter Zusatz von (R)- und (S)-Limonen in ternären Lösemittelgemischen THF/Methanol/(R)- bzw. (S)-Limonen; Mischungsverhältnis: Polymerlösung/(R)- bzw. (S)-Limonen/Methanol 0,7/1,3/1,0 (v/v/v); c = 0,05 mol/L.....	89

---

## 6.4 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Molekulargewichte für aPF1-8 und iPF1-8, hergestellt nach den jeweils angegebenen Synthesemethoden.....	35
<b>Tabelle 2:</b> GPC-Analyse der Polymere aPF1-12 und iPF1-12, sowie Vergleich der verwendeten Synthesemethoden.....	47
<b>Tabelle 3:</b> GPC-Analyseergebnisse von aPF8-2CN .....	61
<b>Tabelle 4:</b> GPC-Analyseergebnisse von P3HT, iPF1-8-b-P3HT und iPF1-8 (berechnet).....	71
<b>Tabelle 5:</b> GPC-Analyseergebnisse von P3BrHT, iPF1-8-b-P3BrHT und iPF1-8 (berechnet).....	77
<b>Tabelle 6:</b> GPC-Analyseergebnisse von iPF1-8-b-P3TEAHT .....	82

## 6.5 Formelverzeichnis

<b>Formel 1:</b> Photonenenergie.....	62
<b>Formel 2:</b> Vereinfachte Formel für die Photonenenergie.....	62
<b>Formel 3:</b> Berechnung der optischen Bandlücke .....	63
<b>Formel 4:</b> Definition des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters.....	68
<b>Formel 5:</b> Formel für die Berechnung der Kontakt-Energie zweier Polymersegmente $i$ und $j$ .....	69
<b>Formel 6:</b> Flory-Huggins-Parameter unter Einbeziehung des Segment-Volumens $V$ und dem nahesten Kontakt zum Nachbar-Segment $z$ .....	69

---

## 6.6 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> C.J. Humphreys, *MRS Bull.* **2008**, 33,459.
- <sup>2</sup> K.T. Kamtekar, A.P. Monkman, M.R. Bryce, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 572.
- <sup>3</sup> B.W. D'Andrade, S.R. Forrest, *Adv. Mater* **2004**, 16, 1585.
- <sup>4</sup> S.O. Kim, K.H. Lee, G.Y. Kim, J.H. Seo, Y.K. Kim, S.S. Yoon, *Synth. Met.* **2010**, 160, 1259.
- <sup>5</sup> G.E. Jabbour, Y. Kawabe, S.E. Shasheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1762.
- <sup>6</sup> M.Pope, H.P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38 (8), 2042.
- <sup>7</sup> W. Helfrich, W.G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14 (7), 229.
- <sup>8</sup> C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51 (12), 913.
- <sup>9</sup> J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackey, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- <sup>10</sup> Osram und Philips bieten seit 2010 kommerziell erhältliche weiße OLEDs an; [www.osram.com](http://www.osram.com), [www.lighting.philips.com](http://www.lighting.philips.com)
- <sup>11</sup> W. Brütting, J. Frischeisen, T.D. Schmidt, B.J. Scholz, C. Mayr, *Phys. Status Solidi A* **2013**, 210, 44.
- <sup>12</sup> L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 481.
- <sup>13</sup> S.A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P.J. Brock, J.C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2067.
- <sup>14</sup> J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, P. Di Marco, V. Fattori, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 710.
- <sup>15</sup> G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135,173.
- <sup>16</sup> Audi AG, [www.audi.de](http://www.audi.de), **2014**.
- <sup>17</sup> R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, *Nature* **1999**, 397, 6715.
- <sup>18</sup> W. Brütting, W. Rieß, *Physik Journal* **2008**, 7, 33.
- <sup>19</sup> Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Nature* **1999**, 397, 414.
- <sup>20</sup> P.K.H. Ho, J.S. Kim, J.H. Burroughes, H. Becker, S.F.Y. Li, T.M. Brown, F. Cacialli, R.H. Friend, *Nature* **2000**, 404, 481.
- <sup>21</sup> M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, Z.V. Vardeny, *Nature* **2001**, 409, 494.
- <sup>22</sup> C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 5048.
- <sup>23</sup> H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 241, 1.
- <sup>24</sup> C. Chaudhuri, E. Sigmund, A. Meyer, L. Röck, P. Klemm, S. Lautenschlager, A. Schmid, S. R. Yost, T. Van Voorhis, S. Bange, S. Höger, J.M. Lupton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13449.
- <sup>25</sup> S.L.M Mensfoort, M. Carvelli, M. Megens, D. Wehenkel, M. Bartyzel, H. Greiner, R.A.J. Janssen, R. Coehoorn, *Nature Photon.* **2010**, 4, 329.
- <sup>26</sup> D. Gebeyehu, K. Walzer, G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, *Synth. Met.* **2005**, 148, 205.

