

Flüssigkristalline Polymere und Copolymere auf Thiophenbasis

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht im
Fachbereich Chemie
der Bergischen Universität Wuppertal

Udom Asawapirom

geb. am 17.06.1972
in Bangkok, Thailand

Wuppertal, im Juli 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2000 bis Juli 2003 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz, an der Universität Potsdam und an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Scherf angefertigt.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. U. Scherf für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, für seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für seine persönliche Unterstützung.

for my Parents

Udom

Inhaltsverzeichnis:

1	EINFÜHRUNG	1
1.1	ORGANISCHE HALBLEITER	1
1.2	PRINZIPIELLER AUFBAU EINES FELDEFFEKTTRANSISTORS	2
1.3	ORGANISCHE FELD-EFFEKT-TRANSISTOREN (OFET)	4
1.4	BETRACHTUNG DES FELDEFFEKTS	7
1.5	ZIELSETZUNG	10
2	POLYTHIOPHENSYNTHESEN.....	12
2.1	SYNTHESE VON UNSUBSTITUIERTEM POLYTHIOPHEN.....	13
2.2	SYNTHESE VON SUBSTITUIERTEN POLYTHIOPHENEN (P3ATs).....	14
2.2.1	<i>Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e über die Grignard-Route (McCullough)</i>	<i>15</i>
2.2.2	<i>Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e mit „Rieke“-Zink</i>	<i>16</i>
2.2.3	<i>Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e nach Stille und Suzuki.....</i>	<i>17</i>
2.2.4	<i>Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e durch die Grignard-Metathese (McCullough)</i>	<i>18</i>
2.3	CHARAKTERISIERUNG DER REGIOREGULARITÄT VON P3ATs	20
3	POLY(3-ALKYLTHIOPHEN)E	21
3.1	SYNTHESE VON POLY(3-ALKYLTHIOPHEN)EN	21
3.2	OPTISCHE EIGENSCHAFTEN	23
3.3	POLY(3-ALKYLTHIOPHEN)E ALS HALBLEITERSCHICHT IN OFETs.....	25
3.3.1	<i>Transistor-Strukturen</i>	<i>26</i>
3.3.2	<i>Diskussion der Transistorkennlinien.....</i>	<i>26</i>
4	POLYCYCLOPENTADITHIOPHENE.....	29
4.1	ALLGEMEINE SYNTHESE VON POLYCYCLOPENTADITHIOPHEN	30
4.2	OPTISCHE UND PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON PCPDT	34
4.3	VERGLEICH MIT ANDEREN SYNTHESEROUTEN	37
4.4	FET-UNTERSUCHUNGEN.....	38
5	COPOLYMERE AUS FLUOREN- UND THIENYLENHALTIGEN BAUSTEINEN.....	40
5.1	STATISTISCHE COPOLYMERE AUS CYCLOPENTADITHIOPHEN- UND FLUOREN-EINHEITEN.....	40
5.1.1	<i>Synthese von Dibromfluoren-Monomeren.....</i>	<i>40</i>
5.1.2	<i>Statistische Copolymerisation von CPDT- und Fluoren-Bausteinen.....</i>	<i>42</i>

5.2	ALTERNIERENDE COPOLYMERE AUS CYCLOPENTADITHIOPHEN- UND FLUOREN-EINHEITEN	45
5.3	COPOLYMERE AUS FLUOREN/THIENYLEN-BAUSTEINEN	47
5.3.1	<i>Synthese der Monomere</i>	47
5.3.2	<i>Darstellung der alternierenden Dialkylfluoren/Oligothiophen-Copolymere</i>	49
5.3.3	<i>Optische Eigenschaften</i>	50
5.3.4	<i>Untersuchungen der LC-Eigenschaften der alternierenden Copolymere</i>	55
5.3.5	<i>FET-Untersuchungen</i>	58
5.3.5.1	Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)] [PF8TT] (P13)	58
5.3.5.2	Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-alt-5,5''-(2,2':5',2''-terthiophen)} [PFFaTTT] (P14).....	59
5.3.5.3	Poly{2,7-(9,9-octylfluoren)-alt-5,5'-[bis(2-thienyl)vinylen]} [PF8TVT] (P17)	60
5.3.5.4	Diskussion der FET-Untersuchungen.....	61
5.3.6	<i>Untersuchungen zur Orientierung der Copolymere</i>	62
6	FLUOREN/THIOPHEN-TRIBLOCKCOPOLYMERE	65
6.1	SYNTHESE DER FLUOREN/THIOPHEN-TRIBLOCKCOPOLYMERE	65
6.2	OPTISCHE EIGENSCHAFTEN	67
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	70
7.1	ZUSAMMENFASSUNG	70
7.2	AUSBLICK.....	73
8	EXPERIMENTELLER TEIL	74
8.1	ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN	74
8.2	GERÄTE UND APPARATUREN	74
8.3	MONOMERE	76
8.3.1	<i>Hydrierung und Bromierung aliphatischer Alkohole</i>	76
8.3.1.1	3,7,11-Trimethyldodecan-1-ol (A1)	76
8.3.1.2	1-Brom-3,7,11-trimethyldodecan (A2).....	76
8.3.1.3	1-Brom-(3S)-3,7-dimethyloctan (A3).....	77
8.3.2	<i>Synthese von 3-Alkylthiophenen</i>	78
8.3.2.1	3-Hexylthiophen (R1).....	78
8.3.2.2	3-Octylthiophen (R2).....	79
8.3.2.3	3-(3,7,11-Trimethyldodecyl)thiophen (R3)	79
8.3.3	<i>Synthese von 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen - Monomeren</i>	80
8.3.3.1	2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (M1).....	80
8.3.3.2	2,5-Dibrom-3-octylthiophen (M2).....	81
8.3.3.3	2,5-Dibrom-3-(3,7,11-trimethyldodecyl)thiophen (M3).....	82
8.3.4	<i>Darstellung von 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen [R8]</i>	82

8.3.4.1	2-Hydroxy-1,2-dithiophen-3-yl-ethanon [3,3'-Thenoin] (R4)	82
8.3.4.2	1,2-Dithiophen-3-yl-ethan-1,2-dion [3,3'-Thenil] (R5)	83
8.3.4.3	Dithenyl-hydroxy-essigsäure [3,3'-Thenilsäure] (R6)	84
8.3.4.4	4 <i>H</i> -Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen-4-carbonylsäure (R7).....	85
8.3.4.5	4 <i>H</i> -Cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (R8).....	86
8.3.5	<i>Darstellung von 4,4-Dialkyl-4H-cyclopenta[2,1-<i>b</i>:3,4-<i>b'</i>]dithiophen (R9)</i>	<i>87</i>
8.3.5.1	4,4-Bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (R9-1).....	87
8.3.5.2	4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (R9-2)	88
8.3.5.3	4,4-Dioctyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (R9-3)	89
8.3.5.4	4,4-Bis(3,7-dimethyloctyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (R9-4).....	89
8.3.5.5	4,4-Bis((3 <i>S</i>)-3,7-dimethyloctyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (R9-5).....	90
8.3.5.6	4-Octyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (R9-6).....	91
8.3.5.7	4-Methyl-4-octyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (R9-7)	92
8.3.6	<i>Darstellung von 2,6-Dibrom-4,4-Dialkyl-4H-cyclopenta[2,1-<i>b</i>:3,4-<i>b'</i>]dithiophen (M4).....</i>	<i>92</i>
8.3.6.1	2,6-Dibrom-4,4-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (M4-1)	93
8.3.6.2	2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (M4-2) ...	94
8.3.6.3	2,6-Dibrom-4,4-dioctyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (M4-3)	94
8.3.6.4	2,6-Dibrom-4,4-bis(3,7-dimethyloctyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]di-thiophen (M4-4)	95
8.3.6.5	2,6-Dibrom-4,4-bis((3 <i>S</i>),7-dimethyloctyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]di-thiophen (M4-5)	96
8.3.6.6	2,6-Dibrom-4-octyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (M4-6).....	97
8.3.6.7	2,6-Dibrom-4-methyl-4-octyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen (M4-7).....	97
8.3.7	<i>Darstellung der 9,9-Dialkylfluoren-Monomere</i>	<i>98</i>
8.3.7.1	2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren [F8] (M5).....	99
8.3.7.2	2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren [F26] (M6).....	99
8.3.7.3	2,7-Dibrom-9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren [FFa] (M7)	100
8.3.7.4	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan)-9,9-dioctylfluoren (M8).....	101
8.3.8	<i>Synthese der Oligothiophene und des Dithienylvinylenes.....</i>	<i>102</i>
8.3.8.1	2,2':5,2''-Terthiophen (R10)	102
8.3.8.2	Bis(2-thienyl)vinyle (R11)	103
8.3.9	<i>Darstellung von disstannylierten Oligothiophenen und Dithienylvinylenen</i>	<i>104</i>
8.3.9.1	2.5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (M9)	104
8.3.9.2	5.5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (M10).....	105
8.3.9.3	5.5''-Bis(trimethylstannyl)-2,2':5',2''-terthiophen (M11).....	105
8.3.9.4	Bis[(5-trimethyl)stannylthien-2-yl]vinylene (M12)	106
8.4	HOMOPOLYMERE	107
8.4.1	<i>Darstellung von Poly(3-alkylthiophen) durch die Grignard-Metathese.....</i>	<i>107</i>
8.4.1.1	Poly(3-hexylthiophen) (P1).....	107

8.4.1.2	Poly(3-octylthiophen) (P2).....	108
8.4.1.3	Poly(3-(3,7,11-trimethyldodecylthiophen)) (P3).....	109
8.4.2	<i>Poly(2,6-(4,4-bisalkyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen) : allg. Vorschrift (P4).....</i>	<i>109</i>
8.4.2.1	Poly(2,6-(4,4-Bis(3,7,11-trimethyldodecyl))-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [PCPDTFa] (P4-1).....	110
8.4.2.2	Poly(2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl))-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [PCPDT26] (P4-2).....	111
8.4.2.3	Poly(2,6-(4,4-octyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [PCPDT8] (P4-3)	112
8.4.2.4	Poly(2,6-(4,4-Bis(3,7-dimethyloctyl))-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [PCPDT118] (P4-4).....	112
8.4.2.5	Poly(2,6-(4,4-Bis(3(s),7-dimethyloctyl))-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [PCPDT118s] (P4-5).....	113
8.4.2.6	Poly(2,6-(4-octyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [P8(1)CPDT] (P4-6)...	114
8.4.2.7	Poly(2,6-(4-methyl-4-octyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [P1-8CPDT] (P4-7).....	115
8.5	STATISTISCHE COPOLYMERE	115
8.5.1	<i>Copolymerisation nach Yamamoto.....</i>	<i>115</i>
8.5.1.1	Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-co-[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl))-4H-cyclopenta[2,2-b:3,4-b']dithiophen]} [PF/PCPDT 80:20] (P5).....	116
8.5.1.2	PF/PCPDT [50:50] (P6).....	117
8.5.1.3	PF/PCPDT [30:70] (P7).....	117
8.5.1.4	Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)-co-(4,4'-diphenyl)-p-tolylamin] [PF8AM-St] (P8)...	118
8.5.2	<i>Copolymerisation nach der McCullough-Methode</i>	<i>118</i>
8.5.2.1	Poly{2,5-(3-alkyl)thiophen)-co-(2,6-(4,4-(dialkyl))-4H-cyclopenta[2,2-b:3,4-b']dithiophen)} [PT/PCPDT] (P9).....	119
8.6	ALTERNIERENDE COPOLYMERE	120
8.6.1	<i>Copolymerisation nach der Stille-Methode</i>	<i>120</i>
8.6.1.1	Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-alt-2,5-thienylen} [PFFaT] (P10).....	120
8.6.1.2	Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)} [PFFaTT] (P11).....	121
8.6.1.3	Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)} [PF26TT] (P12).....	122
8.6.1.4	Poly[2,7-(9,9-dioctyl)fluoren-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)] [PF8TT] (P13).....	123
8.6.1.5	Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-alt-5,5''-(2,2':5',2''-terthiophen)} [PFFaTTT] (P14).....	124
8.6.1.6	Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-alt-5,5''-(2,2':5',2''-terthiophen)} [PF26TTT] (P15).....	125
8.6.1.7	Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-alt-5,5'-[bis(2-thienyl)vinylen]} [PFFaTVT] (P16).....	126
8.6.1.8	Poly{2,7-(9,9-octylfluoren)-alt-5,5'-[bis(2-thienyl)vinylen]} [PF8TVT] (P17).....	127

8.6.2 Copolymerisation nach Suzuki	128
8.6.2.1 Poly{2,7-(9,9-dioctylfluoren)- <i>alt</i> -2,6-[4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta [2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen]} [PF8CPDT26] (P18).....	128
8.6.2.2 Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)- <i>alt</i> -(4,4'-diphenyl)- <i>p</i> -tolylamin] [PF8AM-AI] (P19)	129
8.7 BLOCKCOPOLYMERE	130
8.7.1 α, ω -Thiophen-poly(9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren) [TFFaT] (P20)	130
8.7.2 α, ω -(2,2'-Bromthiophen)-poly(9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-fluoren) (P21) .	130
8.7.3 Poly{[2,5-(3-hexyl)thiophen]-block-[2,7-(9,9-bis(3,7,11-trimethyl-dodecyl) fluoren]-block-[2,5-(3-hexyl)thiophen]} [PTFT] (P22).....	131
9 ANHANG.....	133
9.1 LITERATURVERZEICHNIS	133
9.2 BEREITS VERÖFFENTLICHTE ERGEBNISSE DIESER ARBEIT	139
9.3 DANKSAGUNG.....	141

1 Einführung

1.1 Organische Halbleiter

Kunststoffe wurden aufgrund ihrer chemischen Struktur im allgemeinen als isolierende Materialien klassifiziert. Diese Sichtweise wurde 1977 durch Shirakawa, Heeger und MacDiarmid grundlegend verändert, die zeigten, dass die elektrische Leitfähigkeit von Polyacetylen um mehrere Größenordnungen ansteigt, wenn das Material durch oxidative oder reduktive Behandlung in die dotierte Form überführt wird („doping“).^[1,2] Die elektrische Leitfähigkeit des dotierten Polyacetylen kommt sehr nahe an die elektrische Leitfähigkeit der Metalle heran. Aber in der Technik wurden leitfähige Kunststoffe jedoch nicht, wie zunächst angestrebt, als metallische Leiter eingesetzt, sondern als halbleitende Materialien in der undotierten Form, z.B. in licht-emittierenden Dioden (LED)^[3-5], sowie potentiell in photovoltaischen Zellen^[6-8] und Feld-Effekt-Transistoren.^[9-12] Derzeit konzentrieren sich die Wissenschaftler weniger auf hochleitfähiger Substanzen, sondern auf die Erforschung halbleitender Polymere. Diese Materialien besitzen als gemeinsames Merkmal ein ausgedehntes π -konjugiertes Elektronensystem mit einer ausreichend kleinen Bandlücke.

Im Vergleich zu den lange ausschließlich eingesetzten anorganischen Komponenten besitzen organische Materialien in der Regel ein geringeres spezifisches Gewicht, und weisen eine einfachere Verarbeitbarkeit aufgrund ihrer plastischen Verformbarkeit auf, die zu geringeren Produktionskosten und einen niedrigeren Energieverbrauch führen.

Die Aussicht schien somit vielversprechend, dass anorganische Materialien in elektronischen Bauelementen wie Leuchtdioden (LEDs), Solarzellen und Transistoren durch organische Materialien ersetzen werden können. Allerdings muss man zugeben, dass sich die Realität oft anders darstellt. Ernsthafte Probleme ergaben sich wegen der geringen Stabilität der all zu häufig strukturell wenig definierten Verbindungen oder der oftmals schlechten Löslichkeit und der daraus resultierenden schwierigen Verarbeitbarkeit. Allerdings musste festgestellt werden, dass die elektronischen Eigenschaften eines Materials nicht nur von seiner chemischen Struktur abhängen, sondern auch von seinem physikalischen Zustand, wie z.B. der Filmbildung, den flüssigkristallinen Eigenschaften, der Glasübergangtemperatur, und insbesondere der Morphologie im Festkörper. Solche Faktoren beeinflussen teilweise dramatisch das physikalische Verhalten. Daher sind Synthesen zu strukturdefinierten Verbindungen nicht allein ausreichend, um die gestellten Anforderungen zu erfüllen. Es

müssen neue Wege gefunden werden, die neben der Darstellung einer perfekten Struktur auch den Ordnungszustand im Festkörper kontrollieren.

Derzeit wird eine Vielzahl organischer Halbleiter intensiv auf ihre Verwendbarkeit in Feldeffekt-Transistoren untersucht und optimiert. Im Vergleich zu Feldeffekttransistoren, die auf Basis anorganischer Materialien hergestellt sind, sollten FET aus organischen Materialien wesentlich kostengünstiger in der Produktion sein und vor allem die Möglichkeit beinhalten, flexible Bauelemente herzustellen.

1.2 Prinzipieller Aufbau eines Feldeffekttransistors

Feldeffekttransistoren (*field-effect-transistor*, FET) mit einer isolierten Gateelektrode, sowohl aus organischen als auch aus anorganischen Halbleitern, haben eigentlich dasselbe Aufbauprinzip (siehe Bild 1-1). Man kann FETs generell in drei Gruppen einteilen:^[13]

- a) MOSFET (*metal-oxide-semiconductor* FET)
- b) MESFET (*metal-semiconductor* FET)
- c) TFT (*thin film transistor* TFT)

Die oft eingesetzten MOSFETs (*metal-oxide-semiconductor* FET) verwenden SiO_2 als Gateisolator, andere Bezeichnung sind MISFET (*metal-insulator-semiconductor* FET) oder IGFET (*insulated gate* FET). Beim MISFET wird die Gateelektrode vom Halbleiter durch eine Isolatorschicht getrennt. Die zweite Gruppe sind die sogenannten MESFETs (*metal-semiconductor* FET). Dabei wird die Gateelektrode vom leitfähigen Kanal durch die Depletion-Region isoliert, die sich im Stromkanal zwischen der Source- und der Drainelektrode befindet. Die dritte Gruppe bilden Dünnschichttransistoren (*thin film transistor*, TFT). Sie sind so ähnlich wie die MISFETs aufgebaut, und werden heute aus amorphem Silizium hergestellt und in Speicherelementen oder in integrierten optoelektronischen Bauelemente verwendet.

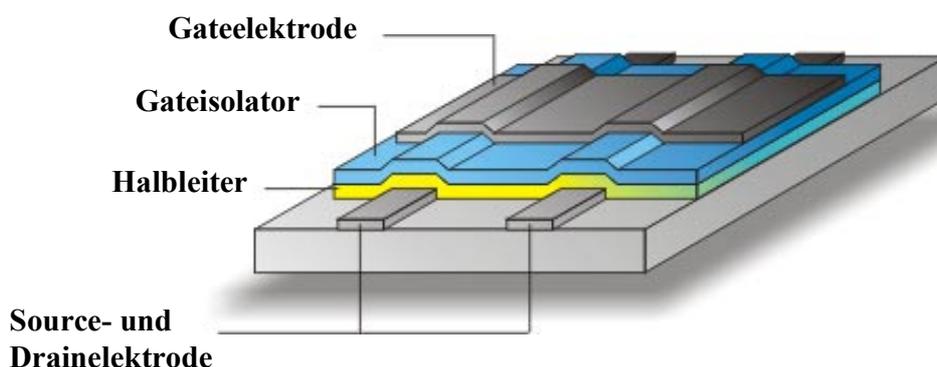


Bild 1-1: Schematischer Aufbau eines Feldeffekttransistors

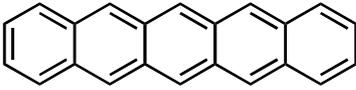
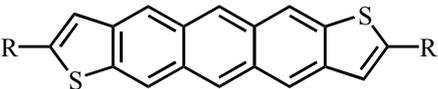
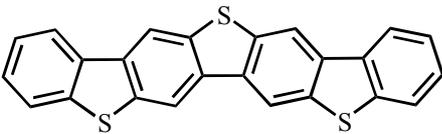
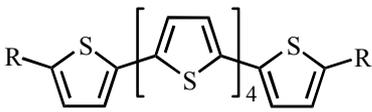
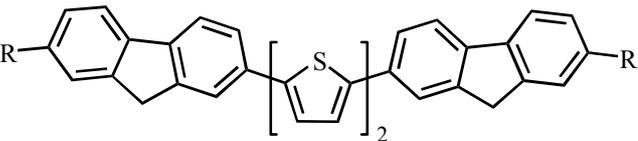
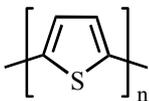
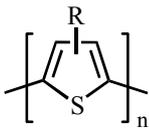
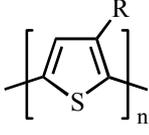
In Bild 1-1 ist die einfachste Konfiguration eines Feld-Effekt-Transistor dargestellt. Auf einem Träger befinden sich zwei Elektroden, die im fertigen Transistor als Quelle (engl. „*Source*“) und Senke (engl. „*Drain*“) der Ladungsträger dienen. Auf dieser Struktur befindet sich ein dünner Film aus halbleitendem Material, gefolgt vom Gateisolator, auch Dielektrikum genannt. Abschließend ist eine dritte Elektrode, das Tor (engl. „*Gate*“) aufgebracht. Diese muss mindestens den Bereich zwischen Source- und Drainelektrode abdecken, überlappt aber meist mit den beiden unteren Elektroden. (Die besten derzeit verfügbaren Elektrodenmaterialien sind Gold, Silizium, und Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT)). Im Ergebnis erhält man den sogenannten Kanal, ein „aktives“ Rechteck, das die Geometrie des Bauteils festlegt: Der Abstand zwischen Source- und Drainelektrode bestimmt die Kanallänge; die Breite des Bereiches, in dem das Gebiet zwischen *Source* und *Drain* von der Gateelektrode überdeckt wird (senkrecht zur Kanallänge) ist die Kanalbreite. Einfache Überlegungen ergeben, dass der Kanalstrom mit sinkender Kanallänge bzw. steigender Kanalbreite zunehmen wird, da der Halbleiter zunächst als Widerstand betrachtet werden kann. Zwei weitere wichtige geometrische Größen sind die Dicke des Halbleiters, die über die Eigenleitfähigkeit den „Off“-Strom beeinflusst, und die Dicke des Gateisolators, die die Kapazität des aus Gateelektrode, Dielektrikum und dem Halbleiter mit Source- und Drainkontakt gebildeten Kondensators, und damit die Ladungsträgerakkumulation im Kanal, bestimmt.

1.3 Organische Feld-Effekt-Transistoren (OFET)

Organische FETs (OFET) sind genauso wie Dünnschichttransistoren (TFTs) aufgebaut. Einziger Unterschied dieser organischen FETs zu ähnlich aufgebauten kommerziell eingesetzten TFT-Transistoren ist die Verwendung eines organischen Halbleitermaterials, anstatt von amorphem Silizium. Die Realisierung von vollständigen Plastik-Transistoren kann durch Ersetzen von weiteren Komponenten durch organische Materialien erreicht werden, deren physikalische Eigenschaften neue Anwendungsperspektiven (z.B. Flexibilität) eröffnen. In der Zukunft könnten OFETs z.B. als Sicherheitsetikett, Barcode bzw. Steuer- und Treiberelektronik für Flüssigkristallanzeigen großflächig aus Kunststoff hergestellt werden und Anwendung finden.

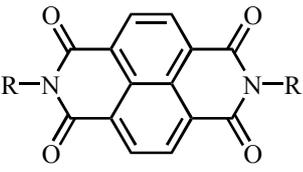
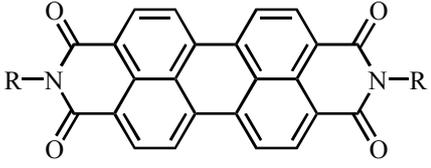
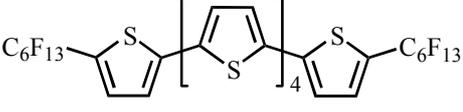
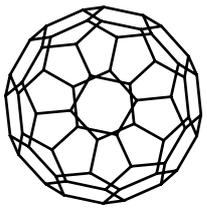
Wesentlich für den Erfolg organischer Halbleiter in mikroelektronischen Schalt- und Speicherelementen ist ferner die Verfügbarkeit von p-(= Loch-) und/oder n-(= Elektronen-) leitenden Materialien. Die am besten untersuchten organischen FETs arbeiten im p-Typ-Akkumulationsmodus.^[14] Durch Anlegen einer negativen Spannung an der Gateelektrode werden in der Grenzschicht von Halbleiter und Dielektrikum Ladungsträger (Löcher) erzeugt. Dabei wird ein leitfähiger Kanal gebildet, wodurch ein Strom („On“-Strom) zwischen Source- und Drainelektrode fließt. Dieser Stromfluss wird von der Leitfähigkeit der feldinduzierten Ladungen an der Grenzschicht bestimmt und sollte rasch mit der Spannung ansteigen, die an das *Gate* angelegt ist, da die Zahl der Löcher mit steigender Gatespannung zunimmt. Ein wichtiger Faktor für FETs ist das sogenannte „On/Off-Verhältnis“. Es handelt sich hierbei um das Verhältnis zwischen den fließenden Strömen im „On“-Modus, das heißt bei angelegter Spannung am *Gate*, und im „Off“-Modus. Natürlich ist für technische Anwendungen ein möglichst hohes On/Off-Verhältnis erwünscht. Dazu sollte der Halbleiter eine sehr geringe Grundleitfähigkeit und eine sehr niedrige Konzentration von Defektstellen (z.B. durch Sauerstoff-Absorption) aufweisen. Weiterhin sollte der Halbleiter feldinduzierte Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\mu > 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ besitzen.^[15] Diese Werte konnten bislang mit verschiedenen konjugierten Thiophenderivaten wie dem Anthradithiophen^[16], dem Dibenzothienobisbenzothiophen^[15], dem Sexithiophen^[17], dem 5,5'-Bis(7-hexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophen^[18], sowie auch an Polythiophenen^[19] realisiert werden. Die besten derzeit verfügbaren organischen FETs basieren auf dem p-Halbleiter Pentacen, wo Ladungsträgerbeweglichkeiten von 1-3 cm^2/Vs beschrieben wurden.^[20-22]

Tabelle 1-1: p-Halbleiter der besten verfügbaren organischen FETs.

p-Halbleiter	Strukturformel	μ [cm ² /Vs]
Pentacen		1-3
Anthradithiophen		0,15
Dibenzothienobisbenzothiophen		> 0,1
Sexithiophen		0,1
5,5'-Bis(7-hexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiophen		0,12
Polythiophen		1*10 ⁻⁵
Poly(3-alkylthiophen) regioirregulär		1*10 ⁻³
Poly(3-alkylthiophen) regioregulär		0,1
R = C ₆ H ₁₃		

Obwohl die in dieser Arbeit vorgestellten Polymere ausschließlich als organische p-Halbleiter verwendet wurden, sollen auch organische n-Halbleiter kurz dargestellt werden. Im Gegensatz zu p-Halbleitern, die viel untersucht und verbessert wurden, wurde die Entwicklung organischer n-Halbleiter lange Zeit vernachlässigt. In Tabelle 1-2 sind die besten derzeit verfügbaren OFET-Materialien basierend auf organischen n-Halbleitern dargestellt.

Tabelle 1-2: n-Halbleiter der besten verfügbaren organischen FETs.

n-Halbleiter	Strukturformel	μ [cm ² /Vs]
Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-bisimid ^[23]	 $R = \text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3, \text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CF}_3$	0,1
Perylentetracarbonsäure-bisimid ^[24]	 $R = (\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	0.1
α,ω -Diperfluorhexylsexithiophen ^[25]		0.02
C_{60} ^[26]		0.08

1.4 Betrachtung des Feldeffekts

In einer einfachen Betrachtung wird die Qualität des Halbleiters in FETs durch die Ladungsträgerbeweglichkeit (Mobilität μ) und das On/Off-Verhältnis beschrieben. Zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit werden zwei Kennlinien herangezogen. Bei den ersten Kennlinien handelt es sich um sog. Ausgangskennlinien, die man aus der Messung des Drainstromes als Funktion der Drainspannung erhält, wobei die Gatespannung als Parameter eingeht. In den Ausgangskennlinien kann man einige Kenngrößen ablesen, z.B. die Schwellspannung U_t und die verschiedenen Bereiche (linearer Bereich und Sättigungsbereich) (siehe Bild 1-2). In jedem Halbleiter gibt es eine Verteilung von vorhandenen lokalisierten Fallenzuständen, sog. „traps“, die von den zuerst akkumulierten Löchern gefüllt werden. Die angelegte Spannung, um die Traps zu füllen, wird Schwellspannung U_t genannt.

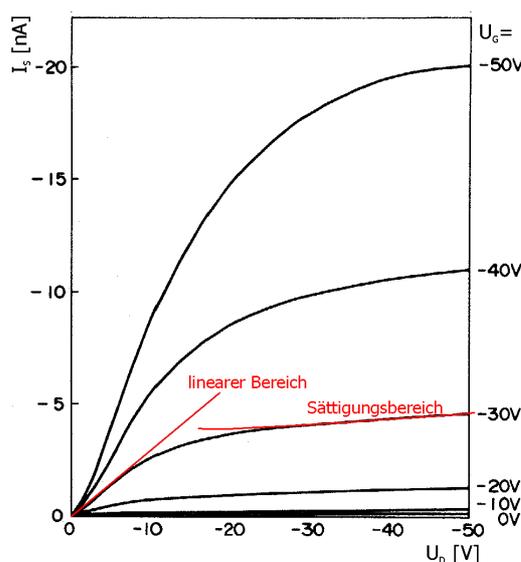


Bild 1-2: Veröffentlichte Ausgangskennlinien von Polythiophen^[27]. Deutlich sind der lineare Bereich und der Sättigungsbereich zu erkennen.

Weitere Kennlinien sind die sog. Transferkennlinien. Dabei wird ein Drainstrom als Funktion der Gatespannung gemessen. Die Transferkennlinien sind für die technische Anwendungen interessant. Während einer konstant angelegten Drainspannung wird die Gatespannung variiert. Die Steilheit der Transferkennlinien ist dabei entscheidend: Je höher diese Steilheit ist, umso größer sind erreichbaren Stromunterschiede bei kleinen Gatespannungsänderungen.

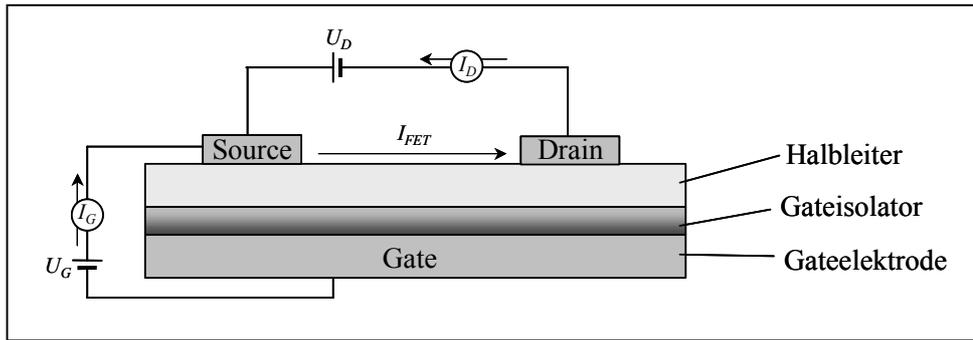


Bild 1-3: Schaltbild eines FETs

Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ der halbleitenden Materialien, in diesem Fall der Löcher, kann durch Analyse der Ausgangskennlinien und der Transferkennlinien bestimmt werden. Dazu werden die folgenden Methoden verwendet:

a) Aus den Ausgangskennlinien wird die Ladungsträgerbeweglichkeit μ nach der Transistorgleichung (1) bestimmt.

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \cdot \mu \cdot \left[(U_G - U_t)U_D - \frac{U_D^2}{2} \right] \quad (1)$$

I_D = Drainstrom; U_G = Gatespannung; L = Kanallänge Source-Drain; W = Kanalbreite; C_i = Kapazität des Dielektrikums; U_t = Schwellspannung; μ = Ladungsträgerbeweglichkeit

b) Aus den Transferkennlinien bei hoher Drainspannung (im Sättigungsbereich) werden die Ladungsträgerbeweglichkeiten nach Gleichung (2) analysiert:

$$\frac{\partial I_{D,sat}}{\partial U_G} = \frac{WC_i}{L} \cdot [U_G - U_t] \cdot \mu(U_G) \quad (2)$$

Wie schon im Kapitel 1.3 erwähnt, spielt das On/Off-Verhältnis für FETs eine große Rolle. Im Ein-Zustand fließt ein durch die angelegte Gatespannung ein induzierter Strom, ergänzt um den Beitrag der Eigenleitung. Im Aus-Zustand ($U_G = 0V$) fließt der durch die Eigenleitung gegebene Strom. Somit ergibt sich folgende Gleichung für das On/Off-Verhältnis:^[28]

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{\frac{WC_i}{2L} \mu (U_G - U_t)^2 + \frac{\sigma_e W d_s}{L} U_D}{\frac{\sigma_e W d_s}{L} U_D} \quad (3)$$

$$= 1 + \frac{\mu}{\sigma_e} \cdot \frac{C_i}{2d_s} U_D.$$

μ = Ladungsträgerbeweglichkeit; d_s = Halbleiterschichtdicke; L = Kanallänge Source-Drain;
 W = Kanalbreite; σ_e = Eigenleitfähigkeit; C_i = Kapazität des Dielektrikums;
 U_D = Drainspannung; U_G = Gatespannung; U_t = Schwellspannung

Aus den Betrachtungen der Gleichung 3 kann man wichtige Einflussfaktoren für ein möglichst großes On/Off-Verhältnis ablesen. Da Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit direkt proportional sind, müssen neue Materialien mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit, aber möglichst kleiner Eigenleitfähigkeit gefunden werden, um anwendbare organische FET realisieren zu können. Auch eine kleine Schwellspannung, also möglichst wenig Fallenzustände (traps) in der Bandlücke des Halbleiters, verbessert das On/Off-Verhältnis und die gesamte Funktion des Transistors. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Dicke des Halbleiters: Je dünner die Halbleiterschichtdicke, desto kleiner ist die Eigenleitfähigkeit und umso größer das On/Off-Verhältnis. Als letzter Einflussfaktor sei noch die Kapazität des Gateisolators oder Dielektrikums erwähnt. Die gewünschte, möglichst hohe Kapazität kann durch Verwendung von Materialien mit hoher Dielektrizitätszahl oder eine möglichst dünne Dielektrikumschicht, solange kein Kurzschluss zwischen Source- und Gateelektrode resultiert, erreicht werden.

1.5 Zielsetzung

Polythiophen gehört zu den halbleitenden Polymeren mit industriellem Anwendungspotential, vor allem mit Blick auf OFETs. Viele mit der Ladungsträgerbeweglichkeit in Halbleitern für OFETs verbundene wissenschaftliche und technische Problemstellungen sind noch nicht befriedigend gelöst. Ein alternativer Weg, um die bisher erreichte Qualität der OFETs zu erhöhen, da im Vergleich zu anorganischen FETs die Ladungsträgerbeweglichkeiten und das On/Off-Verhältnis noch ca. eine Größenordnung niedriger sind, ist eine einheitliche Orientierung der halbleitenden Polymerketten im flüssigkristallinen Zustand.^[29,30] Dabei sollen OFETs mit einer ausgeprägten Anisotropie der Ladungsträgermobilität im orientierten Zustand hergestellt werden. Die Auswertung der elektrischen Eigenschaften soll dabei Rückschlüsse auf die Mechanismen, die den Ladungsträgertransport in Polymer-OFETs begrenzen, erlauben. Basierend auf dem Kenntnisstand über alkylsubstituierte Polyfluorenderivate, deren Polymerketten im nematischen LC-Zustand orientiert werden können, sollen neue flüssigkristalline Fluoren/Thiophen-Copolymere hergestellt werden. Polyfluorene selbst sind wegen hoher Injektionsbarrieren an den Elektroden (Gold, Silizium) für OFETs nicht geeignet. Deshalb sollen neue Polymere gefunden werden, die neben einer niedrigen Bandlücke wie bei Polythiophenen im flüssigkristallinen Zustand orientierbar sind. Darüber hinaus soll die elektronische Struktur sowie die Packung der Polymere im Film gezielt durch Variation der chemischen Struktur des Polymerrückgrats sowie der solubilisierenden Seitenketten verändert werden. Im Vordergrund steht dabei die Untersuchung des Einflusses des jeweiligen Alkylsubstituenten auf die optischen Eigenschaften in Lösung und im Festkörper, sowie auf die Filmbildungseigenschaften. In dieser Arbeit werden folgende Punkte untersucht:

- Der Übergang zu den entsprechenden Thiophen-Analoga der Polyfluorene (sog. Poly(cyclopentadithiophen)e (PCPDT)) sollen zu einer drastischen Reduktion der Bandlücke, und damit zu einer wesentlich verbesserten Ladungsträgerinjektion führen.
- Eine Kombination aus niedriger Bandlücke von PCPDT und den flüssigkristallinen Eigenschaften von Polyfluoren soll in statistischen und alternierenden Copolymeren (PF/PCPDT) erreicht werden.
- Alternierende Copolymere aus Fluoren- und Oligothiophen-Einheiten sollen zu orientierbaren OFET-Materialien mit den guten elektronischen Eigenschaften führen.

Neben der Anwendung in OFETs können Polythiophenderivate möglicherweise auch in der Photovoltaik einsetzen werden. Für photovoltaische Applikationen ist eine „Donor-/Akzeptor“-Heterophasenstruktur der Materialien wünschenswert. Diese Struktur kann durch Kombination zweier miteinander nicht mischbaren Polymere in Form von Blends oder durch Verknüpfung von Monomereinheiten mit unterschiedlichen Oxidation- und Reduktionspotentialen in Form von Blockcopolymeren erzeugen werden.^[31,32] In dieser Arbeit sollen neue Fluoren/Thiophen-Blockcopolymere hergestellt und auf ihre Fähigkeit zur Nanostrukturbildung untersucht werden.

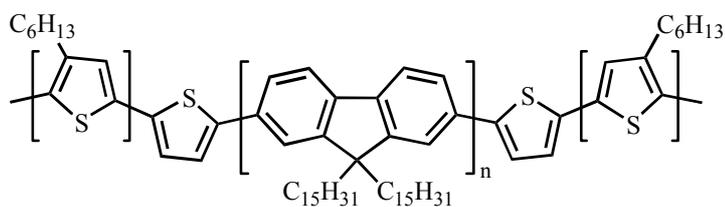


Bild 1-4: Fluoren/Thiophen-Triblockcopolymer

2 Polythiophensynthesen

Polythiophene (PTs) gehören zur Klasse der konjugierten Polymere. Diese Polymere besitzen ein ausgedehntes π -Elektronensystem mit einer Bandlücke von ca. 2,1 eV, wie auch Poly(*para*-phenylenvinylen) (PPV)^[3,33-36] oder Poly(*para*-phenylen) (PPP)^[37-41]. PTs sind temperaturbeständig und chemikalienresistent, außerdem besitzen einige PTs im dotierten Zustand eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit (14 S/cm)^[42], was sie für Anwendungen z.B. als antistatische Beschichtungen^[43] interessant macht. Derzeit werden Polythiophene und ihre Derivate intensiv auf ihre Verwendbarkeit in Feldeffekttransistoren (engl.: field effect transistors)^[44], im chemischen, optischen und elektronischen Sensoren^[45], und in lichtemittierenden Dioden (LEDs)^[19,46-48] untersucht. Die in Bild 2-1 dargestellte Reaktionsübersicht zeigt nun neuere synthetische Möglichkeiten auf, die zur Herstellung der Substanzklasse der Polythiophene (PTs) in den letzten Jahren zum Einsatz kamen.

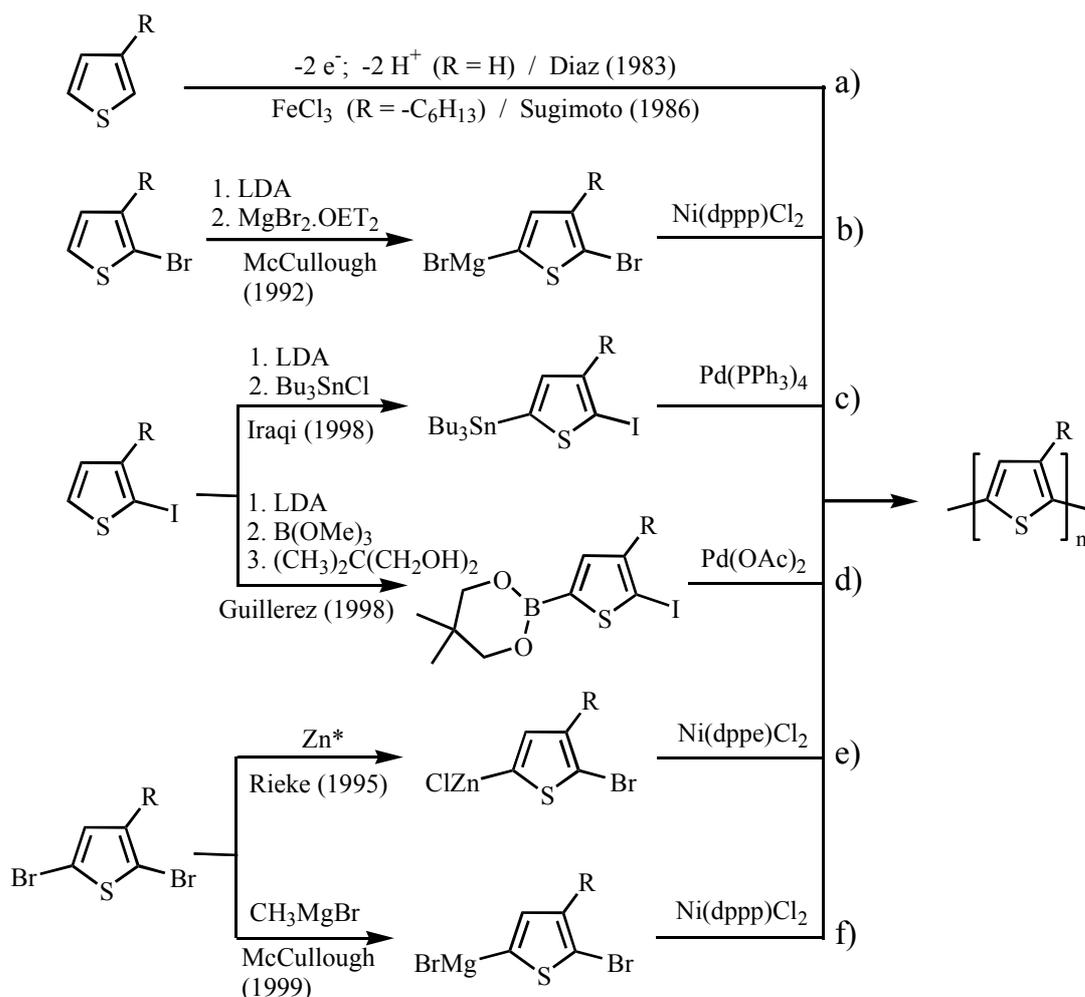


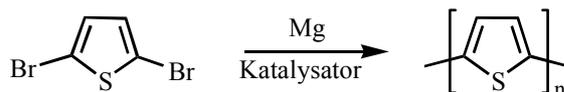
Bild 2-1: Darstellungsmöglichkeiten von Polythiophenen

Einige der dargestellten Polymerisationsmethoden ergeben Alkylthiophen-polymere mit unterschiedlichen Regioregularitäten, deren Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materialien im Kapitel 2.2 näher diskutiert werden.

