

# **Konjugierte Polyelektrolyte auf Thiophen- und Fluoren-Basis**



## **Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

**eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Bergischen Universität Wuppertal**

**von**

**Mario Kraft**

**geb. in Wuppertal, Deutschland**

**Wuppertal 2016**

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160808-111112-6

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20160808-111112-6>]

# **Meiner Familie**



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2011 bis März 2015 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereiches C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf
2. Gutachter: Prof. Dr. Mukundan Thelakkat

Dissertation eingereicht am: 07.04.2016

Mündliche Prüfung am: 25.07.2016



## Abstract

Conjugated polyelectrolytes (CPEs) represent a special class of conjugated polymers (CPs). They are composed of (neutral) conjugated polymer backbones bearing ionic or ionizable groups in their sidechains. To what extent the nature of the ionic groups influences the morphological and opto-electronical properties of CPEs is not yet fully understood. Differences in polymer backbones of respective CPE-classes complicate a direct comparison of cationic, anionic and zwitterionic CPEs.

To solve this problem a polymer-analogous modification-strategy was developed resulting in the synthesis of different kinds of CPE-classes based on an identical polymer backbone, here a regioregular polythiophene (part II. of thesis).

In this context a new class of anionic CPEs, so called "Bunte salt" (BS)-CPEs, with alkylthiosulfate side chains is described. These groups ( $\text{R-S}_2\text{O}_3^-$ ) undergo hydrolysis under formation of alkylthiol- (RSH) and, under cross-linking, of dialkyldisulfide functions (R-S-S-R). These hydrolysis products were deposited onto gold or silver surfaces through self-assembly. Thereby, in the case of a polyfluorene-based BS-CPE, the hole-injection-properties of gold electrodes were significantly improved.

Also a zwitterionic polythiophene-CPE was synthesized in a two-step post-polymerization functionalization procedure. The zwitterionic CPE shows a different aggregation and complexation behaviour if compared to the respective cationic and anionic polythiophenes. As example, specific interactions occur between the zwitterionic side chains of the CPE and the anionic head groups of surfactants.

In addition, the synthetic strategy was expanded to an aza-[18]crownether-modified polythiophene. For these CPEs, the complexation of alkaline and alkaline earth metals was investigated, with the most stable complex formation with potassium cations or protons.

Besides the nature of the ionic groups, their density and localization play a crucial role for the morphology of CPEs. In part III. the synthesis of double hydrophilic diblock copolyelectrolytes is described. Hereby, an ethyleneoxy-modified PF-block is combined with a cationic PF- and PT-block, respectively. The resulting diblock copolyelectrolytes show excellent solubility in many solvents, from less polar solvents as chloroform to polar solvents as water. Moreover, we observed the formation of well-defined vesicles (polymersomes) both in methanol and water.

The CPEs described in this thesis have been used as electrode interlayers of optoelectronic devices (organic solar cells) or could serve as sensor platforms for various analytes.





## Zusammenfassung

Konjugierte Polyelektrolyte (CPEs) stellen eine spezielle Klasse der konjugierten Polymere (CPs) dar, deren Seitenketten ionische oder ionisierbare Gruppen tragen. Inwieweit die Natur der ionischen Gruppen (kationisch, anionisch oder zwitterionisch) die morphologischen bzw. optoelektronischen Eigenschaften des Polymerrückgrats beeinflusst, ist bis heute nicht systematisch verstanden.

Um verschiedene CPEs mit identischen Polymerrückgraten zu gewinnen, wird in Teil II. dieser Arbeit die polymeranaloge Darstellung unterschiedlicher CPEs aus einem einzigen Precursor, einem regioregulären, alkylsubstituierten Polythiophen, beschrieben. Dabei wurde auch eine neue Klasse anionischer CPEs, sogenannte „Bunte-Salz“ (BS)-CPEs, entwickelt. BS-CPEs tragen anionische Thioschwefelsäureester-Gruppen ( $\text{R-S}_2\text{O}_3^-$ ) in den Seitenketten, wobei sterisch anspruchsvolle *n*-Tetrabutylammonium (TBA)-Kationen als Gegenionen verwendet wurden. Bei erhöhter Temperatur bzw. unter sauren Bedingungen können die Thioschwefelsäureester-Gruppen in Thiol- (RSH) und, unter Vernetzung, in Disulfid-Gruppen (R-S-S-R) überführt werden. Diese Umwandlung wurde auch dazu genutzt, dünne BS-CPE-Schichten auf Gold- und Silberoberflächen über einen „self-assembly“-Prozess aufzubringen. Im Falle eines Polyfluoren (PF)-basierten BS-CPEs konnte dadurch das Lochinjektions-Potential von Goldelektroden signifikant verbessert werden.

Neben den anionischen BS-CPEs wurde auch ein zwitterionisches Polythiophen über eine zweistufige polymeranaloge Substitution hergestellt. Im Vergleich zu den kationischen und anionischen CPEs weist es ein stark verschiedenes Aggregations- und Komplexbildungsverhalten in wässriger Lösung auf. Dabei können die zwitterionischen Seitenketten des CPEs selektive Wechselwirkungen mit den anionischen Kopfgruppen von Tensiden eingehen.

Zusätzlich wurde auch ein Aza-[18]Kronenether-substituiertes Polythiophen hergestellt und die Coronat-Komplex-Bildung mit unterschiedlichen Alkali- und Erdalkalimetallionen untersucht. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die stabilsten Komplexe mit Kalium-Ionen und Protonen gebildet werden.

Neben der Natur der ionischen Gruppen haben auch die Ladungsdichte und besonders Ladungslokalisation einen großen Einfluss auf die morphologischen Strukturen der CPEs. Das zeigt sich auch in der ausgeprägten Selbstorganisationstendenz von doppelt hydrophilen Diblock-Copolyelektrolyten auf PF-PF- bzw. PT-PF-Basis. Teil III. der Arbeit stellt zunächst deren Synthese über eine sequentielle Katalysator-Transfer-Polykondensation (CTCP) mit

anschließender Funktionalisierung dar. In den resultierenden Diblock-Copolyelektrolyten ist ein Ethylenoxy-modifizierter Block mit einem kationischen PT- bzw. PF-Block kombiniert. Die Produkte weisen verbesserte Lösungseigenschaften auf, insbesondere zeigt das PF-PT-Polymer sowohl in semipolaren organischen Lösemitteln wie  $\text{CHCl}_3$  als auch in Wasser eine exzellente Löslichkeit. Darüber hinaus wurde in Methanol, und auch in Wasser die Ausbildung von Vesikeln, sogenannten Polymersomen, beobachtet. Die in dieser Arbeit entwickelten CPEs können als Elektrodenzweischichten in elektronischen Bauelementen oder als fluorometrische Detektoren eingesetzt werden.





# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Allgemeine Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1. Polyelektrolyte .....	1
2. Konjugierte Polymere .....	3
3. Konjugierte Polyelektrolyte (CPEs) .....	8
3.1. Anwendungen der konjugierten Polyelektrolyte .....	10
3.1.1. CPEs als Elektrodenzweischichten in elektronischen Bauteilen .....	11
3.1.2. CPEs in der chemischen Analytik.....	18
3.2. Synthese konjugierter Polymere und Polyelektrolyte .....	20
4. Motivation.....	26
<b>II. Kationische, anionische, zwitterionische und Kronenether-funktionalisierte Homopolyelektrolyte.....</b>	<b>28</b>
5. Überblick .....	28
6. Darstellung der Precursor-Polymere.....	29
7. Kationische konjugierte Polyelektrolyte.....	31
7.1. Ergebnisse.....	31
7.1.1. Charakterisierung .....	31
7.1.2. Wechselwirkungsverhalten von Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (P3TMAHT) mit ionischen und polaren Substanzen.....	33
8. Anionische Alkylthiosulfat-basierte konjugierte Polyelektrolyte.....	35
8.1. Einleitung und Ziel .....	35
8.2. Ergebnisse.....	41
8.2.1. Poly[3-(6-thiosulfathexyl)thiophen] (P3HTST) .....	41
8.2.1.1. Synthese.....	41
8.2.1.2. Charakterisierung .....	43
8.2.1.3. Hydrolyse und Kondensation von P3HTST.....	49

8.2.2. Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren] (PBTHF).....	60
8.2.2.1. Synthese.....	60
8.2.2.2. Charakterisierung .....	61
8.2.2.3. Stabilität und Hydrolyseempfindlichkeit.....	65
8.2.3. „Self-assembly“ von P3HTST und PBTHF auf Gold und Silber .....	65
8.2.3.1. Präparation und Analytik der durch „self-assembly“ Polymer-modifizierten Metallschichten .....	66
8.2.3.2. <i>sa</i> -PBTHF als Lochinjektionsschicht.....	73
8.3. Zusammenfassung und Ausblick.....	76
9. Zwitterionisches Poly[3-(6-( <i>N</i> -(4-sulfonato-1-butyl)- <i>N,N</i> -diethylammonium)hexyl)-2,5- thiophen] (P3SBDEAHT).....	78
9.1. Einleitung und Ziel .....	78
9.2. Ergebnisse und Diskussion.....	79
9.2.1. Synthese .....	79
9.2.2. Charakterisierung .....	80
9.2.3. Wechselwirkungsverhalten von P3SBDEAHT und Tensiden in wässriger Lösung	85
9.3. Zusammenfassung und Ausblick.....	91
10. Aza-[18]Krone-6-substituiertes Polythiophen.....	93
10.1. Einleitung und Ziel.....	93
10.2. Ergebnisse .....	97
10.2.1. Synthese von Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (P3AKHT) .....	97
10.2.2. Charakterisierung.....	98
10.2.3. Einfluss von Alkali- und Erdalkalimetallen auf das optische Verhalten von P3AKHT .....	101
10.3. Zusammenfassung und Ausblick .....	104
<b>III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte .....</b>	<b>107</b>
11. Einleitung und Ziel .....	107

11.1. Synthese konjugierter „rod-rod“-Diblockcopolymere .....	110
12. Ergebnisse.....	114
12.1. Monomersynthese (A-B-Monomere).....	114
12.2. Homopolymere über die Katalysator-Transfer-Polykondensation (CTCP) nach Suzuki zur Vorbereitung der zweistufigen Diblockcopolymersynthese .....	116
12.2.1. Synthese .....	116
12.2.2. Charakterisierung .....	117
12.2.3. $\beta$ -Phasen-Bildung der Ethylenoxy-funktionalisierten Polyfluorene.....	119
12.3. PF-PF-basierter, doppelt hydrophiler Diblock-Copolyelektrolyt .....	122
12.3.1. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] .....	122
12.3.1.1. Synthese.....	122
12.3.1.2. Charakterisierung .....	122
12.3.2. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[9,9-bis(6-( <i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)fluoren].....	125
12.3.2.1. Synthese.....	125
12.3.2.2. Charakterisierung .....	126
12.4. Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymere .....	128
12.4.1. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] .....	128
12.4.1.1. Synthese.....	128
12.4.1.2. Charakterisierung .....	129
12.4.2. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen].....	134
12.4.2.1. Synthese.....	134
12.4.2.2. Charakterisierung .....	134
12.4.3. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] .....	137
12.4.3.1. Synthese.....	138