- 
- <sup>27</sup> M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J.S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz, *Org. Electron.* **2003**, *4*, 89.
- <sup>28</sup> J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 729.
- <sup>29</sup> D.A. Pardo, G.E. Jabbour, N. Peyghambarian, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1249.
- <sup>30</sup> Samsung Group, [www.samsung.com](http://www.samsung.com), **2014**.
- <sup>31</sup> H. Lee, I. Park, J. Kwak, D.Y. Yoon, C.L. Kallmann, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 153306.
- <sup>32</sup> R. Chesterfield, A. Johnson, C. Lang, M. Stainer, J. Ziebarth, *Information Display* **2011**, *1*, 24.
- <sup>33</sup> M. Zhang, Z. Chen, L. Xiao, B. Qu, Q. Gong, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 113105.
- <sup>34</sup> *Polyfluorenes*, Hrsg.: U. Scherf, D. Neher, *Advances in Polymer Sciences*, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 978-3-540-68733-7, Bd. 212, **2008**.
- <sup>35</sup> H.-G. Nothofer, *Dissertation*, Universität Potsdam **2001**, Logos-Verlag, Berlin, ISBN 3-89722-668-5.
- <sup>36</sup> D. Neher, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1365.
- <sup>37</sup> U. Scherf, E.J.W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- <sup>38</sup> R. Abbel, A.P.H.J. Schenning, E.W. Meijer, *J. Polym. Sci. A* **2009**, *47*, 4215.
- <sup>39</sup> Q.B. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
- <sup>40</sup> M. Ariu, D.G. Lidzey, M. Sims, A.J. Cadby, P.A. Lane, D.D.C. Bradley, *J. Phys.: Cond. Matter* **2002**, *14*, 9975.
- <sup>41</sup> A.J. Cadby, P.A. Lane, H. Mellor, S.J. Martin, M. Grell, C. Giebeler, D.D.C. Bradley, M. Wohlgenannt, C. An, Z.V. Vardeny, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 15604.
- <sup>42</sup> A.W. Grice, D.D.C. Bradley, M.T. Bernius, M. Inbasekaran, W.W. Wu, E.O. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629.
- <sup>43</sup> N. Dieter, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1365.
- <sup>44</sup> Q. Zhao, S.-J. Liu, W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1580.
- <sup>45</sup> O. Inganäs, F. Zhang, M.R. Andersson, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1731.
- <sup>46</sup> M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys. 2* **1989**, *28*, L1433.
- <sup>47</sup> N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- <sup>48</sup> N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- <sup>49</sup> N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- <sup>50</sup> T. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 999.
- <sup>51</sup> T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
- <sup>52</sup> T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota, *Chem. Lett.* **1988**, 153.
- <sup>53</sup> M. Abila, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1255.
- <sup>54</sup> D. Marsitzky, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 275.
- <sup>55</sup> P.T. Wu, G.Q. Ren, C.X. Li, R. Mezzenga, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2317.
-