2.1 Synthese von unsubstituiertem Polythiophen

Zur Darstellung von Polythiophenen und deren Derivaten werden chemische bzw. elektrochemische Prozesse durchgeführt. Eine weitere Methode ist die sog. „Plasma-Polymerisation“. Diese Methode wurde 1984 von Diaz et al. beschrieben.^[49]

Die erste chemische Darstellung von unsubstituiertem Polythiophen (**PT**) wurde 1980 von zwei Gruppen veröffentlicht, nämlich Yamamoto et al.^[50] und Lin et al.^[51]. Beide Polymerisationen verlaufen über eine metall-katalysierte Polykondensation von 2,5-Dibromthiophen.



Katalysator: *Yamamoto et al.*; Nickel(dipyridin)dichlorid
Lin et al.; Pd(acetylacetonat)

Bild 2-3: Die erste chemische Synthese von Polythiophen

Diese Polymerisationsmethode ergibt nur ein lösliches Polythiophen mit sehr niedrigen Molekulargewichten ($M_n < 3000$ g/mol). Polymere mit einem Molekulargewicht (M_n) über 3000 sind sogar in heißem Chloroform nicht mehr löslich.^[52] Ca. 80% der resultierenden Polymere sind unlöslich und nicht schmelzbar. Eine Erklärung für das Verhalten ist die hohe Kristallinität, die das synthetisierte Polythiophen besitzt.

Die elektrochemische Synthese eines unsubstituierten Polythiophens (**PT**) wurde erstmals 1982 von Garnier beschrieben.^[53] Diese Syntheseroute wurde auch für Polymerisation von Furan, Indol,^[53] Pyren,^[54] Benzol^[55] und Fluoren^[56] verwendet. Bei der elektrochemischen Oxidation wird das Monomer erst zum Radikalkation oxidiert, das sich im Laufe dieses Prozesses auf der Elektrodenoberfläche abscheidet. Es entsteht ein sog. Dihydrodimer, das durch Dehydrierung rearomatisiert.^[57] Eine regioreguläre Verknüpfung der Monomereinheiten über die Positionen 2 und 5 ist dabei nicht voll gewährleistet. Von Roncali

et al. wurde nachgewiesen, dass die Verknüpfung der Monomereinheiten auch über die Positionen 3 bzw. 4 stattfinden kann.^[58-60]

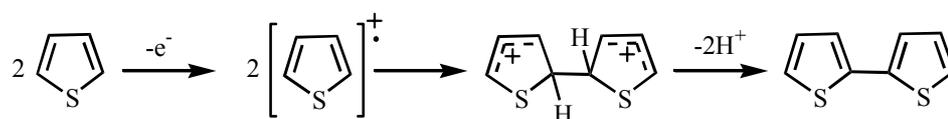


Bild 2-2: Mechanismus der radikal-kationischen Polymerisation

2.2 Synthese von substituierten Polythiophenen (P3ATs)

Im Jahre 1985 wurde von Elsenbaumer et al. publiziert, dass die Löslichkeit des Polythiophens mit Hilfe von Alkylgruppen in Position 3 und 4 des Thiophenrings erhöht werden kann.^[61-63] Kurze Zeit später wurde veröffentlicht, dass Polyalkylthiophene mit einer Alkylkette mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen schmelzbar bzw. lösbar sind, und Filme bilden können. Durch Oxidation wird eine hohe Leitfähigkeit von 1-5 S/cm erreicht.^[64-66]

Das erste Poly(hexylthiophen), dargestellt durch oxidative Kupplung mit Eisen(III)chlorid, wurde von Sugimoto et al. beschrieben.^[64] Die oxidative Polymerisation von 3-Hexylthiophen mit FeCl_3 ergibt eine unsymmetrische 2,5-Verknüpfung der Thiopheneinheiten, d.h. es entsteht ein Alkylthiophen-Copolymer mit 3 unterschiedlichen regioisomeren Einheiten: sogenannte „Kopf zu Kopf“- (head-to-head; **HH**; 2,2'), „Kopf zu Schwanz“- (head-to-tail; **HT**; 2,5') und „Schwanz zu Schwanz“- (tail-to-tail; **TT**; 5,5')-Bausteine (siehe Bild 2-4).

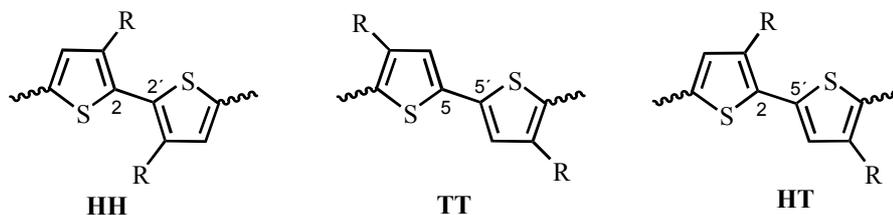


Bild 2-4: Regioisomere in Poly(alkylthiophen)

2.2.1 Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e über die Grignard-Route (McCullough)

Die Synthese eines regioregulären Poly(3-alkylthiophen)s (mit einem HT-Anteil über 98%) wurde erstmals 1992 von McCullough et al.^[67,68] veröffentlicht.

Zur Darstellung der regioregulären Poly(3-alkylthiophen)e wird 2-Brom-3-alkylthiophen als Ausgangsstoff verwendet. Der wichtigste Schritt ist die selektive Metallierung von 2-Brom-3-alkylthiophen mit Lithiumdiisopropylamid (LDA).^[69,70] Nach der Lithiierung an der 5-Position wird das Lithium in einer sog. Transmetallierungsreaktion durch Magnesium ausgetauscht. Die eigentliche Polymerisation verläuft durch eine Aryl-Aryl-Kreuzkupplung nach Kumada mit Ni(dppp)Cl₂ (dppp = Diphenylphosphinopropan) als Katalysator.^[71,72] Man erhält ein Polymerisat (nach Extraktion mit Hexan), dessen Molekulargewicht M_n bei ca. 20000 g/mol liegt, mit einer geringen Uneinheitlichkeit (D ≈ 1,4).^[68]

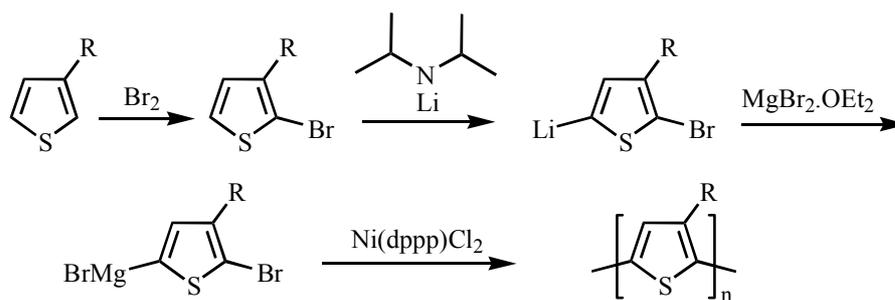


Bild 2-5: Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen) über die Grignard-Route

Mit diesem regioregulären Poly(3-alkylthiophen) konnte McCullough folgendes beweisen: Die 2,2'- (**HH**) und 5,5'- (**TT**) Verknüpfungen stellen eigentlich einen Defekt in der Mikrostruktur der Polymerketten dar.^[68] Der Effekt der mikrostrukturellen Irregularität ist eine durch die sterische Hinderung der Seitenketten (bei **HH**-Verknüpfung) hervorgerufene Verdrehung der Thiophenringe aus der Ebene und bedeutet somit eine Verringerung der π -Konjugation (Bild 2-6). Je größer der Verdrillungswinkel zwischen den Thiophenringen, desto größer wird die für Poly(alkylthiophen)e typische Bandlücke, verglichen mit der von regioregulären Poly(3-alkylthiophen)en. Dies führt makroskopisch zu einer geringen Leitfähigkeit, da die inter- und intramolekulare Orbitalüberlappung in den irregulären Poly(alkylthiophen)en nicht maximal ist.^[68]

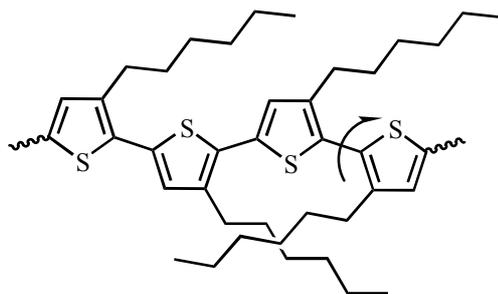


Bild 2-6: Sterische Hinderung bei der **HH**-Verknüpfung

Diese Strukturdefekte, die auch bei der elektrochemischen Oxidation von 3-Alkylthiophen auftreten, beeinflussen die optoelektronischen Eigenschaften außerordentlich stark, so dass diese Oxidationsmethode zur Herstellung löslicher Polythiophenderivate keine Bedeutung erlangten.

2.2.2 Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e mit „Rieke“-Zink

Die zunehmende Verfügbarkeit effektiver Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden in der organische Chemie erwies sich als eine große Triebkraft in der Entwicklung neuer strukturkontrollierender Synthesen für regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e. Im Jahr 1995 wurde eine neue Synthesestrategie für regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e von Rieke publiziert.^[73] Dabei handelt es sich um eine zweistufige Reaktionsführung, die unten abgebildet ist.

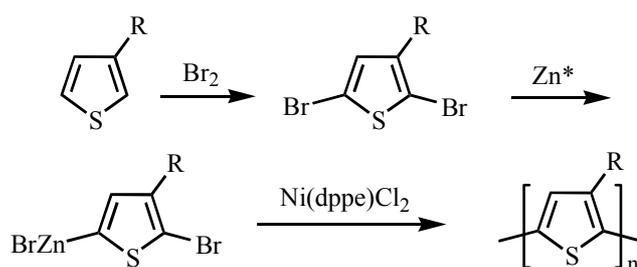


Bild 2-7: Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e nach Rieke et al. ^[73]

Für die Polymerisation nach Rieke benötigt man eine reaktive Metall-Verbindung, das sog. „Rieke-Metall“ (z.B. Zn*, Mn* und Mg*). Das aktivierte Zink (Zn*) wird am häufigsten eingesetzt. Dieses kann durch Reduktion von ZnCl₂ mit Lithium und Naphthalin in THF dargestellt werden. Die Reaktionsschritte in Bild 2-7 beschreiben zuerst die Dibromierung des 3-Alkylthiophens an den Positionen 2 und 5. Rieke-Zink (Zn*) führt zu einer oxidativen

Addition an das 2,5-Dibromthiophen. Dabei entstehen zwei Isomere, nämlich 2-Brom-3-alkyl-5-bromzinkthiophen und 5-Brom-3-alkyl-2-bromzinkthiophen, deren Bildungs-Verhältnis temperaturabhängig ist. Die beiden gebildeten Zink-Derivate reagieren jeweils nur mit sich selbst. Die Regioselektivität wird mit der Steigerung der Reaktionstemperatur reduziert. Eine weitere Einflussgröße bei der Polymerisation zu regioregulären Poly(3-alkylthiophen)en ist der verwendete Katalysator. Bei der Polymerisation mit Ni(dppe)Cl₂ (dppe = Diphenylphosphinoethan) beträgt die Regioregularität über 98%, während mit Pd(dppe)Cl₂ nur 70% bzw. mit Ni(PPh₃)₄ nur 65% Regioregularität erhalten wird.^[73]

2.2.3 Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e nach Stille und Suzuki

1998 wurde die erste Synthese eines regioregulären Poly(3-alkylthiophen) mittels der „Stille“-Methode^[74] von Iraqi et al.^[75] und nach „Suzuki“-Methode^[76] von Guillerez et al.^[77] veröffentlicht.

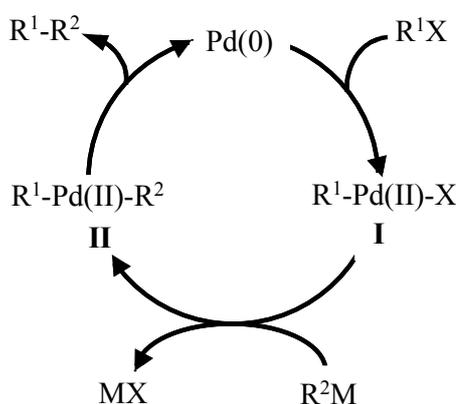


Bild 2-8: Mechanismus einer übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplung; ($X = I, Br, Cl$; $R^{1,2} = Aryl$; $M = SnR_3$; $B(OR)_2$)

Das in Bild 2-8 dargestellte Reaktionsschema zeigt den katalytischen Zyklus der übergangsmetallvermittelten Kreuzkupplungsreaktion nach „Stille“ bzw. „Suzuki“. Die wichtigsten Reaktionsschritte sind hierbei die sogenannte „oxidative Addition“, gefolgt von einer „Transmetallierung“ und die abschließende „reduktive Eliminierung“, die zum gewünschten Kupplungsprodukt führt.^[78]

Die Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Addition hängt stark von den eingesetzten Halogeniden ab. Die Reaktionsaktivität sinkt von Jod nach Brom und Chlor ab. Die

Übertragung auf einen Kreisprozess zur Generierung von Makromolekülen erfordert im wesentlichen die Synthese geeigneter bifunktioneller Monomere von AA/BB- oder AB-Typ.

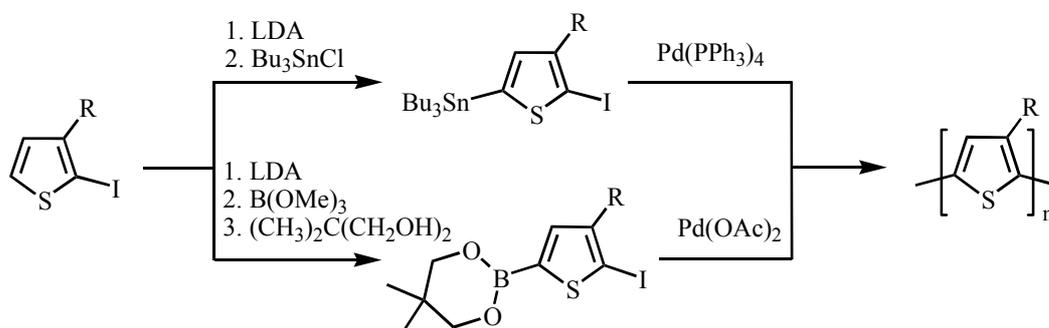


Bild 2-9: Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen) nach „Stille“ bzw. „Suzuki“

Zur Darstellung der regioregulären Poly(3-alkylthiophen)e geht man von einem bifunktionellen Monomeren vom AB-Typ aus. Diese AB-Typ-Monomere können durch Lithiierung an der 5-Position des Thiophenrings der entsprechenden 2-Halogen-3-alkylthiophene bei tiefer Temperatur und darauffolgender Transmetallierung mit Tributylzinnchlorid bzw. Trimethylborat synthetisiert werden (Bild 2-9).

2.2.4 Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e durch die Grignard-Metathese (McCullough)

Die Arbeitsgruppe von McCullough publizierte 1999 eine neue, vereinfachte Syntheseroute zur Darstellung der 1992 erstmals vorgestellten, regioregulären Poly(3-alkylthiophen)e.^[79,80]

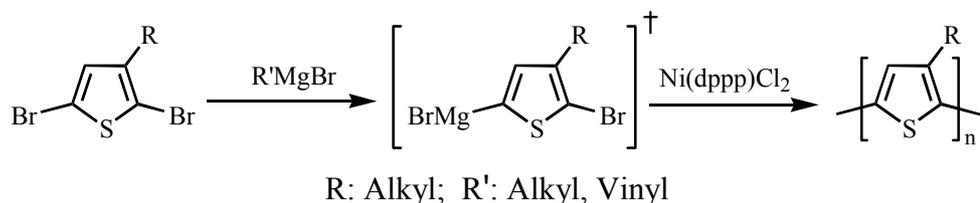


Bild 2-10: Synthese von (HT) Poly(3-alkylthiophen) durch die Grignard-Metathese (GRIM)

In ersten Schritt des zweistufigen Synthesewegs handelt es sich um eine „Metathese“-Reaktion mit einer Grignardverbindung, eine sog. „Grignard“-Metathese, wobei darauf zu

achten ist, dass das Molverhältnis zwischen den eingesetzten 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen und der Grinardverbindung exakt 1 zu 1 beträgt, um das gewünschte aktive Monomer (2-Brommagnesio-3-alkyl-5-bromthiophen) zu erhalten.

Dieses aktive Monomer polymerisiert in Gegenwart des Nickelkatalysators $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ zu Poly(3-alkylthiophen). Durch diese Syntheseroute erhält man Poly(3-alkylthiophen) mit sehr hoher Regioregularität bis zu 99 %. Diese Synthesemethode kann sowohl bei Raumtemperatur, als auch unter Rückfluss durchgeführt werden.^[81]

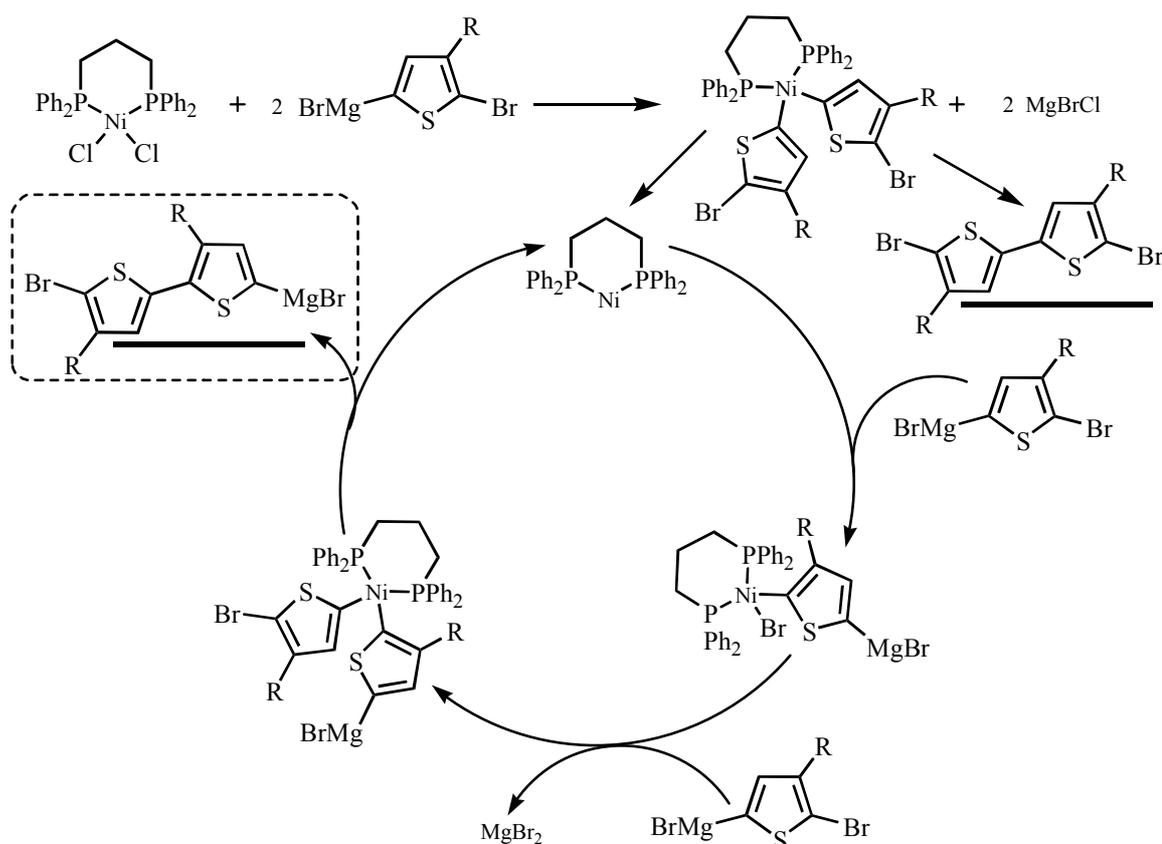


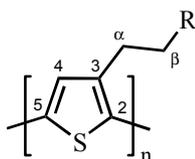
Bild 2-11: Mechanismus der $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ -katalysierten Polymerisation; ($R = \text{Alkyl}$)

Bild 2-11 zeigt den Reaktionsmechanismus zur Darstellung von regioregulären Poly(3-alkylthiophen) mit $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$. Zuerst findet die Initiierung durch Reaktion zwischen einem Äquivalent Katalysator und zwei Äquivalente 2-Brommagnesio-3-alkyl-5-bromthiophen statt. Dabei entsteht 5,5'-Dibrom-4,4'-dialkyl-2,2'-bithiophen als Nebenprodukt und der eigentliche aktive $\text{Ni}(0)$ -Katalysator, der im Anschluss in einen Kreisprozess zum repetitiven Kettenwachstum des Monomers unter HT-Verknüpfung der Bausteine führt.^[82]

2.3 Charakterisierung der Regioregularität von P3ATs

1991 wurde durch Sato und Morii die NMR-spektroskopische Untersuchung von elektrochemisch hergestellten Poly(dodecylthiophen)en beschrieben.^[83,84] Dabei wurde ein Anteil der **HT**-Verknüpfung von ca. 54% festgestellt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt vier Singulets der aromatischen Protonen an der 4-Position des Thiophenrings, nämlich für eine **HT-HT**-Verknüpfung bei $\delta = 6.98$, für ein **HT-HH** Signal bei $\delta = 7.00$, für ein **TT-HT** Signal bei $\delta = 7.02$ und für ein **TT-HH** Signal bei $\delta = 7.05$. Außerdem treten zwei unterschiedliche Signale für die Protonen am α -Methylen-Kohlenstoffatom der Seitenketten auf: **HT** bei $\delta = 2.80$ und **HH** bei $\delta = 2.58$.^[83-85] Somit ist die ¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektroskopie ein probates Mittel um die Regioregularität der Poly(alkylthiophen)e zu überprüfen.

Tabelle 2-1: ¹H-, ¹³C-NMR-Daten von Poly(3-alkylthiophen)



<i>Position</i>	HT-HT	TT-HT	HT-HH	TT-HH
H4	6.98	7.00	7.02	7.05
C2	130.5	128.3	129.7	127.2
C3	139.9	142.8	140.3	143.4
C4	128.6	126.6	127.3	125.1
C5	133.7	135.7	134.7	136.8
		HT		HH
H (α -CH ₂ -)		2.80		2.58
H (β -CH ₂ -)		1.72		1.63

1995 hat die Gruppe von Rieke Poly(3-hexylthiophen) mittels NMR-Analyse untersucht und genau beschrieben (Tabelle 2-1).^[73] Das regioreguläre Poly(3-hexylthiophen) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein einziges Singulett bei $\delta = 6.98$ für aromatische Protonen an der 4-Position der Thiophenringe und zwei definierte Signale bei $\delta = 2.80$ und 1.72 für die Protonen der α -Methylen- und β -Methylen-Kohlenstoffatome der Seitenketten. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind vier scharfe Signale der nicht äquivalenten, aromatischen Kohlenstoffatome des Thiophenrings bei ca. $\delta = 139.9, 133.7, 130.5$ und 128.6 zu erkennen.

3 Poly(3-alkylthiophen)e

3.1 Synthese von Poly(3-alkylthiophen)en

Als Referenzmaterial zu den neuen Polymeren und Copolymeren, die in den nächsten Kapiteln vorgestellt werden, sollen zunächst Poly(3-alkylthiophen)e (**P3AT**) als Standardmaterialien hergestellt und untersucht werden, da dessen Parameter beim Einsatz in OFETs gut bekannt sind.^[86,87] Die in dieser Arbeit vorgestellten regioregulären **P3AT** wurden ausschließlich durch Aryl-Aryl-Kupplung nach McCullough^[79], nach der sog. Grignardmetathese, synthetisiert. Es werden **P3ATs** mit linearen und verzweigten Seitenketten hergestellt und untersucht, da sich durch die Wahl verschiedener Seitenketten in 3-Position der Thiopheneinheit die physikalischen Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit und Löslichkeit) von Polythiophen beeinflussen lassen.

Zunächst werden 2,5-Dibrom-3-alkylthiophene (**M1-3**) in einer 2-stufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von über 55% hergestellt (Bild 3-1).

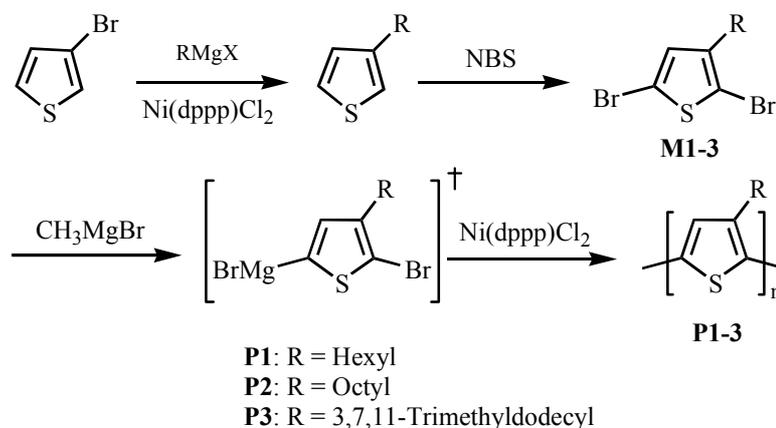


Bild 3-1: Syntheschema zur Darstellung von Poly(3-alkylthiophen)

Ausgehend vom 3-Bromthiophen wird dieses mit Alkylmagnesiumbromid in Gegenwart von Ni(dppp)Cl₂ zum 3-Alkylthiophen in mehr als 72 %iger Ausbeute erhalten. Die anschließende Dibromierung zum 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen (**M1-3**) erfolgt in THF mit N-Bromsuccinimid (NBS) in ca. 72 %iger Ausbeute.^[88]

Die Polymerisation zum Poly(3-alkylthiophen) erfolgt über die sog. Grignard-Metathese, gefolgt von der eigentlichen Nickel-katalysierten Polykondensation, die in Kapitel 2.2.4 beschrieben ist.

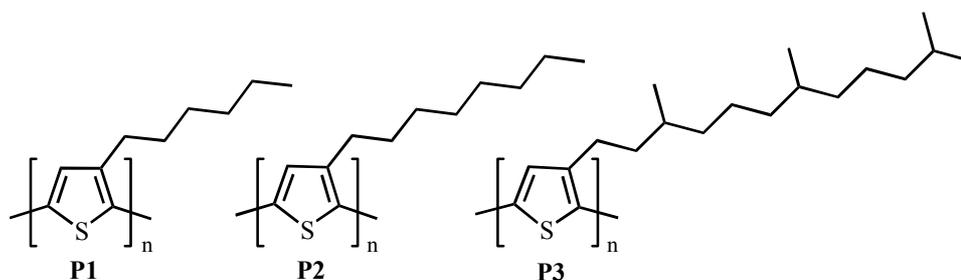


Bild 3-2: Synthetisierte Poly(3-alkylthiophen)e

Die resultierenden Poly(3-alkylthiophen)e **P1-P3** zeigen eine für diese Polykondensationsreaktion typische Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von größer als 2, die durch eine Soxhlet-Extraktion des Polymerisats mit Ethylacetat auf $M_w/M_n < 1,9$ verringert werden kann. Man erhält nach Extraktion der niedermolekularen Anteile ein schwarzviolett Pulver mit einer Ausbeute von ca. 75 %. Die in Bild 3-2 aufgeführten Poly(3-alkylthiophen)en können mit Molekulargewichten im Bereich von $M_n = 2 \times 10^4 - 4 \times 10^4$ g/mol (GPC in THF mit Polystyrol-Standard) entsprechenden Polymerisationsgraden von 120, 200 und 76 für **P1**, **P2** und **P3** dargestellt werden. Sowohl das Molekulargewicht als auch die Löslichkeit der resultierenden Polymere zeigen erwartungsgemäß eine große Abhängigkeit von der Länge der Alkylseitenkette, ein Optimum wird für ca. 8 Kohlenstoffatome pro Seitenkette erreicht. **P1-P3** zeigen eine hohe Löslichkeit in Chloroform.

Tabelle 3-1: Ausbeute und Molekulargewicht der Poly(3-alkylthiophen)e **P1-P3**

Polymer	Ausbeute ^{a)} [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
P1	69	20.300	31.700	1,56
P2	77,5	39.400	69.400	1,76
P3	75	22.500	42.200	1,87

^{a)} nach der Entfernung der Oligomeren durch Extraktion mit Ethylacetat

Zur weiteren Strukturcharakterisierung werden von **P1-P3** NMR-Spektren aufgenommen. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen **P1-P3** je ein Singulett für das aromatische Proton des Thiophenrings und vier scharfe Signale für die nicht-äquivalenten, aromatischen Kohlenstoffatome in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, wie sie auch in der Literatur beschrieben sind.^[73]

3.2 Optische Eigenschaften

Die hier vorgestellten, regioregulären Poly(3-alkylthiophen)e besitzen sehr ähnliche optische Eigenschaften, vor allem in verdünnter Lösung, mit Einschränkungen auch im Festkörper. Die typische UV/Vis-Absorption von regioregulären Poly(3-alkylthiophen)en sind in Tabelle 3-2 aufgelistet. Die Absorptionsmaxima von regioregulären **P1-P3** zeigen eine erheblich niedrigere π - π^* Übergangsenergie im Vergleich mit regioirregulären Poly(alkylthiophen)en.^[73] Das Absorptionsmaximum aller regioregulärer Poly(3-alkylthiophen)e befindet sich in Lösung bei ca. 450 nm, während das Absorptionsmaximum von regioirregulären **P3AT** (HT/HH 50:50) in Lösung hypsochrom verschoben bei $\lambda_{\text{max}} =$ ca. 428 nm erscheint.^[73] Daraus kann gefolgert werden, dass regioreguläre HT-**P3AT**-Ketten gestreckte Konformationen mit einer erhöhten Konjugationslänge^[73,89,90] ausbilden, während regioirreguläre **P3ATs** eine mehr knäueiförmige Konformation mit kurzer Konjugationslänge^[73,89,90] besitzen. Die Emissionsspektren der dargestellten **P1-P3** weisen in Chloroform eine gelborange Fluoreszenz mit einem Maximum bei ca. 576 nm und eine Schulter bei ca. 614 nm auf.

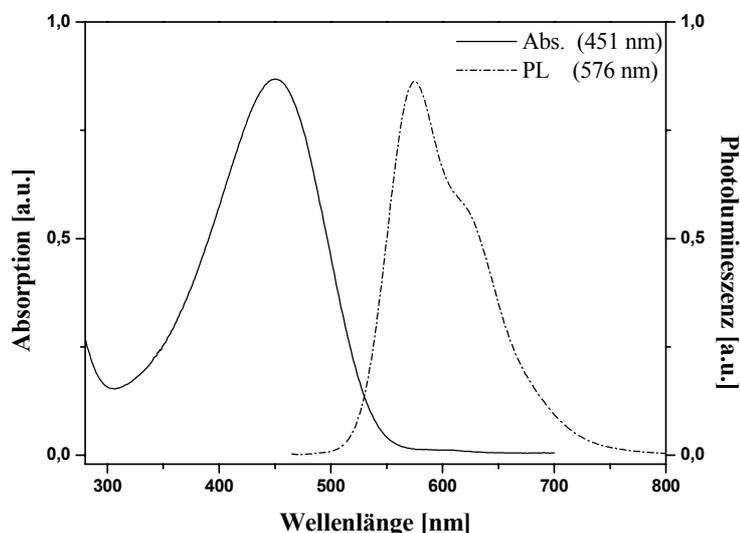


Bild 3-3: UV/Vis- und PL-Spektrum von Poly(3-hexylthiophen) **P1** in Chloroform

Im Fall des **P3** mit einer langen und verzweigten Seitenkette (3,7,11-Trimethyldodecyl) tritt ein etwas blauverschobenes Absorptions- und Emissionsmaximum (Tabelle 3-2) auf. Eine Erklärung dafür ist die sterischen Behinderung der angrenzenden Thieryl-Einheiten. Das

3 Poly(3-alkylthiophen)

wirkt sich ähnlich wie bei regioirreguläre **P3ATs** aus: Die Verdrillung des Polymerrückgrats wird erhöht und die π -Konjugationslänge verkürzt.

Tabelle 3-2: Optische Eigenschaften von Poly(3-alkylthiophen)en

Polymer	$\lambda_{\max.}$ (in CHCl ₃) [nm]		$\lambda_{\max.}$ (in Film) [nm]	
	Abs.	PL	Abs.	PL
P1	451	576	557, 603	645
P2	449	576	527	645
P3	448	573	522	644

Das UV/Vis Spektrum des Poly(3-hexylthiophen)s **P1** im Film zeigt zwei Absorptionsmaxima bei 557 und 603 nm mit eine Schulter bei 527 nm und ist dem Absorptionsspektrum des regioregulären Poly(3-hexylthiophen)s, das durch Rieke-Zink dargestellt wurde, ähnlich.^[73] Die Spektren von **P2** und **P3** zeigen ähnliche Banden wie **P1**. Interessanterweise liegt das Absorptionsmaximum von **P1** an der ersten vibronischen Bande (0-1) (siehe Bild 3-4), während **P2** mit längeren Seitenketten und **P3** mit verzweigen Seitenketten das Absorptionsmaximum an der zweiten vibronischen Bande (0-2) bei ca. 527 bzw. 522 nm aufweisen. **P1** ($\lambda_{\max} = 557$ nm) weist aufgrund seiner kurzen, linearen Seitenketten (Hexyl-) ein besseres Ordnungsverhalten auf, was zu einer optimale intermolekularen Packung führt. Wie schon an Anfang des Kapitels erwähnt, sind sowohl die λ_{abs} - als auch die λ_{PL} -Maxima von der Länge und Form der Seitenketten abhängig, längere und verzweigte Ketten führen zu einer Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima in den optischen Festkörperspektren.

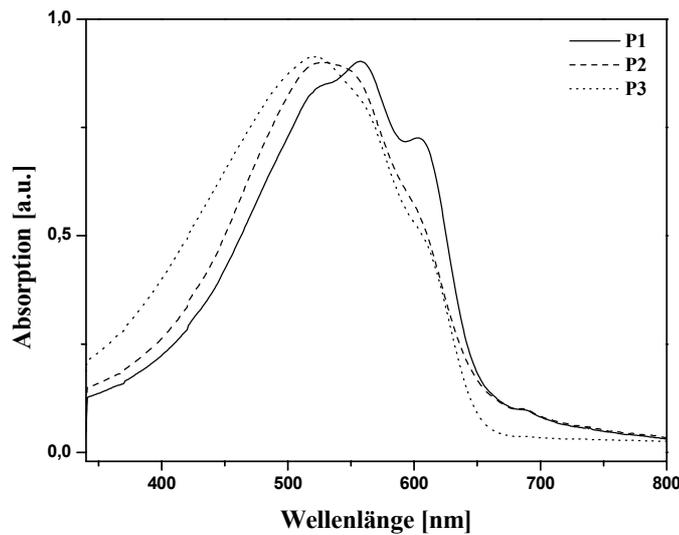


Bild 3-4: UV/Vis-Spektren der Poly(3-alkylthiophen)e **P1-P3** im Festkörper

3.3 Poly(3-alkylthiophen)e als Halbleiterschicht in OFETs

Die FET-Untersuchungen an fast allen, in dieser Arbeit aufgeführten Polymeren wurden in der Gruppe Prof. D. Neher an der Universität Potsdam unter Mithilfe von Dr. H. Sirringhaus (Cavendish Laboratorium, University of Cambridge, Großbritannien) durchgeführt. Bild 3-5 zeigt den schematischen Aufbau der Transistoren, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden.

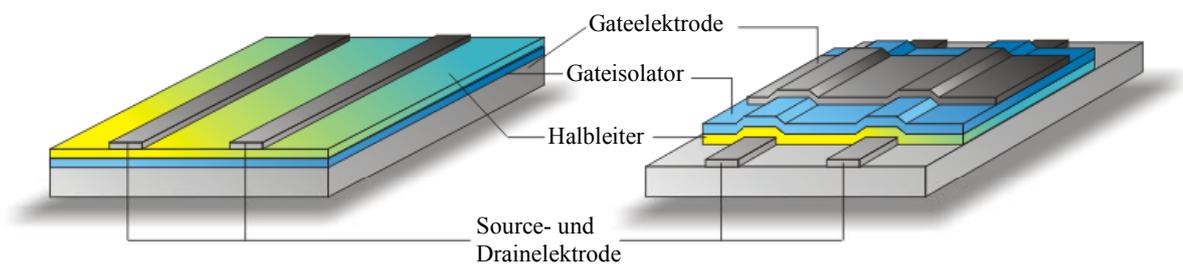


Bild 3-5: Schematische Darstellung eines FETs in der bottom-gate-Struktur (links) und der top-gate-Struktur (rechts)

3.3.1 Transistor-Strukturen

Bottom-gate-Struktur:

Für die bottom-gate-Struktur wird ein hochdotierter n-Silizium-Wafer mit einer thermisch aufgewachsenen, 200 nm dicken Siliziumdioxidschicht als isolierendem Dielektrikum verwendet. Dabei dient das Silizium gleichzeitig als Gateelektrode. Die zu untersuchenden Polymerlösungen (10 mg/ml in Chloroform) werden unter Inertgasatmosphäre vorbereitet und anschließend nach der Entgasen durch Aufschleudern (engl. spin-coating) auf die Siliziumsubstrate aufgetragen. Die Dicke der halbleitenden Polymerschicht beträgt ca. 100 nm. Auf dem Polymerfilm werden abschließend mittels Masken zwei Goldkontakte (Dicke: 50 nm) angebracht, die als Source- und Drainelektroden fungieren.

Top-gate-Struktur:

Bei den top-gate-Strukturen wird Glas als Substrat und Poly(vinylphenol) (PVP) als Gateisolator verwendet. Zuerst werden Source- und Drainelektrode aus Gold auf dem Substrat mit Hilfe von Schattenmasken strukturiert. Anschließend wird das entsprechende halbleitende Polymer auf das Substrat aufgeschleudert. Die Polymerlösungen für die aktive Schicht werden mit der gleichen Konzentration angesetzt, die auch beim Aufbau der bottom-gate-Strukturen Verwendung finden. Auf dem Halbleiter wird PVP als Isolationsschicht aufgeschleudert. Als Lösungsmittel dafür dient Isopropanol. Abschließend wird die Gateelektrode aufgedampft.

3.3.2 Diskussion der Transistorkennlinien

In Bild 3-6 sind die Ausgangs- und Transferkennlinien des bottom-gate-Transistors aus Poly(3-hexylthiophen) **P1** dargestellt. Die Ausgangskennlinien zeigen ein typisches Transistorverhalten mit linearem Bereich und deutlichem Sättigungsbereich. Die Transferkennlinien verhalten sich linear bei kleinen Gatespannungen. Die Schwellspannung beträgt -12V , d.h. ab einer Gatespannung von ca. $U_G > -12\text{V}$ springt der FET an (Ein-Zustand). Die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt bei $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (bestimmt durch Ausgangskennlinien) bzw. bei $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (bestimmt durch Transferkennlinien) mit einem On/Off-Verhältnis von 279.

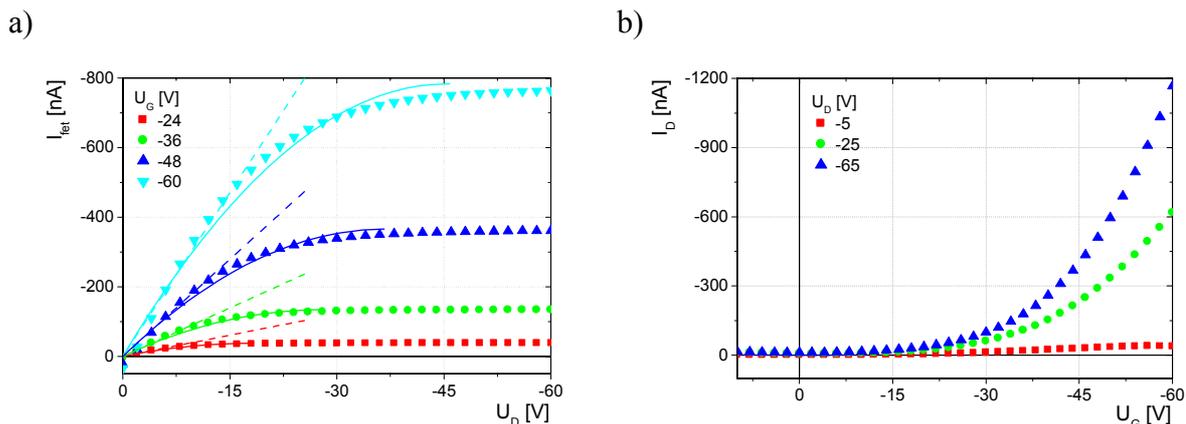


Bild 3-6: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien von Poly(3-hexylthiophen) **P1** in einen FET mit bottom-gate-Struktur

Das Bild 3-7 zeigt die Ausgangs- und Transferkennlinien des top-gate-Transistors aus Poly(3-hexylthiophen) **P1**. Im Gegensatz zur bottom-gate-Struktur weist die top-gate-Struktur nur einen schwachen Sättigungsbereich auf. Die Ausgangskennlinien ergeben positive Schwellenspannungen U_t von ca. 35V. Das bedeutet, dass ohne Gatespannung schon freie Ladungsträger vorhanden sind und ein deutlicher Source-Drain-Strom fließt. Die positive Gatespannung von ca. 35V wird benötigt, um den Transistor „auszuschalten“. Diese Schwellenspannung U_t wird durch Sauerstoff-Adsorption oder Feuchtigkeitseinschlüsse in der PVP-Schicht verursacht, da die PVP-Lösung an Luft vorbereitet wurde. Es kann eine Ladungsträgerbeweglichkeit μ von $1,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ errechnet werden. Diesem hohen Wert steht allerdings das schlechte On/Off-Verhältnis von nur 7,5 gegenüber, verglichen mit dem des Bottom-gate-FETs.