12.4.3.2. Charakterisierung .....	139
12.4.3.3. Einfluss von Alkali- und Erdalkalimetallen auf die optischen Spektren.....	141
13. Zusammenfassung und Ausblick.....	142
<b>IV. Experimenteller Teil .....</b>	<b>143</b>
14. Probenvorbereitung .....	143
15. Messgeräte und Einstellungen .....	143
16. Synthese.....	146
16.1. Allgemeine Bedingungen.....	146
16.2. Synthese der niedermolekularen Substanzen .....	147
16.2.1. 3-(6-Bromhexyl)thiophen (1) .....	147
16.2.2. 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (2).....	148
16.2.3. 2,7-Dibromfluoren (3) .....	148
16.2.4. 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren (4).....	149
16.2.5. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-bromhexyl) fluoren (5) .....	150
16.2.6. Natrium-S-hexylthiosulfat (6).....	151
16.2.7. Tetrabutylammonium-S-hexylthiosulfat (7) .....	151
16.2.8. 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren (8) .....	152
16.2.9. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxy ethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren (9) .....	153
16.2.10. 2-Brom-3-(6-bromhexyl)thiophen (10) .....	154
16.2.11. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-(6-bromhexyl)-5-bromthiophen (11).....	155
16.2.12. Hartwig-Katalysator .....	155
16.2.13. 2,7-Dibrom-9,9-bis[6-(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy)hexyl]fluoren .....	156
16.2.14. 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren.....	157



16.2.15. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren.....	157
16.2.16. 2,5-Dibromthiophen-3-carbonsäure.....	158
16.2.17. 2,5-Dibromthiophen-3-carbonsäurechlorid .....	159
16.2.18. 2,5-Dibromthiophen-3-(Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid .....	159
16.3. Homopolymer-Synthesen.....	161
16.3.1. Monobrom-endfunktionalisiertes Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (Br-P3BrHT) (P1) .....	161
16.3.2. Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (P3TMAHT) (P2) .....	162
16.3.3. Poly[3-(6-(N-methylimidazolium)hexyl)thiophen] (P3ImHT) (P3) .....	163
16.3.4. Poly[3-(6-thiosulfathexyl)thiophen] (P3HTST) (P4) .....	164
16.3.5. Poly[3-(6-(N,N-diethylamin)hexyl)thiophen] (P3DEAHT) (P5) .....	165
16.3.6. Poly[3-(N-(4-sulfonato-1-butyl)-N,N-diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3SBDEAHT) (P6) .....	166
16.3.7. Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (P3AKHT) (P7).....	167
16.3.8. Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] (PBr6) (P8) .....	168
16.3.9. Poly[9,9-bis(6-(N-methylimidazolium)hexyl)fluoren] (P9).....	169
16.3.10. Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren] (PBTHF) (P10).....	170
16.3.11. Monophenyl-endfunktionalisiertes Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] (P11).....	171
16.3.12. Monophenyl-endfunktionalisiertes Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren] (P12) .....	172
16.3.13. Monophenyl-endfunktionalisiertes HT-Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (Ph-P3BrHT) (P13) .....	173
16.3.14. Hochmolekulares Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren] (P14) .....	174
16.3.15. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy]hexyl) fluoren] .....	175
16.3.16. Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren- <i>alt</i> -1,4-benzothiadiazol] (PBr6BT).....	176
16.3.17. Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren- <i>alt</i> -1,4-benzothiadiazol] (PBTHFBT) .....	177

16.3.18. Poly[3-((Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid)thiophen- <i>alt</i> -1,4-phenylen].....	178
16.3.19. Poly[3-((Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid)thiophen- <i>alt</i> -2,5-thiophen] .....	179
16.3.20. Poly[3-(6-( <i>N,N</i> -diethylammonium)hexyl)thiophen]-4-Methoxybutan-1-sulfonat (P3DEAHT · MBS) .....	180
16.3.21. Poly[3-(6-( <i>N,N</i> -diethylammomium)hexyl)thiophen] (P3DEAHT · HCl) .....	181
16.4. Diblockcopolymer-Synthesen .....	182
16.4.1. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[9,9-bis(6-brom hexyl)fluoren] ( <b>P15</b> ) .....	182
16.4.2. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[9,9-bis(6-( <i>N</i> - methylimidazolium)hexyl)fluoren] ( <b>P16</b> ) .....	183
16.4.3. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-bromhexyl) thiophen] ( <b>P17</b> ) .....	184
16.4.4. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-trimethyl ammoniumhexyl)thiophen] ( <b>P18</b> ) .....	186
16.4.5. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-(Aza- [18]Krone-6)hexyl)thiophen] ( <b>P19</b> ) .....	187
16.4.6. Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-bromhexyl)thiophen].....	188
16.4.7. Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl) thiophen] (PF2/6- <i>b</i> -P3TMAHT).....	189
17. „Self-assembly“-Methode .....	190
17.1. UV-VIS-Spektroskopie der durch „self-assembly“ Polymer-modifizierten Metalloberflächen .....	190
17.2. Lochleiter .....	191
<b>V. Anhang .....</b>	<b>192</b>
18. Danksagung .....	192
19. Abkürzungsverzeichnis .....	193
20. Literaturverzeichnis .....	200
21. Publikationen.....	213





# I. Allgemeine Einleitung

## 1. Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind laut Definition Polymere, die zu einem wesentlichen Anteil aus ionischen oder ionisierbaren Wiederholungseinheiten (WE) bestehen.<sup>1</sup> Liegt der Anteil an ionischen oder ionisierbaren Gruppen unter 15 %, wird üblicherweise der Begriff „Ionomer“ oder „ionomerisches Polymer“ verwendet.<sup>2,3</sup> Je nachdem, ob die Polyelektrolyte kovalent gebundene kationische, anionische oder gar beide Gruppen tragen, werden diese in kationische- oder anionische Polyelektrolyte bzw. Polyampholyte unterteilt (Abb. 1). Darüber hinaus wird in Abhängigkeit des Dissoziationsgrades zwischen starken und schwachen Polyelektrolyten unterschieden. Im Gegensatz zu den starken Polyelektrolyten liegen die schwachen Polyelektrolyte in wässriger Lösung nicht vollständig, sondern nur teilweise dissoziiert vor. Dabei hängt das Dissoziationsgleichgewicht vom pH-Wert ab.<sup>4,5</sup> Beispiele für ionische Gruppen starker Polyelektrolyte sind quartäre Ammonium-Funktionen (Poly(4-vinylpyridinium)) oder Sulfonat-Funktionen (Polystyrolsulfonat). Beispiele für ionische Gruppen schwacher Polyelektrolyte sind hingegen Amin- und Carbonsäure-Funktionen.

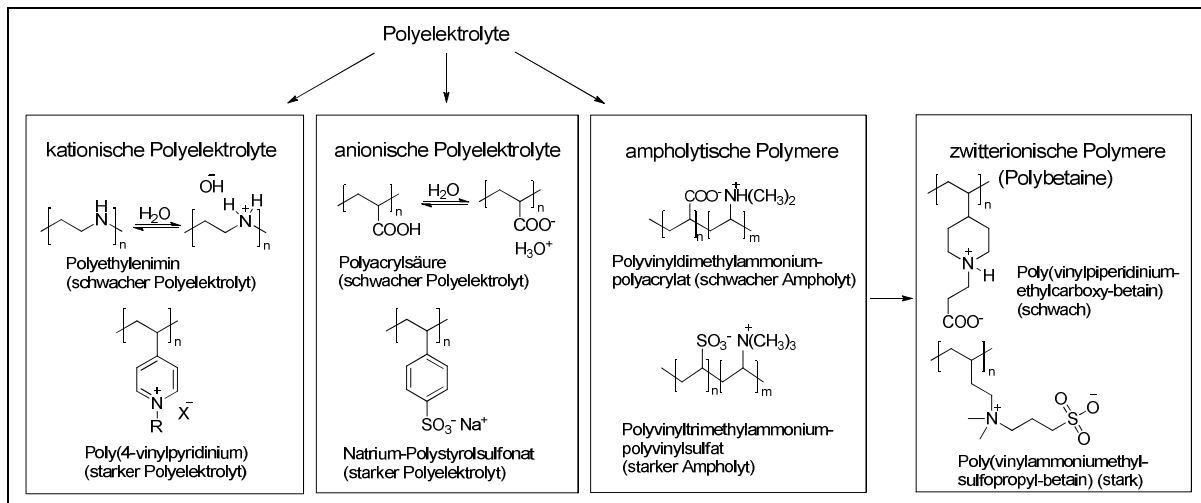


Abbildung 1: Einteilung der verschiedenen Polyelektrolytklassen

Ampholytische Polyelektrolyte, die entgegengesetzt geladenen Gruppen in derselben Seitengruppe einer monomeren Einheit tragen, werden Polyzwitterionen (innere Salze) oder Polybetaine genannt.<sup>1</sup> In einigen Publikationen werden diese eindeutig von der Gruppe der Polyelektrolyte abgegrenzt.<sup>6</sup> Das scheint insofern sinnvoll, da kationische und anionische

## I. Allgemeine Einleitung

Polymere oft sehr unterschiedliche Eigenschaften gegenüber den Polyzwitterionen aufweisen. Dies macht sich insbesondere im Lösungsverhalten bemerkbar. In Lösung tendieren ionische Polymere analog zu den ungeladenen Polymeren zur Bildung von Zufallsknäueln (begünstigt durch die Enthalpie), wobei deren Gyrationenradien mit der Erhöhung der Aggregation der Ketten kleiner werden, d.h. bei kationischen und anionischen Polyelektrolyten werden die Knäuel umso besser aufgelöst, desto einfacher sich die freien Gegen-Ionen von den Polymerketten lösen und in das Lösemittel diffundieren können (Abb. 2). Dabei kann der Diffusionsdruck durch die Reduzierung der Ionenstärke des Lösungsmittels (Leitungswasser  $\rightarrow$  destilliertes Wasser) erhöht werden. Die resultierende Zunahme der inter- als auch intramolekularen Coulomb-Abstoßungen der gleichnamigen Ladungen in den Polymerketten führt zu einer Streckung der Polymerketten, in der Literatur als „Polyelektrolyteffekt“<sup>6</sup> bezeichnet. Die zwitterionischen Polymere verhalten sich hingegen genau umgekehrt. Es gibt keine freien Ionen, die aus den Aggregaten herausdiffundieren können. Durch die Erniedrigung der Ionenstärke werden die elektrostatischen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen (WW) verstärkt und führen zu einem ionischen, meist schwer löslichen Netzwerk. Durch die Zugabe eines Salzes wird der osmotische Druck der Lösung wieder erhöht. Niedermolekulare Elektrolyte, wie beispielsweise NaCl, können das zwitterionische Netzwerk durchdringen und eine Streckung der Polymerketten bewirken (Antipolyelektrolyteffekt).<sup>6</sup>