- 
- <sup>56</sup> J.Y. Park, N. Koenen, M. Forster, R. Ponnampati, U. Scherf, R. Advincula, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6169.
- <sup>57</sup> U. Scherf, R.C. Evans, A. Gutacker, G. Bazan, *Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications* (Eds.: B. Liu, G. Bazan), Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 9783527655700, **2013**.
- <sup>58</sup> A. Kros, W. Jesse, G.A. Metselaar, J.J.L.M. Cornelissen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4349.
- <sup>59</sup> J. Rodriguez-Hernandez, S. Lecommandoux, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2026.
- <sup>60</sup> D.M. Vriezema, M.C. Aragonès, J.A.A.W. Elemans, J.J.L.M. Cornelissen, A.E. Rowan, R.J.M. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445.
- <sup>61</sup> U. Scherf, S. Adamczyk, A. Gutacker, N. Koenen, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1059.
- <sup>62</sup> K. Oshimizu, M. Ueda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5289.
- <sup>63</sup> U. Scherf, A. Gutacker, N. Koenen, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1086.
- <sup>64</sup> A. Gutacker, C.-Y. Lin, L. Ying, T.-Q. Ngyen, U. Scherf, G.C. Bazan, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4441.
- <sup>65</sup> A. Gutacker, S. Adamczyk, A. Helfer, L.E. Garner, R.C. Evans, S.M. Fonseca, M. Knaapila, G.C. Bazan, H.D. Burrows, U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1423.
- <sup>66</sup> W. Haidinger, *Poggendorfs Ann.* **1847**, *70*, 531.
- <sup>67</sup> A.M. Cotton, *Ann. Chim. Physique* **1896**, *8*, 347.
- <sup>68</sup> G. Snatzke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 14.
- <sup>69</sup> M. Oda, S.C.J. Meskers, H.G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 575.
- <sup>70</sup> M. Grell, D.D.C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K.S. Whitehead, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810.
- <sup>71</sup> H.-Z. Tang, M. Fujiki, M. Montonaga, *Polymer* **2002**, *43*, 6213.
- <sup>72</sup> H.-Z. Tang, M. Fujiki, T. Sato, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6439.
- <sup>73</sup> B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6143.
- <sup>74</sup> D. Lee, Y.-J. Jin, H. Kim, N. Suzuki, M. Fujiki, T. Sakaguchi, S.G. Kim, W.-E. Lee, G. Kwak, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5379.
- <sup>75</sup> Y. Kawagoe, M. Fujiki, Y. Nakano, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 637.
- <sup>76</sup> W. Zhang, K. Yoshida, M. Fujiki, X. Zhu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5105.
- <sup>77</sup> M. Fujiki, Y. Kawagoe, Y. Nakano, A. Nakao, *Molecules* **2013**, *18*, 7035.
- <sup>78</sup> J. Liu, J. Zhang, S. Zhang, N. Suzuki, M. Fujiki, L. Wang, L. Li, W. Zhang, N. Zhou, X. Zhu, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 784.
- <sup>79</sup> Y. Nakano, F. Ichianagi, M. Naito, Y. Yang, M. Fujiki, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6636.
- <sup>80</sup> Y. Nakano, Y. Liu, M. Fujiki, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 460.
- <sup>81</sup> M. Buono, I. Immediata, P. Rizzo, G. Guerra, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10992.
- <sup>82</sup> M. Suarez, G.B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6732.
- <sup>83</sup> Y.F. Zhang, G.B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7192.
- <sup>84</sup> C.S. Wang, H.S. Fei, Y. Qui, Y.Q. Yang, Z.Q. Wie, Y.Q. Tian, Y.M. Chen, Y.Y. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 19.

- 
- <sup>85</sup> M. Schadt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 305.
- <sup>86</sup> D.J. Borer, J. Lub, G.N. Mol, *Nature* **1995**, *378*, 467.
- <sup>87</sup> M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brian, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737.
- <sup>88</sup>] G. Natta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1956**, *68*, 393.
- <sup>89</sup> G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, *Makromol. Chem.* **1956**, *20*, 37.
- <sup>90</sup> G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1959**, *34*, 351.
- <sup>91</sup> G. Natta, P. Corradini, *J. Polym. Sci.* **1956**, *20*, 251.
- <sup>92</sup> G. Natta, I. Bassi, P. Corradini, *Makromol. Chem.* **1956**, *18-9*, 455.
- <sup>93</sup> G.L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459.
- <sup>94</sup> E.P. Moore, Jr., *Polypropylene Handbook*, Carl-Hanser-Verlag, München, ISBN 9-78344618-176-2, **1996**.
- <sup>95</sup> J. Karger-Kocsis, *Polypropylene, An A-Z Reference*, Kluwer Academic Publishers, **1999**.
- <sup>96</sup> Nobelpreis für Chemie „für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und der Technologie der Hochpolymeren“ (Ziegler-Natta-Verfahren), In Oslo, **1963**.
- <sup>97</sup> W. Kaminsky, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1985**, *190*, 17.
- <sup>98</sup> W. Kaminsky, K. Kulper, H.H. Brintzinger, F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **1985**, *24*, 507.
- <sup>99</sup> Marktstudie Polypropylen, Ceresana Research, **2008**.
- <sup>100</sup> M.M. Bouman, E.E. Havinga, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sci. Technol., Sect. A* **1994**, *256*, 439.
- <sup>101</sup> B.M.W. Langeveld-Voss, R.A.J. Janssen, M.P.T. Christiaans, S.C.J. Meskers, H.P.J.M. Dekkers, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4908.
- <sup>102</sup> R. Fiesel, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 427.
- <sup>103</sup> R. Fiesel, U. Scherf, *Acta Polymer.* **1999**, *49*, 445.
- <sup>104</sup> R. Fiesel, C.E. Halkyard, M.E. Rampey, L. Kloppenburg, S.L. Studer-Martinez, U. Scherf, U.H.F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 107.
- <sup>105</sup> L. Pu, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 116.
- <sup>106</sup> M. Oda, H.-G. Nothofer, U. Scherf, V. Šunjić, D. Richter, W. Regenstein, D. Neher, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6792.
- <sup>107</sup> M. Oda, H.-G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S.C.J. Meskers, D. Neher, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 362.
- <sup>108</sup> J.N. Wilson, W. Steffen, T.G. McKenzie, G. Lieser, M. Oda, D. Neher, U.H.F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6830.
- <sup>109</sup> C.R.G. Grenier, S.J. George, T.J. Joncheray, E.W. Meijer, J.R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10694.
- <sup>110</sup> L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405.
- <sup>111</sup> R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angew. Chem Int. Ed.* **1996**, *35*, 2111.
-