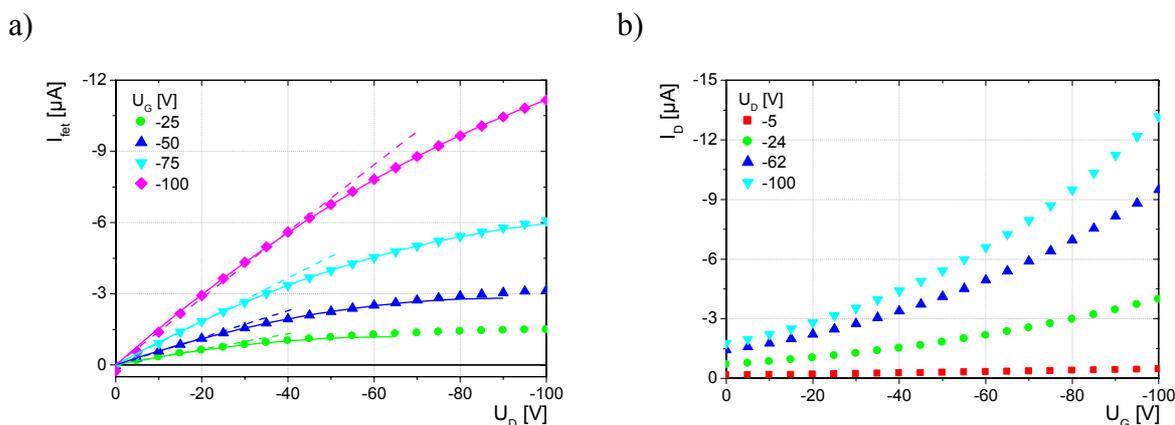


Bild 3-7: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien von Poly(3-hexylthiophen) **P1** in einen FET mit top-gate-Struktur

Die besten Werte von Poly(3-hexylthiophen)-OFETs wurde 1999 durch Sirringhaus et al.^[86] beschrieben, der Transistor in bottom-gate-Struktur mit Ladungsträgerbeweglichkeit μ von $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und ein On/Off-Verhältnis bis zu 10^8 erhielt. Dieses hohe On/Off-Verhältnis wurde durch Verringerung des Off-Stroms erhalten, indem man eine Schutzschicht aus SiO_x aufbrachte, um Sauerstoff und Feuchtigkeit zu binden. Im Vergleich dazu liegen die in dieser Arbeit erreichten Ladungsträgerbeweglichkeit und On/Off-Verhältnis niedriger. Dabei ist aber zu beachten, dass die hier vorgestellten Ergebnisse ohne weitere Einkapselung erhalten wurden. Andere Einflussgrößen könnten auch das Molekulargewicht oder störende Endgruppen (-Br) sein.

Die Transistoren mit **P1** wurden auf 150°C erhitzt und erneut untersucht. Die top-gate-Struktur wurde wegen zu geringen thermischen Beständigkeit des PVPs nicht vermessen. Der Transistor in bottom-gate Struktur zeigt kein Unterschied in den Ausgangskennlinien und Transferlinien nach der Behandlung, sowohl bei schnellem Abkühlen, als auch bei langsamen Abkühlen. Dagegen hat sich die Ladungsträgerbeweglichkeit μ leicht auf $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ verschlechtert. Das On/Off-Verhältnis ist wegen der abnehmenden „On“-Ströme auf 158 und nach schnellem Abkühlen weiter auf 104 gefallen.

Transistoren aus **P2** mit Octyl-Seitenketten weisen eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit μ von ca. $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Vergleich zu **P1** ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) auf. Dies liegt in der längeren Seitenkette begründet. Je länger der Seitenketten sind, umso niedriger ist die Packungsordnung und Packungsdichte der Polymerketten im Film. Daher reduziert sich die Ladungsträgerbeweglichkeit.

Eine weitere Einflussgröße auf die Ladungsträgerbeweglichkeit in Transistoren ist die Auftragungsmethode der Polymere. Dabei wurde festgestellt, dass „getropfte“ Polymerfilme eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen als aufgeschleuderte Polymerfilme. Man kann dies mit Bildung einer höheren Filmordnung durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels erklären.^[91]

Poly[3-(3,7,11-trimethyldodecyl)thiophen] **P3** wurde, obwohl gut löslich und gute Filme ausbildend, einer OFET-Untersuchung nicht unterzogen, da die Packungsordnung der Polymerketten durch die Länge und Verzweigungen ähnlich wie bei **P2** gestört wird, wie in den UV/Vis-Spektren (Bild 3-4) der **P3**-Filme zu erkennen ist.

4 Polycyclopentadithiophene

Die in Kapitel 3 untersuchten Transistoren mit Poly(3-alkylthiophen)en als Halbleiterschicht zeigen nach thermischer Behandlung keine Verbesserung. Eine Verbesserung ist bei einer möglichen Orientierung der Polymerketten zu erwarten, wenn die entsprechenden Materialien eine flüssigkristalline Phase besitzen. Da Polythiophen bzw. Poly(3-alkylthiophen) mit ihrer hohen Kristallinität^[92] keine flüssigkristalline Phasen ausbilden, sind Polythiophenkettens im Festkörper kaum orientierbar.

Flüssigkristalline Phasen sind die Übergangphasen, die bevorzugt von formanisotropen Molekülen gebildet werden. Sie befinden sich in einem Zwischenzustand, der sog. „Mesophase“, zwischen dem festen, kristallinen Zustand und dem flüssigen, ungeordneten Zustand. Mesophasen sind primär dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb größerer Bereiche (Domänen) mindestens in einer Raumrichtung eine einheitliche Orientierung und somit ein erkennbarer Ordnungszustand besteht. Diese Ordnung bewirkt Anisotropieerscheinungen, die man üblicherweise nur bei Kristallen erwartet.^[93]

Die bislang in unserer Arbeitsgruppe gesammelten Erfahrungen mit der Stoffklasse der Polyfluorene (**PF**) haben gezeigt, dass es sich bei 9,9-dialkylsubstituierten Polyfluorenen um flüssigkristalline Hauptkettenpolymere handelt, welche durch Temperaturänderung ein thermotropes Verhalten als auch in geeigneten Lösungsmitteln, ein lyotropes Verhalten aufweisen.^[94-96] Mit dieser Eigenschaft können Polyfluorene im Festkörper orientiert werden; wegen ihrer hohen Bandlücke (ca. 3,1 eV) jedoch nicht in OFETs eingesetzt werden.

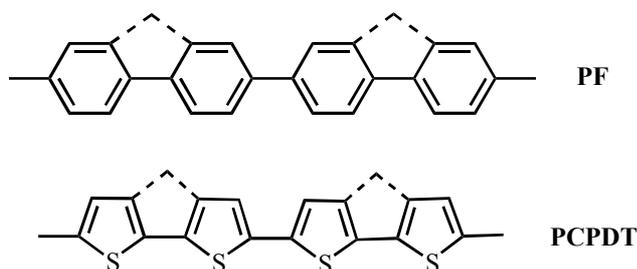


Bild 4-1: Polycyclopentathiofen **PCPDT** und Polyfluoren **PF**

Die Fragestellung, die sich aus den Erfahrungen mit Polyfluorenen ergibt, ist, inwieweit die heteroaromatischen, elektronreichen Thiophen-Analoga der Polyfluorene (also Polymere aus methylenverbrückten 2,2'-Dithiophen-Bausteinen, sog. Cyclopentadithiophen-Struktureinheiten (Bild 4-1)) herstellbar sind und sich in OFETs einsetzen lassen.

4.1 Allgemeine Synthese von Polycyclopentadithiophen

In Analogie zur Polyfluoren-Chemie soll auch die Synthese des PCPDT in einer AA-Typ Polykondensation erfolgen. Dazu ist es notwendig, das Monomer Cyclopentadithiophen (4*H*-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen; CPDT, **R8**) zu synthetisieren. Das CPDT (**R8**) wird über eine 5-stufige Synthesesequenz hergestellt (siehe Bild 4-2).

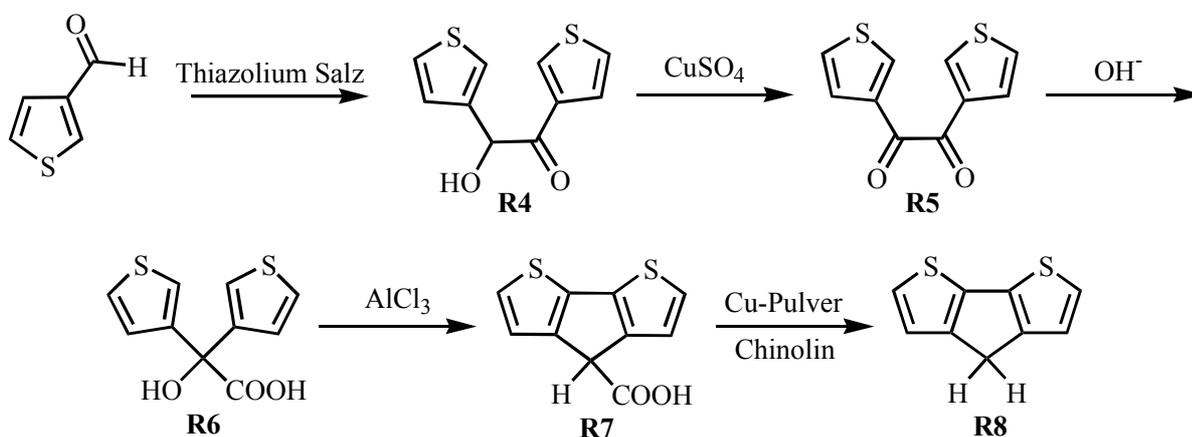


Bild 4-2: Syntheschema von CPDT (**R8**); Thiazolium Salz = 3-Benzyl-5-(2'-hydroxyethyl)-4-methyl-1,3-thiazoliumchlorid

Ausgehend von Thiophen-3-aldehyd wird 3,3'-Thenoin (**R4**) durch eine Dimerisierungsreaktion in Gegenwart von Thiazoliumsalz als Katalysator in 63%iger Ausbeute dargestellt. Der Mechanismus für diese Reaktion wurde 1958 von Breslow^[97,98] beschrieben (siehe Bild 4-3).

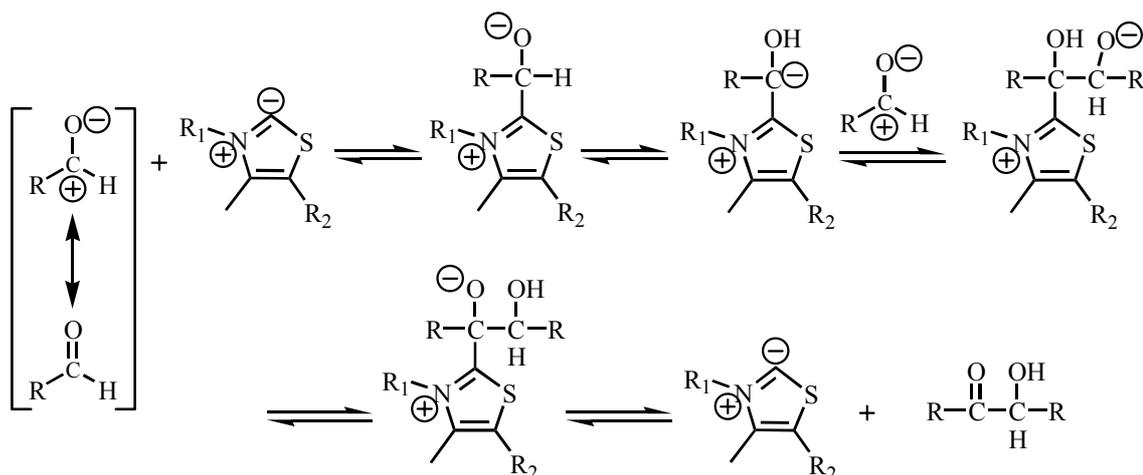


Bild 4-3: Reaktionsfolge der Addition mit Thiazoliumsals als Katalysator

Die zweite bis fünfte Stufe wird analog zu einer Vorschrift von Zotti et al.^[99,100] durchgeführt: Das 3,3'-Thenoin (**R4**) wird mit Kupfersulfat zu 3,3'-Thenil (**R5**) oxidiert. Nach der Aufarbeitung erhält man **R5** in 89% Ausbeute. In der dritte Stufe wird das aromatische 1,2-Diketon (**R5**) im basischen Medium in die entsprechende α -Hydroxy-carbonsäure (**R6**) umgewandelt. Diese Thenilsäure-Umlagerung verläuft analog der Benzilsäure-Umlagerung.^[101]

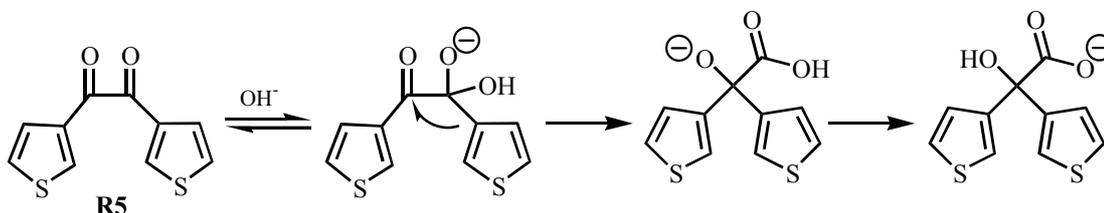


Bild 4-4: Mechanismus der Thenilsäure- Umlagerung

Nach Aufarbeitung wird **R6** sofort umgesetzt, da es instabil ist.^[99] In der nächsten Stufe handelt es sich um eine *intramolekulare* Cyclisierung der Thenilsäure **R6** zu Cyclopentadithiophen, welche durch eine Friedel-Crafts-Reaktion in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol erfolgt. Die Reaktion liefert in 71%-iger Ausbeute die 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-carboxylsäure (**R7**). Anschließend wird **R7** an der Position 4 decarboxyliert. Dabei entsteht die Methylen-Brücke der 2,2'-Dithiopheneinheit. Nach der Reinigung durch Säulenchromatographie und Sublimation erhält man das 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen; CPDT (**R8**), mit einer Ausbeute von 62%.

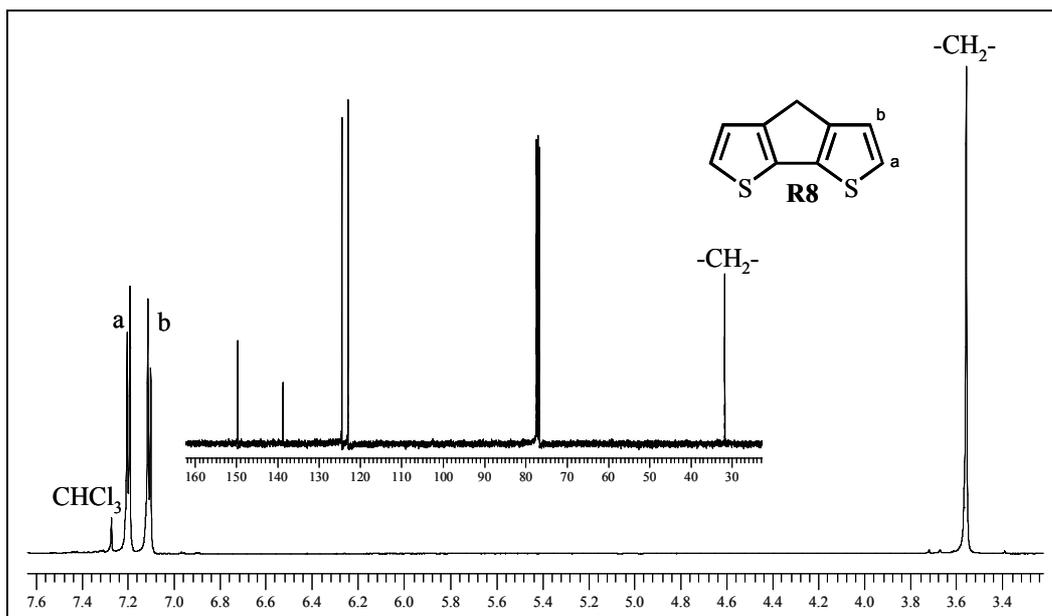


Bild 4-5: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des CPDT (**R8**)

Im ^1H -NMR-Spektrum des CPDT erscheinen zwei Dubletts bei $\delta = 7.14$ und bei 7.05 ppm für die aromatischen Protonen der 2,2'-Dithiophen-Einheit. Die vicinale Kopplung [$^3\text{J}(\text{H},\text{H})$] beträgt für beide Protonen $4,86$ Hz. Für die CH_2 -Brücke ist ein Singulett bei 3.48 ppm zu beobachten (siehe Bild 4-5). Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Bild 4-5 zeigt vier Signale im Aromatenbereich bei 149.7 , 138.3 , 124.3 , 122.8 und das CH_2 -Brücke Signal bei 31.6 ppm.

Nach der Darstellung des CPDT (**R8**) soll es nun in einer zweistufigen Reaktion mit $n\text{-BuLi/RX}$ an der 4-Position zu **R9** bisalkyliert werden. Die Lithiierung wird bei Raumtemperatur durchgeführt, um einen Angriff an der Position 2 und 6 zu verhindern. Das intermediär entstehende CPDT-Anion lässt sich dann leicht durch ein entsprechendes Alkylbromid bei Raumtemperatur alkylieren. Die Verwendung eines Überschusses an $n\text{-BuLi}$ kann zur Tri- und Tetraalkylierung führen, was mit Reinigungsschwierigkeiten bei der Säulenchromatographie verbunden ist.

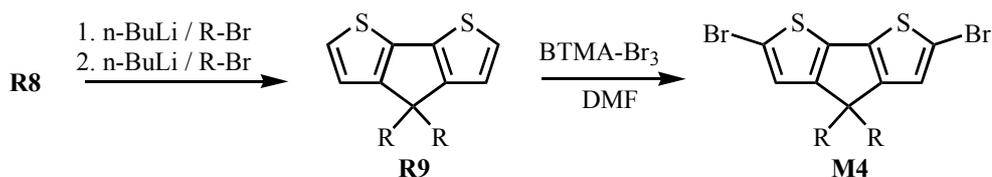


Bild 4-6: Alkylierung und Bromierung des CPDT

Im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt das charakteristische Signal der $-\text{CR}_2-$ Bücke nun bei $\delta = 54.4$ auf und bestätigt damit die Strukturtreue des dialkylierten CPDT (**R9**). Das dialkylierte CPDT (**R9**) wurde in der Literatur durch elektrochemische oxidative Kupplung polymerisiert.^[100] Uns stellte sich daher die Frage, ob man **PCPDT** genauso wie **PF** durch Dehalogenierung eines difunktionalisierten Monomeren chemisch herstellen kann.

Um dieser Frage nachzugehen, wird das dialkylierte CPDT dibromiert (siehe Bild 4-6). Die Bromierung des CPDT an der 2,6-Position wurde mit Benzyltrimethylammoniumtribromid (BTMA- Br_3) in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) mit einer Ausbeute von ca. 80% durchgeführt.^[102] Auch bei dieser Stufe wurde die Struktur von 2,6-Dibrom-4,4-dialkyl-CPDT (**M4**) mittels NMR-Spektroskopie überprüft. Im ^1H -NMR-Spektrum kann man eindeutig die Umsetzung zur Dibrom-Verbindung durch das Fehlen des Signals bei $\delta = 7.14$ für die aromatischen Protonen an der Position 2 und 6 nachweisen. Weiterhin ist ein Singulett bei $\delta = 6.97$ ppm für die verbleibenden aromatische Proton zu beobachten.

Zur Darstellung des Homopolymeren (PCPDT) **P4** wird 2,6-Dibrom-4,4-dialkyl-CPDT (**M4**) mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (**P4a**) bzw. NiCl_2/Zn (**P4b**) in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach „Yamamoto“ umgesetzt (siehe Bild 4-7).^[102]

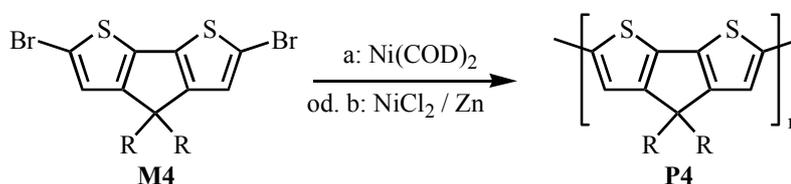


Bild 4-7: Reaktionsschema der Polymersynthese; **P4a** = mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$, **P4b** = mit NiCl_2/Zn

Das so erhaltene Polymer **P4a/b** wird durch Soxhlet-Extraktion von unlöslichen Anteilen gereinigt. Man erhält ein schwarzviolett Pulver mit einer Ausbeute von ca. 40-57%. Das resultierende PCPDT ist in herkömmlichen organischen Lösungsmittel (z. B. Chloroform, Toluol) löslich.

4.2 Optische und physikalische Eigenschaften von PCPDT

Die UV/Vis-Spektren (Bild 4-8, Tabelle 4-1) von **P4-2a/b** (R = 2-ethylhexyl) in Chloroform sind nahezu identisch und zeigen ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 565$ nm (**P4-2a**) bzw. 566 nm (**P4-2b**), (Energielücke: ca. 2,2 eV), die gegenüber dem Absorptionsmaximum des Polyfluorens ($\lambda_{\max} : 378$ nm, ca. 3,3 eV) um 1,1 eV bathochrom verschoben sind.

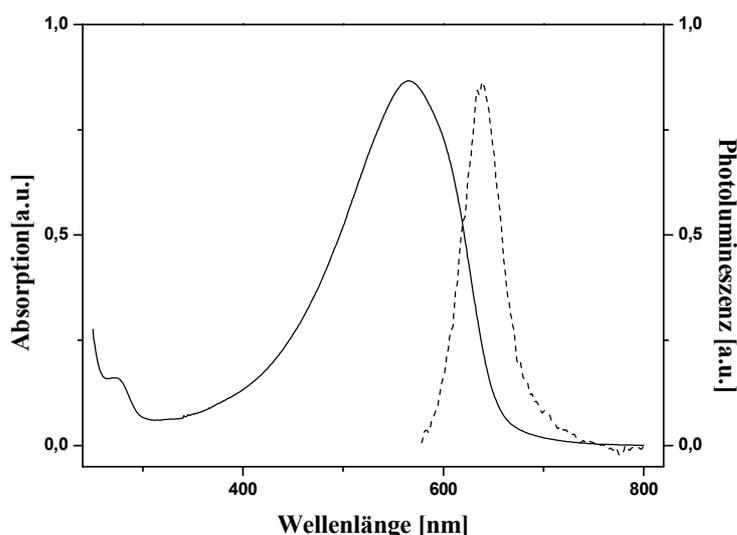


Bild 4-8: Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von PCPDT **P4-2b** (in Lösung, Chloroform)

Die verkleinerte Bandlücke lässt verbesserte Injektionseigenschaften für Ladungsträger erwarten, speziell für positive Ladungen wegen des elektronreichen Charakters. Das erste Oxidationspotential von PCPDT (**P4-2b**) beträgt etwa 0,1 eV (gegen Ag/Ag^+).^[100]

Im Gegensatz zu hochfluoreszierenden Poly(9,9-dialkylfluorenen) (Photolumineszenz-Quantenausbeute in Chloroform: >90% bei λ_{\max} ca. 414 nm) zeigt PCPDT **P4-2b** nur eine schwache rote, aber relativ scharfbandige Photolumineszenz mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\max, \text{PL}} = 639$ nm (siehe Bild 4-8).

Die bislang gesammelten Erfahrungen mit den Polyfluorenen haben gezeigt, dass sich durch die Wahl der Alkyl-Seitenketten in 9,9-Position der Fluoreneinheit die physikalischen Eigenschaften (z.B. Ladungsträgerbeweglichkeit, Flüssigkristallität) von Polyfluorenen beeinflussen lassen.^[93] Daher wurden die Thiophen-Analoga (PCPDT) der Polyfluorene ebenfalls mit verschiedenen Seitenketten in 4,4-Position versehen.

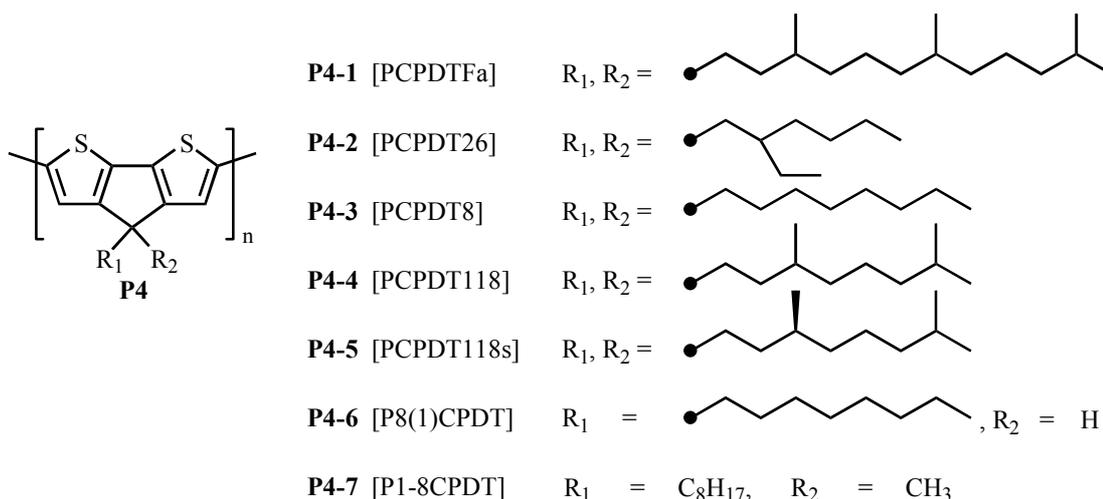


Bild 4-9: Substituierte PCPDTs

Dabei werden die optischen Eigenschaften der Polymere nur sehr gering von der Art der Alkyl-Seitenketten beeinflusst (Bild 4-10). Lediglich das niedermolekulare Derivat P1-8CPDT (**P4-7**) zeigt ein blauverschobenes Absorptionsmaximum.

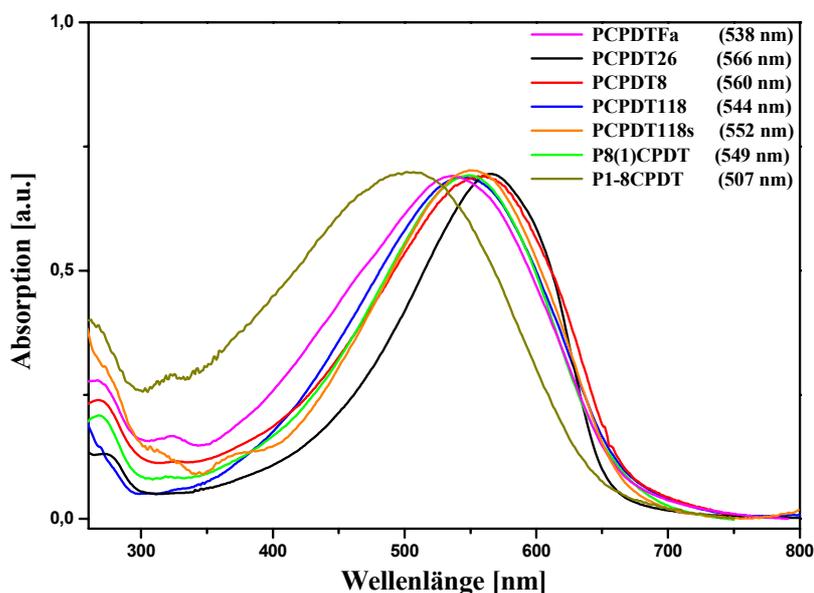


Bild 4-10: Absorptionsspektren verschieden substituierter PCPDTs (in Lösung, Chloroform)

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von PCPDT (**P4**) sind vier Signale der aromatischen Kohlenstoffe ($\delta = 155.9, 139.8, 125.8, 119.6$ ppm) und das charakterisierte Signal der $-\text{CR}_2-$ Brücke ($\delta = 54.4$ ppm) zu beobachten. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die aromatischen Protonen

als ein Singulett bei ca. 6.97 ppm. Die Molekulargewichte (M_n) der symmetrischen, bisalkylierten PCPDTs liegen bei ca. 5.000-10.000 (GPC, PS-Standard) mit einem Polymerisationsgrad von ca. 13-22. Entsprechend demgegenüber weist das unsymmetrische **P4-7** (P1-8CPDT) bzw. **P4-6** (P8(1)CPDT) ein Molekulargewicht von nur ca. 3.200 bzw. 4.000 auf (siehe Tabelle 4-1). Dies ist auf eine geringe Löslichkeit in Chloroform zurückzuführen; das Polymer fällt beim Erreichen eines gewissen Molekulargewichts aus.

Tabelle 4-1: PCPDTs mit verschiedenen Substitutionsmustern

Polymer	Katalysator	Ausbeute ^{a)} [%]	M_n / M_w (GPC, PS Kalibrierung)	Absorptionsmaxima λ_{max} . [nm] (UV/Vis, in CHCl ₃)
P4-1	NiCl ₂ /Zn	72	10.000/26.000	538
P4-2a	Ni(COD) ₂	57	5.000/13.000 ^{b)}	565
P4-2b	NiCl ₂ /Zn	40	9.000/16.300 ^{b)}	566
P4-3	NiCl ₂ /Zn	38	8.600/21.000 ^{b)}	560
P4-4	NiCl ₂ /Zn	49	8.500/44.000 ^{b)}	544
P4-5	NiCl ₂ /Zn	73	7.000/17.000	552
P4-6	NiCl ₂ /Zn	34	4.000/11.000 ^{b)}	549
P4-7	NiCl ₂ /Zn	44	3.200/10.000 ^{b)}	507

^{a)} nach der Entfernung der Oligomeren durch Extraktion mit Aceton; für Polymere, die nicht komplett gelöst sind; in Chloroform löslicher Anteil

^{b)} M_n der löslichen Fraktion (Chloroform)

Neben den optischen Eigenschaften der PCPDTs wird auch ihre Fähigkeit, thermotrope flüssigkristalline Phasen auszubilden, untersucht. Die Bestimmung der Übergangtemperatur in die flüssigkristalline Phase ($T_{C \rightarrow LC}$) kann in vielen Fällen unter dem Polarisationsmikroskop, oder aber durch Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) erreicht werden. Poly(9,9-dialkylfluoren) (R = 2-ethylhexyl) zeigt bei den DSC-Messungen eine reversible, endotherme Übergangtemperatur bei ca. 170°C von der kristallinen in die nematische Phase ($T_{C \rightarrow LC}$)^[94,95,103] und auch unter dem Polarisationsmikroskop kann die nematische Mesophase identifiziert werden.^[103] Im Gegensatz zu Polyfluorenen kann bei den PCPDTs mit verschiedenen Seitenketten weder unter dem Polarisationsmikroskop noch bei DSC-Messungen die Bildung einer flüssigkristallinen Phase beobachtet werden.

4.3 Vergleich mit anderen Syntheserouten

Drei weiteren Syntheserouten für PCPDT wurden unlängst von Coppo et al.^[104,105] publiziert. Die in Bild 4-11 dargestellte Reaktionsübersicht zeigt die Syntheserouten auf:

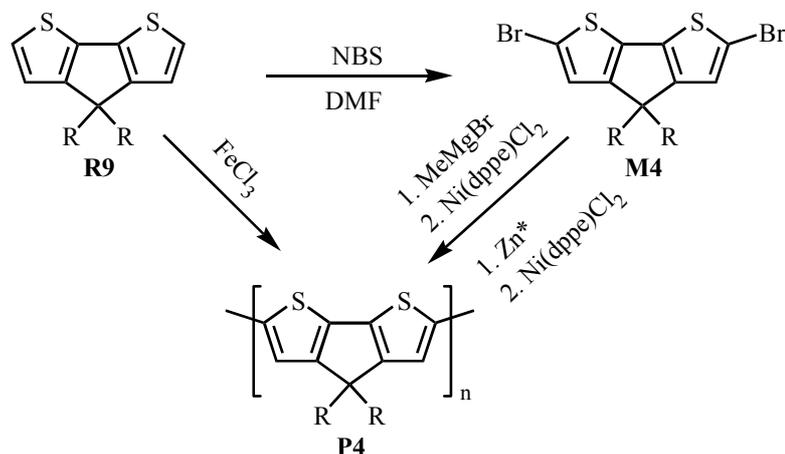


Bild 4-11: Syntheseroute von PCPDT durch Oxidation mit FeCl_3 , durch Grignard-Metathese und mit Rieke-Zink

Die erste Syntheseroute wurde durch Oxidation mit FeCl_3 in Chloroform durchgeführt. Die resultierten PCPDTs zeigen sehr hohe Molekulargewichte (M_n) 30000 g/mol für Octyl-Seitenketten und 168000 g/mol für Hexyl-Seitenketten. Allerdings wurde auch beobachtet, dass sich nach der Polymerisation mit FeCl_3 trotz Reinigung Verunreinigungen von Eisen-Verbindungen im Polymeren befinden. Es wurde z.B. festgestellt, dass PCPDT mit Octyl-Seitenketten nach Filtration über Kieselgel ein Eisengehalt von ca. 145 ppm aufweist.^[105] Die zweite Syntheseroute zur Herstellung von PCPDT wurde durch Grignard-Metathese nach der sog. „McCullough“-Methode mit einer Ausbeute von ca. 20 % dargestellt. Diese Methode ergab PCPDT mit einem geringen Molekulargewicht (M_n) ca. 6000 g/mol und mit einer Uneinheitlichkeit von ca. 6. Die dritte Syntheseroute wurde nach der sog. „Rieke“-Methode durchgeführt. Die Molekulargewichte (M_n) der Polymeren bei dieser Methode liegen bei ca. 8000 g/mol, ähnlich hoch wie die in dieser Arbeit erreichten, dagegen beträgt die Ausbeute nur 25 %. Auch Coppo et al. konnten keine LC-Phase für PCPDTs nachweisen.

4.4 FET-Untersuchungen

Obwohl PCPDTs aufgrund fehlender flüssigkristalliner Eigenschaften nicht orientiert werden können, sollen sie als aktive Schicht in FETs eingesetzt und untersucht werden. Ausgesucht wurden PCPDT26 (**P4-2**) mit verzweigten Seitenketten (Di-2-ethylhexyl), PCPDT8 (**P4-3**) mit linearen Dioctylseitenketten und P1-8CPDT (**P4-7**) mit unsymmetrischen Seitenketten (Methyl, Octyl). Die FET-Untersuchungen der symmetrisch substituierten PCPDTs (**P4-2** und **P4-3**) wurden von Dr. Huisman von Philips Research Laboratories durchgeführt. Die zu untersuchenden Polymere werden mittels Spin-Coater mit Chloroform und Xylol als Lösemittel auf hochdotierten n-Silizium-Wafern mit einer 200 nm dicken Siliziumdioxid-Schicht als isolierendem Dielektrikum aufgetragen und der fertige Transistor vermessen. In Bild 4-12 sind die Transistorkennlinien von PCPDT26 (**P4-2**) und PCPDT8 (**P4-3**) dargestellt.

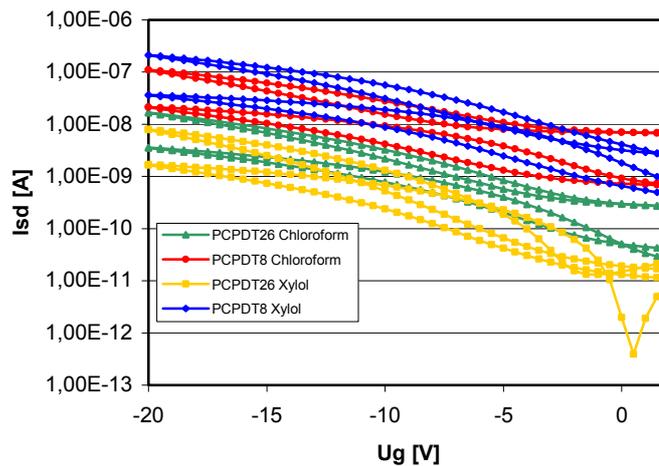


Bild 4-12: Transistorkennlinien von **P4-2** und **P4-3** (U_g : Gatespannung, I_{sd} : source-drain-Strom)

Die beiden Polymere zeigen typisches Transistorverhalten. Der beste Transistor ist der mit unverzweigt substituierten Seitenketten (**P4-3**) aus Xylol als Lösungsmittel. Im Vergleich zu Chloroform verdampft Xylol wegen des hohen Siedepunkts langsamer. Daher haben die Polymerketten mehr Zeit sich anzuordnen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit μ liegt bei ca. $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Nach einer thermischen Behandlung unter Vakuum und Lichtausschluss nimmt die Ladungsträgerbeweglichkeit μ auf $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ab, dabei steigt die On/Off-Verhältnis auf 50 durch Senkung des Off-Stroms. PCPDT mit verzweigten Seitenketten als aktive Schicht zeigt geringere Ladungsträgerbeweglichkeiten.

Das unsymmetrische substituierte P1-8CPDT (**P4-7**) wurde in der Gruppe von Prof. Neher untersucht. Transistoren aus P1-8CPDT zeigen durch Eigenleitung bestimmte Off-Ströme. Es ist kein Transistorverhalten erkennbar. In Ausgangskennlinienfeld (Bild 4-13) ist nur ein linearer Bereich zu beobachten, die durch eine sehr kleine Ladungsträgerbeweglichkeit oder eine hohe Dichte von Fallenzuständen (sogenannte „traps“) verursacht wird. Daraus kann eine maximale Ladungsträgerbeweglichkeit μ dieses Materials zu $<10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ abgeschätzt werden.

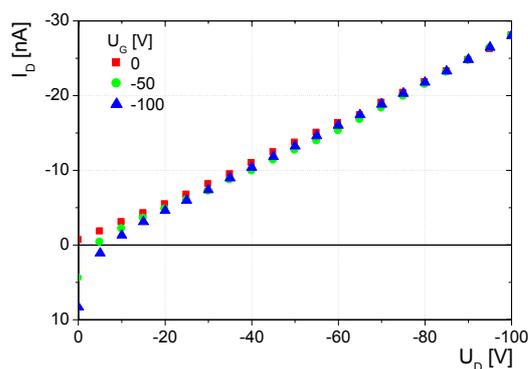


Bild 4-13: Ausgangskennlinien der P1-8CPDT (**P4-7**)

Aus obigen Resultaten kann man schließen, dass sich PCPDTs (**P4**) mit den verschiedenen Seitenketten trotz eines merklichen Transistorverhaltens wenig für OFETs eignen, da ihre Ladungsträgerbeweglichkeiten μ und die On/Off-Verhältnisse zu gering sind.

5 Copolymere aus Fluoren- und Thienylenhaltigen Bausteinen

Die Ergebnisse aus den vorigen Kapiteln zeigen, dass zwar die Synthese eines PCPDT-Homopolymeren (**P4**) mit verschiedenen Seitenketten erfolgreich verläuft, allerdings konnte noch keine Kontrolle des Ordnungszustandes im Festkörper erzielt werden. Trotz der nachweisbar niedrigen Energie-Bandlücke von PCPDT (ca. 2,2 eV), die eine verbesserte Ladungsträgerinjektion an den Elektroden gewährleisten sollte, können sich die PCPDTs-Ketten nicht wie in Polyfluoren ausrichten. Daher stellt sich zunächst die Frage, ob durch Synthese von Copolymeren aus Fluoren- und CPDT-Bausteinen die niedrige Bandlücke des PCPDTs mit den flüssigkristallinen Eigenschaften der Polyfluorene verknüpft werden kann.

5.1 Statistische Copolymere aus Cyclopentadithiophen- und Fluoren-Einheiten

5.1.1 Synthese von Dibromfluoren-Monomeren

Im folgenden soll zunächst die Synthese von Dibromfluoren-Monomeren als Ausgangsmaterialien beschrieben werden. Die Darstellung der 2,7-Dibrom-(9,9-dialkylfluoren)e kann grundsätzlich auf zwei Wege erfolgen:

- Dialkylierung des Fluorens in 9,9-Position, gefolgt von einer Dihalogenierung (in der Regel Bromierung) in 2,7-Position^[93]
- Dihalogenierung in 2,7-Position, danach Dialkylierung in 9,9-Position^[106]

Von uns wurde Weg b) beschritten, da die Halogenierung von Fluorenen nicht vollständig einheitlich erfolgt, meist auch mono- bzw. trihalogenierte Produkte entstehen.

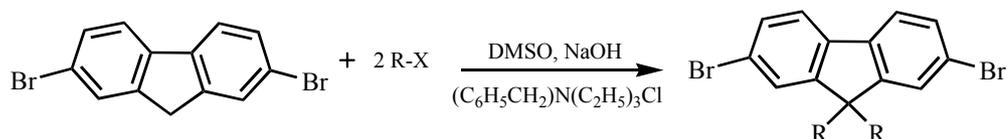


Bild 5-1: Dialkylierung von 2,7-Dibromfluoren

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung einer geeigneten Monomerverbindung wird deshalb das kommerziell erhältliche 2,7-Dibromfluoren gewählt.

Bei der Alkylierung des 2,7-Dibromfluorens wird mittels 50%-iger Natriumhydroxidlösung und unter Zuhilfenahme eines Phasentransferkatalysators (Benzyltriethylammoniumchlorid) das entsprechende Fluorenylanion erzeugt (Bild 5-2). Die erhöhte CH-Acidität der H-Atome in Position 9 des Fluoren-Grundgerüsts lässt sich auf die Bildung eines aromatischen, konjugierten π -Systems zurückführen und das entstehende Fluorenyl-Anion kann leicht von Elektrophilen angegriffen werden.

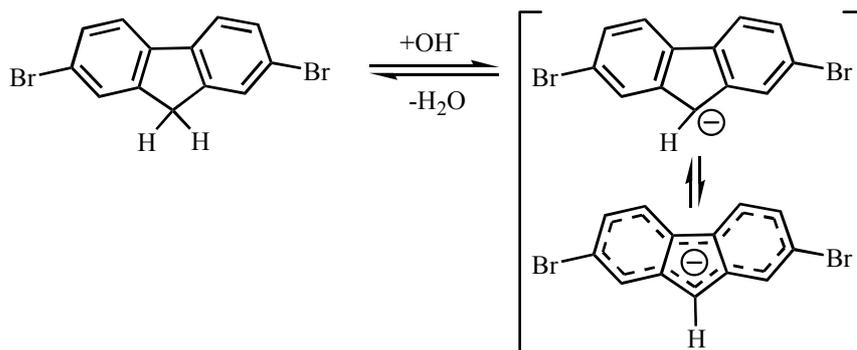


Bild 5-2: Konjugiertes π -System des 2,7-Dibromfluorenyl-Anions

Das Fluorenylanion lässt sich dann leicht durch ein Alkylbromid (bzw. ein Alkylchlorid bei erhöhter Temperatur) alkylieren.^[93,107] Die Verwendung eines Überschusses an NaOH-Lösung sowie des Alkylierungsreagenzes stellt sicher, dass die Alkylierung zweifach erfolgt. Eine Ausbeuterniedrigung kann folgende Ursachen haben:

- a) Die Anwesenheit von Sauerstoff führt zum Nebenprodukt 2,7-Dibromfluoren-9-on
- b) Eine weitere Nebenreaktion ist eine Monoalkylierung des 2,7-Dibromfluorens (2,7-Dibrom-9-alkylfluoren)

Da sich die physikalischen Eigenschaften des Polyfluorens (z.B. das Phasenverhalten) durch die Wahl unterschiedlicher Seitenketten beeinflussen lässt, wurden im Rahmen dieser Arbeit drei unterschiedliche Substitutionsmuster untersucht. Dazu wurden folgende, unverzweigte und verzweigte Alkylhalogenide eingesetzt: n-Bromooctan, 2-Ethylhexylbromid und 3,7,11-Trimethyldodecylbromid (siehe Bild 5-3). Dabei sollten sich die verzweigten Seitenketten günstig auf eine minimierte Kristallisationstendenz auswirken, was für die Ausbildung flüssigkristalline Phase entscheidend sein könnte.