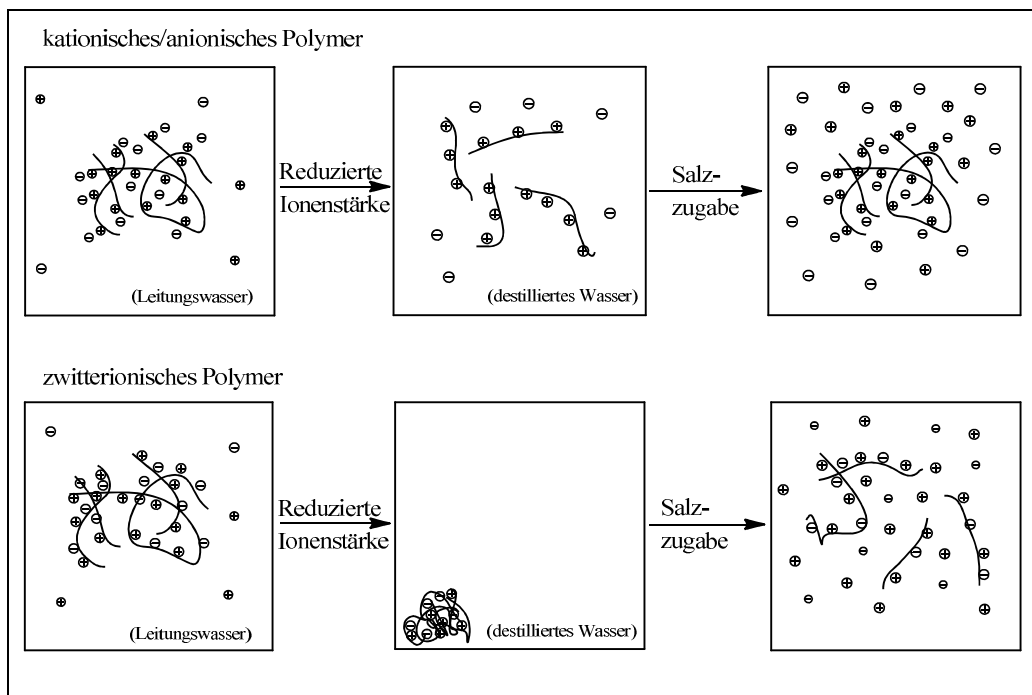


Abbildung 2: Löslichkeitsverhalten von kationischen/anionischen und zwitterionischen Polyelektrolyten

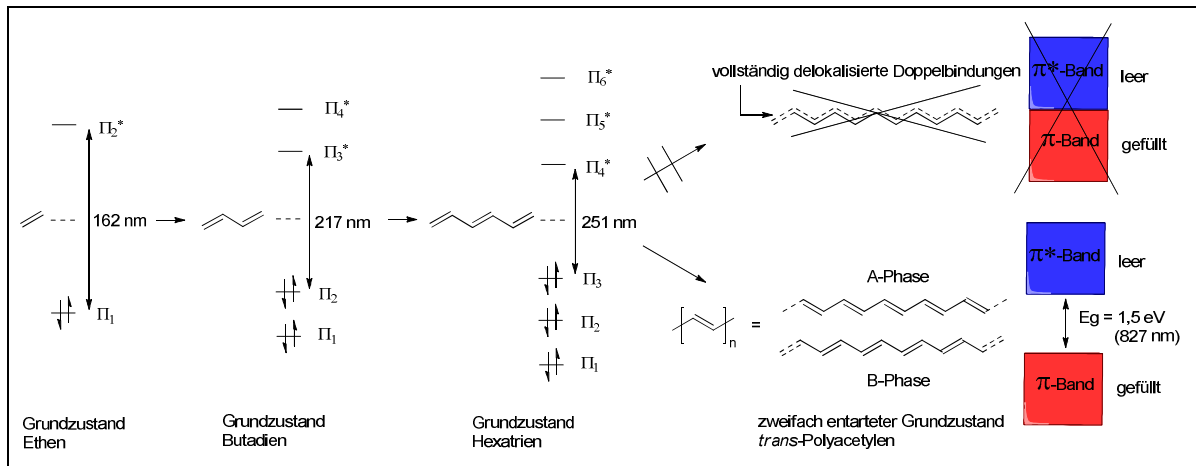
Die jeweiligen Konformationsänderungen des Polymers machen sich in einer Veränderung der Viskosität<sup>7</sup>, Trübheit<sup>8,9</sup> und Leitfähigkeit<sup>10,11</sup> der Lösung bemerkbar.

## 2. Konjugierte Polymere

Konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme spielen in der organischen Chemie eine große Rolle. Sie lassen sich in aromatischen Verbindungen, Farbstoffen oder konjugierten Polymeren (CP) finden.<sup>12,13</sup> Dabei hängen die elektronischen Verhältnisse in dem konjugierten  $\pi$ -System von der Molekülstruktur ab. Im aromatischen Benzol-Molekül verteilt sich die  $\pi$ -Elektronendichte gleichmäßig auf alle sechs Bindungen (vollständiger Valenzausgleich). Es besitzt sechs identische  $\pi$ -Bindungen.<sup>14–16</sup>

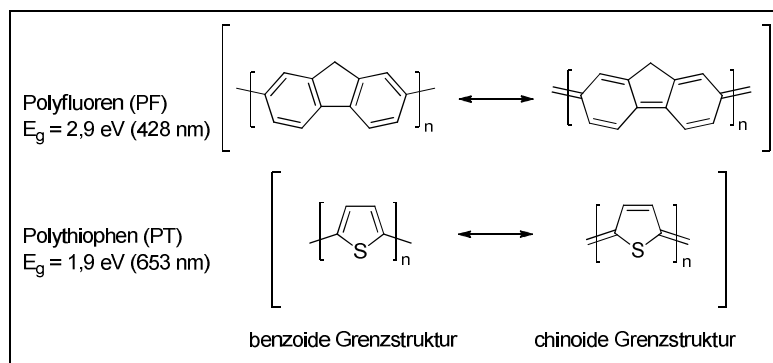
Das einfachste CP, Polyacetylen, besteht hingegen aus alternierenden  $\pi$ -Bindungen höherer und niedrigerer  $\pi$ -Elektronendichte, obwohl sich nach den quantenmechanischen Modellen (VB („Valence-Bond“)- und MO („Molecular-Orbital“)-Theorie) ein vollständiger Valenzausgleich erwarten ließe.<sup>13,17</sup> So besteht der Grundzustand des Polyacetylen (Abb. 3) nicht aus einem vollständig delokalisierten  $\pi$ -System, sondern aus einem zweifach entarteten Grundzustand alternierender  $\pi$ -Bindungen (A-Phase bzw. B-Phase). Der energetische Unterschied zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ergibt sich aus dem Potentialunterschied der bindenden und antibindenden  $\pi$ -Orbitale. Dieser konvergiert bei einem wachsenden  $\pi$ -System (z.B.  $\Delta E_{\text{Ethen}} = 162 \text{ nm} \rightarrow \Delta E_{\text{Hexatrien}} = 217 \text{ nm}$ ) gegen eine konstante „Bandlücke“ ( $E_g$ ) ( $E_{g(\text{Polyacetylen})} = 827 \text{ nm}$ ). Laut Definition ist diese bei der sogenannten „effektiven Konjugationslänge“ erreicht (im Fall von Polyacetylen bei  $n = 32$ ).<sup>18</sup> Als Ursache der Bandlücke wird in der Literatur die sogenannte „Peierls-Verzerrung“, die aus der Instabilität von eindimensionalen Metallen resultiert, aufgeführt.<sup>19</sup>

# I. Allgemeine Einleitung



**Abbildung 3: MO-Schemen sowie Valenzstrichformeln von Ethen, 1,3-Butadien, 1,3,5-Hexatrien sowie *trans*-Polyacetylen**

Ab der effektiven Konjugationslänge hängen die elektronischen Verhältnisse in dem konjugierten System nicht mehr von dessen Größe, sondern ausschließlich von der chemischen Zusammensetzung und Konformation der jeweiligen Polymerketten ab. Im Falle der CPs aus aromatischen Einheiten wie Polyfluoren (PF) oder Polythiophen (PT) liegen die Bandlücken bei 2,9 eV<sup>20,21</sup> und 1,9 eV.<sup>22</sup> Deren Grundzustände lassen sich über benzoide und chinoide Grenzstrukturen beschreiben (Abb. 4). Umso höher der Anteil der chinoiden Grenzstruktur am Grundzustand ist, desto kleiner wird die Bandlücke. Da die Aromatizität des Thiophens kleiner ist als die des Benzols, ist der chinoide Anteil in PT größer als in PF, was sich in der kleineren Bandlücke widerspiegelt.



**Abbildung 4: Mesomere Grenzstrukturen und Bandlücken von Polyfluoren (PF) und Polythiophen (PT)**

Die Bandlücken von typischen anorganischen Halbleitern wie Silizium oder Germanium liegen bei 1,1 bzw. 0,7 eV.<sup>23,24</sup> Aufgrund der relativ großen Bandlücken der meisten CPs (ca. 1 – 4 eV) besitzen sie im undotierten Zustand isolierende bis halbleitende Eigenschaften. 1977 konnten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa erstmalig zeigen, dass sich die



## I. Allgemeine Einleitung

Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren durch sogenannte Dotierung erheblich steigern lässt. Über eine Oxidationsreaktion mit Chlor, Brom oder Iod erhöhten sie die Leitfähigkeit von Polyacetylen von  $10^{-3}$  auf  $10^4$  S/m,<sup>25</sup> was metallischen Eigenschaften entspricht. Im Unterschied zu anorganischen Halbleitern werden bei der Dotierung der konjugierten Polymere keine Fremdatome ins Kristallgitter eingebaut, sondern Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) in das konjugierte System injiziert. Die resultierende Ladungsspeicherung lässt sich als örtlich begrenzte Relaxation (strukturelle Umwandlung) der Polymerkette auffassen. In diesem Bereich wird die  $\pi$ -Konjugation unterbrochen oder gestört (Defektstellen). Im Falle des *trans*-Polyacetylen entspricht der energetische Zustand des Relaxationsbereichs einem nichtbindenden p-Orbital und liegt somit in der Mitte zwischen dem  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Band (Abb. 5). Die Entartung wird durch die Kettenrelaxation aufgelöst, da an der Relaxationsgrenze die A-Phase in die B-Phase übergeht. Quantenmechanisch lässt sich die strukturelle Relaxation als ein sogenanntes Soliton (Quasiteilchen) beschreiben. Je nach Besetzung des Zustandes können positive, negative oder neutrale Solitonen formuliert werden.