- 
- <sup>112</sup> R. Fiesel, J. Huber, U. Apel, V. Enkelmann, R. Hentschke, U. Scherf, K. Cabreira, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2623.
- <sup>113</sup> B.S. Nehls, F. Galbrecht, D.J. Brauer, C.W. Lehmann, U. Scherf, T. Farrell, *J. Polym. Sci. A* **2006**, *44*, 5533.
- <sup>114</sup> B. Köhler, *Dissertation*, Universität Potsdam, **2001**.
- <sup>115</sup> C.J. Kudla, N. Koenen, W. Pisula, U. Scherf, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3483.
- <sup>116</sup> M. Grell, D.D.C. Bradley, M. Grell, M. Inbasekaran, P. Woo, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 798.
- <sup>117</sup> D.D.C. Bradley, M. Grell, X. Long, H. Mellor, A. Grice, M. Inbasekaran, E.P. Woo, *Opt. Probes Conjugated Polymers* **1997**, SPIE 3145, 254.
- <sup>118</sup> M. Grell, D.D.C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E.P. Woo, M. Soliman, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439.
- <sup>119</sup> A.J. Cadby, P.A. Lane, H. Mellor, S.J. Martin, M. Grell, C. Giebeler, D.D.C. Bradley, M. Wohlgenannt, C. An, Z.V. Vardeny, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 15064.
- <sup>120</sup> M. Ariu, M. Sima, M.D. Rahn, J. Hill, A.M. Fox, D.G. Lidzey, M. Oda, J. Cabanillas-Gonzales, D.D.C. Bradley, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 195333.
- <sup>121</sup> C. Rothe, F. Galbrecht, U. Scherf, A.P. Monkman, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2137.
- <sup>122</sup> D.W. Bright, F. Galbrecht, U. Scherf, A.P. Monkman, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7860.
- <sup>123</sup> D.W. Bright, F.B. Dias, F. Galbrecht, U. Scherf, A.P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 67.
- <sup>124</sup> R.D. Hreha, A. Haldi, B. Domercq, S. Barlow, B. Kippelen, S.R. Marder, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7169.
- <sup>125</sup> A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7236.
- <sup>126</sup> G. Tu, H.B. Li, M. Forster, R. Heiderhoff, L.J. Balk, R. Sigel, U. Scherf, *Small* **2007**, *3*, 1001.
- <sup>127</sup> T. Beryozkina, K. Boyko, N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, M. Horecha, U. Oertel, F. Simon, M. Stamm, A. Kiriya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2695.
- <sup>128</sup> M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686.
- <sup>129</sup> M. Prieto, E. Zurita, E. Rosa, L. Muñoz, P. Lloyd-Williams, E. Giralt, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6812.
- <sup>130</sup> J. Li, H. Fu, P. Hu, Z. Zhang, X. Li, Y. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13941.
- <sup>131</sup> H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E.C. Escudero-Adan, Z. Freixa, P.W.N.M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3424.
- <sup>132</sup> E.J.W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374.
- <sup>133</sup> M. Fujiki, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 669.
- <sup>134</sup> M. Fujiki, *Symmetry* **2010**, *2*, 1625.
- <sup>135</sup> B. Darquié, C. Stoeffler, A. Shelkovnikov, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, S. Zrig, L. Guy, J. Crassous, P. Soulard, P. Asselin, T.R. Huet, P. Schwerdtfeger, R. Bast, T. Saue, *Chirality* **2010**, *22*, 870.