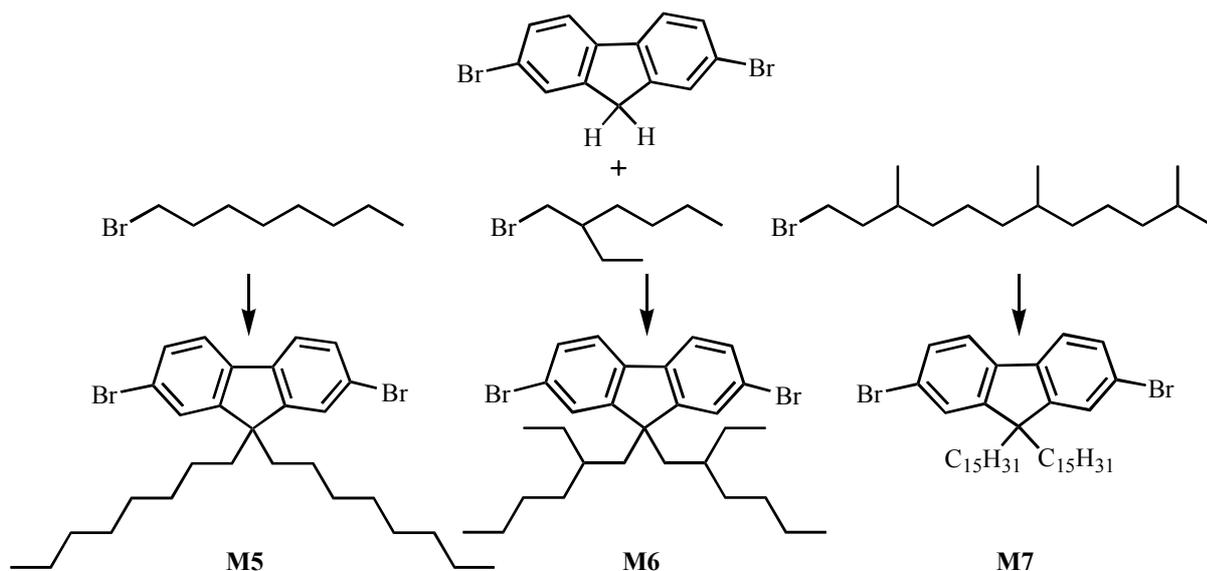


Bild 5-3: Substituierte 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluorene

5.1.2 Statistische Copolymerisation von CPDT- und Fluoren-Bausteinen

Nach der erfolgreichen Polymerisation der PCPDTs mit NiCl₂/Zn als Katalysator (siehe Kapitel 4.1) sollen nun statistische Copolymere aus CPDT- und Fluoren-Einheiten unter denselben Synthesemethoden dargestellt werden. In Bild 5-4 sind die angestrebten Zielpolymere mit den jeweiligen Reaktionen, welche die generelle Anwendbarkeit des Synthesekonzeptes aufzeigen soll, abgebildet. Überraschenderweise legen die Synthesergebnisse den Schluss nahe, dass die Co-Polykondensation in einer Zn/NiCl₂-katalysierten „Yamamoto“-Reaktion keine geeignete Methode zur Darstellung von statistischen Copolymeren aus Fluoren- und CPDT-Bausteinen darstellt. Mittels UV/Vis-spektroskopischer und NMR-spektroskopischer Analyse kann man zeigen, dass die erhaltenen Polymere nach der Copolymerisation vorwiegend Homopolymere (PCPDT) sind. Hier wird nur die Absorption von PCPDT ($\lambda_{\text{max}} = 560\text{-}570\text{ nm}$) beobachtet. Eine Erklärung für die ausbleibende Bildung von Copolymeren ist die geringe Reaktivität des Katalysators zum Fluoren-Monomer.

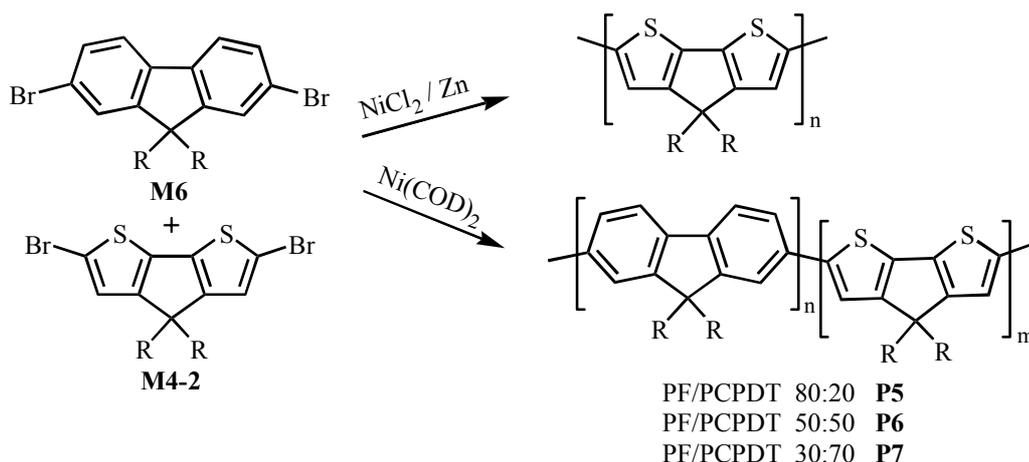


Bild 5-4: Synthese von Poly[2,7-(9,9-dialkyl)fluoren)-co-(2,6-(4,4-dialkyl)-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b']dithiophen)] (PF/PCPDT) copolymeren **P5-P7**; (R = 2-ethylhexyl)

Aus diesem Grund werden die statistischen Copolymere **P5-P7** durch Co-Polykondensation mittels Übergangsmetallkatalysierter Aryl-Aryl-Kupplung mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ nach „Yamamoto“ dargestellt (siehe Bild 5-4).^[102] Die Molekulargewichte (M_n) der statistischen Copolymere betragen für **P5** ca. 7000 g/mol, für **P6** ca. 4800 g/mol und für **P7** ca. 8700 g/mol mit Uneinheitlichkeiten von 2,0, 2,7 und 1,4, wobei mit zunehmenden Thiophen-Anteil die Ausbeute abnimmt.

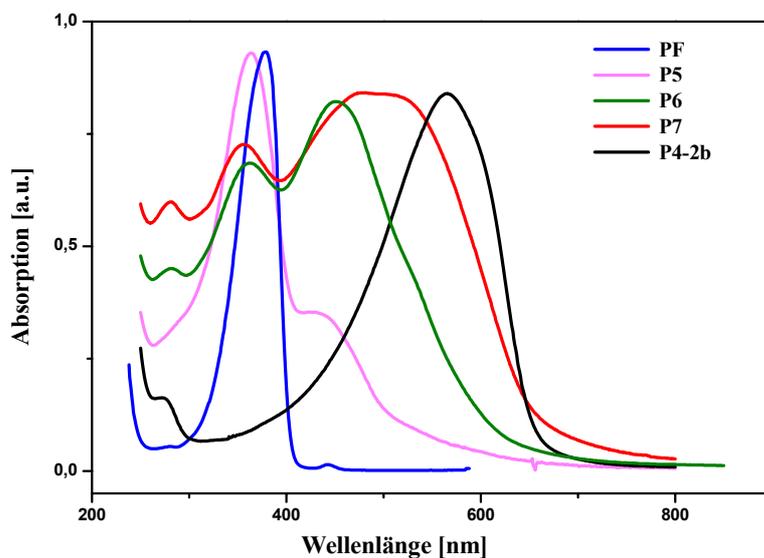


Bild 5-5: UV/Vis Spektren von PF (R = 2-ethylhexyl), PCPDT **P4-2b** (R = 2-ethylhexyl) und die PF/PCPDT-Copolymere **P5-P7** in CHCl_3 .

Die Absorptionsenergie der CPDT-basierenden Copolymere kann durch die eingesetzten Molverhältnisse der Monomere abgestimmt werden. Bild 5-5 zeigt die UV/Vis-Spektren beider Homopolymere (PF, PCPDT **P4-2**) bzw. deren Copolymere mit verschiedenen Monomerverhältnissen von 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren/ 4,4-Di(2-ethylhexyl)-2,6-dibromcyclopentadithiophen; 80:20, 50:50 und 30:70.

Die UV/Vis-Spektren der Copolymere **P5-P7** zeigen zwei deutlich separierte Absorptionsmaxima; die erwartete langwellige Bande, die zwischen den Absorptionsmaxima der beide Homopolymere PF und PCPDT (**P4-2**) liegt, und eine zweite Bande höherer Energie im Absorptionsbereich des PF-Homopolymeren (370-390 nm). Dabei verschiebt sich die langwellige Absorptionsbande bei Erhöhung des Anteils eingebauter CPDT-Bausteine zu niedriger Energie. Die zweite Absorptionsbande verschiebt sich dagegen nur sehr wenig (Tabelle 5-1). Eine Erklärung für dieses Verhalten ist eine Blockbildung in den Copolymeren, die durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit beider Monomere bei der reduktiven Polykondensation nach „Yamamoto“ bewirkt wird.

Tabelle 5-1: Analysedaten von PF (*R* = 2-ethylhexyl), PCPDT **P4-2** (*R* = 2-ethylhexyl) und PF/PCPDT Copolymeren **P5-P7**

Polymer	Katalysator	Ausbeute ^{a)} [%]	M_n / M_w (GPC, PS Kalibrierung)	Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] (UV/Vis, in CHCl ₃)
PF	Ni(COD) ₂	84	60.000/130.000	378 ($\lambda_{max, PL}$: 414 nm)
P5	Ni(COD) ₂	73	7.000/14.000	364, 422
P6	Ni(COD) ₂	28	4.800/13.300 ^{b)}	362, 451
P7	Ni(COD) ₂	20	8.700/12.000 ^{b)}	356, 482
P4-2a	Ni(COD) ₂	57	5.000/13.000 ^{b)}	565
P4-2b	NiCl ₂ /Zn	40	9.000/16.300 ^{b)}	566 ($\lambda_{max, PL}$: 639 nm)

^{a)} nach der Entfernung der Oligomeren durch Extraktion mit Aceton; für Polymere, die nicht komplett gelöst sind (**P6**, **P7** and **P4-2**); in Chloroform lösliche Anteile

^{b)} M_n der löslichen Fraktion (Chloroform)

Eine GPC Analyse von **P6** mit unterschiedlicher Detektionswellenlänge in UV/Vis-Detektor (Absorptionsmaxima: 362, 451 nm) zeigt ähnliche GPC-Profile. Dies ist ein weiterer Hinweis für eine Blockbildung und gegen das Vorliegen zweier Homopolymer. Die Auswertung der DSC-Daten zeigt für **P6** zwei deutlich separierte Glasübergangstemperaturen: die erste liegt bei ca. 78°C (PF-Block, ref. [103]), die zweite bei ca. 140°C (PCPDT-Block). Auch bei **P5-P7** findet man im Gegensatz zu Polyfluoren keine Ausbildung von thermotropen,

flüssigkristallinen Mesophasen; d.h. die Bildung einer LC-Mesophase wird durch die vom PF verschiedene Geometrie der entsprechenden Copolymere nicht begünstigt.

5.2 Alternierende Copolymere aus Cyclopentadithiophen- und Fluoren-Einheiten

Nachdem das statistische Copolymer aus Cyclopentadithiophen/Fluoren erfolgreich synthetisiert werden konnte, liegt es auf der Hand, auch das alternierende Copolymer aus Cyclopentadithiophen- und Fluoren-Einheiten herzustellen und die Eigenschaften miteinander zu vergleichen. Die alternierende Copolymerisation nach „Stille“ war nicht möglich, da die Distannylierung weder an den Fluorenbausteinen noch an den CPDT-Bausteinen erfolgreich durchgeführt werden konnte. Bei der Synthese von distannylierten CPDT mit *n*-BuLi und Trimethylzinnchlorid verfärbt sich die Reaktionslösung tiefrot, wobei diese Farbe nicht mehr verschwindet. Anschließend ist es nicht mehr möglich, die Zielverbindung im Produktgemisch zu identifizieren, da offensichtlich eine völlige Zersetzung der Ausgangsverbindung stattfindet. Daher bleibt nur die „Suzuki“-Kupplung übrig, um ein alternierendes Copolymer darzustellen. Für die Copolymerisation nach der „Suzuki“-Kreuzkupplung benötigt man eine Diboronsäurekomponente und eine Dihalogenkompone.

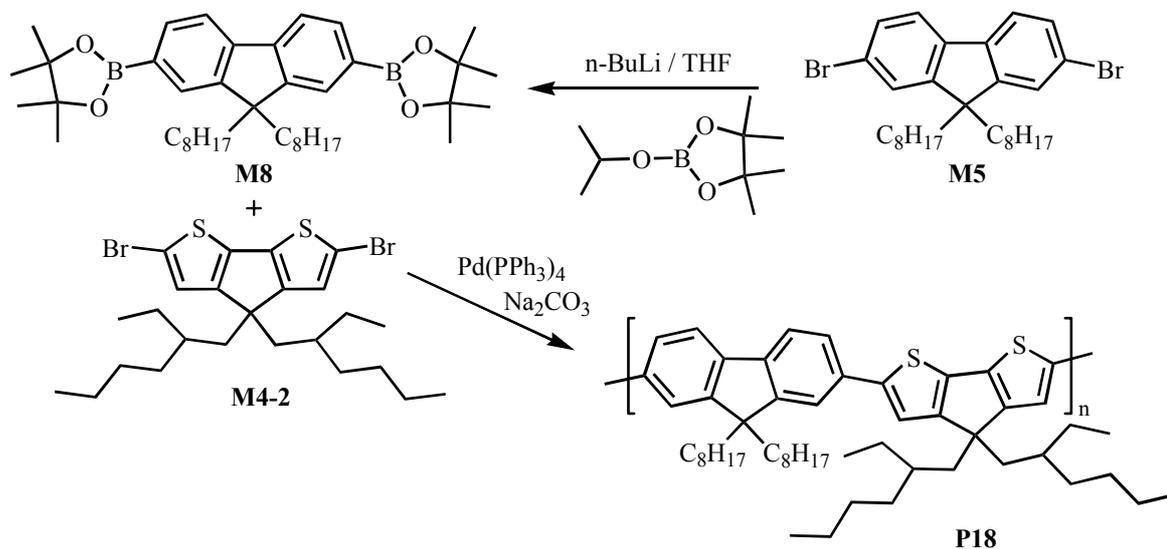


Bild 5-6: Syntheschema zur Darstellung des alternierenden Copolymeren **P18** aus CPDT- und Fluoren-Einheiten

Zuerst wurde **M5** bei -78°C lithiiert und anschließend mit 3-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2dioxaborolan umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation in Hexan erhält man die Zielverbindung 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan)-9,9-dioctylfluoren (**M8**) als weisse Kristalle in 63%-iger Ausbeute.

Das Diborolanmonomer **M8** wird schließlich mit dem Dibrommonomer **M4-2** in Gegenwart eines Pd-Katalysators in Toluol unter basischen Bedingungen polymerisiert. Das so erhaltene Copolymer **P18** wird mittels Soxhlet-Extraktion mit Ethanol extrahiert, um niedermolekulare Verbindungen zu entfernen. Das Molekulargewicht (M_n) von **P18** liegt bei ca. 3100 g/mol (GPC, PS-Standard) und besitzt einen Polymerisationsgrad von nur ca. 8 mit einer Uneinheitlichkeit von 1,5.

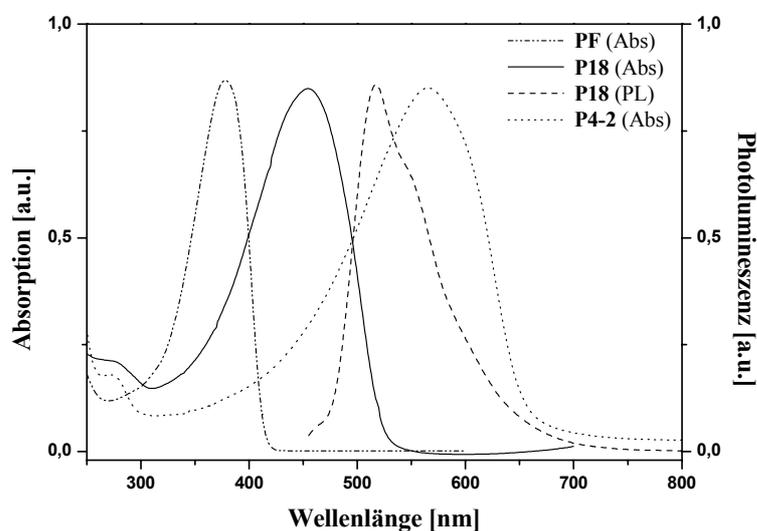


Bild 5-7: UV/Vis- und PL-Spektren von **P18** und UV/Vis-Spektren von **PF** ($R = \text{octyl}$) und **PCPDT P4-2**

Das UV/Vis-Spektrum von **P18** in Chlorform zeigt eine breite Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei ca. $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$, die zwischen den Absorptionsmaxima der beiden Homopolymere **PF** und **PCPDT (P4-2)** liegt. Das **P18** zeigt eine grüne, relativ scharfbandige Photolumineszenz mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{max, PL}} = 639 \text{ nm}$ und einer Schulter bei ca. 540 nm. Auch hier zeigt das alternierende Copolymer **P18** in der DSC und unter den Polarisationsmikroskop keine Ausbildung flüssigkristalliner Phasen.

5.3 Copolymere aus Fluoren/Thienylen-Bausteinen

Bei der weiteren Suche nach orientierbaren Materialien, die kontrollierbare flüssigkristalline Ordnungszustände im Festkörper besitzen, wurde zu einer Reihe alternierender Dialkylfluoren/Oligothiophen- und Dialkylfluoren/Dithienylvinylencopolymere übergegangen.

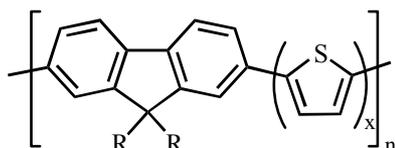


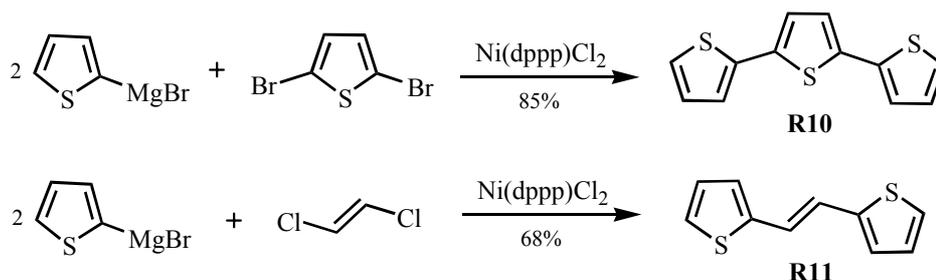
Bild 5-8: Copolymere aus Fluoren/Oligothiophen-Einheiten

Zu deren Herstellung wurde eine Aryl-Aryl-Kreuzkupplung nach Suzuki ausgeschlossen, da Thienyldiborsäure unter den basischen Bedingungen dieser Methode nicht ausreichend stabil ist.^[108] Aus diesen Grunde wurde die Aryl-Aryl-Kreuzkupplung nach „Stille“ zur Herstellung der alternierenden Copolymere ausgewählt.

Die „Stille“-Kreuzkupplung ist ebenfalls eine AA/BB-Typ- (oder AB-Typ)-Polykondensation. Für die dazustellenden Copolymere ist es notwendig, geeignete bifunktionelle Monomere für die AA/BB-Typ Polymerisation zu synthetisieren und zwar ein Dibrommonomer und ein Bis(trialkylstannyl)-Monomer. Wir verwendeten die „Stille“-Kreuzkupplung von 2,7-Dibrom-(9,9-dialkylfluoren)en mit Bis(trimethylstannyl)oligothiophenen bzw. Bis(trimethylstannyl)dithienylvinylen.

5.3.1 Synthese der Monomere

Dazu muss zuerst Terthiophen **R10** bzw. Dithienylvinylen **R11** dargestellt werden, welche leicht durch eine C-C-Kupplung gewonnen werden können. Hierzu werden zwei Äquivalente 2-Thienylmagnesiumbromid mit einem Äquivalent 2,5-Dibromthiophen bzw. *trans*-1,2-Dichlorethen (Bild 5-9) in Gegenwart von Ni(dppp)Cl₂ als Katalysator umgesetzt.

Bild 5-9: Darstellung von Terthiophen **R10** und Thienylvinylen **R11**

Danach werden die Bis(trimethylstannyl)oligothiophene **M9-M11** und das Bis(trimethylstannyl)-dithienylvinylene **M12** für die „Stille-Kupplung“ durch Distannylierung von Oligothiophen bzw. Dithienylvinylen synthetisiert. Die entsprechenden Ausgangsstoffe werden durch Lithiierung in Hexan/Tetramethylethyldiamin und anschließender Reaktion mit Me_3SnCl mit einer Ausbeute (nach Umkristallisation in Ethanol) von ca. 70 % hergestellt (siehe Bild 5-10).

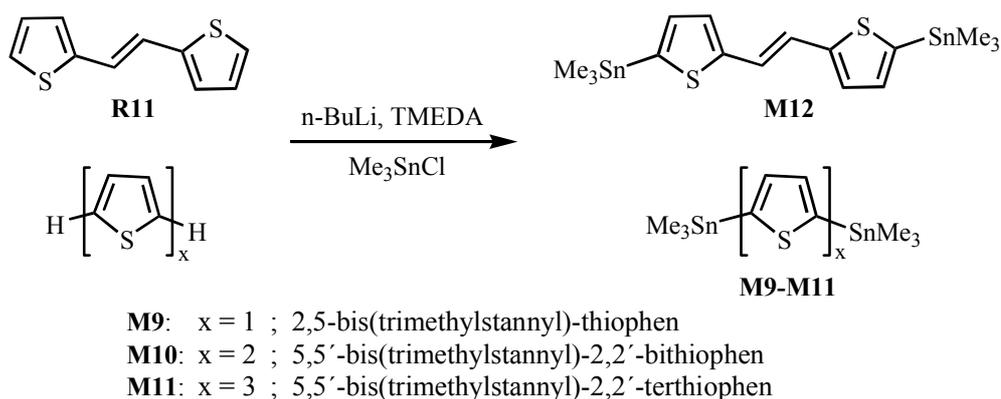


Bild 5-10: Synthese von distannylierten Oligothiénylenen

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **M9-M12** ist das typisches Singulett für die Protonen der Trimethylstannyl-Gruppe bei $\delta = 0.37$ ppm zu sehen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird zusätzlich das entsprechende Kohlenstoff-Signal für die Trimethylstannyl-Gruppe bei $\delta = -7.7$ ppm beobachtet.

5.3.2 Darstellung der alternierenden Dialkylfluoren/Oligothiophen-Copolymere

Die alternierenden Dialkylfluoren/Oligothiophen- und Dialkylfluoren/Dithienylvinylen-Copolymere werden durch Co-Polykondensation der entsprechenden distannierten Oligothiophylene und 2,7-dibrom-(9,9-dialkylfluoren) mit Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium [Pd(PPh₃)₄] als Katalysator in Toluol dargestellt.^[109]

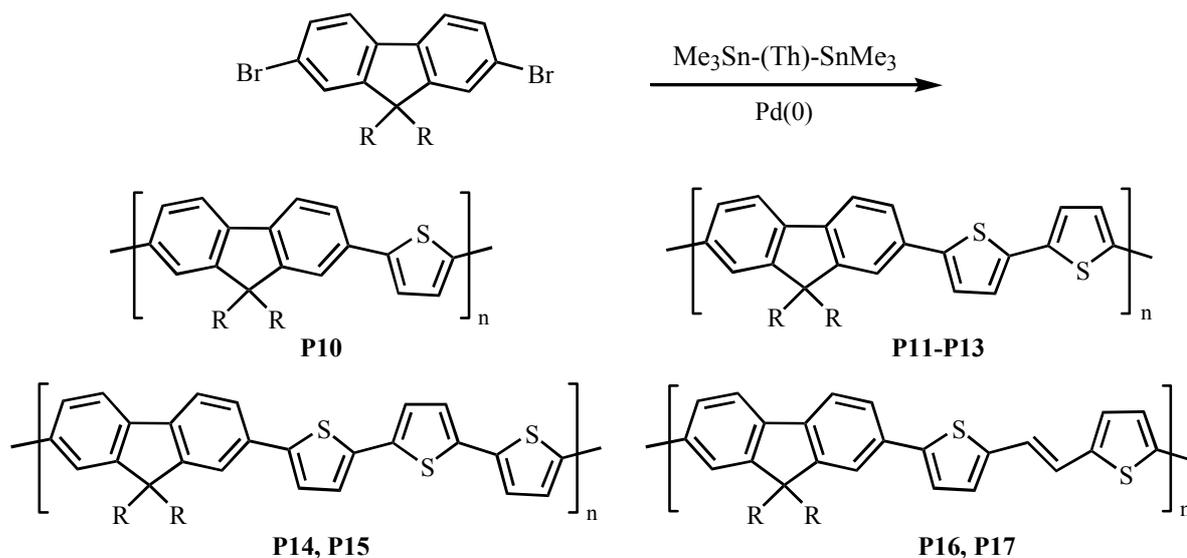


Bild 5-11: Synthese von alternierenden Dialkylfluoren/Oligothiophen **P10-P15** und Dialkylfluoren/-Dithienylvinylen **P16-P17** Copolymere (**P11, P14** und **P16**: R = 3,7,11-Trimethyldodecyl; **P12** und **P15**: R = 2-Ethylhexyl; **P13** und **P17**: R = Octyl)

Nach der Aufarbeitung werden die resultierenden Polymere mittels Soxhlet-Extraktion mit Ethylacetat (für **P10** und **P17** mit Aceton) extrahiert, um entstandene Oligomere zu entfernen. Alle Copolymere außer Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-alt-5,5'-(2,2':5',2''-terthiophen)} **P15**, werden mit hoher Ausbeute von 60-85% hergestellt. Sie sind in herkömmlichen organischen Lösungsmittel löslich; **P15** wird durch Soxhlet-Extraktion mit Chloroform von unlöslich Anteilen gereinigt (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: Molekulargewichte M_n und M_w und Ausbeute der Copolymere

Polymer	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
PFFaT (P10)	73 ^{b)}	9.000	14.000	1,5
PFFaTT (P11)	73 ^{a)}	11.100	20.800	1,8
PF26TT (P12)	83 ^{a)}	12.300	19.500	1,6
PF8TT (P13)	72 ^{a)}	12.000	19.300	1,6
PFFaTTT (P14)	82 ^{a)}	13.000	24.400	1,9
PF26TTT (P15)	24 ^{c)}	5.200	7.000	1,3
PFFaTVT (P16)	62 ^{a)}	16.000	31.000	1,9
PF8TVT (P17)	79 ^{b)}	9.000	15.300	1,7

a) nach der Entfernung der Oligomeren durch Extraktion mit Ethylacetat

b) nach der Entfernung der Oligomeren durch Extraktion mit Aceton

c) für Polymer **P15**, das nicht komplett gelöst ist; in Chloroform löslicher Anteil

Die Molekulargewichte (M_n) der alternierenden Copolymere liegen zwischen 9.000 und 16.000 (GPC, PS-Standard), mit einem Polymerisationsgrad von ca. 15-25 und einer Uneinheitlichkeit von 1,3-1,9 (siehe Tabelle 5-2).

5.3.3 Optische Eigenschaften

Die UV/Vis Spektren in Lösung von **P10**, **P11**, **P14** und **P16** (R = 3,7,11-trimethyldodecyl) zeigen unsymmetrische Absorptionsbanden bei $\lambda_{\max} = 427$ nm (**P10**), 448 nm (**P11**), 475 nm (**P14**) und 467 nm (**P16**), (ca. 2,59, 2,46, 2,36 und 2,32 eV), die bathochrom zum Absorptionsmaximum von **PF** ($\lambda_{\max} = 378$ nm; 3,1 eV) verschoben sind. Zusätzlich prägt sich eine Feinstruktur (niederenergetische Schulter) mit Zunahme des „Thiophen-Anteils“ deutlich aus (zunehmende Planarisierung der konjugierten Hauptkette).

Tabelle 5-3: UV/Vis-Daten der Copolymere in Chloroform und im Film

Polymer	λ_{\max} (in CHCl_3) [nm]		λ_{\max} (Film) [nm]	
	Abs.	PL	Abs.	PL
PFFaT (P10)	427	473, 500	427	504, 531
PFFaTT (P11)	448	497, 529	455	540, 573
PF26TT (P12)	446	495, 528	449	510, 539
PF8TT (P13)	447	497, 530	452	551, 581
PFFaTTT (P14)	475, 503	531, 557, 595	470, 501	566, 601
PF26TTT (P15)	453	515, 547	471	567, 602
PFFaTVT (P16)	467, 490	523, 555	363	595
PF8TVT (P17)	468, 492(s)	519, 554	383(s), 464	537(s), 572

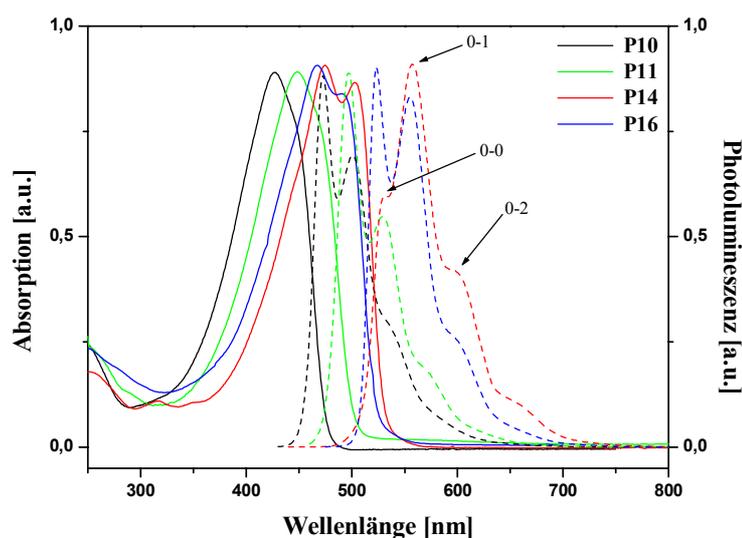


Bild 5-12: UV/Vis-Absorption und Photolumineszenz von **P10**, **P11**, **P14** und **P16** in CHCl_3
 (λ_{exc} : **P10** = 420, **P11** = 448, **P14** = 430 und **P16** = 430 nm)

Die PL-Spektren von **P10**, **P11**, **P14** und **P16** (R = 3,7,11-Trimethyldodecyl) weisen deutlich, strukturierte Banden auf, die auf eine planarere Geometrie im angeregten Zustand hinweisen. Dies ist zu erwarten, da die löslichkeitsvermittelnden Seitenketten keine zusätzliche sterische Hinderung durch *ortho*-Substituenten erfahren.^[110] Wenn Alkyl-Seitenketten jedoch auch in den Thienyl-Einheiten enthalten sind, führt es zu einer sterischen Behinderung zwischen Thienyl- und Fluoren-Einheiten innerhalb des Copolymeren. Das steigert die Verdrillung des

Rückgrats und reduziert die effektive Konjugationslänge, was wiederum in eine Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima mündet.^[110]

Wie oben schon erwähnt, sind sowohl die Absorption- als auch die Emissions-Maxima stark von der Länge der (Oligo)thienylen-Einheiten abhängig. Je länger das Thienyl-Segment ist, desto mehr verschieben sich die Absorption- und die Emissions-Maxima zu niedriger Energie. **P10** mit einem Thiophen-Segment weist ein Absorptions-Maximum in Chloroform bei $\lambda_{\text{max}} = 427$ nm auf, während der λ_{max} -Wert von **P11** mit einem Dithiophen-Segment um 21 nm ($\lambda_{\text{max}} = 448$ nm) und der von **P14** mit einem Terthiophen-Segment um weitere 27 nm ($\lambda_{\text{max}} = 475$ nm) rotverschoben ist (siehe Tabelle 5-3).

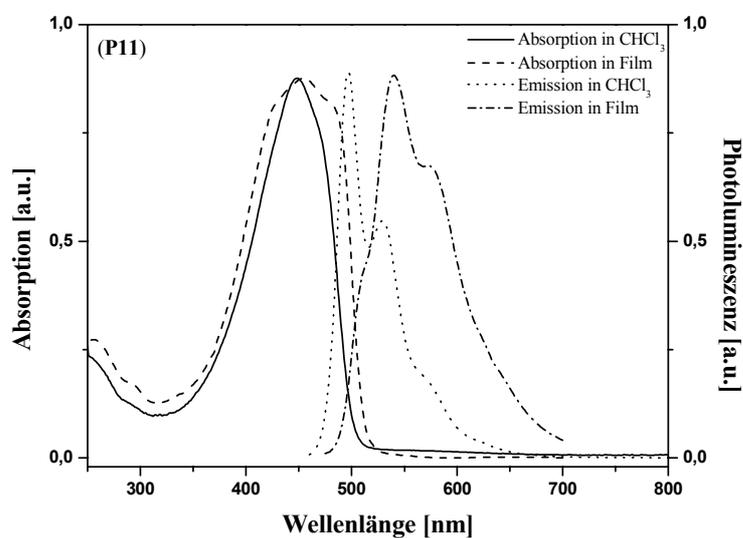


Bild 5-13a: UV/Vis-Absorption- und Photolumineszenzspektren von **P11**
(R = 3,7,11-Trimethyldodecyl)

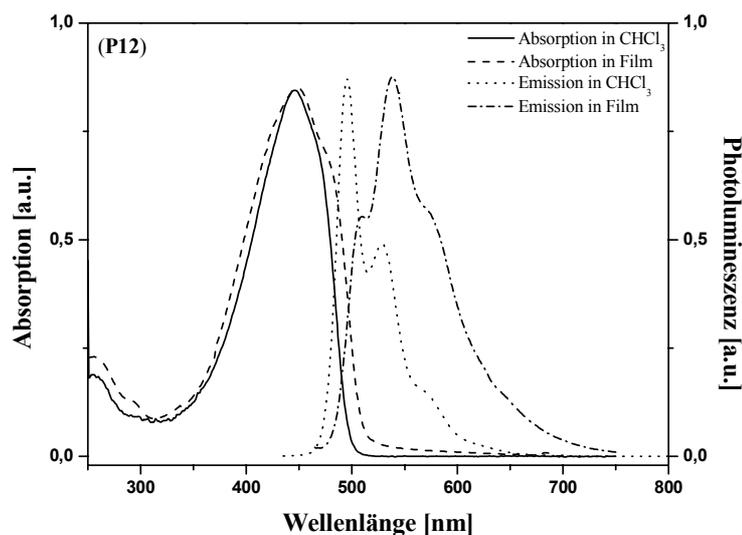


Bild 5-13b UV/Vis-Absorption- und Photolumineszenzspektren von **P12** ($R = 2$ -Ethylhexyl)

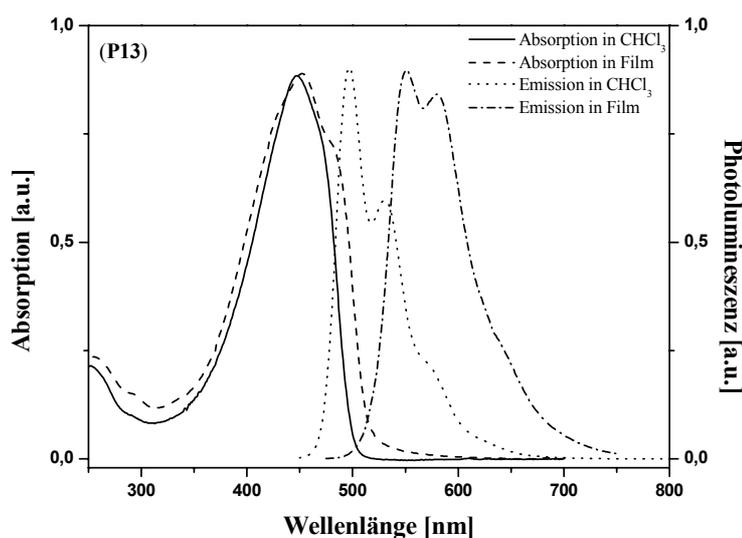


Bild 5-13c: UV/Vis-Absorption- und Photolumineszenzspektren von **P13** ($R =$ Octyl)

Gleiche Absorption- und Emission-Maxima-Werte der Dithiophen/Fluoren Copolymeren **P11-P13** (Bild 5-13a-c) zeigen, dass mit Variation der Seitenketten an der 9,9-Position des Fluorens keine signifikanten Änderungen der Geometrie des Polymerrückgrats auftreten. Die deutliche Rotverschiebung der PL-Banden von ca. 50 nm beim Übergang von der Lösung zum Film ist auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen. **P13** mit *n*-Octyl-Seitenketten zeigt im Film die am stärksten rotverschobenen Photolumineszenz-Banden, während **P11** und

P12 mit verzweigten Seitenketten noch eine Schulter höherer Energie bei ca. 510 nm, dem PL-Maximum in Lösung entsprechend, aufweisen.

Im Fall der Dithienylvinylfluoren Copolymere **P16** und **P17** tritt im Film ein blauverschobenes Absorptionsmaximum und ein rotverschobenes Emissionsmaximum, verglichen mit den Lösungsspektren auf (siehe Bild 5-14). Das könnte in der Bildung von H-Aggregaten, in denen die Moleküle parallel ausgerichtet sind, begründet sein.^[111]

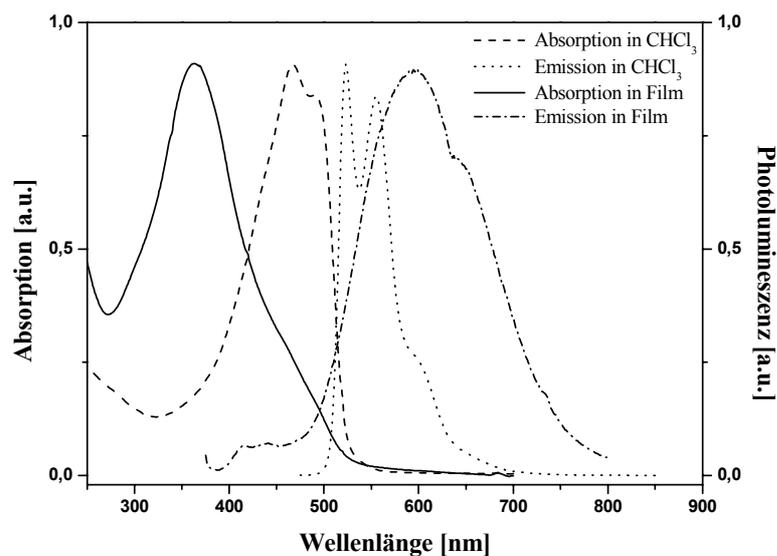


Bild 5-14: UV/Vis-Absorption- und Photolumineszenzspektren von **P16**

In H-Aggregaten werden zwei neue angeregte Zustände gebildet, wobei das Energieniveau, das der in-Phasen-Oszillation der Übergangsdipole zugehörig ist, die gesamte Oszillationstärke enthält, während der andere Zustand verboten ist (siehe Bild 5-15). In der H-Aggregat-Konfiguration wird der Übergang zu höherer Energie erlaubt, somit verschiebt sich das Absorptionsmaximum hypsochrom.^[112]

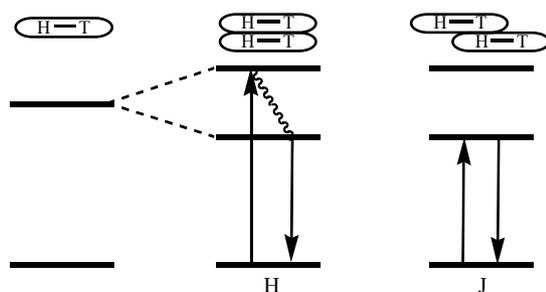


Bild 5-15: Energieniveauschema in Chromophoraggregaten (H-Aggregation: mittleres Schema)

5.3.4 Untersuchungen der LC-Eigenschaften der alternierenden Copolymere

Neben den optischen Eigenschaften der Copolymere sollen vor allem ihre Fähigkeit, thermotrop flüssigkristalline Phasen auszubilden, untersucht werden. Die Bestimmung der Übergangtemperatur in die flüssigkristalline Phase ($T_{C \rightarrow LC}$) erfolgte durch die Differential-Scanning-Calorimetry (DSC).

Tabelle 5-4: Übergangstemperaturen der Dialkylfluoren/Oligothiophen Copolymere

Polymer	T _g [°C]	Aufheizen	Abkühlen
		T _{C→LC} [°C]	T _{LC→C} [°C]
PFFaT (P10)	67	220	194
PFFaTT (P11)	70	n	n
PF26TT (P12)	86	219	n
PF8TT (P13)	92	230	n
PFFaTTT (P14)	75	230, 246	212, 243
PF26TTT (P15)	118	233, 243	203
PFFaTVT (P16)	108	n	n
PF8TVT (P17)	120	227	234

n = nicht erkennbar

Tabelle 5-4 zeigt, dass die Glasübergangstemperaturen der Dialkylfluoren/Oligothiophen-Copolymere zwischen 67°C und 120°C liegen. Wie zu erwarten ist, sinkt die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Seitenkettenlänge und -verzweigung; dagegen steigt die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Länge der Thienyleneinheit (zunehmende „Steifigkeit“ der Polymere) bei gegebener Seitenkette.

Alle Copolymere außer **P11** und **P16** zeigen das Auftreten thermotrop flüssigkristalliner Phasen, besonders die Dialkylfluoren/Oligothiophen-Copolymere mit 8 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette (sowohl lineare Octylkette, als auch verzweigte 2-Ethylhexylkette). Im Gegensatz zu Fluoren-Homopolymeren, deren flüssigkristalline Übergangtemperatur stark von den solubilisierenden Seitenketten in 9,9-Position des Fluorenbausteins variieren,^[110] (z.B. PF mit Octylketten; $T_{C \rightarrow LC} = 174^\circ\text{C}$ und mit Decylketten; $T_{C \rightarrow LC} = 150^\circ\text{C}$) schwanken die $T_{C \rightarrow LC}$ -Phasenübergangstemperaturen von Dialkylfluoren/Oligothiophen-Copolymeren

nur gering zwischen 219-233°C. Die Copolymere mit Terthiophen-Segmenten (**P14** und **P15**) zeigen zwei Übergänge, einen $T_{C \rightarrow LC}$ -Phasenübergang bei ca. 230°C bzw. 233°C und noch einen Phasenübergang bei ca. 246°C bzw. 243°C (siehe Bild 5-16 und 5-17). Dabei dürften zunächst höhergeordnete (smektische) LC-Phasen ausgebildet werden.

Bei PFFaTT (**P11**) und PFFaTVT (**P16**) mit 3,7,11-Trimethyldodecyl-Seitengruppen ist die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen den DSC-Thermogrammen nicht zu erkennen; möglicherweise liegen diese beiden Copolymere in Festkörper völlig amorph vor.

In Bild 5-16 und 5-17 sind Beispiele der beobachteten DSC-Kurven, für PF26TT (**P12**), PF26TTT (**P15**), PFFaTTT (**P14**) und PF8TVT (**P17**), gezeigt.