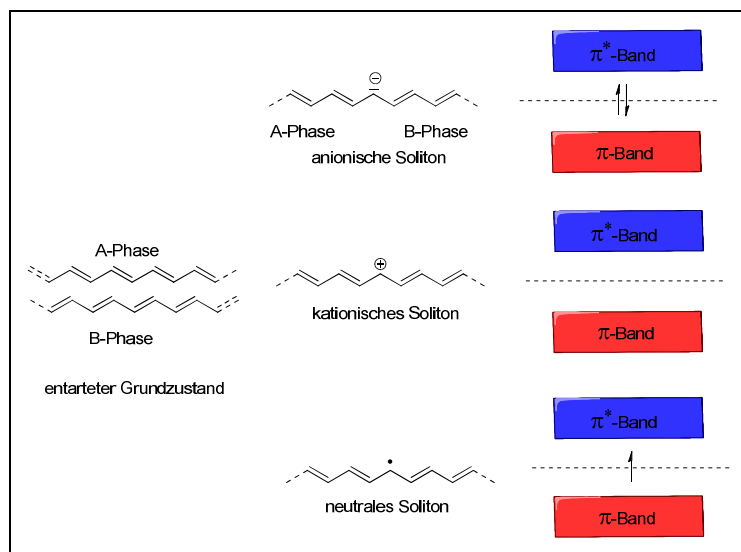


Abbildung 5: Solitonen (strukturelle Defekte) im Polyacetylen

Bei Polymeren mit nicht entarteten Grundzuständen, wie bei PF, lassen sich die energetischen Zustände nach Dotierung in Form von Polaronen und Bipolaronen beschreiben (Abb. 6). Diese entstehen bei der Kombination zweier Solitonen. Dadurch wird das in der Bandlücke mittig liegende Energieniveau in bindende und antibindende Niveaus aufgespalten. Polaronen entstehen bei der Kombination von einem geladenen und einem ungeladenen Soliton, während Bipolaronen aus zwei geladenen Solitonen resultieren.

## I. Allgemeine Einleitung

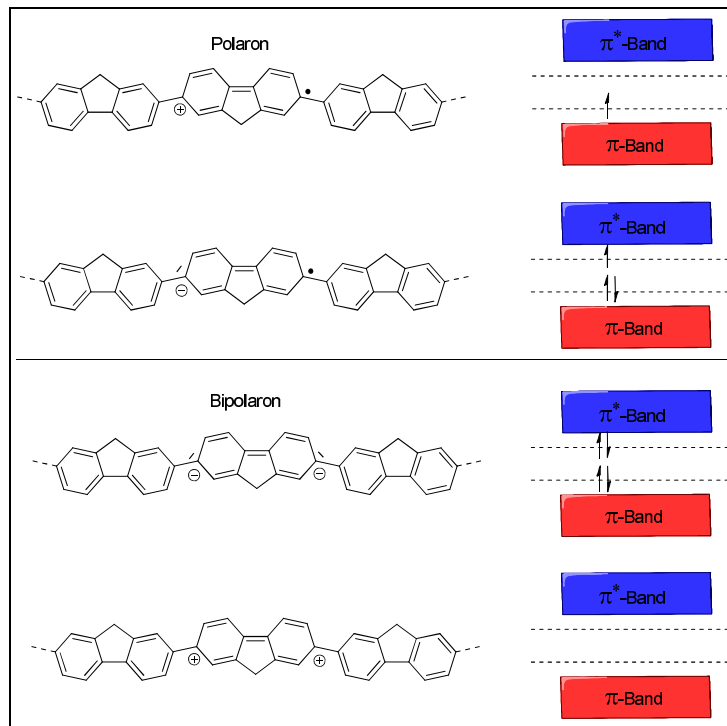


Abbildung 6: Polaronen und Bipolaronen am Beispiel des Polyfluorens (PF)

Bei einem Dotierungsgrad von ca. 15 - 30 %<sup>26,27</sup> wird die Bandlücke durch die Einbringung der Soliton- oder Polaronniveaus schließlich eliminiert, wodurch eine metallisch anisotrope Leitfähigkeit entlang der Polymerketten erreicht wird.<sup>25</sup> Neben dem Band-Transport entlang der Ketten findet zudem ein Polaron-Hopping-Transport zwischen den Ketten statt, der einer wesentlich geringeren Leitfähigkeit entspricht.<sup>13</sup> Das bedeutet, dass der Ladungstransport bei kürzeren Polymerketten erschwert wird, da die Ladungen häufiger zwischen den Polymerketten übertragen werden müssen.<sup>28</sup> Wie am Beispiel des regioregulären Poly(3-hexylthiophen) (rr-P3HT) von Singh *et. al* gezeigt, kann die Kettenlänge zudem einen großen Einfluss auf die Kristallinität haben, die wiederum ausschlaggebend für die Ladungsträgermobilität in fester Phase ist.<sup>29,30</sup>

Konjugierte Polymere können über unterschiedliche Wege dotiert werden. Dabei lassen sich permanent von temporär dotierten Systemen unterscheiden. Die permanent dotierten Systeme können durch chemische oder elektrochemische Redoxreaktionen generiert werden, wobei sich nur die Zahl der  $\pi$ -Elektronen des konjugierten Systems verändert. Zum Beispiel entsteht bei der chemischen Oxidation mit Iod eine salzartige Spezies mit positiv geladener Polymerkette und negativem Iodid als Gegenion. Eine weitere Möglichkeit der permanenten Dotierung liegt in Säure-Base-Reaktionen.<sup>19</sup> Beispielsweise lässt sich Polythiophen mit starken Säuren dotieren (Abb. 7). Durch die Addition von Protonen an die  $\alpha$ -Positionen einiger Thiophen-Einheiten werden positive Ladungen in Form von Polaronen oder

## I. Allgemeine Einleitung

Bipolaronen in dem konjugierten System generiert, wodurch die Leitfähigkeit erhöht wird. Dabei wird neben der  $\pi$ -Elektronenzahl auch die Zahl der  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome verringert.<sup>31</sup>

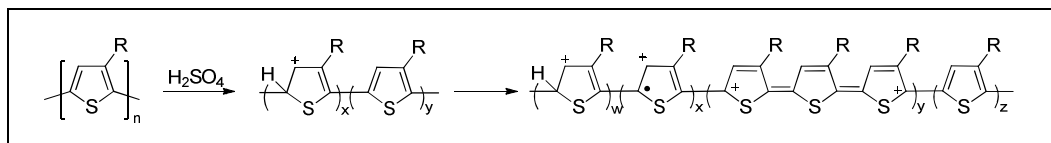


Abbildung 7: Säureinduzierte Dotierung von Polythiophen

Temporär dotierte Polymere treten hingegen in organisch-elektronischen Bauelementen wie organischen Leuchtdioden (OLED) oder organischen Solarzellen (OSC) auf. Im Falle der OLED werden die Ladungen an den Metall-Polymer-Übergängen erzeugt. Unter Einfluss einer von außen angelegten Spannung werden Elektronen von der Kathode in das LUMO und von der Anode Löcher in das HOMO-Niveau des Polymers induziert. Sobald das äußere Feld verschwindet, entlädt es sich wieder und kehrt in den undotierten Zustand zurück. In der OSC hingegen entstehen die Ladungen durch Photoanregung („Photodotierung“) im Polymer. Diese führen zunächst zu örtlich fixierten Ladungen, sogenannten Excitonen (Elektronen-Loch-Paaren). Erst die Ladungsseparation an sogenannten „Donor-Akzeptor-Übergängen“ führt zu beweglichen Ladungen (Polaronen), die unter dem Einfluss des inneren Feldes der Zelle zu den entsprechenden Elektroden wandern können.<sup>32,33</sup>

Ein Vorteil von organischen gegenüber anorganischen Halbleitermaterialien liegt in deren guter Prozessierbarkeit. Durch die Einführung von Seitenketten (R) an die monomeren Einheiten des konjugierten Polymers werden sie in organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Chloroform oder Tetrahydrofuran, löslich. Aus den Polymer-Lösungen lassen sich per *drop casting* oder *spin coating* bis hin zu großtechnischen Druckverfahren dünne Polymerfilme herstellen, in denen eine für die elektronischen Zwecke ausreichend große molekulare Ordnung vorherrscht. Dadurch wurde die Tür zu kostengünstigen und flexiblen (biegsamen) elektronischen Bauelementen geöffnet. Bis dato weisen die organischen Bauelemente allerdings eine geringere Lebensdauer als die anorganischen Bauelemente auf, weshalb sich die organische Elektronik bisher nur auf wenige Beispiele beschränkt durchsetzen konnte.<sup>34</sup>

### 3. Konjugierte Polyelektrolyte (CPEs)

In den konjugierten Polyelektrolyten (CPE) werden die halbleitenden Eigenschaften der konjugierten Polymere mit den elektrostatischen Eigenschaften der Polyelektrolyte kombiniert. Durch die Einführung von ionischen Gruppen in die Seitenketten (R) der Polymere werden die CPEs in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser löslich, wodurch neue Prozessierungstechniken und Anwendungsbereiche erschlossen werden. Zum Beispiel lassen sich geordnete Multischichten aus hauchdünnen Schichten (wenige Monolagen) entgegengesetzt geladener CPEs über die „layer by layer“ (LbL)-Methode<sup>35,36</sup> aufbauen. Dabei lassen sich die Filmdicken über die Ionenstärke der Lösung oder im Fall von schwach ionischen CPEs über den pH-Wert kontrollieren.<sup>37</sup> Neben der Löslichkeit werden jedoch auch die anderen physikalischen Eigenschaften wie Farbe, Struktur (Morphologie), Phasenverhalten oder Leitfähigkeit von den ionischen Seitenketten beeinflusst.<sup>38</sup>

#### **Strukturelle (morphologische) Eigenschaften**

Die morphologischen Eigenschaften der CPEs hängen in erster Linie von der molekularen Struktur der Polymere ab. Dabei spielen der Anteil, die Anordnung und Struktur der kovalent gebundenen ionischen Gruppen sowie deren Gegen-Ionen eine entscheidende Rolle.<sup>3,39-41</sup> Allgemein besitzen alle CPEs eine gewisse Amphiphilie, wodurch sie in vielen Fällen die Fähigkeit besitzen, in gelöster und fester Phase geordnete supramolekulare Überstrukturen auszubilden.<sup>42-45</sup> Je mehr die CPEs zu einer Mikrophasenseparation der hydrophilen und hydrophoben Bereiche tendieren, desto stärker ausgeprägt ist die Eigenschaft zur Selbstorganisation zu Mono- bzw. Multischichten, Mizellen, Vesikeln oder Nanotubes. Generell kann die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zweier benachbarter Ketten zu sogenannten „J-Aggregaten“ (bathochrome Verschiebung im Absorptions (UV/VIS)- und Photolumineszenz (PL)-Spektrum) oder „H-Aggregaten“ (hypsochrome Verschiebung im UV/VIS-Spektrum, geringe PL-Quantenausbeute) führen. In wässrigen Lösungen zeigen CPEs im Vergleich zu organischen Lösemitteln meist eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- sowie Fluoreszenzbanden. Anzunehmen ist, dass die Ketten der CPEs in wässriger Lösung aufgrund des Polyelektrolyt-Effekts (vgl. Kapitel 1.) in einer stärker gestreckten Konformation vorliegen. Die abstoßenden Kräfte der ionischen Gruppen in den Seitenketten können zu einer Planarisierung des Polymerrückgrats führen, was sich in einer bathochromen Verschiebung bemerkbar macht.<sup>46</sup> Die Planarisierung verstärkt aber auch die Aggregationstendenz aufgrund

stärkerer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den gestreckten konjugierten Ketten („Stacking“ der Polymerrückgrate in J-Aggregaten), was zu einer zusätzlichen Rotverschiebung der optischen Banden führt.<sup>47</sup> Beide Effekte lassen sich meist nur schwer unterscheiden. Die sich bildenden Aggregate in wässriger Lösung sind sowohl bei Homo- als auch bei Diblockcopolyelektrolyten eher wenig strukturiert. Im Falle des kationischen Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen]s (P3TMAHT) haben sie einen Gyrationradius von ca. 100 Å.<sup>48</sup> In polaren organischen Lösungen wie Methanol wird hingegen oft die Bildung von Vesikeln oder Mizellen wie beispielsweise bei P3TMAHT beobachtet.<sup>49</sup> Eine besonders hohe Tendenz der Selbstorganisation besitzen amphiphile oder ionische Diblockcopolymere, die aus einem polaren oder ionischen und einem hydrophoben Block zusammengesetzt sind. Der Polaritätsunterschied der beiden Blöcke bzw. die Amphiphilie des Diblockcopolymers erhöht die Triebkraft der Phasenseparation,<sup>50</sup> was z.B. zur Ausbildung von Vesikeln in polaren organischen Lösungsmitteln führt. Auf diese Thematik wird in Teil III. dieser Arbeit genauer eingegangen.