- 
- <sup>136</sup> D. Figge, A. Koers, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2941.
- <sup>137</sup> M. Quack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4618.
- <sup>138</sup> P. Schwerdtfeger, J. Gierlich, T. Bollwein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1293.
- <sup>139</sup> A. Meisel, *Dissertation*, Universität Frankfurt a. M., **2001**.
- <sup>140</sup> J. Lee, G. Klaerner, R.D. Miller, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1083.
- <sup>141</sup> M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W.S. Wu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737.
- <sup>142</sup> A.C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *199*, 1.
- <sup>143</sup> Z. Ma, J. Ding, B. Zhang, C. Mei, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 138.
- <sup>144</sup> J. Takagi, K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaoura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8001.
- <sup>145</sup> T. Ishiyama, N. Miyaoura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392.
- <sup>146</sup> T.B. Marder, N.C. Norman, *Topics Catal.* **1998**, *5*, 63.
- <sup>147</sup> J.J. Li, *Name Reactions*, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 978-3-642-01052-1, **2009**.
- <sup>148</sup> T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- <sup>149</sup> W. Tang, S. Keshipeddy, Y. Zhang, X. Wie, J. Savoie, N.D. Patel, N.K. Yee, C.H. Senanayake, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1366.
- <sup>150</sup> T. Ishiyama, K. Ishida, N. Miyaoura, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9813.
- <sup>151</sup> R.M. Walczak, R.N. Brookins, A.M. Savage, E.M. van der Aa, J.R. Reynolds, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1445.
- <sup>152</sup> C.F. Nising, U.K. Schmid, M. Nieger, S. Bräse, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6830.
- <sup>153</sup> N. Ma, Z. Zhu, Y. Wu, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4625.
- <sup>154</sup> S. Arseniyadis, K.S. Kyler, D.S. Watt, *Org. React.* **1984**, *31*, 1.
- <sup>155</sup> A.D. Ainley, F. Challenger, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2171.
- <sup>156</sup> C. Thiebes, G.K.S. Prakash, N.A. Petasis, G.A. Olah, *Synlett* **1998**, *2*, 141.
- <sup>157</sup> S. Janietz, D.D.C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E.P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453.
- <sup>158</sup> J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- <sup>159</sup> Y.L. Gao, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 247.
- <sup>160</sup> R. Verduco, I. Botiz, D.L. Pickel, S.M. Kilbey, K. Hong, E. Dimasis, S.B. Darling, *Macromolecules* **2011**, *44*, 530.
- <sup>161</sup> L. Zhai, R.D. McCullough, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 901
- <sup>162</sup> *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3-527-29438-4, **1998**.
- <sup>163</sup> V. Martina, K. Ionescu, L. Pigani, F. Terzi, A. Ulrici, C. Zanardi, R. Seeber, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *387*, 2101, Springer, Berlin, ISSN 1618-2642.
-