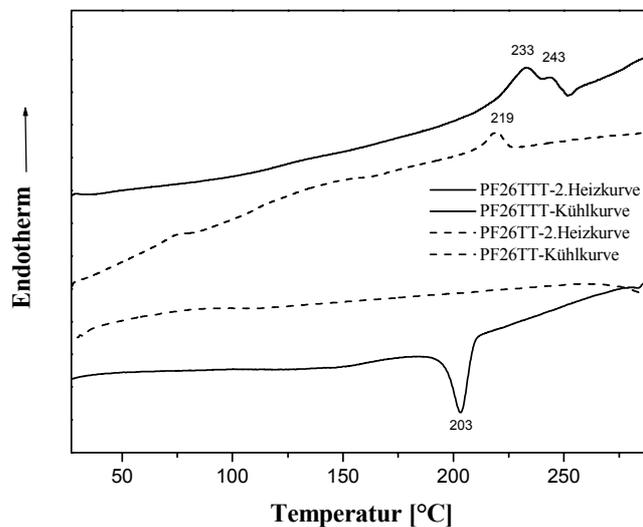


Bild 5-16: DSC-Thermogramme von PF26TT (**P12**) und PF26TTT (**P15**)

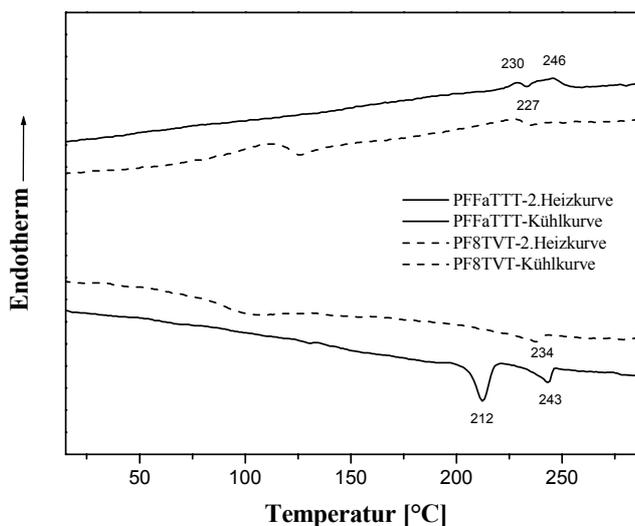


Bild 5-17: DSC-Thermogramme von PFFaTTT (P14) und PF8TVT (P17)

Eine weitere Untersuchungsmethode für flüssigkristalline Phasen ist die Polarisationsmikroskopie. Nach dem Tempern oberhalb der aus der DSC bestimmten Übergangstemperatur kann unter dem Polarisationsmikroskop eine doppelbrechende und damit flüssigkristalline Phase, die nach dem Abkühlen der Probe erhalten bleibt, identifiziert werden. Im Bild 5-18 ist beispielhaft eine polarisationsmikroskopische Aufnahme einer eingefrorenen flüssigkristallinen Phase eines getemperten „Tropffilms“ aus PF8TT (P13) bei Raumtemperatur zu sehen.

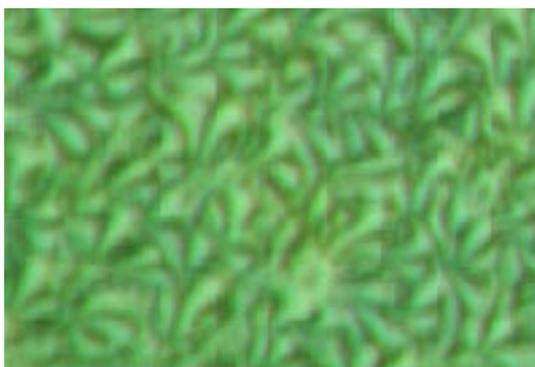


Bild 5-18: Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer eingefrorenen flüssigkristallinen Phase des PF8TT bei Raumtemperatur

In der Aufnahme sind Schlierentexturen erkennbar, die für nematische Phase charakteristisch sind.

5.3.5 FET-Untersuchungen

Für Untersuchungen in FETs werden die Copolymere **P13** und **P17** mit linearen Octyl-Seitenketten und **P14** mit verzweigten Seitenketten ausgewählt. Diese Polymere werden als aktive Schicht in bottom- und top-gate-Transistoren untersucht. Insbesondere wurde der Einfluss einer thermischen Behandlung (wie sie für die Orientierung der Polymere im flüssigkristallinen Zustand erforderlich ist) auf das Transistorverhalten untersucht. Orientieren sich die Polymere aufgrund ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften bei Temperaturerhöhung, so müssen die elektronischen Eigenschaften auch nach dem Tempersschritt erhalten bleiben.

5.3.5.1 Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)] [PF8TT] (P13)

In Bild 5-19 sind die Ausgangs- und Transferkennlinien des bottom-gate-Transistors aus Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)] (PF8TT; **P13**) dargestellt. Im Ausgangskennlinienfeld ist gut zu erkennen, dass der Strom bereits bei einer Gatespannung von 0V fließt. Das liegt an der recht hohen Eigenleitfähigkeit des Polymeren. Die Transferkennlinien zeigen eine hohe Schwellenspannung; erst oberhalb von -60V Gatespannung beginnt der Drainstrom anzusteigen. Die maximale Ladungsträgerbeweglichkeit μ liegt ca. $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit einem On/Off-Verhältnis von 2,3 beim bottom-gate-FET und ca. $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit On/Off-Verhältnis von 186 beim top-gate-FET.

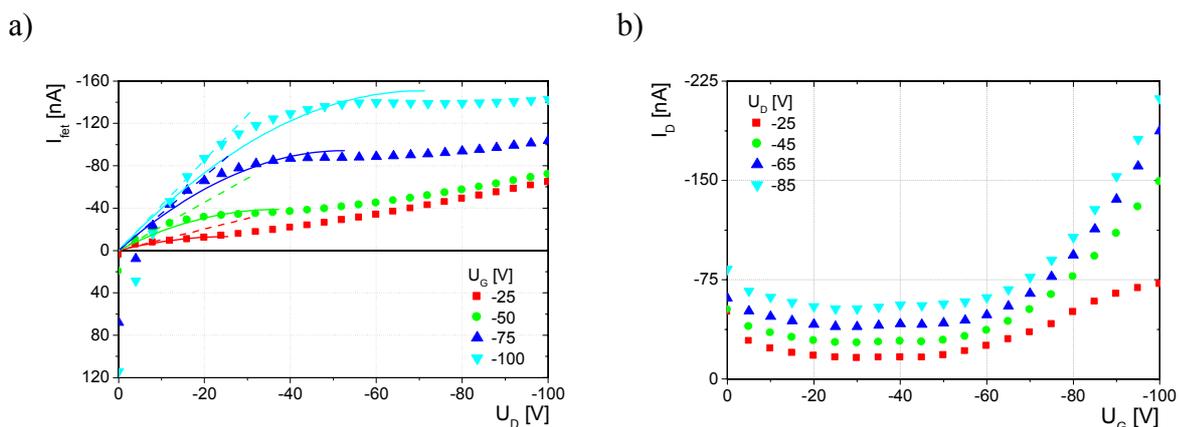


Bild 5-19: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien der PF8TT (**P13**) in einem FET mit bottom-gate-Struktur

Nach thermischer Behandlung bei 150°C für 15 Minuten und langsames Abkühlen (Kühlrate: 3,5°C/min) des bottom-gate-FET steigt die Mobilität der Ladungsträger in Polymeren auf $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, das On/Off-Verhältnis erhöht sich wegen der geringeren Off-Stroms auf 247. Möglicherweise ist das Polymer beim Einbau in FET stark mit Sauerstoff dotiert, der erst bei höherer Temperatur entfernt werden kann, so dass die Eigenleitfähigkeit abnimmt. Im Gegensatz zum langsamen Abkühlen sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit μ bei schnellem Abkühlen auf $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und zeigt ein On/Off-Verhältnis von 51. Vermutlich wird durch das schnelle Abkühlen eine ungeordnete Form eingefroren, da die Polymerketten nicht genügend Zeit hatten, sich während des Abkühlens zu ordnen.

5.3.5.2 Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-alt-5,5''-(2,2':5',2''-terthiophen)} [PFFaTTT] (P14)

Transistoren aus PFFaTTT (P14) weisen sehr niedrige Drainströme I_D (siehe Bild 5-20) und hohe Schwellspannungen U_t auf. Die Ströme liegen am Rand der Messmöglichkeit. Das führt zu einer erhöhten Standardabweichung der Messwerte. Obwohl die Transferkennlinien ebenfalls sehr kleine Drainströme I_D und hohe Schwellspannung U_t von -30V zeigen, ist die Ladungsträgerbeweglichkeit μ noch berechenbar. Die maximale Beweglichkeit liegt ca. $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

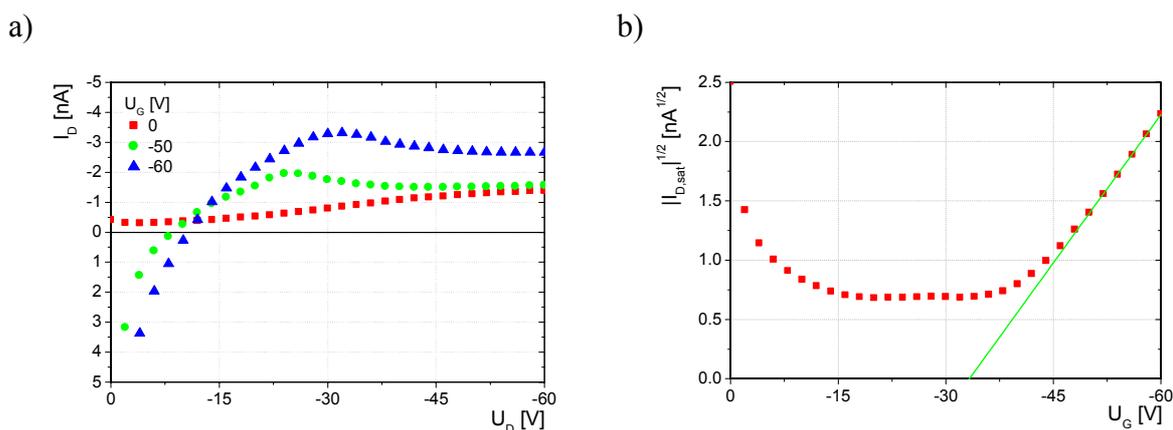


Bild 5-20: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien der PFFaTTT (P14) in einen FET mit bottom-gate-Struktur

Da sich das konjugierte System dieses Polymers nur wenig von dem des PF8TT unterscheidet, ist zu vermuten, dass die deutlich kleinere Ladungsträgerbeweglichkeit μ an

den langen, verzweigten Seitenketten liegt. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit der Interpretation der Ergebnisse von Polythiophenen mit unterschiedlichen Seitenketten.^[87] Die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit μ mit zunehmenden Volumenbedarf der Seitenketten wahrscheinlich auf eine niedrigere Kristallinität zurückzuführen ist.

5.3.5.3 Poly{2,7-(9,9-octylfluoren)-*alt*-5,5'-[bis(2-thienyl)vinyl]} [PF8TVT] (P17)

Das PF8TVT (P17) zeigt ein typisches Transistorenverhalten (linearer Bereich und Sättigungsbereich); Ausnahme bildet die Ausgangskennlinie bei $U_G = 0\text{V}$ (Bild 5-21). Dieses Polymer weist nach der Präparation zunächst eine ausgeprägte Eigenleitfähigkeit auf, d.h. es fließt Strom im Off-Zustand. Aus den Ausgangskennlinien werden Mobilitäten um $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei kleiner Schwellenspannung U_t von -22V ermittelt. Das On/Off-Verhältnis erreicht den Wert von 6. Beim top-gate-FET erreichen die Mobilitäten Werte von etwas über $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

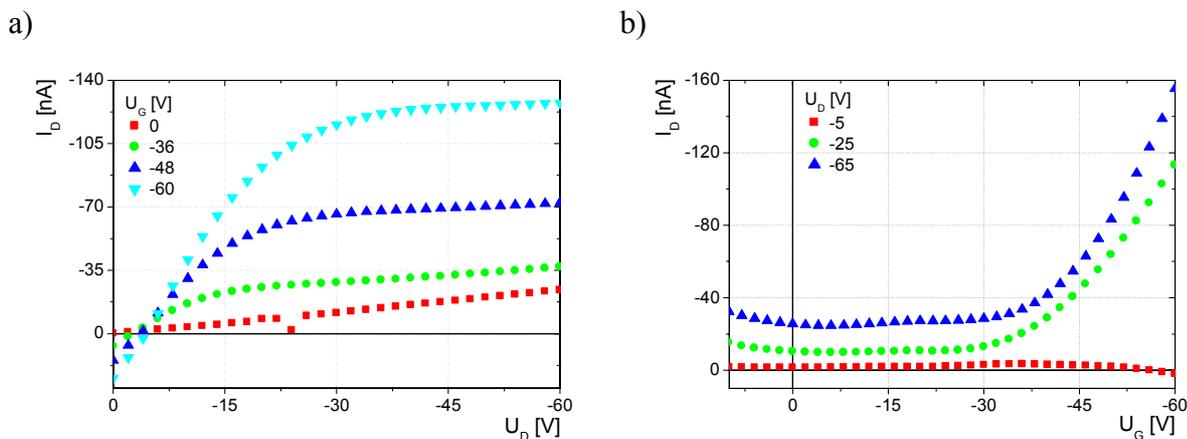


Bild 5-21: a) Ausgangs- und b) Transferkennlinien der PF8TVT (P17) in einer FET mit bottom-gate-Struktur

Nach der thermischen Behandlung bei 150°C für 15 Minuten sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit μ beim langsamen Abkühlen (Kühlrate: $3,5^\circ\text{C}/\text{min}$) auf $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem On/Off-Verhältnis von 156, beim schnellen Abkühlen auf $\mu = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einem On/Off-Verhältnis von 28.

5.3.5.4 Diskussion der FET-Untersuchungen

Alle untersuchten Thienylen-Fluoren-Copolymere weisen einen Feldeffekt auf. Auffallend ist, dass alle Transistoren ein normales Verhalten mit ausgeprägter Sättigung zeigen. Die errechneten Ladungsträgerbeweglichkeiten μ liegen für beide Transistorgeometrien im Bereich von $0,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die kleinsten Werte werden dabei beim Copolymer PFFaTTT (**P14**) mit langen, verzweigten Seitenketten gemessen. Möglicherweise wird die Bildung der Schichtstruktur durch die langen, verzweigten Seitenketten verhindert. Gerade im Zusammenhang mit der Ladungsträgerbeweglichkeit spielt der Ordnungsgrad der Halbleiterschicht eine besondere Rolle. Da der Ladungstransport vorrangig nicht *intra*-, sondern *intermolekular* verläuft, müssen die aktiven Schichten für eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit eine gute Packung aufweisen, die eine möglichst optimale *intermolekulare* π - π -Wechselwirkung gewährleisten.^[113] In der Literatur werden zwei Möglichkeiten der Packung von Polyfluorenen in dünnen Filmen diskutiert.^[114] Sind die Alkylketten linear, so ordnet sich das Polymer in einer sog. β -Phase an, in der die Polymerrückgrate planarisieren. Die Polymerketten packen sich dicht nebeneinander, während die Seitenketten die Stapel voneinander separieren. Derartige Packungen werden auch für die Copolymere mit linearen Seitengruppen erwartet. Bei Untersuchung von Poly(3-hexylthiophen) wurde von Siringhaus et al. beschrieben, dass die Schichtstruktur ein „Hüpfen“ der delokalisierten π -Elektronen zwischen den Polymerketten und damit eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit bewirkt.^[30] In Analogie zur Morphologie von Schichten aus Polyfluoren mit verzweigten Seitenketten sollte in PFFaTTT (**P14**) eine hexagonale Packung der Polymere aus „hairy rods“ (haarige Stäbchen) vorliegen. Damit ist jede Polymerkette durch die isolierenden Alkylketten effektiv von Nachbarketten getrennt, so dass die π - π -Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten gering ist. Durch diesen großen Abstand zwischen Ketten wird das „Hüpfen“ der π -Elektronen erschwert.

Aufgrund einer relativ hohen (ungewollten) Dotierung mit Sauerstoff sind die Ströme unterhalb der Schwellspannung vergleichsweise hoch, was kleine On/Off-Verhältnisse mit Werten unter 10 zur Folge hatte. Die „Dotierung“ kann durch thermische Nachbehandlung verringert werden. Dadurch verbessert sich das On/Off-Verhältnis durch Abnahme der Eigenleitfähigkeit. Die Mobilitäten der untersuchten Polymere in bottom-gate- und top-gate-Geometrie vor sowie nach thermischer Behandlung sind in Bild 5-22 zusammengefasst.

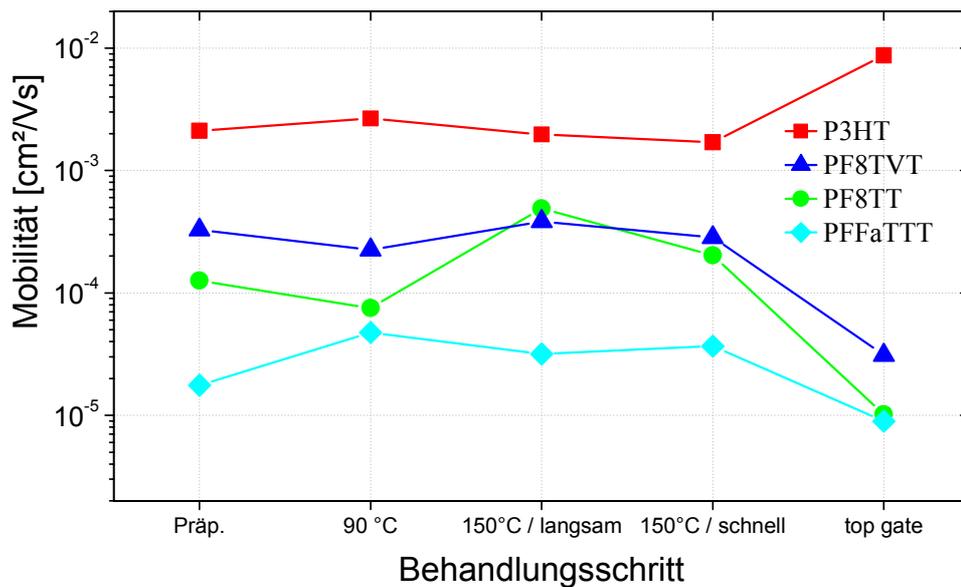


Bild 5-22: Die maximale Ladungsträgerbeweglichkeiten μ bestimmt durch die Ausgangskennlinien nach den einzelnen Behandlungsschritten: Transistoren PF8TVT (\blacktriangle), PF8TT (\bullet) und PFFaTTT (\blacklozenge) im Vergleich zu P3HT (\blacksquare)

5.3.6 Untersuchungen zur Orientierung der Copolymere

Wie schon im Kapitel 5.3.5.4 beschrieben, kann die Qualität der OFETs durch Ausrichten der halbleitenden Polymerketten im flüssigkristallinen Zustand verbessert werden. Die während dieser Arbeit synthetisierten Copolymere sollen dazu im orientierten Zustand in Feldeffekttransistoren eingebaut und untersucht werden.

Als Orientierungsschicht kommt geriebenes Polyimid sehr häufig zum Einsatz. Da Polyimide unlöslich sind, werden lösliche Vorläufer dieser Materialien (Polyamidcarbonsäureester) als Film auf das entsprechende Substrat aufgetragen und dann bei hoher Temperatur (ca. 300°C) in das endgültige, unlösliche Polyimid konvertiert.

Die Orientierung der Polyimidschichten durch den Reibeprozess erweist sich als nicht trivial. Solche Reibeprozesse wurden nicht für weiche Substanzen wie Polyimid, sondern für harte Materialien wie Glas oder andere harte, anorganische Orientierungsschichten entwickelt. Zum Reiben von Polyimiden werden weiche Materialien, meist Textilbänder aus Baumwolle, Samt oder Rayon, verwendet.^[115] Durch den Reibeprozess werden einzelne Polymerketten der Polyimidoberfläche in Reiberichtung orientiert. Dieses Reiben führt jedoch auch zu einer elektrostatischen Aufladung in den Polyimidschichten. Weiterhin sind die

mikroelektronischen Herstellungsprozesse oft empfindlich gegen Stube, die beim Reiben entstehen. Beide Effekte sind also kritisch für die Produktion von OFET.

Ein alternativer Weg, um Polymere zu auszurichten, ist die Orientierung durch photoadressierbare Polymere (PAP). Dabei handelt es sich um Polymere mit Azobenzenseitenketten, die bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht eine Reihe von cis- und trans-Zyklen durchlaufen, bis schließlich die Azobenzengruppen nahezu senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lichtes liegen. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde ein von der Firma Bayer AG zur Verfügung gestelltes Derivat mit flüssigkristallinen Seitenketten verwendet (siehe Bild 5-23).

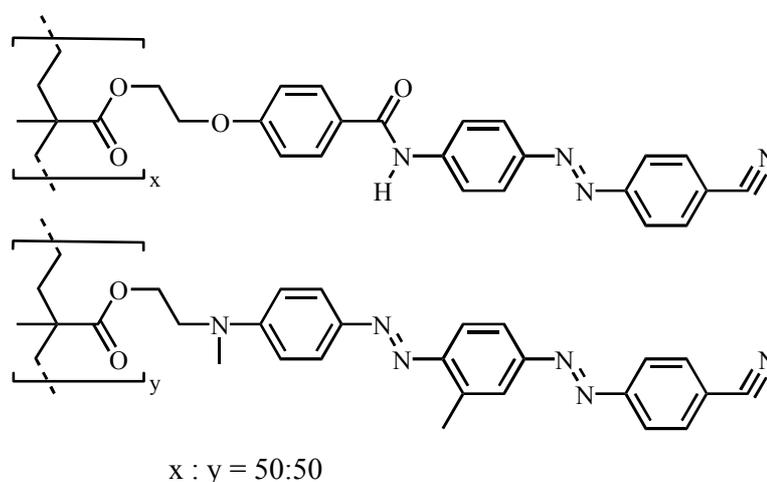


Bild 5-23: Verwendetes photoadressierbares Polymer (KOST-302) von der BAYER AG

Dieses Polymer kann direkt aus Lösung (Toluol) aufgetragen werden, und weist einen hohen Orientierungsgrad nach der Photoorientierung auf. Die Orientierung kann durch thermische Behandlung der Proben (ca. 150°C) noch weiter verbessert werden. Da die Orientierung berührungslos erfolgt, werden beide oben genannten Probleme (Staub und elektrostatische Aufladung) vermieden.

Zur Orientierung werden die PAP-Filme einer dreiminütigen Bestrahlung durch einen Ar-Ionen-Laser unterzogen. Anschließend werden auf die bestrahlten PAP-Filme Lösungen der Copolymere aufgeschleudert. Diese Schichtsysteme werden anschließend bei einer Temperatur von 150°C für 5 Minuten getempert und die optische Anisotropie durch polarisierte Absorptionsspektroskopie gemessen. In Bild 5-24 sind Beispiele polarisierter Absorptionsspektren der untersuchten Copolymere zu sehen.

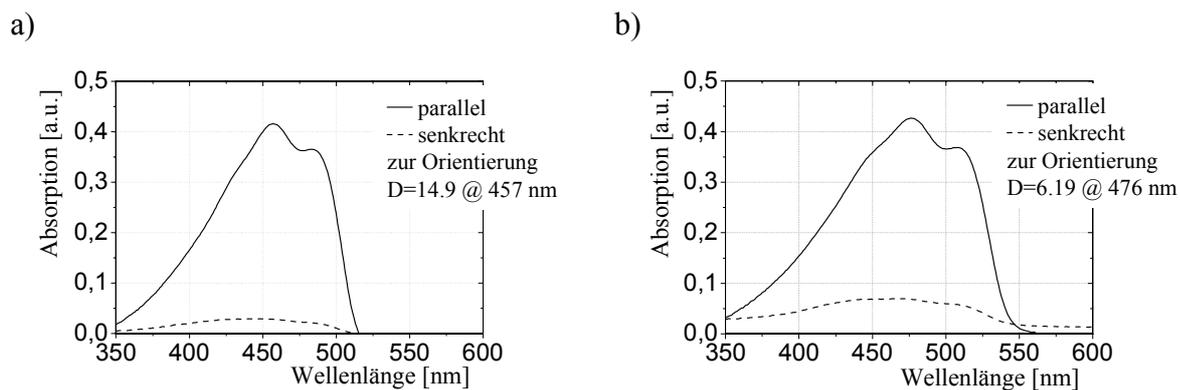


Bild 5-24: Polarisierte Absorptionsspektren von PF8TT (**P13**) und PF8TVT (**P17**) auf PAP-Schichten nach thermischer Behandlung bei 150°C für 5 Minuten

Für das PF8TVT (**P17**) wird ein dichroitische Verhältnis von 6,19 bei einer Wellenlänge von $\lambda = 476$ nm erreicht, während das PF8TT (**P13**) dichroitische Verhältnis von 14,9 bei Wellenlänge $\lambda = 457$ nm zeigt. Damit stehen orientierbare Copolymere für OFETs zur Verfügung.

6 Fluoren/Thiophen-Triblockcopolymere

Die Synthese von Copolymeren aus Fluoren- und Thiophen-Einheiten weiter verfolgend, sollen nun auch Blockcopolymere aus diesen Bausteinen hergestellt werden. Möglicherweise zeigen diese analog zu Blockcopolymeren aus Fluoren- und Anilin-Bausteinen eine Nanostrukturbildung, was sie als Materialien u.a. für Anwendungen in der Photovoltaik interessant macht.^[116]

Eine Nanostrukturbildung kann u.a. durch die zwei folgenden Methoden erzeugt werden: Die erste Möglichkeit ist die Mischung von zwei verschiedenen Polymeren in Form von Blends.^[117] Diese Methode ist zwar einfach ausführbar, die Phasenseparation zu kontrollieren ist jedoch schwierig. Eine zweite Methode ist die Verknüpfung von verschiedenen konjugierten Segmenten zu Blockcopolymeren, bevorzugt mit unterschiedlichen Oxidations- und Reduktionspotentialen der Blöcke. Die Nanostrukturbildung, sowie die elektronischen Eigenschaften der Blockcopolymere können direkt durch die chemische Struktur und die Länge der Blöcke kontrolliert werden.^[116]

6.1 Synthese der Fluoren/Thiophen-Triblockcopolymere

Für die Synthese der Triblockcopolymere benötigt man zunächst ein Bis(2-bromthienyl)-funktionalisiertes Polyfluoren **P21**, das durch Polymerisation des 2,7-Dibromfluorens in Gegenwart von 2-Bromthiophen als „Endcapper“, gefolgt von einer Bromierung in α,ω -Position, erzeugt wird.

Zunächst wird 2,7-Dibrom-9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren **M7** mit 5 mol% 2-Bromthiophen als Endcapping-Reagenz mit Ni(COD)₂ (Yamamoto-Kupplung) umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhält man das endfunktionalisierte Polyfluoren **P20** in 94 %-iger Ausbeute. Das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n) von **P20** liegt bei ca. 4400 (GPC, PS-Standard), was einem Polymerisationsgrad von ca. 7-8 entspricht. Durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid in THF gewinnt man das Dibromthienyl-endfunktionalisierte Polymer **P21**. Anschließend wird **P21** mit 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**M1**) mittels Grignard-Metathese nach McCullough umgesetzt. Die Verwendung eines Überschusses an 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen **M1** stellt sicher, dass möglichst alle funktionalisierten Kettenenden abreagieren. Nach der Polymerisation erhält man ein Produktgemisch aus Blockcopolymer und Poly(3-hexylthiophen). Die Blockcopolymere werden durch eine zweistufige Soxhlet-

Extraktion isoliert. Zunächst werden mit Ethanol als Lösungsmittel Oligomere und Verunreinigungen entfernt. Danach wird das Blockcopolymer **P22** mit 1,4-Dioxan aus dem Polymergemisch extrahiert. Poly(3-hexylthiophen) selbst ist in 1,4-Dioxan unlöslich, was in einem Kontrollversuch nachgeprüft wurde.

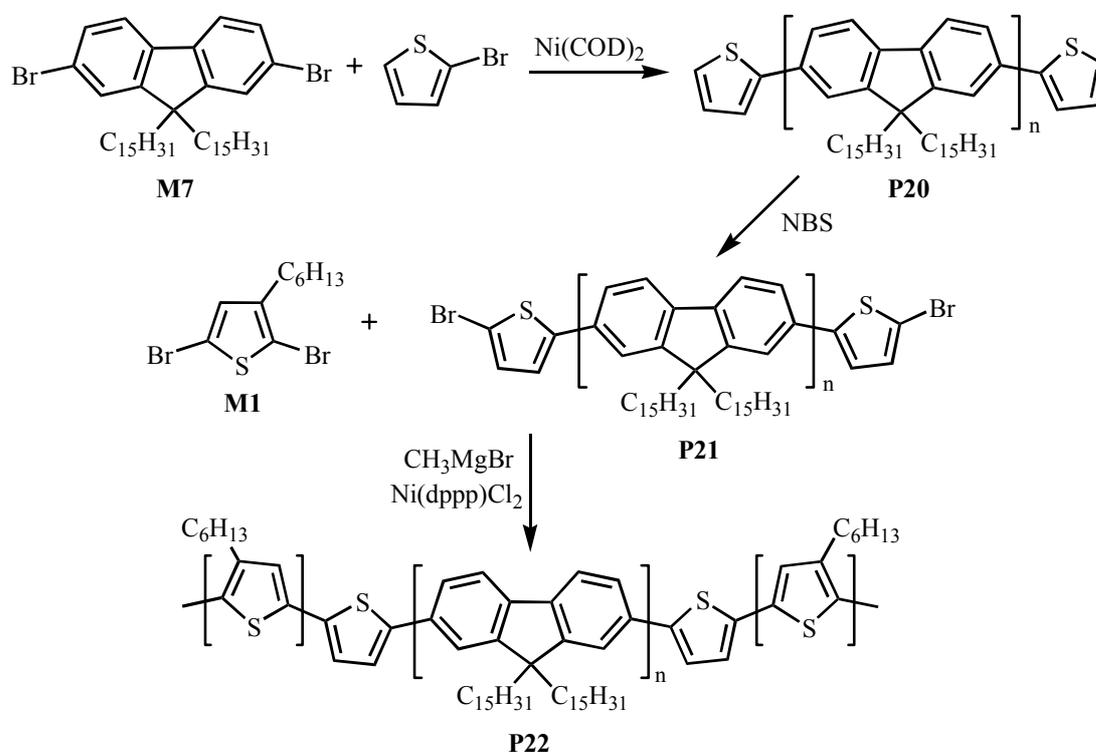


Bild 6-1: Syntheschema zur Darstellung von **P22**

Das resultierende Blockcopolymer ist in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln löslich (z.B. Chloroform, THF). Das Molekulargewicht (M_n) von **P22** liegt bei ca. 6400 (GPC, PS-Standard). Verglichen mit dem Molekulargewicht des Precursor-Polymers **P21** bedeutet dies einen Einbau von 12-14 Thiopheneinheiten je Polymerkette (d.h. 6-7 Einheiten pro Kettenende). Dies wird auch durch eine Integration der NMR-Signale von **P22** bestätigt, da sich hier ein Thiophen- zu Fluoren-Verhältnis von etwa 2 zu 1 ergibt. Um zu beweisen, dass tatsächlich ein Blockcopolymer und nicht eine Mischung (Blend) aus Polyfluoren und Polythiophen vorliegt, wird eine GPC Analyse von **P22** mit UV/Vis-Detektion bei den Absorptionsmaxima (377, 441 nm) beider Blöcke (siehe nächstes Kapitel) durchgeführt. Die ähnlichen GPC-Profile weisen auf eine Blockbildung hin, man findet ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von ca. 6400 g/mol bei einer Detektionswellenlänge von 377 nm, bzw. von ca. 6600 g/mol bei der Detektionswellenlänge von 441 nm.

6.2 Optische Eigenschaften

Das UV/Vis-Spektrum von Copolymer **P22** in Chloroform zeigt zwei deutlich separierte Absorptionsmaxima. Das erste liegt bei ca. 377 nm, was der Absorption von Polyfluoren **PF** entspricht (Bild 6-2). Ein zweites, weniger intensives, rotverschobenes Absorptionsmaximum tritt in Lösung bei ca. 441 nm auf, welches dem Absorptionsmaximum von Poly(3-hexylthiophen) ($\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$) ähnlich ist. Während das Absorptionsmaximum des Fluoren-Blocks sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper bei ca. 377 nm befindet, ist das Absorptionsmaximum des Thiophen-Block im Festkörper um 63 nm rotverschoben. Die deutliche Rotverschiebung des Thiophen-Blocks beim Übergang von der Lösung zum Film ist der Formation von höher geordneten Aggregaten im Film zuzuordnen, eine Eigenschaft, die auch für das Homopolymer P3HT beobachtet wird (siehe Kapitel 3.2).

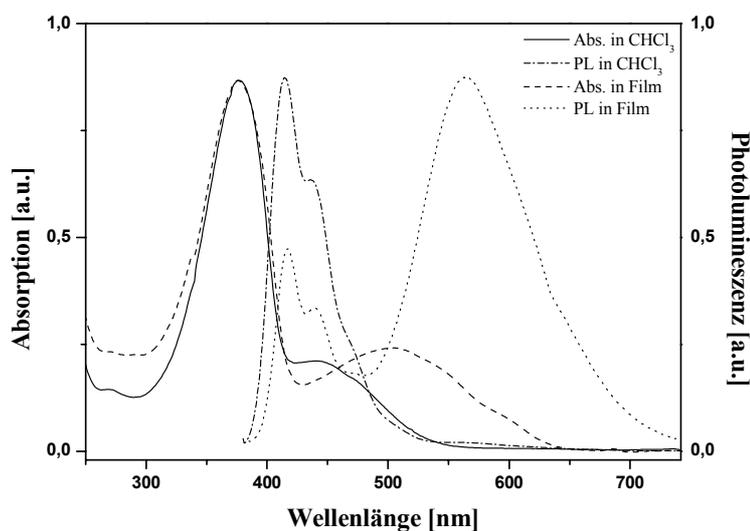


Bild 6-2: UV/Vis- und PL-Spektren von **P22** in CHCl_3 und im Festkörper

Das Emissionsspektrum von **P22** zeigt in Chloroform (Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 377 \text{ nm}$) ein für Polyfluoren typisches Maximum bei 415 nm (mit zwei vibronischen Progressionsbanden bei 436 nm und ca. 470 nm (Schulter)). Darüber hinaus wird nur eine schwache Bande im Emissionsbereich von Polythiophen ($\lambda_{\text{PL}} = 560 \text{ nm}$) detektiert. Das ist plausibel, da die Photolumineszenz von **P3HT** im Festkörper ohnehin wesentlich weniger intensiv als die von **PF** ist. Dabei ist zu beachten, dass die PL-Anregung in die PF-Absorptionsbande erfolgt. Deshalb könnte auch die Geschwindigkeit des intramolekularen Energietransfers des

angeregten Zustands die PL-Intensität der P3HT-Bande beeinflussen. Jedoch zeigt auch eine direkte Anregung in die P3HT-Absorptionsbande (441 nm) keine signifikante Änderung der PL-Intensität des P3HT-Blocks. Dagegen findet im Festkörper eine Energieübertragung vom höheren Anregungsenergieniveau der Polyfluoren-Blöcke zu den niedrigeren Energieniveaus der Polythiophen-Blöcke nicht nur in der Polymerkette sondern auch zwischen den Polymerketten (*intermolekular*) statt, ein sogenannter Förster-Transfer^[118-120]. Dies ist deshalb gut möglich, weil sich die Emissionsbande des Polyfluorens und die Absorptionsbande von Polythiophen spektral überlappen.

Tabelle 6-1: UV/Vis- und PL-Daten der Copolymeren in Chloroform und im Film.

Polymer	M_n/M_w	λ_{max} (in $CHCl_3$) [nm]		λ_{max} (Film) [nm]	
		Abs.	PL	Abs.	PL
P20	4400/6900	373	414, 433	-	-
P21	4200/6980	372	415, 435	-	-
P22	6400/9600	377, 441	415, 436, 560	376, 504	417, 440, 563

λ_{exc} : **P20** = 373; **P21** = 372 und **P22** = 377 nm

Erste Untersuchung der Morphologie von **P22** im Festkörper wurden durch Atomic Force Microscopy (AFM) durchgeführt. Zunächst wird eine Aufnahme eines aufgeschleuderten Films aus **P22** angefertigt. Danach wird dieser bei 150°C für 2 Stunden in einer Argonatmosphäre getempert. Anschließend wird der Film erneut unter dem Mikroskop betrachtet. Nach der thermischen Behandlung bildet **P22** eine nanostrukturierte Morphologie in Form von vieler isolierter Polymerinseln mit einem Durchmesser ca. 50-250 nm aus (siehe Bild 6-3).

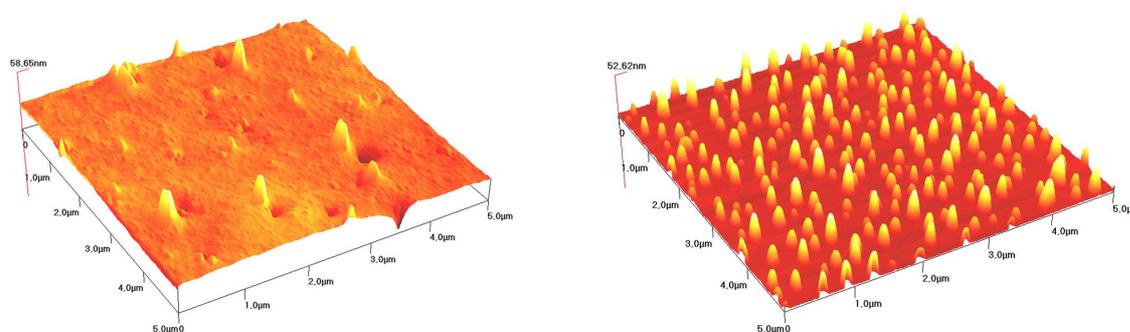


Bild 6-3: AFM Aufnahme eines aufgeschleuderten Films aus **P22**: a) vor Temperung, b) nach Temperung

Dabei sollte die Blockcopolymer-Struktur die Triebkraft dieses interessanten „dewetting“-artigen Effektes unter Ausbildung sehr regulärer Morphologien sein.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthese und Charakterisierung neuartiger konjugierter Homo- und Copolymere aus Thiophen-Bausteinen diskutiert. Zur Darstellung dieser Polymere wurden verschiedene übergangsmetallkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden (nach „Yamamoto“, „Suzuki“, „Stille“ und „McCullough“) eingesetzt.

I. Die elektronreichen Thiophen-Analoga der Polyfluorene, sog. Poly(cyclopentadithiophen)e (PCPDT; **P4**), wurden erfolgreich durch chemische Polymerisation dargestellt. PCPDT weist, wie erwartet, eine niedrige Energielücke von ca. 2,2 eV (vgl. PF ca. 3,3 eV) auf. Die Bandlücke kann durch statistische Copolymerisation mit Dibromfluoren-Monomeren feinabgestimmt werden. Sowohl Homopolymer (PCPDT) als auch Copolymer mit CPDT-Bausteinen zeigen keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Die Variation der Alkylseitenketten der PCPDTs beeinflussen außer der Löslichkeit die physikalischen Eigenschaften kaum.

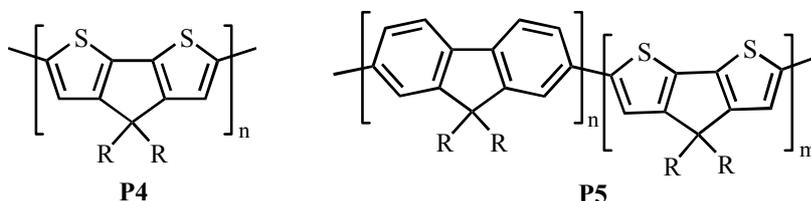


Bild 7-1: Strukturformeln von PCPDT und statistischen Copolymeren mit CPDT-Bausteinen

II. Die nächsten Zielpolymere waren Fluoren/Oligothiophen- bzw. Fluoren/Dithienylvinyl-Copolymere.

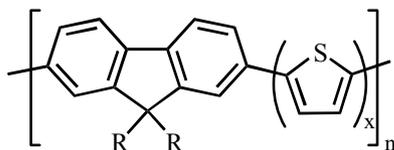


Bild 7-2: Fluoren/Oligothiophen-Copolymere

Ein Teil der Fluoren/Oligothiophen-Copolymere zeigen die Existenz stabiler, nematisch flüssigkristalliner Phasen, die sich bei Übergangstemperaturen zwischen 219°C und 233°C

ausbilden. Dabei werden die flüssigkristalline Übergangstemperaturen nur schwach von den Alkylseitenketten beeinflusst. Dagegen spielt die Art der Seitenketten für die Glasübergangstemperatur eine große Rolle, dergestalt, dass mit zunehmender Länge der Seitenketten die Glasübergangstemperatur sinkt, während sie aber mit zunehmender Länge der Thienyleneinheit steigt. Dabei schwanken die Glasübergangstemperaturen der Fluoren/Oligothiophen Copolymere zwischen 67°C und 120°C.

Die Copolymere PF8TT (**P13**) und PF8TVT (**P17**) zeigen ein ausgeprägtes Transistorverhalten, welches mit dem der Standard-Polythiophen (P3AT) verglichen wurde. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ der Copolymeren in unorientierten Zustand liegen im Bereich von $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Der niedrigste Wert wurde bei PFFaTTT (**P14**) mit langen und verzweigten Seitenketten gemessen. Die Copolymere PF8TT (**P13**) und PF8TVT (**P17**) konnten bei Temperaturen von ca. 150°C auf PAP-Orientierungsschichten in der LC-Phase orientiert werden, dabei wurden in den Absorptionsspektren maximale dichroitische Verhältnisse von bis zu 15 beobachtet.

Abschließend ist festzustellen, dass nun für OFETs geeignete Halbleiterpolymere zur Verfügung stehen, die bei Temperaturen, wie sie beim Aufbringen von Transistorstrukturen auf flexiblen Plastiksubstraten maximal auftreten dürfen, in dünnen Schichten orientiert werden können. Im Vergleich zu P3HT sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ der Copolymeren in unorientierten Zustand gering. Es ist aber zu erwarten, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten durch Orientierung der Polymerketten erhöht werden können.

III. Triblockcopolymere **P22** aus Thiophen- und Fluoren-Bausteinen konnten erstmals in einer neuartigen Syntheseroute hergestellt werden. Dabei wurde die Länge des Fluoren-Blockes über das Mol-Verhältnis von monofunktionellen Endcappern zu Fluoren-Monomer eingestellt. AFM-Aufnahmen des Blockcopolymers nach einer Temperung eines Films bei 150°C zeigen die Bildung von Nanostrukturen in Form isolierter Polymerinseln mit einem Durchmesser von 50-250 nm. Diese Eigenschaft kann bei der Konstruktion organischer Solarzellen ausgenutzt werden.