Sind die hydrophilen und hydrophoben WW weniger ausgeglichen (geringere Amphiphilie), wie im Falle der meisten konjugierten Homopolyelektrolyte, werden amorphe Strukturen ausgebildet. Diese weisen im Vergleich zu den amorphen Phasen der neutralen CPs eine geringere molekulare Ordnung auf. Nach Eisenberg bilden die CPEs heterogene, amorphe Filme aus, in denen räumlich verteilte ionische Cluster eingebettet sind. Dabei verändert sich das Packungsverhalten der hydrophoben Ketten mit zunehmendem Abstand zu den ionischen Clustern. In unmittelbarer Nähe weisen die Ketten eine dichtere Packung mit einer relativ hohen Zahl an konformativen Defekten auf.<sup>51</sup> Darüber hinaus hängen die intermolekularen Abstände in den „ $\pi$ -stacks“ von der Struktur und Größe der ionischen Gruppen sowie den Gegen-Ionen ab.

Aber auch CPEs, die eine geringe Tendenz zur Selbstorganisation besitzen, können durch Komplexbildung mit ionischen Additiven (Tensiden) in hochgeordnete supramolekulare Strukturen überführt werden (siehe Kapitel 3.1.2.).

### **Elektronische Eigenschaften der CPEs**

Wie bereits erwähnt, führen die ionischen Gruppen in CPEs gewöhnlich zu einer Reduzierung der molekularen Ordnung im Film, weshalb sie sich auf indirektem Wege negativ auf die elektronischen Eigenschaften auswirken.<sup>3,47</sup> Für die Elektronen-Mobilität von kationischen und anionischen CPEs wurde allerdings auch ein direkter Einfluss der ionischen Gruppen auf

das konjugierte System diskutiert.<sup>52,53</sup> Allgemein wirkt sich die Dynamik der freien Gegenionen negativ auf die energetische Ordnung des LUMOs aus. Freie Anionen von kationischen CPEs, die sich bevorzugt parallel zu den Polymerrückgraten (Knotenebene) bewegen, wirken sich weniger störend als freie Kationen von anionischen CPEs (senkrechte Bewegungsrichtung) aus. Darüber hinaus wird die Energie des LUMO-Niveaus durch die kationischen Gruppen verringert, während anionische Gruppen einen gegensätzlichen Effekt ausüben. Aufgrund dessen besitzen kationische CPEs in der Regel eine höhere intrinsische Elektronenmobilität als anionische CPEs.<sup>52</sup>

Wie in Kapitel 2. beschrieben, lässt sich die Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren durch Dotierung erheblich steigern. Bezüglich der säureinduzierten Dotierung zeigen anionische CPEs eine interessante Eigenschaft. Ist die Säure-Gruppe in der Seitenkette des CPEs gebunden, kann eine Art „self-doping“-Prozess<sup>31</sup> stattfinden, wodurch ein stabiles, dotiertes System generiert wird. Beispielsweise wird das Polythiophen-Rückgrat von Poly[6-(3-thienyl)hexansulfonsäure] von den Sulfonsäuregruppen oxidativ dotiert (Abb. 8). Der genaue Mechanismus des „self-doping“-Prozesses ist bis heute nicht geklärt. In den Anfängen wurde die Selbstoxidation über Sauerstoff als Erklärungsbasis benutzt.<sup>54</sup> Neuere Untersuchungen stellen die Rolle des Sauerstoffs in Frage.<sup>55</sup>

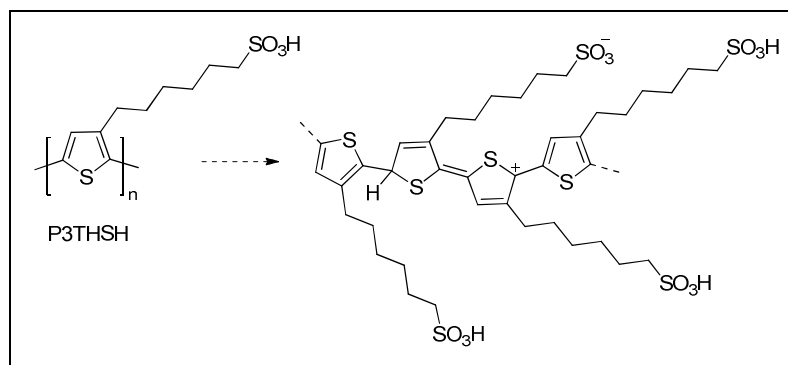


Abbildung 8: Selbst-Dotierungs-Prozess von Poly[6-(3-thienyl)hexansulfonsäure]<sup>31</sup>

### 3.1. Anwendungen der konjugierten Polyelektrolyte

Bis dato liegen die beiden wichtigsten Anwendungsgebiete der CPEs in den Bereichen der organischen Elektronik als Ladungsinjektions- (z.B. in OLEDs) und Ladungsextraktionsschichten (z.B. in OSCs), sowie der Analytik als Basis-System für bio- oder chemosensorische Detektoren.

### 3.1.1. CPEs als Elektrodenzwichenschichten in elektronischen Bauteilen

In allen Halbleiterbauteilen der organischen Elektronik werden Metallelektroden verwendet, um Ladungen in das Halbleitermaterial zu injizieren bzw. zu extrahieren. Wie in Kapitel 2. bereits angedeutet, finden in der Regel die Ladungsübertragungen zwischen Elektroden und Halbleitermaterial an den Kathode-LUMO- und Anode-HOMO-Übergängen statt. Für eine effiziente Ladungsübertragung sollten die jeweiligen Potentiale der Elektroden (Fermi-Niveaus) und die Energieniveaus der Halbleiter zusammenpassen. Diesbezüglich kämen Kathodenmetalle mit niedriger Austrittsarbeit (WF) („low work function“;  $WF \approx 2 - 3 \text{ eV}$ ) und Anodenmetalle mit hoher Austrittsarbeit („high work function“;  $WF \approx 4 - 5 \text{ eV}$ ) in Betracht. In Abbildung 9 wird dies anhand zweier OLED-Bauelemente (blau und rot leuchtende Dioden) verdeutlicht. Im Idealfall (Beispiel A) stimmen die jeweiligen Energieniveaus der Elektroden und des Halbleiters (MEH-PPV) dermaßen überein, dass ohmsche Kontakte mit niedrigen Widerständen gebildet werden.<sup>56,57</sup> In diesem Fall hängt der Widerstand nicht von der Ladungsinjektion, sondern nur von den elektronischen Eigenschaften des Halbleiters ab. In Beispiel B liegt hingegen ein deutlicher Potentialunterschied zwischen dem HOMO-Energieniveau des PFOs und der ITO-Anode vor, wodurch eine signifikante Loch-Injektions-Barriere ( $\phi_h \approx 1 \text{ eV}$ ) ausgebildet wird. In diesem Fall wird die Leistung der OLED von der Loch-Injektion limitiert, wobei sich eine Elektronenakkumulation in der aktiven Schicht ergibt.

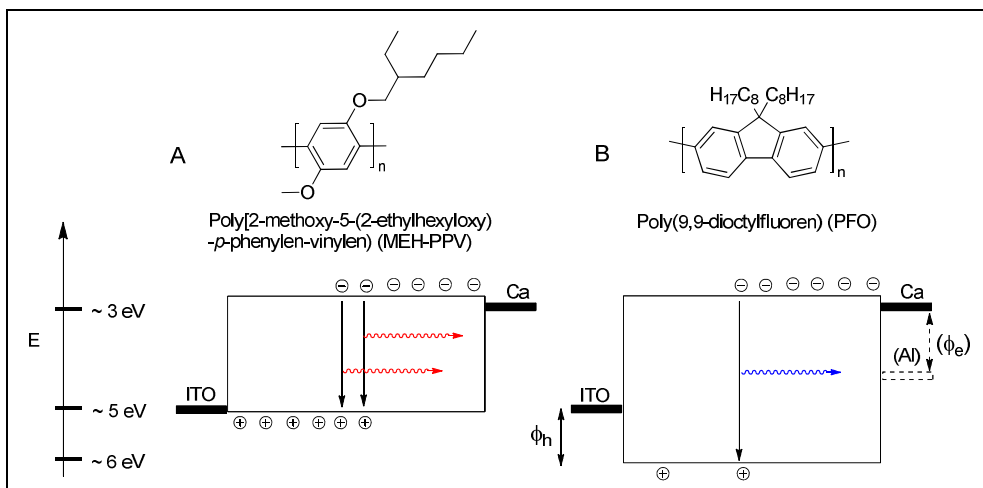


Abbildung 9: Rote (A) und blaue (B) OLEDs aus MEH-PPV und PFO

Aufgrund der limitierten Verfügbarkeit an Elektrodenmaterial müssen in fast allen optoelektronischen Bauelementen wie OLEDs oder OSCs energetische Elektronen- und Loch-Injektions/Extraktions-Barrieren ( $\phi_h$  und  $\phi_e$ ) in Kauf genommen werden.<sup>3</sup>

Als Anodenmaterial kommt heutzutage fast ausschließlich Indium-Zinn-Oxid (ITO)<sup>58,59</sup> zum Einsatz, da es im visuellen Bereich weitgehend transparent (Transmission bei 92 %)<sup>60</sup> ist und eine gute Lochleitfähigkeit besitzt. Bei Verwendung von Halbleitermaterialien mit tief liegenden HOMO-Energieniveaus wie beispielsweise Biscarbazolylbiphenyl (CBP;  $E_{\text{HOMO}} \approx 6,3 \text{ eV}$ ) oder Poly(9,9-dioctylfluoren-*alt*-benzothiadiazol) (PFO-BT;  $E_{\text{HOMO}} \approx 5,8 \text{ eV}$ )<sup>61-63</sup> entstehen im Fall von OLEDs folglich große Loch-Injektions-Barrieren  $\phi_h$ .

Auf der Kathodenseite werden aus Stabilitätsgründen Metalle mit moderater Austrittsarbeit (Al) gegenüber den „high work function“-Metallen (Ca oder Mg) bevorzugt, wodurch Elektronen-Injektions-Barrieren  $\phi_e$  entstehen.