- 
- <sup>164</sup> E.E. Sheina, J.S. Liu, M.C. Iovu, D.W. Larid, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526.
- <sup>165</sup> M.C. Iovu, E.E. Sheina, R.R. Gil, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649.
- <sup>166</sup> R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1022.
- <sup>167</sup> T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5595.
- <sup>168</sup> A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4093.
- <sup>169</sup> N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, V. Bocharova, F. Simon, M. Nitschke, M. Stamm, R. Grötzschel, A. Kiriy, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7383.
- <sup>170</sup> T. Beryozkina, V. Senkovskyy, A. Kiriy, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7817.
- <sup>171</sup> A. Kiriy, V. Senkovskyy, M. Sommer, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1503.
- <sup>172</sup> M. Jeffries-El, G. Sauve, R.D. McCullough, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1017.
- <sup>173</sup> A. Gutacker, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2011**.
- <sup>174</sup> T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- <sup>175</sup> I. Colon, G.T. Kwiatkowski, *J. Polym. Sci. A* **1990**, *28*, 367.
- <sup>176</sup> N. Koenen, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2010**.
- <sup>177</sup> D. Marsitzky, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8685.
- <sup>178</sup> D.M. Johansson, M. Theander, T. Granlund, O. Inganas, M.R. Andersson, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1981.
- <sup>179</sup> Y.G. Wu, J. Li, Y.Q. Fu, Z.S. Bo, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3485.
- <sup>180</sup> X. Xiao, Y.Q. Fu, M.H. Sun, L. Li, Z.S. Bo, *J. Polym. Sci. A* **2007**, *45*, 2410.
- <sup>181</sup> G. Tu, A. Bilge, S. Adamczyk, M. Forster, R. Heiderhoff, L.J. Balk, D. Muehlbacher, M. Morana, M. Koppe, M.C. Scharber, S.A. Choulis, C.J. Brabec, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1781.
- <sup>182</sup> P.-G. deGennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press: Ithaca, NY, **1979**.
- <sup>183</sup> P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, **1953**.
- <sup>184</sup> F.S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898.
- <sup>185</sup> R.C. Mulherin, S. Jung, S. Huettner, K. Johnson, P. Kohn, M. Sommer, S. Allard, U. Scherf, N.C. Greenham, *Nano Lett.* **2001**, *11*, 4846.
- <sup>186</sup> M. Jeffries-El, G. Sauve, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10346.
- <sup>187</sup> U. Asawapirom, R. Güntner, M. Forster, U. Scherf, *Thin Solid Films* **2005**, *477*, 48.
- <sup>188</sup> T. Förster, *Ann. Physik* **1948**, *437*, 55.
- <sup>189</sup> L. Stryer, *Annu. Rev. Biochem.* **1978**, *47*, 819.
- <sup>190</sup> C.V. Hoven, A. Garcia, G.C. Bazan, T.Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3793.
- <sup>191</sup> Y. Liang, H. Wang, S. Yuan, Y. Lee, L. Gan, L. Yu, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2183.
- <sup>192</sup> H. Plank, R. Güntner, U. Scherf, E. List, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1093.

- 
- <sup>193</sup> T.-A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
- <sup>194</sup> Y. Suzuki, K. Hashimoto, K. Tajima, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6521.
- <sup>195</sup> A. Gutacker, N. Koenen, S. Adamczyk, U. Scherf, J. Pina, S. M. Fonseca, J. Seixas de Melo, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, F50.
- <sup>196</sup> M. Fujiki, Y. Kawagoe, Y. Nakano, A. Nakao, *Molecules* **2013**, *18*, 7035.
- <sup>197</sup> A. Kiriy, V. Senkovskyy, *Conjugated Polymers: A Practical Guide To Synthesis* (Eds.: K. Müllen, J.R. Reynolds, T. Masuda), RCS Publishing, ISBN 978-1-84973-799-9, **2014**.
- <sup>198</sup> R. Tkachov, V. Senkovskyy, U. Oertel, M. Stamm, A. Kiriy, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1425.
- <sup>199</sup> R. Tkachov, V. Senkovskyy, U. Oertel, A. Synytska, M. Horecha, A. Kiriy, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 2146.
- <sup>200</sup> A.E. Janvier, S.R. Varshney, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3233.
- <sup>201</sup> W. Gomula, G.D. Constanzo, E.J. Figueiredo de Carvalho, S. Z. Bisri, V. Derenskyi, M. Fritsch, N. Fröhlich, S. Allard, P. Gordiichuk, A. Herrmann, S.J. Marrink, M.C. dos Santos, U. Scherf, M.A. Loi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2948.
- <sup>202</sup> H.W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science* **2001**, *293*, 706.
- <sup>203</sup> R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447.
- <sup>204</sup> J.A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J.C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science* **2003**, *300*, 783.
- <sup>205</sup> D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, M. Prato, N. Jux, S. Qin, W. Ford, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2015.
- <sup>206</sup> T. Simmons, D. Hashim, R. Vajtai, P. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10088.
- <sup>207</sup> M.C. LeMieux, M. Roberts, S. Barman, Y.W. Jin, J.M. Kim, Z. Bao, *Science* **2008**, *321*, 5885.
- <sup>208</sup> S.Z. Bisri, J. Gao, V. Derenskyi, W. Gomulya, I. Iezhokin, P. Gordiichuk, A. Hermann, M.A. Loi, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6147.
- <sup>209</sup> C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A.C. Grimsdale, K. Müllen, J.D. MacKenzie, C. Silva, R.H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
- <sup>210</sup> N.R. Evans, L.S. Devi, C.S.K. Mak, S.E. Watkins, S.I. Pascu, A. Köhler, R.H. Friend, C.K. Williams, A.B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6647.
- <sup>211</sup> F. Brisse, G. Durocher, S. Gauthier, D. Gravel, R. Marques, C. Vergelati, B. Zelent, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6579.