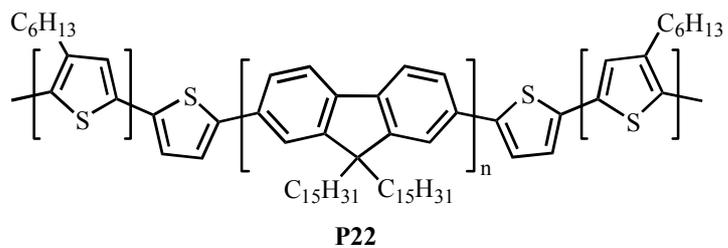


Bild 7-3: Fluoren/Thiophen Triblockcopolymer

7.2 Ausblick

I. Die hier vorgestellten Fluoren/Oligothiophen-Copolymere können mit Hilfe von Orientierungsschichten aus photoadressierbaren Polymeren (PAP) im flüssigkristallinen Zustand orientiert werden. Nun sollen Transistoren mit diesen orientierten Halbleiterschichten aufgebaut und untersucht werden. Ein wesentliches Ziel dieser Untersuchungen wird sein, die Ladungsträgerbeweglichkeiten der Halbleiter durch Orientierung der Polymerketten zu verbessern.

II. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung von Polythiophenderivaten beschrieben, die ein vielversprechendes OFET-Material als p-Halbleiter darstellen. Mit Blick auf organische n-Halbleiter stellt sich die Frage, ob Polythiophenderivate auch als n-Halbleiter im Feld-Effekt-Transistor eingesetzt werden können. Es wurde unlängst beschrieben, dass α,ω -perfluoroalkylierte Sexithiophene n-Halbleiter-Verhalten aufweisen.^[121] Mit einer ähnlichen Synthesestrategie soll das perfluoralkyl-substituierte Poly(3-alkylthiophen) dargestellt und auf eine Verwendung als n-Halbleiter untersucht werden.

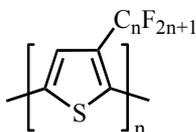


Bild 7-4: Perfluoralkyl-substituiertes Polythiophen

III. Das hier vorgestellte Triblockcopolymer **P22** aus Fluoren- und Thiopheneinheiten soll in weiterführenden Arbeiten optimiert werden, vor allem in Bezug auf die Länge der Blöcke bzw. das Blocklängenverhältnis. Weiterhin soll die Morphologie des Triblockcopolymer im Festkörper nun im Detail untersucht werden, vor allem im Hinblick auf verlässliche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas:

Für Arbeiten unter Inertbedingungen wurde Argon verwendet.

Lösungsmittel:

Die verwendeten Lösungsmittel wurden destillativ gereinigt und, falls erforderlich, nach Standardvorschrift absolutiert.

8.2 Geräte und Apparaturen

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren:

Bruker AMX 300

Bruker ARX 400

Massenspektren:

Zab 2 SE FPD

Bruker Reflex II

Absorptionsspektren:

Jasco V-550

Uvikon 931

Shimadzu UV-2101PC

Photolumineszenzspektren:

Fluoromax 3, Nr. 3132

Hitachi, Fluorescence Spectrophotometer F2500

Wärmeflußkalorimetrie:

Netzch 200

Perkin Elmer DSC 7

Gelpermeationschromatographie:

1) Spectra 100, Säule: MZ sdv-Gel (5 μm Partikel, Porengröße: 10^5 , 10^4 , 500 \AA)

Detektor: Spectra System UV-2000, Shodex RI-71

Eichung gegen Polystyrol-Standards (PSS)

Elutionsmittel: Toluol und THF

2) Jasco AS950, Säule: MZ lineal mixed Bed

Detektor: Jasco UV-2070, Jasco RI-930

Eichung gegen Polystyrol-Standards (PSS)

Elutionsmittel: Toluol und THF

Aufschleudergesät:

Novocontrol GmbH. SCT-20

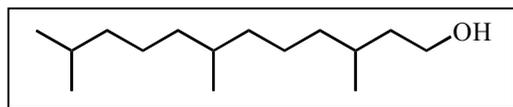
AFM

Quesant Q-Scope 350 Nomad

8.3 Monomere

8.3.1 Hydrierung und Bromierung aliphatischer Alkohole

8.3.1.1 3,7,11-Trimethyldodecan-1-ol (A1)



3,7,11-Trimethyldodeca-2,6,10-trien-1-ol (25,37 g; 114,1 mmol) und $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (156 mg; 0,64 mmol) werden in einem Dreihalskolben mit Wasserstoffzuleitung vorgelegt. Anschließend wird Ethylacetat (312 ml) zugegeben. Nach mehrmaligem Spülen der Apparatur mit Argon wird die Ausgangsverbindung unter schwachem Wasserstoffstrom bei Raumtemperatur für 6 Tage hydriert. Der Katalysator wird mittels Filtration durch einen Millipore[®]-Spritzenvorsatzfilter (PTFE, SLCR025NB, 0,2 μm) entfernt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt.

Ausbeute: 25,8 g (99 %, farbloses Öl)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 228,4$ (M^+)

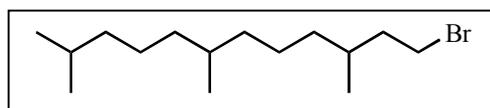
^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 3.65 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 1.90 (m, 1H, $-\text{CH}-$), 1.57 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.35 (dq, 1H, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21-0.90 (m, 13H, $-\text{CH}_2-$), 0.87 (t, 6H, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.87 (t, 6H, $^3\text{J} = 6,66$ Hz, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 61.2, 40.0, 39.9, 39.3, 37.5, 37.4, 32.8, 29.5, 27.9, 24.8, 24.3, 22.7, 22.6, 19.7, 19.6.

8.3.1.2 1-Brom-3,7,11-trimethyldodecan (A2)



3,7,11-Trimethyldodecan-1-ol (**A1**, 40 g; 175,1 mmol) und Triphenylphosphan (50,5 g; 193,7 mmol) werden in 90 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Danach wird N-Bromsuccinimid (37,2 g; 184,2 mmol) zugegeben und das Gemisch anschließend für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Hexan versetzt, um restliches Succinimid und entstehende Nebenprodukte abzufiltrieren. Die organische Phase wird wiederum eingeeengt und das Produkt mittels Vakuumdestillation (95°C; 5*10⁻³ mbar) aufgereinigt.

Ausbeute: 42 g (82 %, farbloses Öl)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 291,3$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₅H₃₁Br

berechnet %: C = 61,85; H = 10,73; Br = 27,42

gefunden %: C = 61,59; H = 10,81; Br = 26,89

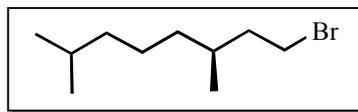
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃):

δ (¹H) [ppm]: 3.34 (m, 2H, -CH₂Br), 1.80 (m, 1H, -CH-), 1.58 (m, 2H, -CH₂-), 1.42 (dq, 1H, ³J = 6,59 Hz, -CH(-CH₃)₂), 1.21-0.90 (m, 13H, -CH₂-), 0.78 (t, 6H, ³J = 6,59 Hz, -CH₃), 0.76 (t, 6H, ³J = 6,38 Hz, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃):

δ (¹³C) [ppm]: 40.1, 39.3, 37.3, 37.2, 36.7, 32.7, 31.7, 31.6, 27.9, 24.8, 24.2, 22.7, 22.6, 19.7, 18.9.

8.3.1.3 1-Brom-(3S)-3,7-dimethyloctan (**A3**)



1-Brom-(3S)-3,7-dimethyloctan wird entsprechend der **Vorschrift 8.3.1.1** aus dem kommerziell erhältlichen (S)-Citronellylbromid gewonnen.

Ausbeute: 24,9 g (99 %, farbloses Öl)

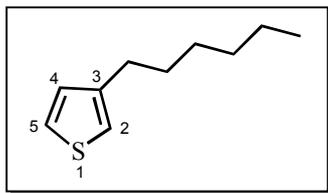
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃):

δ (¹H) [ppm]: 3.38 (m, 2H, -CH₂Br), 1.77 (m, 1H, -CH-), 1.59 (m, 2H, -CH₂-), 1.46 (m, 1H, -CH(-CH₃)₂), 1.21 (m, 3H), 1.09 (m, 3H), 0.81 (t, 9H, -CH₃).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 40.1, 39.2, 36.7, 32.2, 31.6, 27.9, 24.5, 22.7, 22.6, 18.9.**8.3.2 Synthese von 3-Alkylthiophenen**

Grignard-Lösung: Mg (1,82 g; 75 mmol) und ein paar Körnchen I_2 werden in 80 ml trockenem Diethylether suspendiert. Anschließend werden 2ml vom umzusetzenden n-Alkylbromid (75 mmol) hinzugegeben. Sobald die Reaktion anspringt, wird das restliche n-Alkylbromid so zugetropft, dass das Reaktionsgemisch leicht am Sieden gehalten wird. Danach wird unter Rückfluss für eine Stunde weiter gerührt.

In einem zweiten Dreihalskolben werden 3-Bromthiophen (8,15 g; 50 mmol) und $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (30 mg; 0,055 mmol) unter Argon in 100 ml trocknen Diethylether gelöst. Nachdem die Lösung auf 0°C abgekühlt ist, wird obige Grignard-Lösung mittels einer Spritze zugeführt und unter Rückfluss über Nacht gekocht. Um überschüssige Grignard-Lösung zu vernichten werden 50 ml Wasser und 3 ml 2N-HCl-Lösung vorsichtig zugeführt. Das Reaktionsgemisch wird mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Zur Isolierung des Produktes wird der Rückstand mit Hexan als Fließmittel über Kieselgel chromatographiert.

8.3.2.1 3-Hexylthiophen (R1)

Ausbeute: 6,75 g (80 %)

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}$

berechnet %: C = 71,36; H = 9,58; S = 19,05

gefunden %: C = 71,49; H = 9,61; S = 18,82

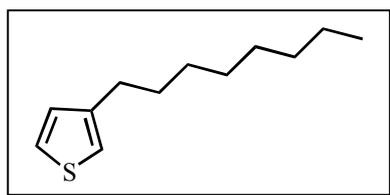
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 7.17 (dd, 1H, Ar-H₅), 6.87 (d, 2H, Ar-H_{2,4}), 2.54 (t, 2H, α-CH₂-), 1.51 (m, 2H, β-CH₂-), 1.23 (m, 6H, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹³C) [ppm]: 143.6, 128.7, 125.3, 120.0, 32.0, 30.7, 30.4, 29.3, 22.8, 14.4.

8.3.2.2 3-Octylthiophen (R2)



Ausbeute: 8,0 g (81,5 %)

Elementaranalyse: C₁₂H₂₀S

berechnet %: C = 73,40; H = 10,27; S = 16,33

gefunden %: C = 73,49; H = 10,61; S = 15,84

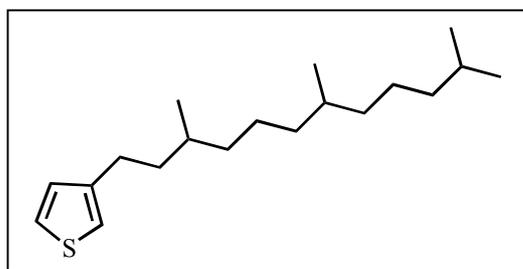
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 7.17 (dd, 1H, Ar-H₅), 6.87 (d, 2H, Ar-H_{2,4}), 2.56 (t, 2H, α-CH₂-), 1.56 (m, 2H, β-CH₂-), 1.21 (m, 10H, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹³C) [ppm]: 143.6, 128.7, 125.1, 120.0, 32.1, 30.7, 30.5, 29.6, 29.5, 29.4, 22.9, 14.4.

8.3.2.3 3-(3,7,11-Trimethyldodecyl)thiophen (R3)



Ausbeute: 10,6 g (72 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 294,5$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{19}H_{34}S$

berechnet %: C = 77,48; H = 11,64; S = 10,89

gefunden %: C = 77,27; H = 11,96; S = 10,62

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.17 (dd, 1H, Ar- H_5), 6.87 (d, 2H, Ar- $H_{2,4}$), 2.59 (m, 2H, α - CH_2 -), 1.58 (m, 2H, β - CH_2 -), 1.39-1.04 (m, 15H), 0.88 (d, 6H, $-CH_3$), 0.81 (t, 6H, $-(CH_3)_2$).

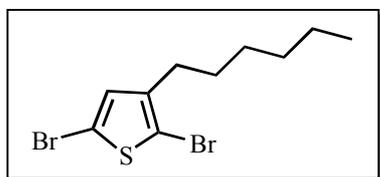
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 143.8, 128.5, 125.1, 119.8, 39.6, 38.2, 37.6, 37.5, 37.4, 33.0, 32.7, 28.2, 28.0, 25.0, 24.6, 22.7, 22.6, 19.7, 19.5.

8.3.3 Synthese von 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen - Monomeren

3-Alkylthiophen (30 mmol) wird in 80 ml THF vorgelegt. Danach wird N-Bromsuccinimid (10,86 g; 61 mmol) auf einmal zugegeben. Dann wird das Gemisch 4,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan versetzt um unlösliche Nebenprodukte zu entfernen. Die organische Phase wird eingeeengt und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Heptan als Eluent aufgereinigt.

8.3.3.1 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (M1)



Ausgangstoff: R1

Ausbeute: 6,74 g (69 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 326,1$ (M^+)

Elementaranalyse: C₁₀H₁₄Br₂S

berechnet %: C = 36,83; H = 4,33; Br = 49,01; S = 9,93

gefunden %: C = 36,65; H = 4,89; Br = 48,78; S = 9,64

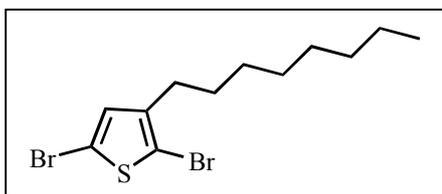
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 6.72 (s, 1H, Ar-H), 2.42 (t, 2H, α-CH₂-), 1.46 (m, 2H, β-CH₂-), 1.30 (m, 6H, -CH₂-), 0.80 (t, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹³C) [ppm]: 142.9, 130.8, 110.1, 107.6, 31.4, 29.4, 29.3, 28.4, 22.4, 14.0.

8.3.3.2 2,5-Dibrom-3-octylthiophen (M2)



Ausgangstoff: R2

Ausbeute: 8,07 g (76 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 354,1$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₂H₁₈Br₂S

berechnet %: C = 40,70; H = 5,12; Br = 45,12; S = 9,05

gefunden %: C = 40,61; H = 5,56; Br = 44,87; S = 8,91

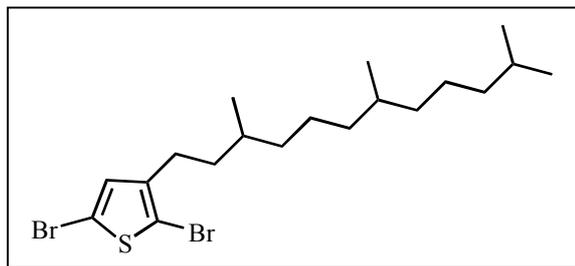
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 6.73 (s, 1H, Ar-H), 2.43 (t, 2H, α-CH₂-), 1.46 (m, 2H, β-CH₂-), 1.21 (m, 10H, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹³C) [ppm]: 142.9, 130.9, 110.1, 107.7, 31.7, 29.4, 29.3, 29.1, 29.0, 28.9, 22.5, 14.0.

8.3.3.3 2,5-Dibrom-3-(3,7,11-trimethyldodecyl)thiophen (M3)



Ausgangstoff: R3

Ausbeute: 10,58 g (78 %)

FD-Massenspektrum: $m/z = 452,3$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{19}H_{32}Br_2S$

berechnet %: C = 50,45; H = 7,13; Br = 35,33; S = 7,09

gefunden %: C = 50,31; H = 7,69; Br = 35,02; S = 6,86

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2):

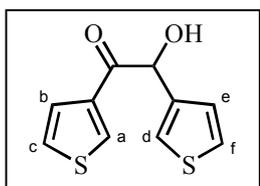
$\delta(^1H)$ [ppm]: 6.82 (s, 1H, Ar-H), 2.50 (m, 2H, α - CH_2 -), 1.52 (m, 2H, β - CH_2 -), 1.37-1.07 (m, 15H), 0.93 (d, 6H, $-CH_3$), 0.85 (t, 6H, $-(CH_3)_2$).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 143.3, 131.0, 110.0, 107.8, 39.2, 37.1, 36.3, 36.5, 36.4, 32.6, 32.1, 27.8, 26.9, 24.6, 24.1, 22.3, 22.2, 19.3, 19.1.

8.3.4 Darstellung von 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen [R8]

8.3.4.1 2-Hydroxy-1,2-dithiophen-3-yl-ethanon [3,3'-Thenoin] (R4)



Ein 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Argonleitung, Rückflusskühler und KOH-Trockenrohr wird evakuiert und mit Argon gefüllt. Dann werden Thiophen-3-carbaldehyd (80 g; 713 mmol), 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid (9,55 g; 35,4 mmol), 220 ml Ethanol und Triethylamin (21,68 g; 214,3 mmol) unter Argon zugegeben. Das Gemisch wird unter Überleitung eines schwachen Argonstromes 2,5 Stunden lang aufgeköcht. Danach wird es in 1l Eiswasser gegossen. Der sich bildende Feststoff wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 50,3 g (63 %)

Schmelzpunkt: 115 °C

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 224,3$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{10}H_8O_2S_2$

berechnet %: C = 53,55; H = 3,59; O = 14,27; S = 28,59

gefunden %: C = 51,85; H = 4,56; O = 15,97; S = 26,61

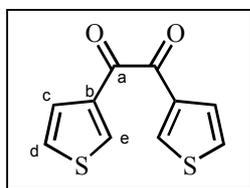
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 8.05 (m, 1H, $^4J = 1,38$ Hz, H_a), 7.49 (d, 1H, $^3J = 5,1$ Hz, H_c), 7.32 (m, 3H, $^4J = 1,38$ Hz, $^3J = 5,1$ Hz, $^3J = 4,8$ Hz, $H_{b/d}$), 6,99 (d, 1H, $^3J = 4,8$ Hz, H_e), 5,82 (d, 1H, HC-OH), 4,26 (d, 1H, -OH).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_3$):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 195.5, 142.8, 140.8, 137.7, 130.4, 130.3, 130.0, 129.4, 127.5, 75.4.

8.3.4.2 1,2-Dithiophen-3-yl-ethan-1,2-dion [3,3'-Thenil] (R5)



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (126 g; 505 mmol) in 164 ml Pyridin und 82 ml Wasser gelöst. Das Gemisch wird auf 60°C aufgeheizt. Das 3,3'-Thenoin (**R4**, 50,3 g; 224,3 mmol) wird zugegeben; anschließend heizt man auf 80°C und lässt bei dieser Temperatur ca. 1 Stunde rühren.

Zur Aufarbeitung wird die Thenillösung mit 200 ml wässriger HCl-Lsg. (10%) versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingengt. Das Produkt wird aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 44,2 g (89 %)

Schmelzpunkt: 74 °C

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 222,3$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₀H₆O₂S₂

berechnet %: C = 54,03; H = 2,72; O = 14,40; S = 28,85

gefunden %: C = 53,87; H = 3,11; O = 14,58; S = 28,41

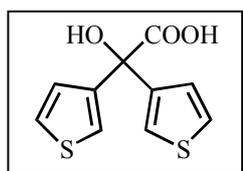
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 8.35 (dd, 2H, ⁴J = 1,14 Hz, H_e), 7.69 (dd, 2H, ⁴J = 1,14 Hz, ³J = 4,95 Hz, H_d),
7.44 (dd, 2H, ⁴J = 1,14 Hz, ³J = 4,95 Hz, H_c).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 185.7 (a), 137.5 (b), 137.1 (e) 127.2 (d), 126.8 (c).

8.3.4.3 Dithenyl-hydroxy-essigsäure [3,3'-Thenilsäure] (R6)

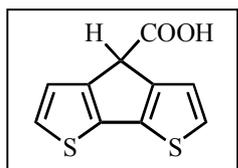


In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird KOH (22 g; 392 mmol) in 50 ml Ethanol und 50 ml Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur wird das 3,3'-Thenil (**R5**, 25,8 g; 116 mmol) zugegeben. Das Gemisch wird auf ca. 80°C mittels eines auf etwa 90°C vorgeheizten Ölbad für ca. 6-7 Minuten erwärmt bis die Mischung sich violettschwarz verfärbt. Anschließend wird der Kolben im Eisbad auf 0°C abgekühlt. Die Lösung wird durch Zugabe von konzentrierter HCl-Lsg. auf pH-Wert = 1 eingestellt und das Ethanol entfernt. Danach wird mit Diethylether verdünnt. Die organische Phase wird mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung versetzt und die Phasen getrennt. Die Na₂CO₃-Phase wird mit Aktivkohle entfärbt und solange mit wässrigen 10%iger HCl versetzt, bis alles Produkt ausfällt. Der weiße Niederschlag wird gesammelt und in Diethylether gelöst. Die organische Phase wird vom

restlichen Wasser getrennt, über MgSO_4 getrocknet, filtriert, eingeengt und mittels Gefriertrockner getrocknet. Das Endprodukt wird sofort in der nächsten Stufe umgesetzt, da es instabil ist.

Ausbeute: 18,4 g (66 %)

8.3.4.4 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure (R7)



In einen 1l Dreihalskolben mit Rührer, Argonleitung und Rückflusskühler mit KOH-Trockenrohr wird 3,3'-Thenilsäure (**R6**, 18,4 g; 76,6 mmol) eingefüllt. Um den Luftsauerstoff zu verdrängen, wird Argon durch den Kolben ein paar Minuten lang durchgeleitet. Anschließend wird 640 ml Benzol unter Argon zugegeben und auf 4°C abgekühlt. Unter Rühren und Einleiten eines schwachen Argonstromes wird AlCl_3 (32 g; 240 mmol) zugegeben. Das Gemisch wird langsam aufgeheizt und für 30 Minuten am Sieden gehalten. Die Suspension wird schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 20-30 ml Wasser und 100 ml wässriger 4N HCl-Lsg. versetzt und mit Diethylether verdünnt. Die organische Phase wird mit Aktivkohle entfärbt, mit MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Rohprodukt wird aus Diisopropylether umkristallisiert.

Ausbeute: 12,1 g (71 %)

Schmelzpunkt: 175 °C

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 222,3$ (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2$

berechnet %: C = 54,03; H = 2,72; S = 28,85

gefunden %: C = 54,10; H = 2,89; S = 28,59

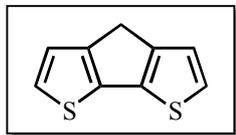
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, d_6 -Aceton):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.39 (d, 2H, $^3J = 5$ Hz, α -Ar-H), 7.25 (d, 2H, $^3J = 5$ Hz, β -Ar-H), 4.75 (s, 1H, CH-Brücke).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, d_6 -Aceton):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 169.5, 148.7, 138.6, 125.8, 124.2, 49.5.

8.3.4.5 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (R8)



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 4*H*-4-Carboxy-CPDT (**R7**, 7,3 g; 32.84 mmol) und Cu-Pulver (1,5 g; 23,6 mmol) vorgelegt. Das Gemisch wird mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet. Mit einer Injektionsspritze wird 50 ml frisch destilliertes Chinolin zugegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch 40 Minuten lang unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Suspension auf Eis/80 ml HCl (37%) gegossen, mit Diethylether verdünnt und abfiltriert. Die organische Phase wird mit 10%iger HCl-Lsg. und gesättigter Na₂CO₃-Lösung gewaschen, mit Aktivkohle entfärbt, mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und eingeengt.

Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan von entstandenen Nebenprodukten gereinigt. Anschließend wird CPDT bei 100-120°C * 10⁻³-10⁻⁴ mbar sublimiert.

Ausbeute: 3,6 g (62 %)

Schmelzpunkt: 73 °C

Elementaranalyse: C₉H₆S₂

berechnet %: C = 60,63; H = 3,39; S = 35,97

gefunden %: C = 60,65; H = 3,61; S = 35,67

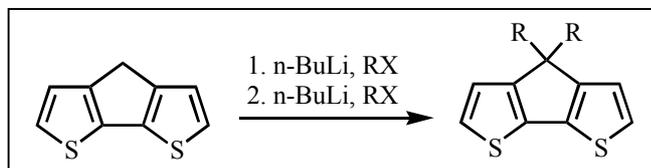
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.14 (d, 2H, ³J = 4.86 Hz, α -Ar-H), 7.05 (d, 2H, ³J = 4.86 Hz, β -Ar-H), 3.48 (s, 2H, -CH₂-).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 149.7, 138.3, 124.3, 122.8, 31.6.

8.3.5 Darstellung von 4,4-Dialkyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (R9)

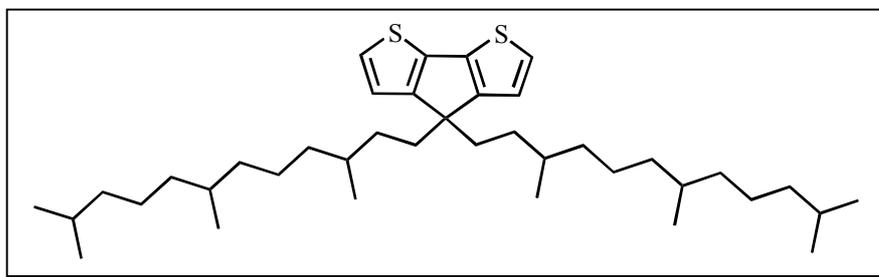


In einem getrockneten 250 ml Dreihalskolben wird CPDT (**R8**; 2 g; 11,2 mmol) vorgelegt, mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird 112 ml getrocknetes THF zugegeben und auf 0°C abgekühlt, sodann werden 7,8 ml (12,4 mmol) n-BuLi (1,6M in Hexan) langsam eingespritzt. Nach 1,5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch nochmals auf 0°C abgekühlt. Dann wird das gewünschte n-Alkylhalogenid (12,3 mmol) eingespritzt. Anschließend wird das Gemisch langsam auf 30°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Die zweite Alkylierung erfolgt wie oben beschrieben. Danach wird das Reaktionsgemisch bei 30°C übernacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in 50 ml gesättigte NaCl-Lösung gegossen und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und abrotiert.

Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Petroleumether auf Kieselgel gereinigt.

8.3.5.1 4,4-Bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (R9-1)



Ausgangstoff: CPDT (**R8**) und 1-Brom-3,7,11-trimethyldodecan (**A2**)

Ausbeute: 4,58 g (68 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 599,1$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{39}H_{66}S_2$

berechnet %: C = 78,19; H = 11,10; S = 10,71

gefunden %: C = 78,07; H = 11,83; S = 9,97

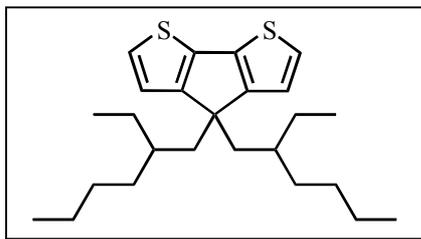
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.16 (d, 2H, $^3J = 4.86$ Hz, α -Ar-H), 6.96 (d, 2H, $^3J = 4.86$ Hz, β -Ar-H), 1.84 (m, 4H, α -CH₂-), 1.51, (m, 2H), 1.40-0.90 (m, 20H), 0.87 (d, 12H, $^3J = 6.6$ Hz, -CH₃), 0.81 (d, 12H, $^3J = 6.48$ Hz, -CH₃), 0.75 (d, 12H, $^3J = 6.42$ Hz, -(CH₃)₂).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 158.0, 136.2, 124.2, 121.5, 52.8, 39.2, 37.2, 37.1, 36.7, 34.8, 32.9, 32.5, 31.0, 27.8, 24.6, 24.1, 22.3, 22.2, 19.3, 19.2.

8.3.5.2 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (R9-2)



Ausgangstoff: CPDT (**R8**) und 2-Ethylhexylbromid

Ausbeute: 3,81 g (85 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 402,7$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{25}H_{38}S_2$

berechnet %: C = 74,56; H = 9,51; S = 15,93

gefunden %: C = 74,45; H = 10,23; S = 15,28

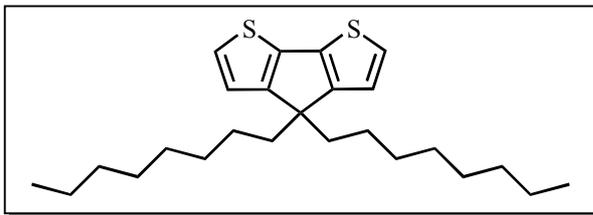
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.15 (d, 2H, $^3J = 4.7$ Hz, α -Ar-H), 6.97 (d, 2H, $^3J = 4.8$ Hz, β -Ar-H), 1.88 (m, 4H, α -CH₂-), 1.16-0.82 (m, 18H), 0.75 (t, 6H, -CH₃), 0.58 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹³C) [ppm]: 157.6, 136.6, 123.8, 122.3, 52.5, 43.0, 34.9, 33.9, 28.4, 27.1, 22.6, 13.6, 10.2.

8.3.5.3 4,4-Dioctyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (R9-3)



Ausgangstoff: CPDT (**R8**) und n-Bromooctan

Ausbeute: 3,64 g (90 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 402,0$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₂₅H₃₈S₂

berechnet %: C = 74,56; H = 9,51; S = 15,93

gefunden %: C = 74,49; H = 9,60; S = 15,32

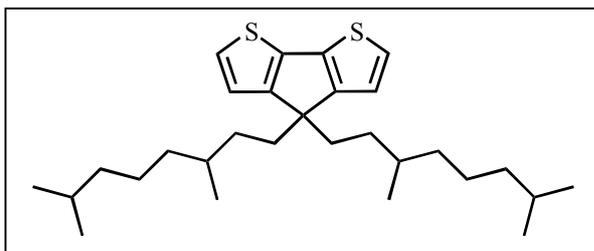
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 7.16 (d, 2H, ³J = 4.88 Hz, α-Ar-H), 6.97 (d, 2H, ³J = 4.88 Hz, β-Ar-H), 1.83 (m, 4H, α-CH₂-), 1.45-1.10 (m, 24H, -CH₂-), 0.85 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹³C) [ppm]: 158.9, 137.0, 125.1, 122.4, 52.7, 38.3, 32.4, 30.6, 30.1, 29.8, 25.1, 23.2, 14.4.

8.3.5.4 4,4-Bis(3,7-dimethyloctyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (R9-4)



Ausgangstoff: CPDT (**R8**) und 3,7-Dimethyloctylchlorid

Ausbeute: 4,58 g (89 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 458,8$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{29}H_{46}S_2$

berechnet %: C = 75,92; H = 10,11; S = 13,98

gefunden %: C = 75,84; H = 10,42; S = 13,69

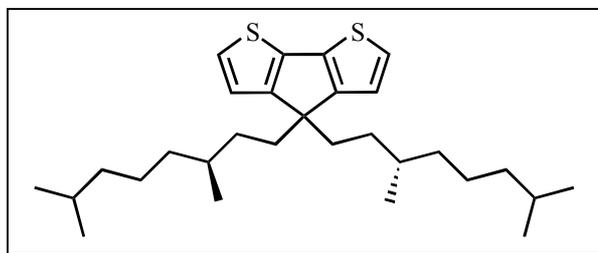
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.16 (d, 2H, $^3J = 4.89$ Hz, α -Ar-H), 6.97 (d, 2H, $^3J = 4.89$ Hz, β -Ar-H), 1.81 (m, 4H, α -CH₂-), 1.49 (m, 4H), 1.16-0.98 (m, 16H), 0.85 (d, 6H, $^3J = 6,6$ Hz, -CH₃), 0.73 (d, 12H, $^3J = 6,6$ Hz, -(CH₃)₂).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 158.1, 136.0, 124.3, 121.7, 52.8, 39.0, 36.6, 34.4, 32.8, 31.1, 27.7, 25.8, 24.5, 22.5, 19.5.

8.3.5.5 4,4-Bis((3S)-3,7-dimethyloctyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (R9-5)



Ausgangstoff: CPDT (**R8**) und 1-Brom-(3S)-3,7-Dimethyloctan (**A3**)

Ausbeute: 3,82 g (74 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 458,8$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{29}H_{46}S_2$

berechnet %: C = 75,92; H = 10,11; S = 13,98

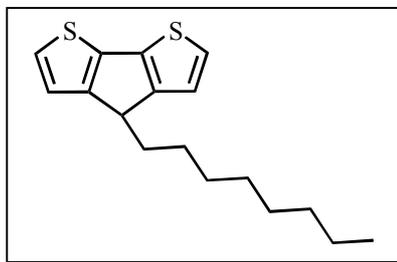
gefunden %: C = 75,59; H = 10,67; S = 13,38

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.17 (d, 2H, ³J = 4.86 Hz, α -Ar-H), 6.97 (d, 2H, ³J = 4.86 Hz, β -Ar-H), 1.83 (m, 4H, α -CH₂-), 1.51 (m, 4H), 1.16-0.98 (m, 16H), 0.84 (d, 6H, ³J = 6.6 Hz, -CH₃), 0.76 (d, 12H, ³J = 6.5 Hz, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 158.1, 136.2, 124.3, 121.6, 53.0, 39.1, 36.7, 34.8, 32.8, 31.1, 27.8, 24.5, 22.3, 22.2, 19.2.

8.3.5.6 4-Octyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (R9-6)

Ausgangstoff: CPDT (**R8**) und n-Bromooctan

Ausbeute: 2,73 g (84 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 290,5$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₇H₂₂S₂

berechnet %: C = 70,29; H = 7,63; S = 22,08

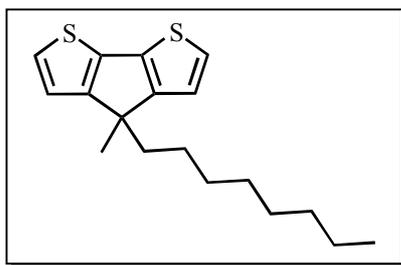
gefunden %: C = 70,15; H = 8,03; S = 21,77

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.18 (d, 2H, ³J = 4.88 Hz, α -Ar-H), 7.09 (d, 2H, ³J = 4.88 Hz, β -Ar-H), 3.66 (t, 1H, -CH-Brücke), 1.78 (q, 2H, α -CH₂-), 1.51-1.28 (m, 12H, -CH₂-), 0.89 (t, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 154.6, 137.1, 124.2, 122.5, 44.3, 31.3, 31.2, 29.5, 29.2, 29.0, 27.3, 22.5, 13.2.

8.3.5.7 4-Methyl-4-octyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (R9-7)

Ausgangstoff: CPDT (**R8**) n-Bromooctan und Jodmethan

Ausbeute: 1,09 g (32 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 304,5$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{18}H_{24}S_2$

berechnet %: C = 71,00; H = 7,94; S = 21,06

gefunden %: C = 71,11; H = 8,10; S = 20,63

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.19 (d, 2H, $^3J = 4.9$ Hz, α -Ar-H), 7.09 (d, 2H, $^3J = 4.9$ Hz, β -Ar-H), 1.84 (m, 2H, α -CH₂-), 1.29 (3H, Ar-CH₃), 1.23-1.15 (m, 12H, -CH₂-), 0.87 (m, 3H, -CH₃).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 158.1, 136.1, 124.2, 121.5, 37.5, 34.1, 29.8, 29.2, 29.0, 24.3, 22.4, 22.3, 13.6.

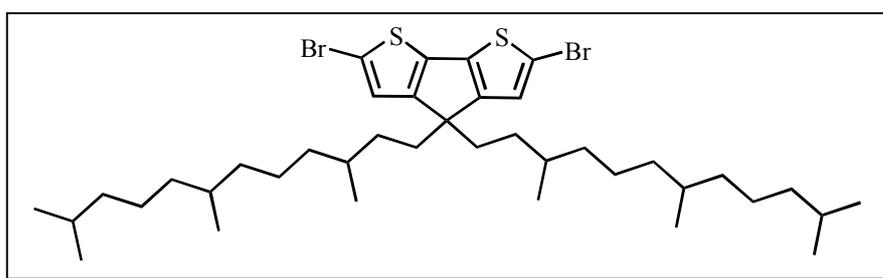
8.3.6 Darstellung von 2,6-Dibrom-4,4-Dialkyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (M4)

Benzyltrimethylammoniumtribromid (9,79 g; 25,05 mmol) und Zinkchlorid (3,76 g; 27,54 mmol) werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Argonleitung vorgelegt, evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wird 4,4-Dialkyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**R9**; 11,92 mmol) in 160 ml getrocknetem DMF gelöst und in den Reaktionskolben eingespritzt. (Für 4,4-Bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen wird noch 30 ml getrocknetes Methylenchlorid zugegeben.)

Nachdem das Gemisch für 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt hat, wird 20 ml Wasser und 20 ml 5% NaHSO₃-Lsg. zugegeben und mit Hexan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und abrotiert.

Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie mit Hexan auf Kieselgel von den entstandenen Nebenprodukt gesäubert.

8.3.6.1 2,6-Dibrom-4,4-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (M4-1)



Ausgangstoff: R9-1

Ausbeute: 8,6 g (95 %)

FD-Massenspektrum: $m/z = 756,9$ (M^+)

Elementaranalyse: C₃₉H₆₄Br₂S₂

berechnet %: C = 61,89; H = 8,52; Br = 21,11; S = 8,47

gefunden %: C = 61,79; H = 9,10; Br = 20,73; S = 8,23

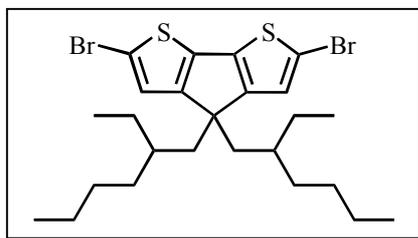
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 6.96 (s, 2H, Ar-H), 1.79 (m, 4H, α-CH₂-), 1.51, (m, 2H), 1.40-0.95 (m, 20H), 0.87 (d, 12H, ³J = 6.6 Hz, -CH₃), 0.82 (d, 12H, ³J = 6.51 Hz, -CH₃), 0.76 (d, 12H, ³J = 6.42 Hz, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹³C) [ppm]: 155.9, 136.2, 124.5, 110.8, 54.8, 39.2, 37.2, 37.1, 36.6, 34.6, 32.8, 32.6, 31.0, 27.8, 24.6, 24.1, 22.3, 22.2, 19.3, 19.1.

8.3.6.2 2,6-Dibrom-4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (M4-2)



Ausgangstoff: R9-2

Ausbeute: 5,48 g (82 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 506,6$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{25}H_{36}Br_2S_2$

berechnet %: C = 53,57; H = 6,47; Br = 28,51; S = 11,44

gefunden %: C = 53,35; H = 6,54; Br = 27,93; S = 11,20

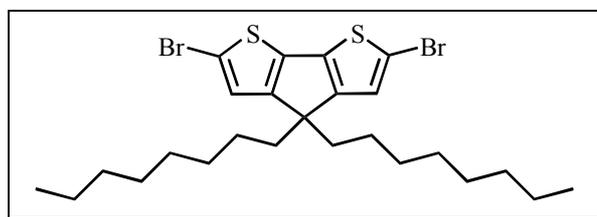
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 6.97 (s, 2H, Ar-H), 1.89 (m, 4H, α - CH_2 -), 1.15-0.80 (m, 18H), 0.75 (t, 6H, $-CH_3$), 0.58 (t, 6H, $-CH_3$).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 155.6, 136.5, 125.3, 110.5, 54.9, 42.8, 35.1, 33.9, 28.4, 27.2, 22.6, 13.7, 10.2.

8.3.6.3 2,6-Dibrom-4,4-dioctyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (M4-3)



Ausgangstoff: R9-3

Ausbeute: 6,03 g (90 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 506,5$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{25}H_{36}Br_2S_2$

berechnet %: C = 53,57; H = 6,47; Br = 28,51; S = 11,44

gefunden %: C = 53,29; H = 6,99; Br = 28,37; S = 11,20

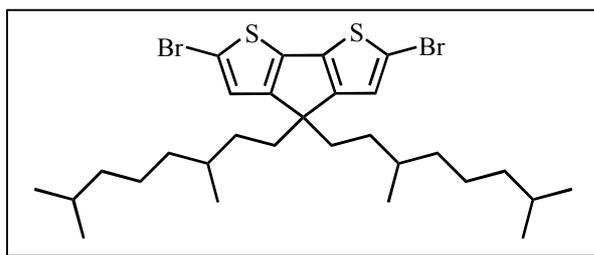
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_3$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 6.97 (s, 2H, Ar-H), 1.85 (m, 4H, α - CH_2 -), 1.45-1.10 (m, 24H, $-CH_2$ -), 0.84 (6H, $-CH_3$).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $CDCl_3$):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 155.8, 136.5, 124.6, 110.5, 54.7, 38.9, 32.4, 30.6, 30.1, 29.8, 25.1, 23.1, 14.4.

8.3.6.4 2,6-Dibrom-4,4-bis(3,7-dimethyloctyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (M4-4)



Ausgangstoff: R9-4

Ausbeute: 4,07 g (56 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 616,6$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{29}H_{44}Br_2S_2$

berechnet %: C = 56,49; H = 7,19; Br = 25,92; S = 10,40

gefunden %: C = 56,14; H = 7,69; Br = 25,75; S = 10,28

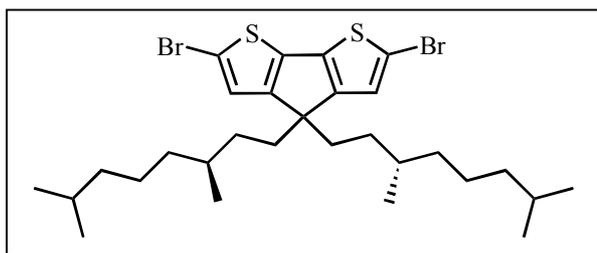
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $CDCl_3$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 6.97 (s, 2H, Ar-H), 1.80 (m, 4H, α - CH_2 -), 1.49-0.89 (m, 20H), 0.85 (d, 6H, $^3J = 6.6$ Hz, $-CH_3$), 0.78 (d, 12H, $^3J = 6.6$ Hz, $-(CH_3)_2$).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃):

δ(¹³C) [ppm]: 155.8, 136.2, 124.6, 110.9, 54.7, 39.0, 36.6, 34.7, 32.8, 31.0, 27.7, 24.5, 22.5, 22.3, 19.4.

8.3.6.5 2,6-Dibrom-4,4-bis((3S),7-dimethyloctyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (M4-5)



Ausgangstoff: R9-5

Ausbeute: 6,5 g (89 %)

FD-Massenspektrum: $m/z = 616,6$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₂₉H₄₄Br₂S₂

berechnet %: C = 56,49; H = 7,19; Br = 25,92; S = 10,40

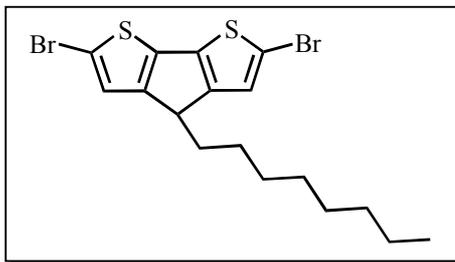
gefunden %: C = 56,21; H = 7,76; Br = 25,66; S = 10,31

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃):

δ(¹H) [ppm]: 6.97 (s, 2H, Ar-H), 1.81 (m, 4H, α-CH₂-), 1.51-0.89 (m, 20H), 0.86 (d, 6H, ³J = 6.5 Hz, -CH₃), 0.77 (d, 12H, ³J = 6.5 Hz, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃):

δ(¹³C) [ppm]: 155.9, 136.2, 124.5, 110.8, 54.8, 39.0, 36.6, 34.6, 32.8, 30.9, 27.8, 24.4, 22.4, 22.3, 19.2.