Aus dieser Problematik heraus wurden zusätzliche Schichten zwischen Elektrode und aktiver Schicht entwickelt, die zu einer Reduzierung der Injektions-Barrieren  $\phi_h$  und  $\phi_e$  führen. Hier können auch CPEs eine wichtige Rolle spielen. Da laut Li *et al.* das LUMO-Energieniveau in CPEs von kationischen Gruppen abgesenkt und von anionischen Gruppen angehoben wird, kommen für Kathodenzwischenschichten vorzugsweise kationische CPEs in Betracht.<sup>52</sup>

### **Kathodenzwischenschicht**

Für eine verbesserte Elektronenübertragung wurden anfänglich dünne Schichten aus anorganischen Salzen wie LiF auf die Kathode per Vakuumdeposition aufgebracht.<sup>59</sup> Als weniger aufwendig haben sich besonders auch kationische CPEs als Elektronen-Injektions/Extraktions-Schichten zwischen Kathode und aktiver Schicht bewährt. Sie lassen sich bequem aus Lösungen in polaren Lösemitteln auftragen und zum Aufbau von Multischichten nutzen. Nach dem Prinzip der orthogonalen Löslichkeit besteht keine Gefahr, dass sich dabei die unpolare aktive und ionische CPE-Schicht durchmischen.<sup>53,64</sup> Die Wirkungsweise der CPE-Zwischenschicht ist bis heute nicht vollständig verstanden. Allgemein werden zwei wichtige Effekte, die Ausbildung einer permanenten Dipolschicht an der Kathodenphasengrenze und die Migration der freien Gegen-Ionen in der CPE-Schicht, diskutiert. Beide Effekte könnten zu einer Reduzierung der Injektion/Extraktions-barriere  $\phi_e$  führen. In dickeren CPE-Schichten (20 – 40 nm) spielt die Migration der freien Gegen-Ionen, die zu einer Bildung von Raumladungen innerhalb der CPE-Schicht führt, die dominante

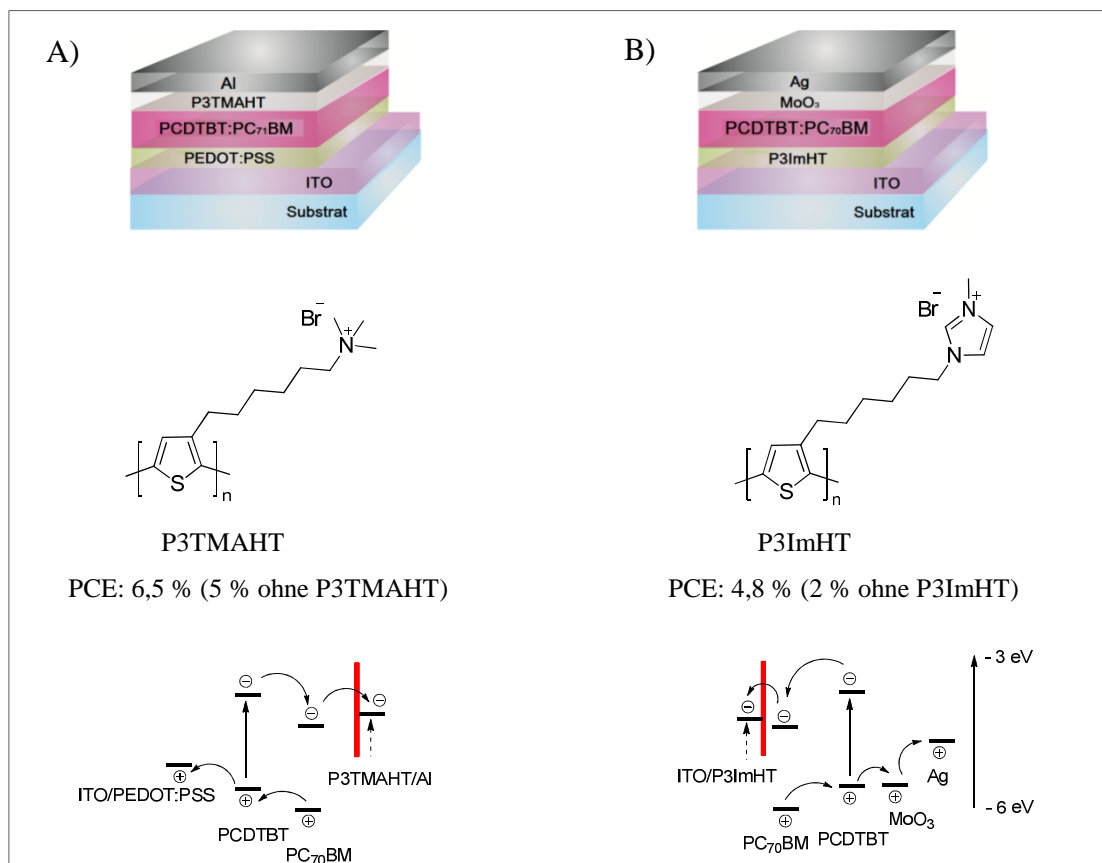


Rolle. Unter bestimmten Bedingungen können diese sich positiv auf die Elektroneninjektion in OLEDs auswirken. Grundvoraussetzung ist eine effektive Lochinjektion (ohmscher Kontakt an der Anode), die zu einer Lochakkumulation in der aktiven Schicht führt (umgekehrter Fall von Abb. 9B). In Kombination mit der Migration in der CPE-Schicht wird das interne Feld der Zelle derart beeinflusst, dass die Injektionsbarriere erniedrigt wird. Oder anders formuliert: Die Bänderstruktur des Bauelements wird derart verändert, dass effektives Tunneln der Elektronen vom Kathodenband in das  $\pi^*$ -Band des CPEs ermöglicht wird. Für die Wirkungsweise dünnerer CPE-Schichten (ca. 2 nm) spielt hingegen die Bildung einer permanenten Dipolschicht an der Phasengrenze zwischen Kathode und CPE-Schicht die entscheidende Rolle.<sup>65</sup> Hierdurch können die elektronischen Eigenschaften an der Elektrodenoberfläche, wie beispielsweise die Austrittsarbeit des Metalls, zu Gunsten einer besseren Elektroneninjektion modifiziert werden. Vor allem in Bauelementen, in denen es zu keiner Lochakkumulation kommt, wie beispielsweise in OSCs, werden dünne (ca. 2 nm) bis ultradünne (nicht-messbare) kationische CPE-Schichten zur Reduzierung der Elektronen-Extraktions-Barriere  $\phi_e$  eingesetzt. 2009 und 2010 wurden die PCEs von leistungsschwachen BHJ-Solarzellen (PCE  $\approx$  1 – 4 %) mit Hilfe von Polyfluoren-basierten CPEs um ca. 1 % erhöht.<sup>66-68</sup> 2011 zeigten Seo *et al.*, dass auch die Effizienz von „Hochleistungs-OSCs“ durch die Verwendung von kationischen CPE-Schichten verbessert werden können.<sup>69</sup> Sie setzten Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (P3TMAHT) als dünne Kathodenschicht in der Sequenz ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC<sub>71</sub>BM/(P3TMAHT)/Al ein, um eine PCE-Erhöhung von 5 auf 6,5 % zu erzielen (Abb. 10A). In Hinblick auf das Energieniveau-Diagramm von P3TMAHT erscheinen die Resultate überraschend, da das HOMO-Niveau des Polythiophens mit ca. - 5 eV innerhalb der Energiesequenz aus Fermienergie Al = - 4,3 eV und HOMO-Energieniveau PCDTBT = - 5,5 eV liegt und eigentlich eine Lochleitung begünstigen und gleichzeitig die Elektronenleitung (LUMO-Niveau  $\approx$  - 3 eV) erschweren sollte. Zudem gelten Polythiophene als gute Lochleitermaterialien.<sup>30</sup> Dementsprechend deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die intrinsisch elektronischen Eigenschaften der CPE-Hauptkette keine Rolle in den ultradünnen Elektroneninjektionsschichten spielen. Bedeutender erscheint die Fähigkeit der Polyelektrolyte, sich derart anzuordnen, dass eine Dipolschicht zwischen organischer Schicht und Kathode aufgebaut wird. Dabei sind die negativen Ladungen zur Kathode ausgerichtet, wodurch eine Erhöhung des Elektrodenpotentials und folglich eine Erhöhung des internen elektrischen Feldes verursacht wird.<sup>70</sup> Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen allerdings, dass nicht nur die niedrige Austrittsarbeit der Elektronen-Extraktionsschichten, sondern auch deren optischen und elektronischen Eigenschaften eine

## I. Allgemeine Einleitung

entscheidende Rolle bei der Erhöhung der PCE der Solarzelle spielen.<sup>71</sup> Darüber hinaus kann auch der Abstand zwischen den ionischen Gruppen der CPE-Schicht und der Elektrodenoberfläche die Ladungsinjektionseffizienz maßgeblich beeinflussen.<sup>52</sup>

Der Publikation von Seo *et al.*<sup>69</sup> folgten weitere Publikationen, in denen P3TMAHT als Kathoden-Zwischenschichten in nichtpolymeren („small molecule“)<sup>72</sup> sowie in Perowskit-basierten OSCs<sup>70</sup> angewendet wurden. Darüber hinaus setzte Zilberberg *et al.* das dem P3TMAHT strukturell ähnliche Poly[3-(6-imidazoliumhexyl)thiophen] (P3ImHT) als Kathodenschicht in einer invertierten Solarzelle ein (Abb. 10B).<sup>73</sup> In diesem Fall ist die Sequenz der Zellen-Architektur umgedreht, wobei die Bodenelektrode (ITO) als Kathode dient. Nach Kelvin-Probe-Mikroskopie-Daten wurde die Austrittsarbeit von ITO (4,8 eV) durch eine ultradünne Schicht von P3ImHT um 0,4 eV auf 4,4 eV erniedrigt. Die resultierende Erhöhung der Potentialdifferenz zwischen der Kathoden- und der Anodenseite (durch gestrichelten Pfeil angedeutet) führte zu der bis zu diesem Zeitpunkt effizientesten invertierten Solarzelle unter Verwendung einer CPE-Kathodenschicht.



**Abbildung 10: Kationische Polythiophene als Kathodenzwischenschichten in BHJ-Solarzellen auf PCDTBT-Basis; A) Konventioneller Aufbau<sup>69</sup>; B) Invertierter Aufbau<sup>73</sup>; die gestrichelten Pfeile veranschaulichen eine Potentialerhöhung des Kathodenmaterials durch den Einsatz der kationischen CPE-Schichten**

## I. Allgemeine Einleitung

Wie bereits angedeutet, führt die Migration der freien Ionen in den CPE-Schichten nur in speziellen Fällen zu einer Leistungssteigerung. In den meisten Fällen werden durch die unkontrollierte Umverteilung des internen elektrischen Feldes Probleme in Form von langen „turn-on“-Zeiten (in OLEDs Antwortzeit zwischen Einschalten und dem Auftreten der Elektrolumineszenz)<sup>74</sup> oder unerwünschten Veränderungen der Elektrolumineszenz verursacht.<sup>75-78</sup> Um die Migration zu vermeiden, wurden 2011 zwitterionische CPEs (ZCPEs) auf Polyfluoren-Basis (Abb. 11) von Fang *et al.* in OLEDs als Elektroneninjectionsschichten getestet.<sup>21</sup> Im Falle der Sequenz ITO/PEDOT:PSS/PFOBT/PF(NSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Al ließ sich die Effizienz der OLED durch die zwitterionische Zwischenschicht um zwei Größenordnungen steigern. Darüber hinaus wurden relativ kurze „turn-on“-Zeiten (< 10 μs) gemessen.