8.3.6.6 2,6-Dibrom-4-octyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (M4-6)

Ausgangstoff: R9-6

Ausbeute: 4,5 g (84 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 448 (M^+)$

Elementaranalyse: C₁₇H₂₀Br₂S₂

berechnet %: C = 45,55; H = 4,50; Br = 35,65; S = 14,31

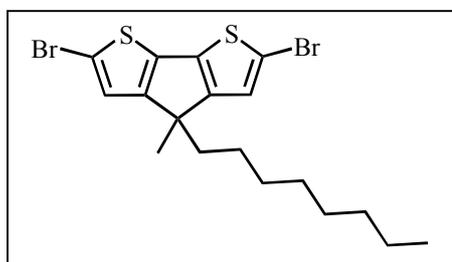
gefunden %: C = 45,62; H = 4,39; Br = 35,57; S = 14,28

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂):

δ(¹H) [ppm]: 6.99 (s, 2H, β-Ar-H), 3.66 (t, 1H, CH-Brücke), 1.73 (q, 2H, α-CH₂-), 1.38-1.26 (m, 12H, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂):

δ(¹³C) [ppm]: 152.3, 137.2, 125.6, 110.6, 45.5, 31.6, 31.3, 29.4, 29.2, 29.0, 27.0, 22.5, 13.6.

8.3.6.7 2,6-Dibrom-4-methyl-4-octyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (M4-7)

Ausgangstoff: R9-7

Ausbeute: 4,8 g (88 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 462,3$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{18}H_{22}Br_2S_2$

berechnet %: C = 46,76; H = 4,80; Br = 34,57; S = 13,87

gefunden %: C = 46,41; H = 5,58; Br = 34,29; S = 13,53

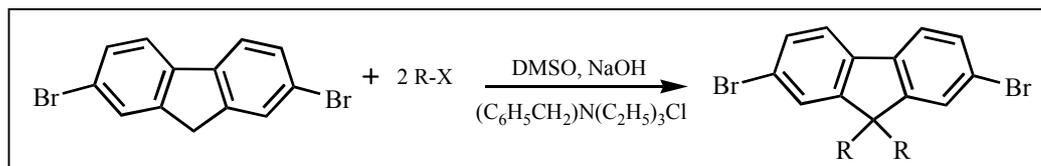
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 6.96 (s, 2H, Ar-H), 1.79 (m, 2H, α - CH_2 -), 1.44 (3H, Ar- CH_3), 1.17 (12H), 0.85 (3H, - CH_3).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 155.5, 136.4, 125.3, 110.5, 50.4, 39.2, 32.0, 30.3, 29.4, 27.4, 25.1, 23.6, 22.9, 14.2.

8.3.7 Darstellung der 9,9-Dialkylfluoren-Monomere

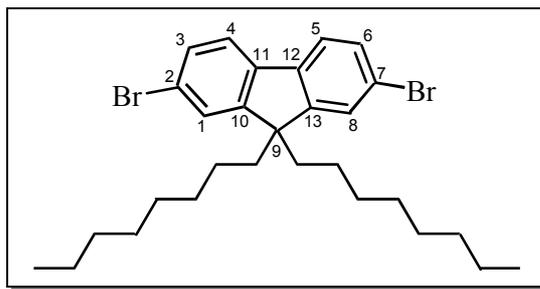


In einem 250 ml Schlenkkolben werden 2,7-Dibromfluoren (10,0 g; 30,8 mmol), Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator (0,38 g; 1,67 mmol) und 20 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) vorgelegt. Der Kolben wird mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend werden 10 ml einer frisch hergestellten NaOH-Lösung (50 Gew.-%) zugegeben und danach wird das entsprechende Alkylbromid (74 mmol) zugespritzt. Es wird bei Raumtemperatur für ca. zwei Stunden gerührt; anschließend heizt man auf 80 °C und lässt bei dieser Temperatur mindestens 6 Stunden rühren.

Zur Aufarbeitung wird die Dialkylfluorenlösung mit t-Butylmethylether verdünnt, nacheinander mit wässriger 2N HCl-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel werden mittels Rotationsverdampfer entfernt.

Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent von entstandenen Nebenprodukten gereinigt. Im Anschluss daran wird das 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren aus Ethanol umkristallisiert und getrocknet.

8.3.7.1 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren [F8] (M5)



Ausgangstoff: 2,7-Dibromfluoren und n-Bromooctan

Ausbeute: 12,02 g (71 %)

Schmelzpunkt: 55 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 548,4 (M^+)$

Elementaranalyse: C₂₉H₄₀Br₂

berechnet %: C = 63,51; H = 7,35; Br = 29,14

gefunden %: C = 64,45; H = 8,10; Br = 27,45

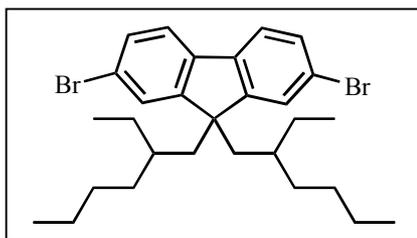
¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃):

δ(¹H) [ppm]: 7.53 (d, 2H, Ar-H), 7.48 (d, 2H, Ar-H), 7.41 (d, 2H, Ar-H), 1.88 (m, 4H, α-CH₂-), 1.10 (q, 4H, ε-CH₂-), 1.04-0.98 (m, 16H, -CH₂-), 0.76 (t, 6H, -CH₃), 0.55 (m, 4H, β-CH₂-).

¹³C-NMR-Spektrum (62,5 MHz, CDCl₃):

δ(¹³C) [ppm]: 152.5, 139.1, 130.1, 126.2, 121.4, 120.8, 55.7, 40.1, 31.7, 29.8, 29.1, 28.9, 23.6, 22.5, 14.1.

8.3.7.2 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren [F26] (M6)



Ausgangstoff: 2,7-Dibromfluoren und 2-Ethylhexylbromid

Ausbeute: 9,027 g (53 %)

Schmelzpunkt: 51 °C

FD-Massenspektrum: $m/z = 548,4$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{29}H_{40}Br_2$

berechnet %: C = 63,51; H = 7,35; Br = 29,14

gefunden %: C = 63,89; H = 6,86; Br = 29,25

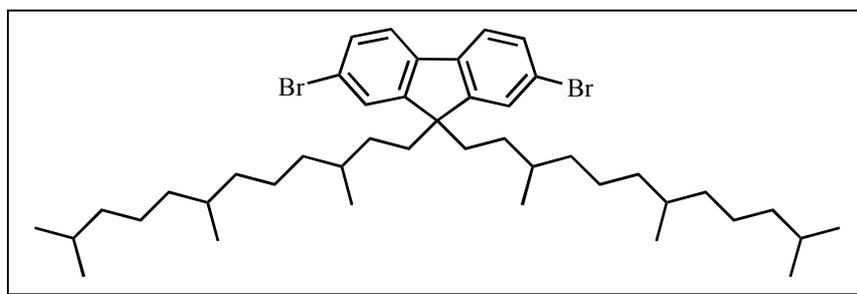
1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $CDCl_3$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.53 (d, 2H, Ar-H), 7.45 (d, 2H, Ar-H), 7.41 (d, 2H, Ar-H), 1.97 (d, 4H, $^3J = 5.5$ Hz, α - CH_2 -), 1.00 - 0.52 (m, 30H, Alkyl-H).

^{13}C -NMR-Spektrum (62,8 MHz, $CDCl_3$):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 152.4, 139.2, 130.1, 127.4, 121.0, 120.9, 55.3, 44.3, 34.7, 33.6, 28.0, 27.1, 22.7, 14.0, 10.3.

8.3.7.3 2,7-Dibrom-9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren [FFa] (M7)



Ausgangstoff: 2,7-Dibromfluoren und A2

Ausbeute: 15,8 g (69 %)

FD-Massenspektrum: $m/z = 744,8$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{43}H_{68}Br_2$

berechnet %: C = 69,34; H = 9,20; Br = 21,46

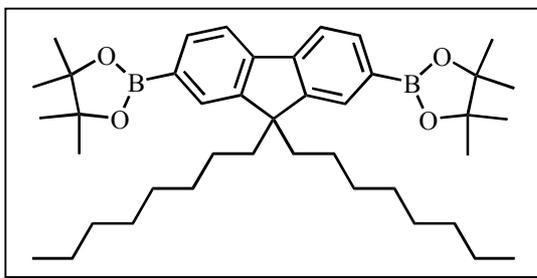
gefunden %: C = 69,12; H = 9,46; Br = 21,31

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.53 (d, 2H, $^3J = 7,92$ Hz, Ar-H), 7.45 (d, 2H, Ar-H), 7.41 (d, 2H, $^3J = 7,92$ Hz, Ar-H), 1.85 (m, 4H, α -CH₂-), 1.46-0,97 (m, 34H, Alkyl-H), 0,80 (d, 12H, -CH₃), 0,73 (d, 6H, -CH₃), 0,63 (d, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.5, 139.1, 130.1, 126.1, 121.5, 121.1, 55.5, 39.3, 37.4, 37.3, 37.2, 36.6, 32.8, 30.4, 30.2, 27.9, 24.8, 24.2, 22.7, 22.6, 19.6, 19.4.

8.3.7.4 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan)-9,9-dioctylfluoren (M8)

In einem Schlenkrohr wird **F8 (M5)** (4 g; 7,29 mmol) vorgelegt, evakuiert und mit Argon gefüllt. Dann wird 56 ml trocknes THF zugespritzt und auf -78°C abgekühlt. Mittels einer Spritze werden 14 ml n-BuLi (1,6 M in Hexan; 22,4 mmol) langsam bei tiefer Temperatur zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird für 15 Minuten bei 0°C gerührt. Danach wird wieder auf -78°C abgekühlt und 3-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (4,7 ml; 23 mmol) schnell zugegeben. Direkt im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und die Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird ins Wasser gegossen und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Umkristallisation des Rückstandes aus Hexan liefert **M8** als weiße Kristalle.

Ausbeute: 2,93 g (63 %)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 642,5$ (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{O}_2$

berechnet %: C = 76,64; H = 10,04; B = 3,36

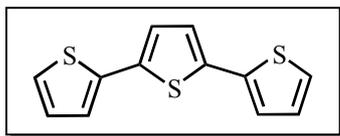
gefunden %: C = 76,34; H = 11,02; B = 3,28

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 7.73 (d, 2H, ³J = 7,52 Hz, Ar-H), 7.69 (s, 2H, Ar-H), 7.65 (d, 2H, ³J = 7,68 Hz, Ar-H), 1.92 (m, 4H, α-CH₂-), 1.28 (s, 24H, =C-(CH₃)₂), 1.13- 0.96 (m, 24H, -CH₂-), 0.73 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹³C) [ppm]: 150.8, 143.9, 133.8, 129.4, 127.2, 119.6, 84.0, 55.3, 40.1, 32.1, 30.2, 29.5, 29.4, 24.0, 22.9, 14.5.

8.3.8 Synthese der Oligothiophene und des Dithienylvinylens**8.3.8.1 2,2':5,2''-Terthiophen (R10)**

2-Thienylmagnesiumbromid: Mg (2,2 g; 90 mmol) wird in 40 ml trockenem Diethylether suspendiert. Dann wird portionsweise 2-Bromthiophen (14,67 g; 90 mmol) hinzugegeben, so dass die Mischung am gelinden Sieden gehalten werden kann. Danach wird das Gemisch unter Rückfluss für eine Stunde gerührt.

2,5-Dibromthiophen (9,7 g; 40 mmol) und Ni(dppp)Cl₂ (48 mg; 0,088 mmol) werden in 50 ml trockenem Diethylether suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird die 2-Thienylmagnesiumbromid-Lösung mittels einer Spritze in das Reaktionsgefäß überführt und unter Rückfluss über Nacht gerührt. Zur Vernichtung der überschüssigen Grignard-Lösung werden Wasser und 3 ml 2M-HCl-Lösung vorsichtig zugeführt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und abdestilliert. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert.

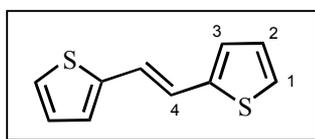
Ausbeute: 8,4 g (85 %, hellgelbgrüne Kristalle)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 248,3$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₂H₈S₃

berechnet %: C = 58,03; H = 3,25; S = 38,73

gefunden %: C = 57,88; H = 3,74; S = 38,24

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):**δ(¹H) [ppm]:** 6.93 (d, 3H, ³J = 3,8 Hz), 6.81 (d, 3H, ³J = 3,8 Hz).**¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄):****δ(¹³C) [ppm]:** 138.1, 131.1, 124.6, 111.9.**8.3.8.2 Bis(2-thienyl)vinylen (R11)**

Das zur Darstellung von **R11** erforderliche *2-Thienylmagnesiumbromid* wird entsprechend der **Vorschrift 8.3.8.1** verfahren.

[1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)-chlorid (36 mg; 0,066 mmol) und *trans*-1,2-Dichlorethen (2,91 g; 30 mmol) werden in 30 ml trockenem Diethylether suspendiert und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird die 2-Thienylmagnesiumbromid-Lösung mittels einer Spritze in das Reaktionsgefäß überführt. Nach beendeter Zugabe wird für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit Wasser und ein paar Tropfen von einer 3N-HCl-Lsg. versetzt und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und abdestilliert. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,92 g (68 %, hellbraune Kristalle)**Elementaranalyse:** C₁₀H₈S₂

berechnet %: C = 62,46; H = 4,19; S = 33,35

gefunden %: C = 62,50; H = 3,81; S = 31,93

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂):**δ(¹H) [ppm]:** 7.15 (d, 2H, ³J = 5,1 Hz, Ar-H₁), 6.99 (d, 2H, ³J = 3,9 Hz, Ar-H₁), 6.97 (s, 2H, -CH₄=CH₄-), 6.96 (dd, 2H, ³J = 3,9 & 5,1 Hz, Ar-H₂).

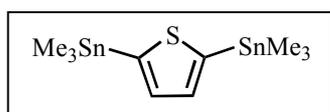
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂):

δ(¹³C) [ppm]: 142.4, 128.2, 126.5, 124.9, 121.7.

8.3.9 Darstellung von disstannierten Oligothiophenen und Dithienylvinylenen

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird das entsprechende Oligothiophen bzw. Dithienylvinylen (12 mmol) vorgelegt, evakuiert und mit Argon gefüllt. Dann werden *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (3,98 ml; 26.8 mmol), 10 ml wasserfreies Hexan und 20ml getrocknetes THF zugegeben und auf -50°C abgekühlt. Anschließend wird n-BuLi (1,6 M in Hexan) (17,56 ml; 28,1 mmol) mit Hilfe einer Spritze zugetropft und für 45 Minuten unter Rückfluss gerührt. Danach wird wieder auf -78°C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (1M in Hexan; 28,1 ml; 28,1 mmol) zugesetzt. Direkt im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und Reaktionsmischung für zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit wässriger NH₄Cl-Lsg. (2 M) abgebrochen und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wird in Ethanol gelöst und bei -20°C auskristallisiert.

8.3.9.1 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (M9)



Ausgangstoff: Thiophen

Ausbeute: 3,48 g (70,5 %, weiße Kristalle)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 409,7$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₀H₂₀SSn₂

berechnet %: C = 29,32; H = 4,92; S = 9,93; Sn = 57,93

gefunden %: C = 29,30; H = 5,27; S = 7,59

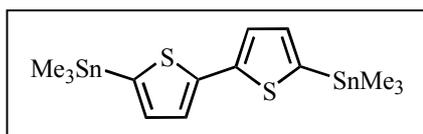
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂):

δ(¹H) [ppm]: 7.37 (s, 2H, Ar-H), 0.37 (s, 18H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂):

δ(¹³C) [ppm]: 143.4, 136.2, -7.7.

8.3.9.2 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (M10)



Ausgangstoff: 2,2'-Bithiophen

Ausbeute: 4,25 g (72 %, hellbraune Kristalle)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 491,8$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₄H₂₂S₂Sn₂

berechnet %: C = 34,19; H = 4,51; S = 13,04; Sn = 48,27

gefunden %: C = 34,26; H = 4,14; S = 12,70

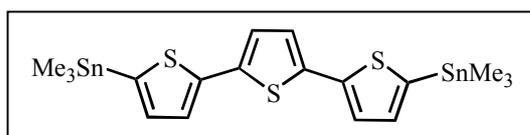
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂):

δ(¹H) [ppm]: 7.20 (d, 2H, ³J = 3 Hz, Ar-H), 7.02 (d, 2H, ³J = 3,3 Hz, Ar-H), 0.31 (s, 18H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂):

δ(¹³C) [ppm]: 143.1, 137.6, 136.3, 125.1, -7.7.

8.3.9.3 5,5''-Bis(trimethylstannyl)-2,2':5',2''-terthiophen (M11)



Ausgangstoff: 2,2':5,2''-Terthiophen (R10)

Ausbeute: 5,1 g (74 %, braune Kristalle)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 573,9$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{18}H_{24}S_3Sn_2$

berechnet %: C = 37,67; H = 4,21; S = 16,76; Sn = 41,35

gefunden %: C = 37,55; H = 3,66; S = 16,74

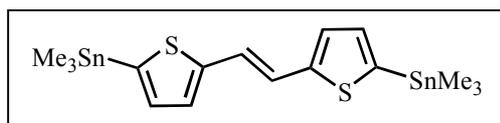
1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.21 (d, 2H, $^3J = 3,3$ Hz, Ar-H), 7.04 (d, 2H, $^3J = 3,3$ Hz, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H) 0.33 (s, 18H, $-CH_3$).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 142.5, 138.0, 136.1, 134.9, 125.0, 124.3, -7.9.

8.3.9.4 Bis[(5-trimethylstannylthien-2-yl)vinylene (M12)



Ausgangstoff: Bis(2-thienyl)vinylen (**R11**)

Ausbeute: 4,48 g (72 %, braune Kristalle)

FD-Massenspektrum: $\frac{m}{z} = 517,8$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{16}H_{24}S_2Sn_2$

berechnet %: C = 37,11; H = 4,67; S = 12,38; Sn = 45,83

gefunden %: C = 37,66; H = 4,49; S = 12,47

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.06 (d, 2H, $^3J = 3,9$ Hz, Ar-H), 7.02 (d, 2H, $^3J = 3,9$ Hz, Ar-H), 7.00 (s, 2H, $-CH=CH-$) 0.31 (s, 18H, $-CH_3$).

^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 148.2, 138.2, 136.2, 127.5, 121.5, -7.7.

8.4 Homopolymere

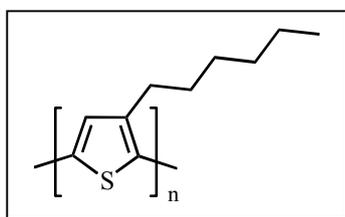
8.4.1 Darstellung von Poly(3-alkylthiophen) durch die Grignard-Metathese

Ein trockener 100 ml Dreihalskolben mit Gaseinlasshahn und Rückflusskühler wird mit 9,2 mmol des zu polymerisierenden Monomeren (3-Alkylthiophen) gefüllt, unter Inertgas verschlossen und mit 40 ml trockenem THF versetzt. Anschließend wird Methylmagnesiumbromid (1M in Buthylether) (9,26 ml; 9,26 mmol) mittels einer Spritze zugegeben. Unter Lichtausschluss wird das Reaktionsgemisch für eine Stunde unter Rückfluss gekocht.

In einem 50 ml-Schlenkrohr wird Ni(dppp)Cl₂ (50 mg; 0,092 mmol) in 10 ml trockenem THF unter Argonatmosphäre suspendiert. Mit Hilfe einer Spritze wird der Katalysator in das Reaktionsgefäß überführt und unter Rückfluss für 3 Tagen hinweg unter Lichtausschluss polymerisiert.

Zum Abbruch der Reaktion werden ca. 30 ml einer 2N HCl-Lsg. vorsichtig zugegeben und die Lösung für weitere 10 Minuten gerührt. Danach wird das Gemisch mit Chloroform verdünnt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird erneut mit 100 ml einer 2N HCl-Lsg. und anschließend mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert, und eingengt. Das Polymer wird in Methanol/Aceton/2N HCl (10:2:1, v/v/v) gefällt und filtriert. Zur Entfernung der Oligomere wird das Polymer in einer Soxhlet-Apparatur mit Ethylacetat für 5-7 Tage extrahiert.

8.4.1.1 Poly(3-hexylthiophen) (P1)



Ausgangstoff: M1

Ausbeute: 1,07 g (69 %)

GPC (THF): $M_n = 20300 \text{ g/mol}$; $M_w = 31700 \text{ g/mol}$; $D = 1,56$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 451 nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, PL}}$ = 576 nm

Elementaranalyse: (C₁₀H₁₄S)_n [(166,28)_n]

berechnet %: C = 72,23; H = 8,49; S = 19,28

gefunden %: C = 71,60; H = 9,97; S = 18.41

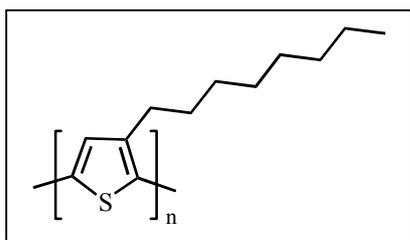
¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.97 (s, 1H, Ar-H), 2.79 (t, 2H, α -CH₂-), 1.71 (2H, β -CH₂-), 1.38-1.30 (m, 6H, -CH₂-), 0.86 (m, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 140.0, 133.9, 130.6, 128.7, 32.0, 31.8, 30.5, 28.7, 22.5, 14.0.

8.4.1.2 Poly(3-octylthiophen) (P2)



Ausgangstoff: M2

Ausbeute: 1,4 g (77,5 %)

GPC (THF): $M_n = 39400$ g/mol ; $M_w = 69400$ g/mol ; $D = 1,76$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 449 nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, PL}}$ = 576 nm

Elementaranalyse: (C₁₂H₁₈S)_n [(194,34)_n]

berechnet %: C = 74,16; H = 9,34; S = 16,50

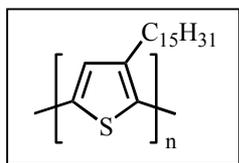
gefunden %: C = 73,58; H = 10,91; S = 15.43

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.97 (s, 1H, Ar-H), 2.78 (t, 2H, α -CH₂-), 1.69 (2H, β -CH₂-), 1.42-1.27 (m, 10H, -CH₂-), 0.87 (m, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 140.1, 133.9, 130.6, 128.8, 32.3, 31.9, 30.5, 29.5, 29.4, 29.2, 22.6, 14.0.

8.4.1.3 Poly(3-(3,7,11-trimethyldodecylthiophen)) (P3)

Ausgangstoff: M3

Ausbeute: 2,02 g (75 %)

GPC (THF): $M_n = 22500$ g/mol ; $M_w = 42200$ g/mol ; $D = 1,87$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 448$ nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, PL}} = 573$ nm

Elementaranalyse: (C₁₉H₃₂S)_n [(292,52)_n]

berechnet %: C = 78,01; H = 11,03; S = 10,96

gefunden %: C = 77,61; H = 10,73; S = 12,23

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.96 (s, 1H, Ar-H), 2.78 (m, 2H, α -CH₂-), 1.68 (m, 2H, -CH₂-), 1.46-1.09 (m, 17H, Alkyl-H), 0.94 (m, 6H, -CH₃), 0.82 (m, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

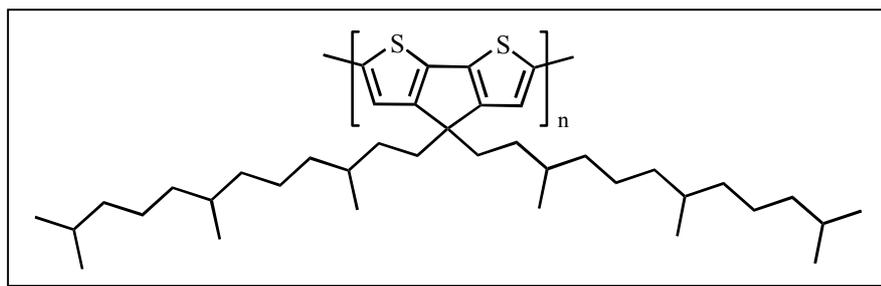
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 140.3, 134.0, 130.5, 128.7, 39.5, 37.6, 37.5, 37.4, 37.3, 33.1, 32.9, 27.9, 24.8, 24.5, 22.7, 22.6, 19.9, 19.8, 19.7.

8.4.2 Poly(2,6-(4,4-bisalkyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophen) : allg. Vorschrift (P4)

Triphenylphosphin (296 mg; 1,10 mmol), Zink-pulver (99,999%; 405 mg; 6,20 mmol), wasserfreies Nickel(II)chlorid (12 mg; 0,09 mmol) und 2,2'-Bipyridin (15 mg; 0,09 mmol) werden in einem 100 ml Dreihalskolben vorgelegt. Nachdem man den Kolben gut mit Argon gespült hat, gibt man 3 ml getrocknetes *N,N'*-Dimethylacetamid hinzu. Anschließend wird das

entsprechende 2,6-Dibrom-4,4-dialkyl-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (1,9 mmol) in 3 ml getrocknetem Toluol gelöst. Das gelöste Monomer wird mittels einer Spritze in das Reaktionsgefäß überführt und bei 80°C über 3-5 Tage polymerisiert. Zum Abbruch der Reaktion werden 50 ml einer 2N-HCl-Lsg. zugegeben und das Gemisch wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und jeweils mit 100 ml wässriger 2N HCl-Lsg., gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter NaHCO₃ gewaschen. Die Polymerlösung wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert, eingengt und anschließend das Polymer in Methanol/Aceton/2N-HCl (10:2:1 v/v/v) gefällt. Zur Entfernung der Oligomer wird das tiefviolette Polymer mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur 1-2 Tage extrahiert.

8.4.2.1 Poly(2,6-(4,4-Bis(3,7,11-trimethyldodecyl))-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen) [PCPDTFa] (P4-1)



Ausbeute: 820 mg (72 %)

GPC (THF): $M_n = 11000$ g/mol ; $M_w = 25800$ g/mol ; $D = 2,3$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 536$ nm

(in Film): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 534$ nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{PL}} = 556, 587$ nm

Elementaranalyse: (C₃₉H₆₄S₂)_n [(597,06)_n]

berechnet %: C = 78,45; H = 10,80; S = 10,74

gefunden %: C = 78,26; H = 11,64; S = 9,50

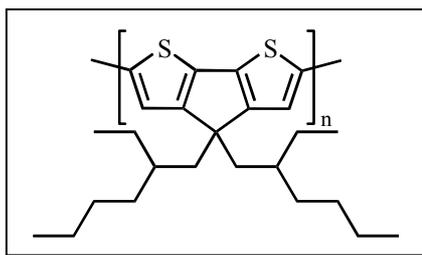
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 6.97 (2H, Ar-H), 1.82 (4H, α-CH₂-), 1.99 (4H, α-CH₂-), 1.41 (4H), 1.23-0.90 (28H), 0.82 (12H, -CH₃), 0.72 (12H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 158.9, 139.9, 126.7, 117.7, 54.4, 39.7, 37.8, 37.6, 37.4, 33.4, 33.2, 33.0, 28.2, 25.0, 24.9, 24.7, 22.9, 22.8, 20.0, 19.9.

8.4.2.2 Poly(2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl))-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [PCPDT26] (P4-2)



Ausbeute: 307 mg (40 %)

GPC (THF): $M_n = 9000$ g/mol ; $M_w = 16300$ g/mol ; $D = 1,8$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 566$ nm

(in Film): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 518$ nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, PL}} = 639$ nm

Elementaranalyse: (C₂₅H₃₆S₂)_n [(400,69)_n]

berechnet %: C = 74,94; H = 9,06; S = 16,01

gefunden %: C = 74,40; H = 10,02; S = 14,74

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

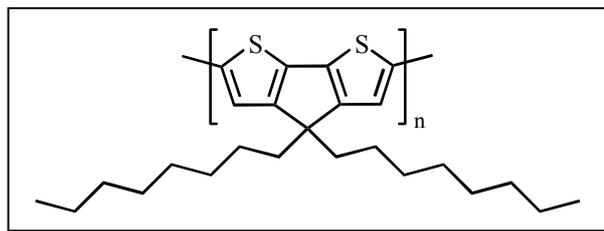
$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.96 (s, 2H, Ar-H), 1.87 (m, 4H, α -CH₂-), 1.01 (m, 18H), 0.73 (d, 6H, -CH₃), 0.65 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 155.9, 139.8, 125.8, 119.6, 54.4, 43.5, 35.8, 30.7, 29.0, 27.9, 23.0, 14.2, 11.0.

155.6, 136.5, 125.3, 110.5, 54.9, 42.8, 35.1, 33.9, 28.4, 27.2, 22.6, 13.7, 10.2.

8.4.2.3 Poly(2,6-(4,4-octyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen) [PCPDT8] (P4-3)



Ausbeute: 293 mg (39 %)

GPC (THF): $M_n = 8600$ g/mol ; $M_w = 21000$ g/mol ; $D = 2,4$

UV/VIS-Absorption (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 560$ nm

(in Film): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 568$ nm

Elementaranalyse: $(\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{S}_2)_n [(400,69)_n]$

berechnet %: C = 74,94; H = 9,06; S = 16,01

gefunden %: C = 74,59; H = 9,60; S = 15,02

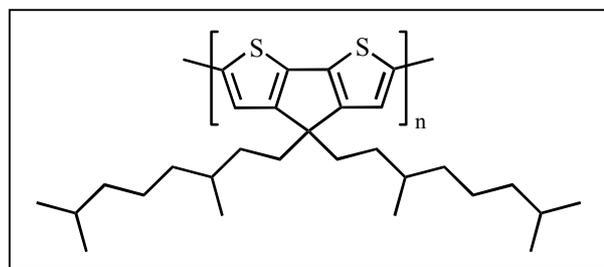
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.97 (s, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.26-1.00 (m, 24H), 0.84 (t, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 158.9, 139.7, 125.8, 118.5, 54.4, 38.7, 32.5, 30.7, 29.9, 29.8, 25.0, 23.2, 14.4.

8.4.2.4 Poly(2,6-(4,4-Bis(3,7-dimethyloctyl))-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen) [PCPDT118] (P4-4)



Ausbeute: 427 mg (49 %)

GPC (THF): $M_n = 8500$ g/mol ; $M_w = 44000$ g/mol ; $D = 5,2$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 544 nm
(in Film): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 521 nm

Elementaranalyse: (C₂₉H₄₄S₂)_n [(456,79)_n]

berechnet %: C = 76,25; H = 9,71; S = 14,04

gefunden %: C = 74,45; H = 10,56; S = 12,07

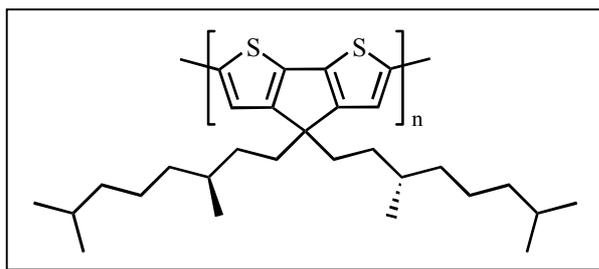
¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.97 (2H, Ar-H), 1.82 (4H, α -CH₂-), 1.45-1.01 (20H, Alkyl-H), 0.79 (18H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 158.9, 135.2, 126.6, 117.4, 54.4, 39.4, 37.1, 34.7, 34.0, 31.8, 28.0, 25.4, 24.9, 23.1, 19.9.

8.4.2.5 Poly(2,6-(4,4-Bis(3(s),7-dimethyloctyl))-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen) [PCPDT118s] (P4-5)



Ausbeute: 1080 mg (73 %)

GPC (THF): $M_n = 7000$ g/mol ; $M_w = 17000$ g/mol ; $D = 2,4$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 552 nm
(in Film): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 490 nm

Elementaranalyse: (C₂₉H₄₄S₂)_n [(456,79)_n]

berechnet %: C = 76,25; H = 9,71; S = 14,04

gefunden %: C = 74,49; H = 10,43; S = 12,21

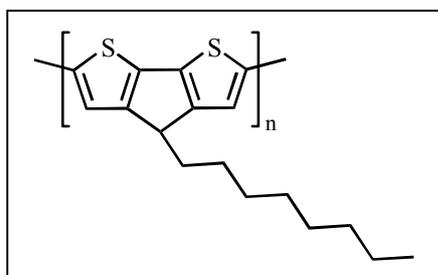
¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.97 (2H, Ar-H), 1.82 (4H, α -CH₂-), 1.45-1.01 (20H, Alkyl-H), 0.79 (18H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 159.0, 135.3, 126.6, 117.5, 54.4, 39.5, 37.2, 35.1, 34.0, 31.8, 28.1, 24.9, 22.9, 22.8, 19.9.

8.4.2.6 Poly(2,6-(4-octyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen) [P8(1)CPDT] (P4-6)



Ausbeute: 188 mg (34 %)

GPC (THF): $M_n = 4000$ g/mol ; $M_w = 11000$ g/mol ; $D = 2,7$

UV/VIS-Absorption (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 549$ nm

(in Film): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 427$ nm

Photolumineszenz (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, PL}} = 627$ nm

Elementaranalyse: $(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{S}_2)_n [(288,47)_n]$

berechnet %: C = 70,78; H = 6,99; S = 22,23

gefunden %: C = 70,03; H = 8,24; S = 21,65

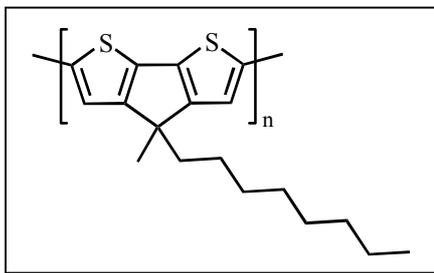
^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 6.99 (2H, Ar-H), 3.58 (1H, CH-Brücke), 1.73 (2H, α - CH_2 -), 1.04-1.21 (12H, - CH_2 -), 0.81 (3H, - CH_3).

^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 155.3, 132.3, 128.6, 118.8, 45.2, 32.0, 29.9, 29.5, 29.2, 27.8, 22.8, 14.2.

8.4.2.7 Poly(2,6-(4-methyl-4-octyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen) [P1-8CPDT] (P4-7)



Ausbeute: 253 mg (44 %)

GPC (THF): $M_n = 3200$ g/mol ; $M_w = 10000$ g/mol ; $D = 3,1$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 507$ nm

(in Film): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 481$ nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{PL}} = 607$ nm

Elementaranalyse: (C₁₈H₂₂S₂)_n [(302,50)_n]

berechnet %: C = 71,47; H = 7,33; S = 21,20

gefunden %: C = 70,86; H = 8,89; S = 20,23

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.12-6.92 (2H, Ar-H), 1.79 (d, 2H, α -CH₂-), 1.44 (3H, Ar-CH₃), 1.17 (12H),
0.81 (3H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 159.5, 135.9, 125.3, 117.2, 49.5, 39.1, 31.9, 30.1, 29.4, 27.4, 25.2, 23.8, 22.7,
14.1.

8.5 Statistische Copolymere

8.5.1 Copolymerisation nach Yamamoto

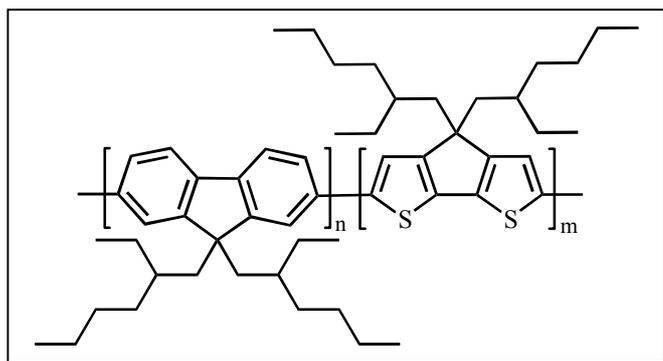
Zwei im Vakuum sorgfältig ausgeheizte 100- bzw. 50-ml-Schlenkrohre mit Magnetrührer und selbstdichtendem Verschluss werden mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. In dem 50 ml-Schlenkrohr werden unter Einleiten eines schwachen Argonstroms 2 mmol des zu polymerisierenden Monomers bzw. des Monomergemisches gegeben. Die

Ausgangssubstanzen werden in 15 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Man durchmischt gut und bewahrt die Lösung unter Argon auf.

In dem getrockneten 100-ml-Schlenkkolben werden Ni(COD)₂ (1,27 g; 4,6 mmol) und 2,2'-Bipyridyl (718,5 mg; 4,6 mmol) unter Inertgas-Atmosphäre eingefüllt. Mittels einer Spritze werden 15 ml wasserfreies N,N-Dimethylformamid (DMF) und 45 ml wasserfreies Toluol dazugegeben. Anschließend werden 0,3 ml 1,5-Cyclooctadien (COD) (2,4 mmol) zugesetzt und für 45 Minuten unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Danach wird das gelöste Monomer bzw. Monomergemisch mit Hilfe einer Spritze in das Reaktionsgefäß gegeben. Unter Lichtausschluss wird das Gemisch bei 80 °C für 3-5 Tagen polymerisiert.

Zur Deaktivierung des Katalysators werden 10 ml einer Lösung von 4M HCl in 1,4-Dioxan eingespritzt und die Lösung weitere 15 Minuten gerührt. Die Polymerlösung wird mit 200 ml Chloroform und 200 ml 2N HCl-Lösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird jeweils mit 100 ml Na₂-EDTA- und gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Mg₂SO₄ getrocknet, filtriert und auf wenige Milliliter eingengt. Anschließend wird das Polymer in Methanol/Aceton/2N HCl (10:2:1, v/v/v) gefällt und filtriert.

8.5.1.1 Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-co-[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl))-4H-cyclopenta[2,2-b:3,4-b']dithiophen]} [PF/PCPDT 80:20] (P5)



Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung der Monomere **M6** und **M4-2** mit Verhältnis von 80:20 mol%.

Ausbeute: 571 mg (73 %)

GPC (THF): $M_n = 7000$ g/mol ; $M_w = 14000$ g/mol ; $D = 2,0$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 364, 422$ nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, PL}}$ = 501 nm

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.78 (2H, Ar-H), 7.70 (4H, Ar-H), 7.29 (2H, Ar_T-H), 2.03 (8H, α -CH₂-), 1.20-0.66 (60H, Alkyl-H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 150.9, 150.6, 139.8, 125.8, 122.7, 119.6, 119.2, 54.7, 44.0, 34.4, 33.6, 28.1, 26.9, 22.6, 13.9, 10.6, 10.2.

8.5.1.2 PF/PCPDT [50:50] (P6)

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung der Monomere **M6** und **M4-2** mit Verhältnis von 50:50 mol%.

Ausbeute: 222 mg (28 %)

GPC (THF): $M_n = 4800$ g/mol ; $M_w = 13300$ g/mol ; $D = 2,8$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 362, 452 nm

8.5.1.3 PF/PCPDT [30:70] (P7)

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung der Monomere **M6** und **M4-2** mit Verhältnis von 30:70 mol%.

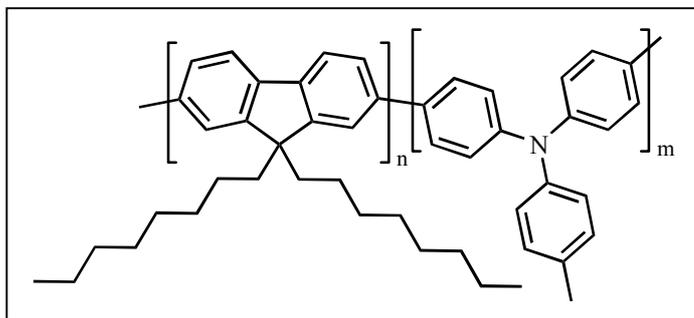
Ausbeute: 150 mg (20 %)

GPC (THF): $M_n = 8700$ g/mol ; $M_w = 12000$ g/mol ; $D = 1,4$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ = 356, 482 nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, PL}}$ = 637 nm

8.5.1.4 Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)-*co*-(4,4'-diphenyl)-*p*-tolylamin] [PF8AM-St] (P8)



Ausgangstoff: M5 und Bis(4-bromophenyl)-*p*-tolylamine (1:1 mol%)

Ausbeute: 410 mg (63 %)

GPC (THF): $M_n = 10800$ g/mol ; $M_w = 21600$ g/mol ; $D = 2,0$

UV/VIS-Absorption (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 381$ nm

Photolumineszenz (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, PL}} = 437$ nm

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.72 (1H, Ar-H), 7.63 (2H, Ar-H), 7.55-7.09 (12H, Ph-H), 2.31 (3H, Ph- CH_3)
1.99 (4H, $\alpha\text{-CH}_2$ -), 1.05 (24H, -CH_2 -), 0.74 (6H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

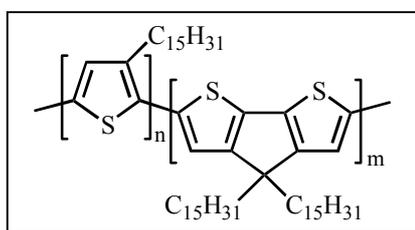
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.2, 147.2, 140.4, 135.3, 130.5, 127.9, 126.2, 125.8, 123.9, 121.8, 121.0,
120.3, 55.4, 40.5, 32.1, 30.3, 29.9, 29.5, 24.2, 22.9, 21.3, 14.5.

8.5.2 Copolymerisation nach der McCullough-Methode

2 mmol der zu polymerisierenden Monomere werden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt, evakuiert und unter Inertgas verschlossen. Anschließend werden 10 ml wasserfreies THF zugefügt. Methylmagnesiumbromid (1M in Buthylether) (2 ml; 2 mmol) wird mittels einer Spritze zugegeben und unter Lichtausschluss für eine Stunde im Rückfluss gekocht. In einem zweite Schlenkrohr wird Ni(dppp)Cl_2 (10,8 mg; 0,02 mmol) in einer Lösung aus 2 ml wasserfreies THF und 5 ml wasserfreies Toluol unter Argonatmosphäre suspendiert. Die Suspension wird über eine Spritze in das Reaktionsgefäß

eingbracht und für 3 Tage unter Rückfluss im Dunkeln gerührt. Dann werden ca. 50 ml 2N HCl-Lsg. langsam zugespritzt und mit Chloroform verdünnt und die Phase getrennt. Die abgetrennte organische Phase wird nacheinander mit einer 2N HCl-Lsg. und gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und eingengt. Das Polymer wird in Methanol/Aceton/2N HCl (10:2:1, v/v/v) gefällt und filtriert und anschließend in einer Soxhlet-Apparatur zur Entfernung der Oligomere mit Ethylacetat für 3-5 Tage extrahiert.

8.5.2.1 Poly{2,5-(3-alkylthiophen)-*co*-(2,6-(4,4-(dialkyl))-4*H*-cyclopenta[2,2-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)} [PT/PCPDT] (P9)



(C₁₅H₃₁) = 3,7,11-Trimethyl-dodecyl

Ausgangstoff: M1 : M4-1 (1:1 mol%)

Ausbeute: 475 mg (54 %)

GPC (THF): M_n = 19000 g/mol ; M_w = 29500 g/mol ; D = 1,5

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): λ_{max, Abs.} = 519 nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): λ_{max, PL} = 618 nm

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 6.95 (3H, Ar-H), 2.77 (m, 6H, α-CH₂-), 1.84-0.95 (m, 51H, Alkyl-H), 0.83 (18H, -CH₃), 0.79 (18H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

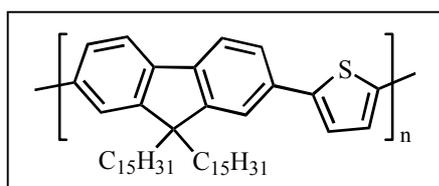
δ(¹³C) [ppm]: 158.9, 140.0, 134.5, 130.5, 128.7, 117.5, 54.4, 39.7, 37.8, 37.6, 37.4, 33.4, 33.2, 33.0, 28.2, 25.0, 24.9, 24.7, 22.9, 22.8, 20.0, 19.9.

8.6 Alternierende Copolymere

8.6.1 Copolymerisation nach der Stille-Methode

Das Bis(trimethylstannyliert)e Oligothiophen bzw. Dithienylvinyle (2 mmol), 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren (2 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphino)palladium [Pd(PPh₃)₄] (80 mg; 0,07 mmol) werden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Nachdem man den Kolben gut mit Argon gespült hat, werden 50 ml wasserfreies Toluol hinzugegeben. Unter Lichtausschluss wird das Monomergemisch für 4-6 Tagen bei mäßiger Rührgeschwindigkeit am Sieden gehalten. Danach werden 2 ml einer 4M HCl in 1,4-Dioxan zum Abbruch der Reaktion eingespritzt. Anschließend der Kolbeninhalt mit Chloroform verdünnt und mit 100 ml wässriger 2N HCl-Lsg. geschüttelt. Die organische Phase wird nacheinander mit Na₂-EDTA-Lsg. und gesättigter NaHCO₃-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und eingengt. Das resultierende Polymer wird aus Methanol/Aceton/2N HCl-Lsg. (10:2:1, v/v/v) gefällt und isoliert. Zur Entfernung der niedermolekularen Anteile wird das Produkt 3 Tage in einer Soxhlet-Apparatur mit Ethylacetat extrahiert. (Bei niedermolekularen Polymeren wird Aceton statt Ethylacetat als Extraktionsmittel verwendet.)

8.6.1.1 Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-*alt*-2,5-thienylen} [PFFaT] (P10)



Ausgangstoff:	M7 und M9
Ausbeute:	980 mg (73 %)
GPC (THF):	M _n = 9000 g/mol ; M _w = 14000 g/mol ; D = 1,5
DSC:	T _g = 67 °C; T _{C→LC} = 220 °C; T _{LC→C} = 194 °C
UV/VIS-Absorption (in CHCl₃):	λ _{max, Abs.} = 427 nm
(in Film):	λ _{max, Abs.} = 427 nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\max, PL}$ = 437, 500 nm
(in Film): $\lambda_{\max, PL}$ = 504, 531 nm

Elementaranalyse: (C₄₇H₇₀S)_n [(667,15)_n]

berechnet %: C = 84,62; H = 10,58; S = 4,81

gefunden %: C = 83,65; H = 11,03; S = 4,83

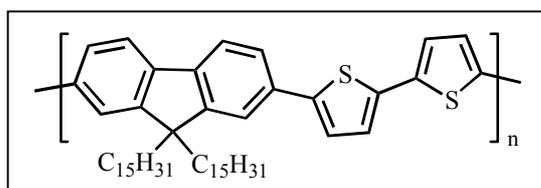
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 7.67 (2H, Ar-H), 7.55 (4H, Ar-H), 7.34 (2H, Ar-H), 1.98 (4H, α-CH₂-), 1.39 (6H), 1.02 (28H, Alkyl-H), 0.76 (24H, -CH₃).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

δ(¹³C) [ppm]: 151.9, 144.4, 140.6, 133.3, 129.3, 125.9, 124.9, 124.2, 120.5, 119.9, 55.4, 39.6, 37.6, 37.0, 33.1, 32.9, 30.9, 28.2, 25.1, 24.7, 23.0, 22.9, 20.0, 19.8.

8.6.1.2 Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-*alt*-5,5'-(2,2'-bithiophen)} [PFFaTT] (P11)



Ausgangstoff: M7 und M10

Ausbeute: 1,10 g (73 %)

GPC (THF): M_n = 11100 g/mol ; M_w = 20800 g/mol ; D = 1,8

DSC: T_g = 70 °C

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\max, Abs.}$ = 448 nm

(in Film): $\lambda_{\max, Abs.}$ = 455 nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\max, PL}$ = 497, 529 nm

(in Film): $\lambda_{\max, PL}$ = 540, 573 nm

Elementaranalyse: $(C_{51}H_{72}S_2)_n [(749,27)_n]$

berechnet %: C = 81,76; H = 9,69; S = 8,55

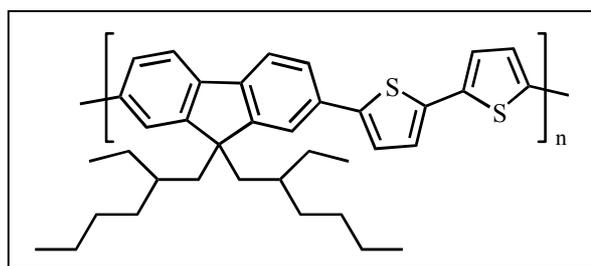
gefunden %: C = 80,40; H = 9,27; S = 7,77

 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.67 (2H, Ar-H), 7.54 (4H, Ar-H), 7.27 (2H, Ar-H), 7.16 (2H, Ar-H), 2.03 (4H, α -CH₂-), 1.42 (4H), 1.23-0.94 (28H, Alkyl-H), 0.82 (12H, -CH₃), 0.72 (12H, -(CH₃)₂).

 ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 80°C):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 152.2, 144.4, 140.7, 136.8, 133.3, 129.2, 125.9, 124.9, 123.9, 120.4, 55.5, 39.7, 37.6, 37.5, 37.1, 33.2, 33.0, 31.1, 30.9, 28.1, 24.9, 24.6, 22.9, 22.8, 19.9, 19.8.

8.6.1.3 Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-*alt*-5,5'-(2,2'-bithiophen)}**[PF26TT] (P12)****Ausgangstoff:** M6 und M10**Ausbeute:** 920 mg (83 %)**GPC (THF):** $M_n = 12300$ g/mol ; $M_w = 19500$ g/mol ; $D = 1,6$ **DSC:** $T_g = 86$ °C; $T_{C \rightarrow LC} = 219$ °C**UV/VIS-Absorption (in $CHCl_3$):** $\lambda_{max, Abs.} = 446$ nm**(in Film):** $\lambda_{max, Abs.} = 449$ nm**Photolumineszenz (in $CHCl_3$):** $\lambda_{max, PL} = 495, 528$ nm**(in Film):** $\lambda_{max, PL} = 510, 539$ nm

Elementaranalyse: $(C_{37}H_{44}S_2)_n [(552,89)_n]$

berechnet %: C = 80,38; H = 8,02; S = 11,60

gefunden %: C = 79,50; H = 7,61; S = 10,90

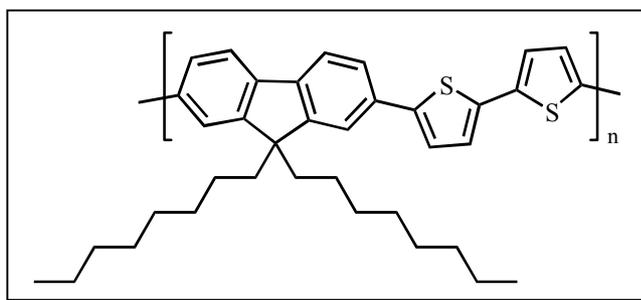
1H -NMR-Spektrum (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.66 (2H, Ar-H), 7.58 (4H, Ar-H), 7.25 (2H, Ar-H), 7.19 (2H, Ar-H), 2.06 (4H, α -CH₂-), 0.82 (18H), 0.66-0.56 (12H, -CH₃).

^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 80°C):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 151.9, 144.5, 140.8, 136.8, 132.9, 129.2, 125.1, 123.8, 121.7, 120.4, 55.4, 45.1, 35.4, 34.4, 28.7, 27.6, 23.0, 14.1, 10.7.

8.6.1.4 Poly[2,7-(9,9-dioctyl)fluoren-*alt*-5,5'-(2,2'-bithiophen)] [PF8TT] (P13)



Ausgangstoff: M5 und M10

Ausbeute: 800 mg (72 %)

GPC (THF): $M_n = 12000$ g/mol ; $M_w = 19300$ g/mol ; $D = 1,6$

DSC: $T_g = 92$ °C; $T_{C \rightarrow LC} = 230$ °C

UV/VIS-Absorption (in $CHCl_3$): $\lambda_{max, Abs.} = 447$ nm

(in Film): $\lambda_{max, Abs.} = 452$ nm

Photolumineszenz (in $CHCl_3$): $\lambda_{max, PL} = 497, 530$ nm

(in Film): $\lambda_{max, PL} = 551, 581$ nm

Elementaranalyse: $(C_{37}H_{44}S_2)_n [(552,89)_n]$

berechnet %: C = 80,38; H = 8,02; S = 11,60

gefunden %: C = 79,71; H = 7,31; S = 11,45

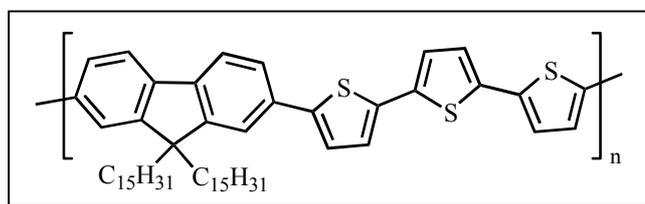
¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 7.65 (2H, Ar-H), 7.56 (4H, Ar-H), 7.29 (2H, Ar-H), 7.18 (2H, Ar-H), 2.03 (4H, α-CH₂-), 1.10 (24H), 0.79 (6H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

δ(¹³C) [ppm]: 152.3, 144.4, 140.7, 136.9, 133.3, 129.3, 126.0, 125.0, 124.0, 120.4, 55.6, 40.4, 32.0, 30.2, 29.5, 29.4, 24.2, 22.8, 14.2.

8.6.1.5 Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-*alt*-5,5''-(2,2':5',2''-terthiophen)} [PFFaTTT] (P14)



Ausgangstoff: M7 und M11

Ausbeute: 1,37 g (82 %)

GPC (THF): M_n = 13000 g/mol ; M_w = 24400 g/mol ; D = 1,9

DSC: T_g = 75 °C; T_{C→LC} = 230, 246 °C; T_{LC→C} = 212, 243 °C

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): λ_{max, Abs.} = 475, 503 nm

(in Film): λ_{max, Abs.} = 470, 501 nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): λ_{max, PL} = 531, 557, 595 nm

(in Film): λ_{max, PL} = 566, 601 nm

Elementaranalyse: (C₅₅H₇₄S₃)_n [(831.40)_n]

berechnet %: C = 79,46; H = 8,97; S = 11,57

gefunden %: C = 78,32; H = 9,31; S = 11,20

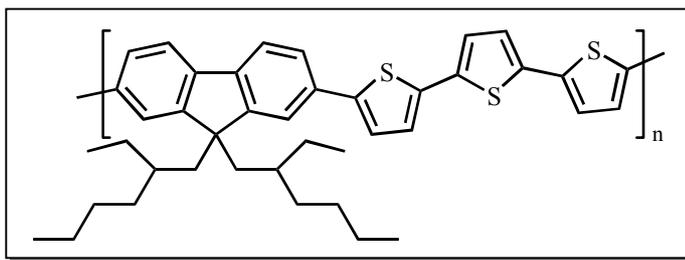
¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 7.66 (2H, Ar-H), 7.55 (4H, Ar-H), 7.20-7.12 (6H, Ar-H), 2.02 (4H, α-CH₂-), 1.45 (4H), 1.23-0.96 (28H), 0.81 (12H, -CH₃), 0.70 (12H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.2, 144.3, 140.7, 136.5, 133.2, 129.2, 125.0, 124.9, 124.0, 120.3, 55.5, 39.7, 37.6, 37.5, 37.1, 33.2, 33.0, 31.1, 30.9, 28.1, 24.9, 24.6, 22.9, 22.8, 19.9, 19.8.

8.6.1.6 Poly{2,7-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-*alt*-5,5''-(2,2':5',2''-terthiophen)}
[PF26TTT] (P15)



Ausgangstoff: M6 und M11

Ausbeute: 131 mg (24 %)

GPC (THF): $M_n = 5200$ g/mol ; $M_w = 7000$ g/mol ; $D = 1,3$

DSC: $T_g = 118$ °C; $T_{C \rightarrow LC} = 233, 243$ °C; $T_{LC \rightarrow C} = 203$ °C

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 453$ nm

(in Film): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 471$ nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, PL}} = 515, 547$ nm

(in Film): $\lambda_{\text{max, PL}} = 567, 602$ nm

Elementaranalyse: (C₄₁H₄₆S₃)_n [(635.02)_n]

berechnet %: C = 77,55; H = 7,30; S = 15,15

gefunden %: C = 75,90; H = 7,00; S = 14,22

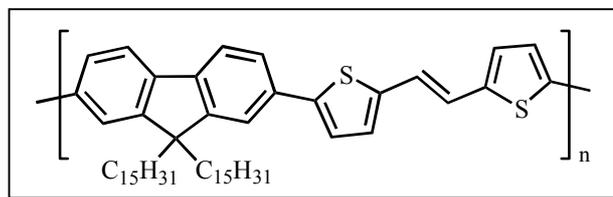
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.67 (2H, Ar-H), 7.54 (4H, Ar-H), 7.18-7.10 (6H, Ar-H), 2.11 (4H, α -CH₂-), 0.92 (12H), 0.59-0.48 (18H).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.0, 144.4, 140.7, 136.6, 133.1, 129.2, 125.0, 124.9, 124.0, 120.4, 55.4, 45.0, 35.3, 34.4, 28.6, 27.6, 23.0, 14.2, 10.9.

8.6.1.7 Poly{2,7-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-*alt*-5,5'-[bis(2-thienyl)vinylen]} [PFFaTVT] (P16)



Ausgangstoff: M7 und M12

Ausbeute: 960 mg (62 %)

GPC (THF): $M_n = 16000$ g/mol ; $M_w = 31000$ g/mol ; $D = 1,9$

DSC: $T_g = 108$ °C

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 467, 490$ nm

(in Film): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 363$ nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{PL}} = 523, 555$ nm

(in Film): $\lambda_{\max, \text{PL}} = 595$ nm

Elementaranalyse: (C₅₃H₇₄S₂)_n [(775.31)_n]

berechnet %: C = 82,11; H = 9,62; S = 8,27

gefunden %: C = 80,92; H = 9,01; S = 7,50

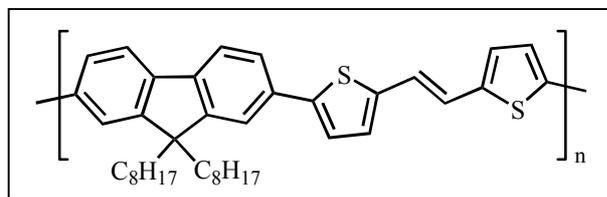
¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ(¹H) [ppm]: 7.64 (2H, Ar-H), 7.54 (4H, Ar-H), 7.25 (2H, -CH=CH-), 7.03 (4H), 2.02 (4H, α-CH₂-), 1.48 (4H), 1.24-0.97 (30H), 0.82 (12H, -CH₃), 0.73 (12H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

δ(¹³C) [ppm]: 152.2, 144.4, 141.9, 140.7, 133.4, 129.2, 127.4, 126.0, 125.0, 123.9, 121.7, 120.4, 55.4, 39.7, 37.6, 37.5, 37.1, 33.2, 33.0, 31.1, 30.9, 28.1, 24.9, 24.6, 22.9, 22.8, 19.9, 19.8.

8.6.1.8 Poly{2,7-(9,9-octylfluoren)-*alt*-5,5'-[bis(2-thienyl)vinylen]} [PF8TVT] (P17)



Ausgangstoff: M5 und M12

Ausbeute: 920 mg (79 %)

GPC (THF): $M_n = 9000$ g/mol ; $M_w = 15000$ g/mol ; $D = 1,7$

DSC: $T_g = 120$ °C; $T_{C \rightarrow LC} = 227$ °C; $T_{LC \rightarrow C} = 234$ °C

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 468, 492$ (s) nm

(in Film): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 383$ (s), 464 nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{PL}} = 519, 554$ nm

(in Film): $\lambda_{\max, \text{PL}} = 537$ (s), 572 nm

Elementaranalyse: (C₃₉H₄₆S₂)_n [(578.93)_n]

berechnet %: C = 80,91; H = 8,01; S = 11,08

gefunden %: C = 79,22; H = 7,59; S = 10,28

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.61 (2H, Ar-H), 7.52 (4H, Ar-H), 7.27 (2H, -CH=CH-), 7.02 (4H), 1.98-1.96 (4H, α -CH₂-), 1.14-0.72 (30H).

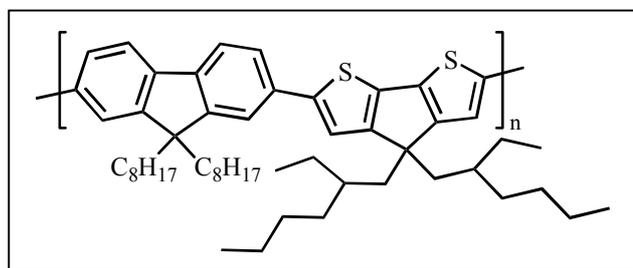
¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.1, 144.1, 141.9, 140.6, 133.1, 128.0, 125.9, 124.9, 124.0, 121.7, 120.6, 120.1, 55.5, 51.1, 40.5, 32.1, 30.3, 29.5, 24.0, 22.9, 14.5.

8.6.2 Copolymerisation nach Suzuki

Der Diboronsäureester **M8** (642,6 mg; 1 mmol) und ein entsprechendes Dibrom-Monomer (1 mmol) werden in einen Zweihalskolben mit Rückflusskühler gefüllt und unter Inertgas verschlossen. Anschließend werden 10 ml Toluol und Natriumcarbonat (1g in 5 ml Wasser) zugegeben. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Danach wird Pd(PPh₃)₄ (40 mg; 0,035 mmol) in 5 ml Toluol suspendiert und mittels einer Spritze in das Reaktionsgefäß überführt. In Anschluss daran werden 5 ml n-Butanol als Phasentransferkatalysator eingespritzt. Die Mischung wird für 4-5 Tage im Dunklen unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wird mit wässriger 2N HCl-Lsg. abgebrochen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Zum Ausfällen des Polymers wird die viskose Polymerlösung in Methanol/2N HCl (10:1, v/v) getropft.

8.6.2.1 Poly{2,7-(9,9-dioctylfluoren)-*alt*-2,6-[4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen]} [PF8CPDT26] (P18)



Ausgangstoff: **M8** und **M4-2** (1:1 mol%)

Ausbeute: 404 mg (51 %)

GPC (THF): $M_n = 3100$ g/mol ; $M_w = 4700$ g/mol ; $D = 1,5$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{Abs.}} = 455$ nm

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\max, \text{PL}} = 517$ nm

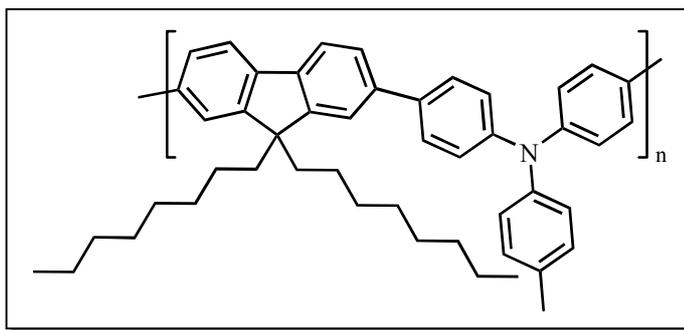
¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.75-7.42 (6H, Ar_{FI}-H), 7.20-6.92 (2H, Ar_T-H), 2.00-1.90 (8H, α -CH₂-), 1.44-0.83 (40H, -CH₂-), 0.79-0.61 (18H, -CH₃).

^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 158.6, 152.2, 140.2, 123.6, 126.3, 122.7, 121.8, 120.0, 118.6, 55.5, 54.5, 43.7, 40.4, 35.9, 34.7, 31.9, 30.2, 29.3, 29.0, 28.0, 27.8, 24.2, 23.0, 22.7, 14.2, 11.0, 10.8.

8.6.2.2 Poly[2,7-(9,9-dioctylfluoren)-*alt*-(4,4'-diphenyl)-*p*-tolylamin] [PF8AM-Al] (P19)



Ausgangstoff: M8 und Bis(4-bromophenyl)-*p*-tolylamine (1:1 mol%)

Ausbeute: 348 mg (53,7 %)

GPC (THF): $M_n = 6800$ g/mol ; $M_w = 12500$ g/mol ; $D = 1,8$

UV/VIS-Absorption (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 306, 381(\text{s})$ nm

Photolumineszenz (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, PL}} = 435$ nm

 ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

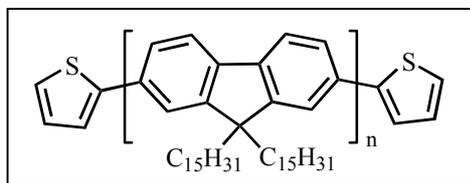
$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.67 (1H, Ar-H), 7.52 (2H, Ar-H), 7.42-7.08 (12H, Ph-H), 2.30 (3H, Ph- CH_3)
1.99 (4H, α - CH_2 -), 1.02 (24H, $-\text{CH}_2$ -), 0.73 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.3, 147.4, 140.2, 135.3, 130.7, 127.7, 127.1, 125.6, 124.1, 121.2, 120.5, 55.6, 40.8, 32.3, 30.6, 30.2, 29.8, 24.4, 23.2, 21.6, 14.7.

8.7 Blockcopolymere

8.7.1 α,ω -Thiophen-poly(9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren) [TFFaT] (P20)



Zur Darstellung von **P20** wurde entsprechend der **Vorschrift 8.5.1** verfahren, mit dem Zusatz von 5 mol% 2-Bromthiophen als Endcapping-Reagenz.

Ausbeute: 1,07 g (94 %)

GPC (THF): $M_n = 4400$ g/mol ; $M_w = 6900$ g/mol ; $D = 1,56$

UV/VIS-Absorption (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 373$ nm

Photolumineszenz (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, PL}} = 414, 433$ nm

Elementaranalyse:

gefunden %: C = 87,21; H = 11,15; S = 1,42

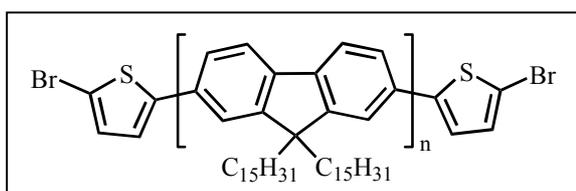
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.73 (2H, Ar-H), 7.58 (4H, Ar-H), 7.33-7.07 (6H, $\text{Ar}_{\text{End-H}}$), 2.01 (4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.42 (4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.17-0.68 (54H, Alkyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.1, 140.9, 140.3, 130.3, 129.0, 126.3, 122.0, 120.1, 55.3, 39.7, 37.6, 37.3, 33.2, 33.0, 31.2, 29.9, 28.2, 24.9, 24.7, 22.9, 19.9, 19.7.

8.7.2 α,ω -(2,2'-Bromthiophen)-poly(9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-fluoren) (P21)



TFFaT (**P20**) (1 g) und N-Bromsuccinimid (1,56 g; 10 mmol) werden in 80 ml trockenem THF gelöst. Die Reaktionsmischung wird bei 40°C über Nacht gerührt. Danach wird das THF mittels Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Chloroform versetzt und filtriert. Dann wird die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeignet und das Polymer in Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 1,35 g

GPC (THF): $M_n = 4200$ g/mol ; $M_w = 6980$ g/mol ; $D = 1,66$

UV/VIS-Absorption (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 372$ nm

Photolumineszenz (in CHCl_3): $\lambda_{\text{max, PL}} = 415, 435$ nm

Elementaranalyse:

gefunden %: C = 86,38; H = 11,36; S = 1,79

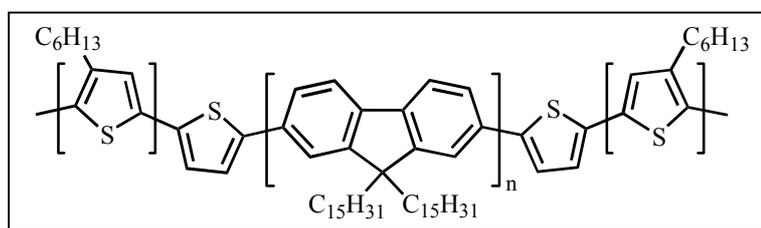
$^1\text{H-NMR-Spektrum (300 MHz, } \text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{):}$

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.75 (2H, Ar-H), 7.62 (4H, Ar-H), 7.34-7.02 (4H, Ar_{End}-H), 2.05 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.43 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.24-0.73 (54H, Alkyl).

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum (75 MHz, } \text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4\text{):}$

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.1, 140.9, 140.3, 134.1, 129.0, 126.3, 122.0, 120.1, 55.3, 39.7, 37.7, 37.6, 33.3, 33.0, 31.3, 29.9, 28.2, 24.9, 24.7, 22.9, 22.8, 19.9, 19.7.

8.7.3 Poly{[2,5-(3-hexyl)thiophen]-*block*-[2,7-(9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-*block*-[2,5-(3-hexyl)thiophen]} [PTFT] (**P22**)



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wird 2,5-Brom-3-hexylthiophen (2,45 g; 7,5 mmol) vorgelegt und unter Inertgas verschlossen. Dann wird 40 ml wasserfreies THF zugesetzt. Anschließend wird Methylmagnesiumbromid (1M in Buthylether) (7,6 ml; 7,6 mmol) mittels einer Spritze zugegeben und unter Lichtausschluss eine Stunde unter Rückfluss erhitzt.

In einem Schlenkrohr werden Ni(dppp)Cl₂ (45 mg; 0,083 mmol) und **P21** (650 mg) in 10 ml trockenem THF unter Argonatmosphäre suspendiert. Durch eine Spritze wird das gelöste Prepolymer bzw. der Katalysator in das Reaktionsgefäß überführt und 3 Tage unter Rückfluss im Dunkeln polymerisiert.

Zum Abbruch der Reaktion werden ca. 50 ml wässrige 2N HCl-Lsg. vorsichtig zugegeben und die Lösung weitere 10 min gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform verdünnt und die beide Phase getrennt. Die organische Phase wird erneut mit 2N HCl ausgeschüttelt, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und eingengt. Das viskose Polymerlösung wird in Methanol/2N HCl (10:1, v/v) getropft und das gefällte Polymer abfiltriert. In einer Soxhlet-Apparatur wird das Polymer mit Ethanol zur Entfernung der Oligomere für 3 Tage extrahiert. Anschließend wird es nochmals mit 1,4-Dioxan extrahiert, um das Blockcopolymer **P22** vom entstandenen Homopolymer **P3HT** zu trennen. Poly(3-hexylthiophen) P3HT bleibt als Feststoff in der Soxhlet-Hülse. Die Blockcopolymer-Lösung wird eingengt und das Polymer in Methanol gefällt.

Ausbeute: 400 mg

GPC (THF): UV = 377 nm $M_n = 6400 \text{ g/mol}$; $M_w = 9600 \text{ g/mol}$; $D = 1,5$
UV = 441 nm $M_n = 6600 \text{ g/mol}$; $M_w = 11300 \text{ g/mol}$; $D = 1,7$

UV/VIS-Absorption (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 377, 441 \text{ nm}$

(in Film): $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 376, 504 \text{ nm}$

Photolumineszenz (in CHCl₃): $\lambda_{\text{max, PL}} = 415, 436, 557 \text{ nm}$

(in Film): $\lambda_{\text{max, PL}} = 417, 440, 563 \text{ nm}$

Elementaranalyse:

gefunden %: C = 80,31; H = 12,55; S = 5,28

¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, C₂D₂Cl₄):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.76 (2H, Ar_{FI}-H), 7.63 (4H, Ar_{FI}-H), 6.95 (2H, Ar_{TH}-H), 2.78 (4H, α -CH₂-(C₆H₁₃)), 2.07 (4H, α -CH₂-(C₁₅H₃₁)), 1.70-0.70 (80H, Alkyl-H).

¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80°C):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.0, 140.8, 140.6, 140.3, 134.1, 130.8, 128.9, 126.6, 122.0, 121.2, 120.1, 55.6, 39.7, 37.7, 37.3, 33.2, 33.0, 31.9, 31.4, 31.3, 30.6, 29.8, 29.4, 28.2, 25.0, 24.6, 22.9, 22.8, 19.9, 19.8, 19.7, 14.2.

9 Anhang

9.1 Literaturverzeichnis

- ¹ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- ² C. K. Chiang, J. C. R. Fincher, W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098.
- ³ 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, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121.
- ⁴ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, J. P. Calbert, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- ⁵ M. Leclerc, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2001**, 39, 2867.
- ⁶ J. J. Halles, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, 376, 498.
- ⁷ R. H. Friend, *Phys. Scr.* **1996**, 66, 9.
- ⁸ C. J. Brabec, N. S. Saricifci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15.
- ⁸ H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 406.
- ¹⁰ A. Kraft, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 2, 163.
- ¹¹ C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 101.
- ¹² Z. Bao, J. A. Rogers, H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1895.
- ¹³ G. Horowitz: "Physics of Organic Field-Effect Transistors" in Semiconducting Polymers, Hrsg: G. Haadziioannou, P. F. van Hutten, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 463.
- ¹⁴ H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 369.
- ¹⁵ J. Leuninger, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz **1999**.
- ¹⁶ J. G. Laquidanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 664.
- ¹⁷ H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. G. Laquidanum, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 457.
- ¹⁸ H. Meng, J. Zheng, A. J. Lovinger, B. C. Wang, P. G. Vav Patten; Z. Bao, *Am. Chem. Soc.* **2003**, im Press.
- ¹⁹ H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, 280, 1741.
- ²⁰ Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron. Devices*, **1997**, 44, 1325.
- ²¹ S. F. Nelson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1854.
- ²² J. H. Schön, S. Berg, C. Kloc, B. Batlogg, *Science* **2000**, 287, 1022.
- ²³ H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7787.

- 24 C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11057.
- 25 A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4721.
- 26 G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- 27 H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699.
- 28 A. R. Brown, C. P. Jarrett, D. M. de Leeuw, M. Matters, *Synth. Met.* **1997**, *88*, 37.
- 29 H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science* **2000**, *290*, 2123.
- 30 H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langenveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. Leeuw, *Nature*, **1999**, *401*, 685.
- 31 B. Kraabel, J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Mosos, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4267.
- 32 S. Morita, A. Zakhidov, K. Yoshino, *Solid State Commun.* **1992**, *82*, 249.
- 33 Y. Xia, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 293.
- 34 D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 931.
- 35 H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, Y. Cao. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 42.
- 36 Y. Yang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 1245.
- 37 U. Scherf, *topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **1999**, *201*, 163.
- 38 A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rew.* **1999**, *99*, 1747.
- 39 K. C. Park, L. R. Dodd, K. Levon, T. K. Kwei, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7149.
- 40 L. G. Douglas, P. Vincent, *Reviews* **1996**, *4*, 217.
- 41 J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292.
- 42 M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Moraes, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.* **1984**, *9*, 77.
- 43 T. S. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynold, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York **1998**.
- 44 F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716.
- 45 B. Scrosati, *Application of Electroactive Polymers*, Chapman & Hall: London, **1994**.
- 46 J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- 47 N. C. Greeham, S. C. Moratt, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628.
- 48 G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, *357*, 477.

- 49 A. F. Diaz, R. Hernandez, R. Waltman, J. Bargon, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3333.
- 50 T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 9.
- 51 J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 2869.
- 52 T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, 25, 1214.
- 53 G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 173.
- 54 J. Bargon, S. Mohamand, R. J. Waltman, *IBM J. Res. Develop.* **1983**, 27, 330.
- 55 M. Delamar, P. C. Lacaze, J. Y. Dumousseau, J. E. Dubois, *Electrochim. Acta.* **1982**, 27, 61.
- 56 J. Rault-Berthelot, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 182, 187.
- 57 E. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 149, 113.
- 58 A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, *Macromolecules* **1989**, 22, 804.
- 59 J. Roncali, F. Garnier, *New J. Chem.* **1986**, 4-5, 237.
- 60 J. Roncali, R. Garreau, F. Garnier, M. Lemaire, *Synth. Met.* **1987**, 18, 139.
- 61 K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 53, 79.
- 62 R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.* **1986**, 15, 169.
- 63 G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1346.
- 64 R. I. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express* **1986**, 1, 635.
- 65 M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 873.
- 66 S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules*, **1987**, 20, 212.
- 67 R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 70.
- 68 R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904.
- 69 T. A. Chen, R. D. Rieke, *Synth. Met.* **1993**, 60, 175.
- 70 T. A. Chen, R. A. O'Brien, R. D. Rieke, *Macromolecules* **1993**, 26, 3462.
- 71 K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4376.
- 72 M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 669.
- 73 T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233.
- 74 J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508.
- 75 A. Iraqi, G. W. Barker, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 25.
- 76 N. Miyaoura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 314.
- 77 S. Guillerez, G. Bidan, *Synth. Met.* **1998**, 93, 123.
- 78 N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- 79 R. S. Loewe, S. K. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1999**, 3, 250
- 80 R. S. Loewe, R. D. McCullough, *Polym. Prepr.* **1999**, 40, 852.

- 81 R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, 34, 4324.
- 82 B. M. W. Langeveld-Voss, *Dissertation*, Technische Universiteit Eindhoven, **1999**.
- 83 M. Sato, H. Morii, *Polym. Commun.* **1991**, 32, 42.
- 84 M. Sato, H. Morii, *Macromoleculares* **1991**, 24, 1196.
- 85 P. O. Ekeblad, O. Inganäs, *Polym. Commun.* **1991**, 32, 436.
- 86 H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1999**, 102, 857.
- 87 Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *App. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4108.
- 88 R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 250.
- 89 S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1987**, 25, 1071.
- 90 J. M. Tour, R. Wu, *Macromolecules* **1992**, 25, 1901.
- 91 A. Zen, *Persönliche Mitteilung*.
- 92 D. G. Brady, *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, 20, 2541.
- 93 H.-G. Nothofer, *Dissertation*, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Potsdam **2001**.
- 94 M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 798.
- 95 M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 671.
- 96 G. Fytas, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Vlassopoulos, G. Meier, *Macromolecules* **2002**, 35, 481.
- 97 R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3719.
- 98 H. Stetter, R. Y. Rämisch, H. Kuhlmann, *Synthesis* **1976**, 733.
- 99 M. E. Brenna, *Dissertation*, Università degli Studi, Milano **1993**.
- 100 G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Fontana, G. Pagani, *Macromolecules* **1994**, 27, 1938.
- 101 R. D. Schuetz, G. P. Nilles, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2486, 2489.
- 102 U. Asawapirom, U. Scherf, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 35.
- 103 J. Teetsov, M. A. Fox, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2117.
- 104 P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2597.
- 105 P. Coppo, D. C. Cupertino, S. G. Yeates, M. L. Turner, *Macromolecules* **2003**, im Druck.
- 106 E. P. Woo, M. Inbasekaran, W. R. Shiang, G. R. Roof, *WO97/05184*, **1997**.
- 107 Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7416.
- 108 M. Forster, K. O. Annan, U. Scherf, *Macromolecules* **1999**, 32, 3159.
- 109 U. Asawapirom, R. Güntner, M. Forster, T. Farrell, U. Scherf, *Synthesis* **2002**, 1136.
- 110 B. Liu, W. L. Yu, Y.-H. Lai, W. Huang, *Macromolecules* **2000**, 33, 8945.

- ¹¹¹ S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, J. E. M. Haverkort, J. H. Wolter, *Chem. Phys.* **2000**, *260*, 415.
- ¹¹² S. Kirsten, S. Bourbon, M. Gao, U. de Rossi, *Israel J. Chem.* **2000**, *40*, 129.
- ¹¹³ G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352.
- ¹¹⁴ U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- ¹¹⁵ N. A. J. M. van Aerle, M. Barmantlo, R. W. J. Hollering, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 3111.
- ¹¹⁶ C. Schmitt, H.-G. Nothofer, A. Falcou, U. Scherf, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 624.
- ¹¹⁷ D. Vacar, E. Maniloff, D. McBranch, A. J. Heeger, *Phys. Rev.* **1997**, *56*, 4573.
- ¹¹⁸ T. Förster, *Ann. d. Phys.* **1947**, *2*, 55.
- ¹¹⁹ L. Stryer, R. P. Haugland, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1967**, *58*, 719.
- ¹²⁰ M. Klessinger, J. Michl, “*The Coulomb Mechanism of Nonradiative Energy Transfer*” in *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers Inc., New York **1995**, 290.
- ¹²¹ A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4721.

9.2 Bereits veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit

- I* **Asawapirom** U., Scherf U., „Dialkylcyclopentadithiophene polymers and copolymers“ [Article] *Macromolecular Rapid Communications*. 22(10):746-749, **2001**.
- II* Sainova D., Zen A., Nothofer HG., **Asawapirom** U., Scherf U., Hagen R., Bieringer T., Kostromine S., Neher D., „Photoaddressable alignment layers for fluorescent polymers in polarized electroluminescence devices“ [Article] *Advanced Functional Materials*. 12(1):49-57, **2002**.
- III* Landfester K., Montenegro R., Scherf U., Güntner R., **Asawapirom** U., Patil S., Neher D., Kietzke T., „Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process“ [Article] *Advanced Materials*. 14(9):651-655, **2002**.
- IV* Zen A., Neher D., Bauer C., **Asawapirom** U., Scherf U., Hagen R., Kostromine S., Mahrt RF., „Polarization-sensitive photoconductivity in aligned polyfluorene layers“ [Article] *Applied Physics Letters*. 80(25):4699-4701, **2002**.
- V* **Asawapirom** U., Güntner R., Forster M., Farrell T., Scherf U., „Dialkylfluorene-oligothiophene and dialkylfluorene-dithienylvinylene alternating copolymers“ [Article] *Synthesis (9 Special Issue SI)*:1136-1142, **2002**.
- VI* Güntner R., **Asawapirom** U., Forster M., Schmitt C., Stiller B., Tiersch B., Falcou A., Nothofer HG., Scherf U., „Conjugated polyfluorene/polyaniline block copolymers - improved synthesis and nanostructure formation“ [Article] *Thin Solid Films*. 417(1-2):1-6, **2002**.

9.3 Danksagung

Natürlich konnte ich mein Promotionsvorhaben und diese Arbeit nicht ohne folgende Personen schaffen oder ich hätte noch viel mehr Zeit gebraucht.

Hiermit möchte ich an erster Stelle **Ulli Scherf** herzlich für das in mich gelegte Vertrauen während meiner Doktorarbeit, für die fachliche Hilfestellung bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie persönliche Unterstützung danken und ganz wichtig: für die Chance zu promovieren, obwohl ich nur einen FH-Abschluss habe.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle dem ehemaligen „Alt-Doktoranden“ **Michael Forster** (Oh...Entschuldigung! „Dr. Forster“) für die Vorkorrektur dieser Arbeit, für die fachlichen und persönlichen Ratschläge (sowie Einkommensteuererklärung), und für die Einführung in die Kunst des Whisky-Trinkens, sowie für die Labortechnik vor allem in der Anfangsphase meiner Laborarbeit. „Ich weiß schon, was ich mit deinen unlöslichen Polymeren machen würde: Ab in den Eimer!“.

Für die Unterstützung bei der Literaturrecherche und für die Überlassung Doktorarbeiten, die mir als Leitfaden dienten, danke ich **Heinz-Georg Nothofer** und **Jörg Leuninger**.

Meinem Klassenkamerad, Labor- und Bürokollegen **Roland Güntner** danke ich für die stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft in fachlicher und unfachlicher Hinsicht (wie Schleppen der Waschmaschine), für die zahlreichen ernsthaften und lustigen Gespräche (z.B. über die vier lebenswichtigen Grundlagen).

Cristopher Schmitt und **Bernhard Köhler** danke ich zunächst für die Hilfe beim ersten Umzug von Mainz nach Berlin. Bernhard möchte ich des Weiteren für die Vorkorrektur der zwei letzten Kapitel dieser Arbeit danken.

Dem „Senior-Doktoranden“ **Jitendra Kadam** und den „Junior-Doktoranden“ **Satish Patil** und **Swapna Pradhan** (bzw. Kadam's Swapna) sei für die leckeren indischen Kochkünste und die Diskussionsbereitschaft gedankt. Außerdem möchte ich an dieser Stelle darauf hinweisen, wenn man mit Satish trinken geht, wird man nie auf dem Trockenen sitzen. (da Satish immer nachschenkt).

Tony Farrell danke ich für die Korrektur meiner englischen Folien und die Unterhaltung während den Fahrten zwischen Düsseldorf und Wuppertal.

Dem „Jüngst-Doktoranden“ **Askin Bilge** gilt mein Dank für die lustigen Gespräche, die Hilfe beim Umzug (mit Mercedes von seinem Vater) und für die chemischen Wiederholungsmöglichkeiten, da er immer mit Problemen kommt.

Anke Helfer sei für die vielen DSC-Messungen und GPC-Analyse während meiner Anwesenheit in Wuppertal gedankt.

Für die Ermöglichung von FD-Masse-Messungen am MPIP-Mainz bedanke ich mich herzlich bei **Jutta Schnee**, da keine FD-Massenspektrometer an der Uni Potsdam und Uni Wuppertal vorhanden sind

Herrn **Prof. Markus Antonietti** sowie **Helmut Schlaad** und seinen Analytikern (**Marlies Gräwert**, **Sylvia Pirok** und **Olaf Niemeyer**) an Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung gilt mein Dank für Ermöglichung der GPC-, Elementar- und NMR-Analyse.

Herrn **Prof. Dieter Neher** und seinen Leuten **Frank Jeiser** und **Achmad Zen** sei für die physikalische Ergebnisse gedankt. Bei Frank möchte ich mich herzlich für seine Erklärung über FET bedanken. „Was ist die Schwellspannung noch mal bitte?“

Zuletzt bin ich **meiner Familie** in Thailand dafür dankbar, dass sie mich während meines Studium und meiner Promotion unterstützt und ertragen haben. Ihr Vertrauen in mich war und ist meine Motivation, dass ich das alles schaffen konnte.

Udom