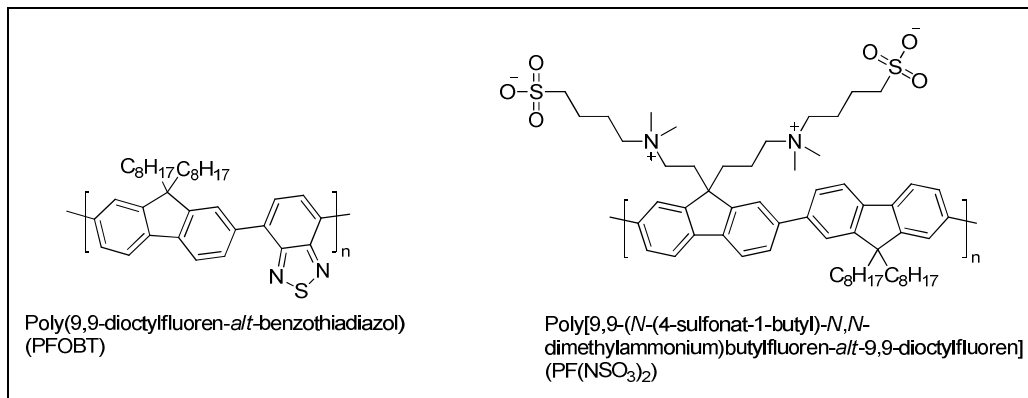
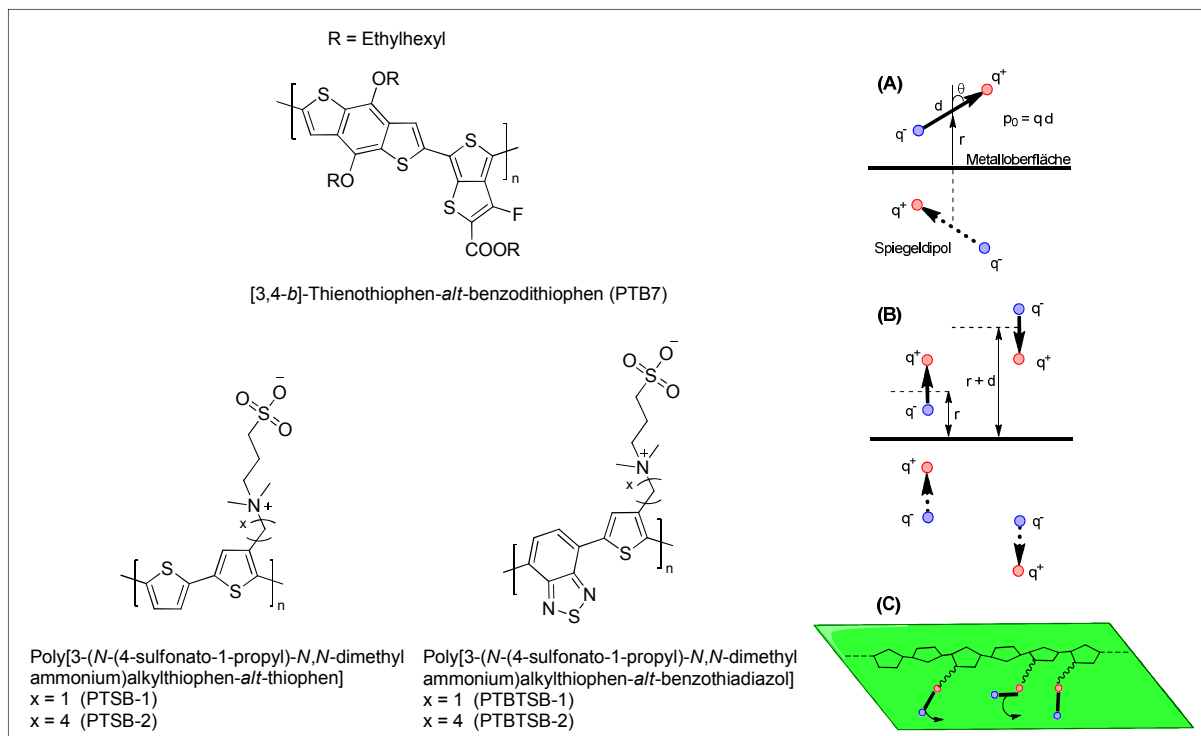


Abbildung 11: Chemische Strukturen von PFOBT (Emitterschicht) und dem zwitterionischen PF(NSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Elektroneninjectionsschicht)<sup>21</sup>

Des Weiteren wurden 2013 verschiedene ZCPEs auf PT- und PTBT-Basis (Abb. 12) von Liu *et al.* in BHJ-Solarzellen als Kathodenzwischenschichten in der Sequenz ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC<sub>71</sub>BM/ZCPE/Ag eingesetzt.<sup>79</sup> Die Autoren konnten zeigen, dass die Struktur der Polymerrückgrate einen gewissen Einfluss auf die Effizienz der CPE-Schichten hat. Mit den alternierenden PTBT-CPEs wurden bessere Effizienzen (PCE ≈ 4 – 6 %) als mit den PT-CPEs (PCE ≈ 3 – 4 %) erreicht. Neben dem Polymerrückgrat spielt die Länge der zwitterionischen Seitenkette eine Rolle. Längere Seitenketten weisen eine höhere Flexibilität auf, wodurch eine optimale Ausrichtung im elektrischen Feld ermöglicht wird. Die Effizienz steigt mit folgender Reihenfolge der Struktur der zwitterionischen Schichten an: PTBSB-1 < PTBSB-2 < PTBTBSB-1 < PTBTBSB-2. Mit Hilfe von „edge X-ray absorption fine structure“ (NEXAFS)-Messungen konnten Liu *et al.* die Orientierung der Polymerrückgrate und zwitterionischen Gruppen abschätzen und folgendes elektrostatische Modell für die

## I. Allgemeine Einleitung

Entstehung der Dipolschicht aufstellen. Hiernach lagern sich die Polymerketten parallel zur Metalloberfläche an (C) („face-on“-Orientierung), wobei die zwitterionischen Alkylketten zur Metalloberfläche hin- oder abgewandt stehen (A). Durch die Formation von Spiegeldipolen in dem Metall werden Drehmomente erzeugt, die zu einer senkrechten Orientierung der zwitterionischen Ketten führen (B). In unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche sind sie so ausgerichtet, dass ihre Dipolmomente senkrecht aus der Metalloberfläche herauszeigen (negativ geladene Gruppen orientieren sich zur Kathodenoberfläche), wodurch die Austrittsarbeit reduziert wird.



**Abbildung 12: Chemische Strukturen der zwitterionischen CPEs (PTSB und PTBTSB) und des Elektronendonors PTB7 (aktive Schicht) (links); Elektrostatisches Modell einer Dipolschicht auf einer Metalloberfläche<sup>79</sup> (rechts)**

Neben kationischen- und zwitterionischen CPEs wurden weitere Varianten von CPE-artigen Materialien als Elektroneninjektions- oder Elektronenextraktionsschicht in OLEDs und OSCs getestet. Es handelt sich um konjugierte Polymere, die in ihren Seitenketten Kronenether-Gruppen tragen. Diese besitzen die Fähigkeit, stabile Coronat-Komplexe mit Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetall-Ionen zu bilden, wenn die Ionen- und Kronenether-Durchmesser in einem ähnlichen Größenbereich liegen.<sup>80</sup> Durch die koordinative Wechselwirkung wird Elektronendichte von den Sauerstoffliganden auf das Metallkation übertragen,<sup>81,82</sup> wodurch ein pseudometallischer Zustand entsteht. Das bedeutet, dass das koordinierte Metallkation ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende Metallatom besitzt.

## I. Allgemeine Einleitung

Die Idee bezüglich elektrischer Bauelemente liegt nun darin, den Kathodenzwischenraum mit einem stabilen, pseudometallischen „low work function“-Metall wie beispielsweise Kalium auszustatten, um die Elektroneninjektion oder Elektronenextraktion zwischen einer „high work function“-Kathode und dem organischen Halbleiter zu verbessern. 2011 setzte die Gruppe von Chen [18] Krone-6-modifizierte Polyfluorene mit eingelagerten Kalium-Ionen als Kathodenzwischenschichten in OLEDs und OSCs ein, was zu signifikanten Leistungssteigerungen führte.<sup>83,84</sup> Ihre OLED der Sequenz ITO/PEDOT (25 nm)/ $\beta$ -PFO (120 nm)/PFCn6:K<sup>+</sup>:PEO (20 nm)/Al erreichte bis dato die höchste Leistung einer blau leuchtenden OLED mit einer Leuchtkraft von 54.800 cd/m<sup>2</sup> und einer externen Quanteneffizienz von 5,42 %. In einer OSC mit der Sequenz ITO/PEDOT:PSS (25 nm)/P3HT:ICBA (180 nm)/PFCn6:K<sup>+</sup> (5 nm)/Al wurde durch die Verwendung der PFCn6:K<sup>+</sup>-Kathodenzwischenschicht eine PCE von 6,88 % erreicht (PCE ohne PFCn6:K<sup>+</sup> = 3,87 %). Die chemischen Strukturen der Kronenether-substituierten Polyfluorene sowie der Komponenten der aktiven Schichten sind in Abbildung 13 dargestellt.

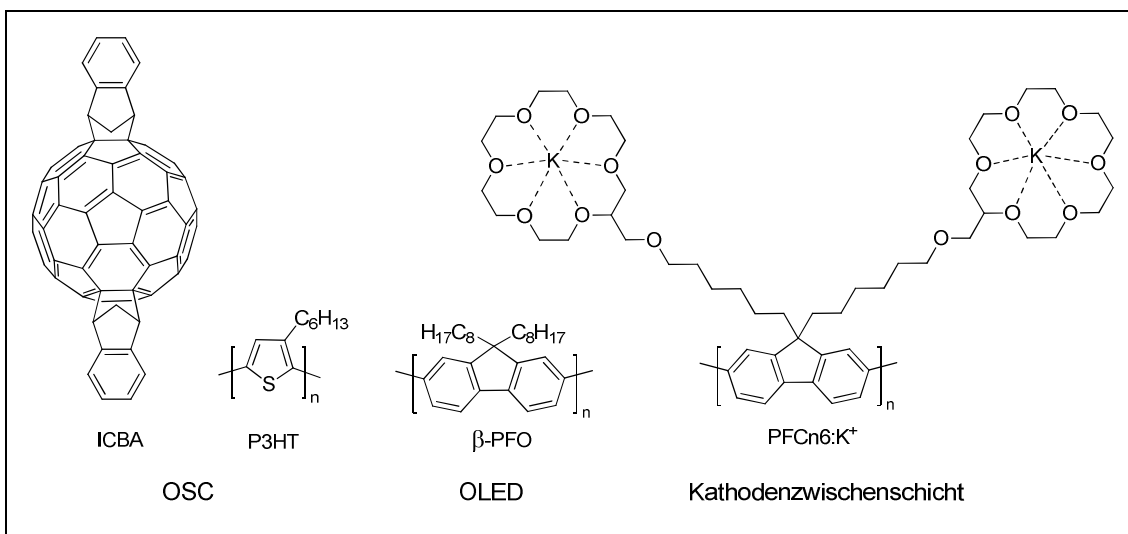


Abbildung 13: Chemische Strukturen der aktiven Halbleiter sowie des Kronenether-modifizierten Polyfluorens nach Chen<sup>83,84</sup>

### Anodenzwischenschicht

Auf der Seite der Anode wird typischerweise das kommerziell erhältliche „high work function“-Material Polyethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) (WF  $\approx$  5,1 eV) eingesetzt, wobei eine säureinduzierte Dotierung des PEDOT durch das saure PSS stattfindet. Es ist relativ preisgünstig und lässt sich bequem aus einer wässrigen Lösung auf die Anode abscheiden.<sup>85–89</sup> Das saure PEDOT:PSS besitzt eine hohe Lochleitfähigkeit von

2 S/cm. Alternative Materialien könnten dotierte Poly(tetraphenylbenzidin)e (PTPD) mit hydrophilen Seitengruppen<sup>90</sup> oder anionische „low-band-gap“-CPEs darstellen. Vor zwei Jahren präsentierten Mai *et al.* ein Sulfonat-substituiertes Poly(cyclopentadithiophen-*alt*-benzothiadiazol) (PCPDTBTSO<sub>3</sub>K), welches zu PEDOT:PSS vergleichbare Ladungstransport-Eigenschaften besitzt. Nach einer Behandlung mit HCl wies das Polymer eine Leitfähigkeit von 1,2 S/cm auf.<sup>55</sup>

### **Stabilität**

Wie bereits erwähnt, liegt das größte Problem der organischen Elektronik in der vergleichsweise geringen Stabilität der entsprechenden Bauelemente. Neben der photooxidativen Degradierung der aktiven Schicht<sup>59</sup> spielen die Elektroden und ihre Zwischenschichten bezüglich der Lebensdauer eine wesentliche Rolle. Beispielsweise konnte die anodenseitige Stabilität durch den Austausch von PEDOT:PSS gegen Vanadiumpentoxid V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhöht werden.<sup>91</sup> Neben der Anpassung der Energieniveaus muss auf eine effektive Kontaktierung (Schottky-Mott-Kontakt)<sup>92</sup> der Elektroden- und Halbleiterschichten geachtet werden.<sup>93</sup> Dabei können sich die Fermi-niveaus der Elektroden umso besser an die jeweiligen Polymerniveaus angleichen, je geringer der Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und Polymerrückgrat ist.<sup>52</sup> Ein wichtiger Degradationsprozess macht sich in Form einer partiellen Ablösung der organischen Schicht („dark spots“) von der Elektrodenoberfläche bemerkbar.<sup>94,95</sup> Als Ursache wird die Entstehung von Poren in dem Kathodenmaterial genannt, die ein Eindringen von Sauerstoff und Wasser erlauben und den Prozess der Schichtablösung auslösen.<sup>96</sup>

### **3.1.2. CPEs in der chemischen Analytik**

Die Wechselwirkung zwischen einem konjugierten Polymer und einem Analyten kann zu veränderten optoelektronischen Eigenschaften des konjugierten Systems (Farbe, Absorption und Fluoreszenz) führen, wobei die größte Empfindlichkeit bei der Fluoreszenz beobachtet wird. Dabei können spezifische Wechselwirkungen, wie beispielsweise Antigen-Antikörper-Interaktionen oder nicht-spezifische Wechselwirkungen auf elektrostatischer oder hydrophober Basis, zu Fluoreszenz-basierten Antworten führen. Die Fluoreszenz-Detektoren arbeiten entweder im „turn-on“- oder „turn-off“-Modus, je nachdem ob die Fluoreszenz des Polymers durch die Zugabe eines Analyten erhöht („turn-on“) oder erniedrigt („turn-off“)

wird. Die höhere Empfindlichkeit wird meist im „turn-off“-Modus beobachtet, was anhand des Konzeptes der verstärkten Fluoreszenz-Löschung („amplified quenching“ oder „superquenching“) oder dem sogenannten „Kabel-Effekt“ erklärt werden kann.<sup>97</sup> Die durch Lichtabsorption angeregten Zustände in Form von Excitonen wandern oder diffundieren entlang der Polymerkette und legen dabei eine Distanz von ca. 10 – 20 nm („exciton diffusion length“) zurück, bis eine spontane Rekombination unter Lichtemission stattfindet.<sup>59</sup> Ist auf der Exciton-Diffusionsstrecke an beliebiger Stelle ein Analyt koordiniert, findet an dieser Stelle ein nichtstrahlender Übergang zurück in den Grundzustand statt (Fluoreszenzlöschung). Das bedeutet, dass ein Analyt-Molekül die Fluoreszenz von all den Polymereinheiten löschen kann, die sich auf der Exciton-Diffusionsstrecke befinden. Folgerichtig ist die Fluoreszenzlöschung bei konjugierten Polymer-Ketten größer als bei einzelnen, ungebundenen Einheiten.

Aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit sind vor allem CPEs für eine umweltrelevante oder biomedizinische Analytik interessant. Beispielsweise kommen sie für eine Detektion biologischer- (DNA oder Proteine) oder chemischer Substanzen (Tenside) in Frage. Wie in Kapitel 3. angedeutet, kann die Komplexbildung zwischen den CPE-Ketten und ionischen Analyten zu höher geordneten supramolekularen Strukturen führen.<sup>3</sup> Dabei spielt die Ladungsdichte entlang der Polymerkette eine wichtige Rolle, wie aus den Arbeiten von Waldeck *et. al*<sup>39-41</sup> an Poly(phenylen-ethylen) (PPE)-Derivaten mit unterschiedlich hohen Ladungsdichten hervorgeht. PPEs mit alternierenden Sulfonat-substituierten Phenylgruppen bilden in wässrigen Lösungen Aggregate aus. Durch die Zugabe des Tensids Octadecyltrimethylammoniumbromid (OTAB) werden die Aggregate aufgelöst, was sich in einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande bemerkbar macht. PPE-Derivate, die an jeder Phenylgruppe eine Sulfonatgruppe tragen, besitzen aufgrund der höheren Ladungsdichte eine bessere Löslichkeit in Wasser. Die Polymerketten liegen in einer entfalteten, isolierten Form vor. In diesem Fall bewirkt die Zugabe von OTAB eine bathochrome Verschiebung der optischen Banden, was auf eine Komplexbildung zwischen Polymerkette und Tensid hindeutet. Diese bewirkt eine Streckung der Polymerketten, wodurch die Konjugationslänge erhöht wird.

Im Falle der Tensid-Detektion werden dabei zwei Arten von Wechselwirkungen unterschieden. Die primäre (starke) Interaktion basiert auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den ionischen CPE-Gruppen und der ionischen Tensidkopfgruppe. Hier wird eine hohe Selektivität bezüglich der ionischen Natur des Analyten beobachtet (klare Unterscheidung von kationischen, anionischen, starken oder schwachen Tensiden). Die

sekundäre (schwache) Interaktion basiert auf den hydrophoben Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte) zwischen den unpolaren Ketten der Polymere und Tenside. Diese bestimmt die Selektivität innerhalb einer bestimmten Tensidklasse. Somit führen feine Unterschiede in der Struktur des Tensidschwanzes (beispielsweise Kettenlänge) zu colorimetrischen und fluorometrischen „Fingerabdrücken“ des Analyten.<sup>48</sup>

### **3.2. Synthese konjugierter Polymere und Polyelektrolyte**

#### **Synthese neutraler konjugierter Polymere**

Die Flüssigphasensynthese konjugierter Polymere basiert überwiegend auf Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktionen. Zu den meist verwendeten Übergangsmetallen zählen hierbei unter anderem Palladium (Suzuki-, Heck-, Stille- oder Sonogashira-Kupplung) und Nickel (Kumada- oder Yamamoto-Kupplung), wobei die Regioselektivität im Falle von unsymmetrisch substituierten Monomeren von den jeweiligen Kupplungsvarianten abhängt. Welche der Varianten bei einer Polymerisation in Frage kommt, hängt zum größten Teil von der Polymer-Klasse ab. Beispielsweise werden Polythiophene bevorzugt unter Kumada-, und Polyfluorene unter Suzuki-Bedingungen hergestellt.

Generell kann eine Polymerisation entweder nach einem Stufen- oder Kettenwachstums-Mechanismus ablaufen.<sup>98</sup> Im ersten Fall bilden sich lineare Ketten, die in beide Richtungen durch Verknüpfungen von difunktionellen Bausteinen wachsen. Dadurch kommt es zu einem unregelmäßigen Kettenwachstum, was letztendlich zu den hohen Polydispersitäten von ca. 2 führt. Darüber hinaus werden erst bei sehr hohen Umsätzen hohe Polymerisationsgrade erreicht, wie aus der Carothers-Gleichung hervorgeht. Im Falle einer AA/BB-Polymerisation muss zudem auf eine annähernd stöchiometrische Einwaage der beiden Monomere geachtet werden, damit die Polymerisation erfolgreich abläuft. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, müssen die Monomere in einer sehr hohen Reinheit vorliegen.

Bei der Kettenwachstumspolymerisation hingegen bilden sich die Ketten durch eine schrittweise Addition der einzelnen Monomere an das aktivierte, wachsende Kettenende. Das Kettenwachstum findet meist nur in eine Richtung statt. Dieser Mechanismus gestattet oft eine gute Kontrolle der Molekulargewichte und führt zu niedrigen Polydispersitäten, die insbesondere in niedermolekularen Poly(3-alkylthiophen)en (rrP3AT) zu hoch geordneten Festphasenstrukturen führen.<sup>99</sup> Die meisten Übergangsmetall-katalysierten Polykondensationen laufen jedoch über einen Stufenwachstumsmechanismus ab. Nur mit



speziellen Katalysatoren (bisher sind nur Nickel- und Palladiumkatalysatoren bekannt) wird der sogenannte „Katalysator-Transfer-Polykondensations (CTCP)-Mechanismus“<sup>100</sup> beobachtet, der dem Prinzip einer Kettewachstumspolykondensation entspricht.<sup>101,102</sup> Dieser soll kurz anhand von Synthesebeispielen für Polythiophen und Polyfluoren erläutert werden. Regioreguläre Poly(3-alkylthiophen)e (rrP3ATs) können unter Kumada-artigen Bedingungen mit dem Nickelkatalysator Dichlor[1,3-bis(diphenylphosphin)propan]nickel Ni(dppp) mittels einer Kettenwachstumspolykondensation synthetisiert werden (Mc Cullough-Routen 1 und 2).<sup>103,104</sup> Der Mechanismus ist in Abbildung 14 dargestellt. Im ersten Schritt findet ein Ligandenaustausch zwischen den Chlorid-Liganden und dem *in situ* hergestellten metallorganischen Monomeren am Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>-Komplex statt. Darauf folgt eine reduktive Eliminierung der beiden Thiopheneinheiten unter Bildung des symmetrischen Bithiophens (A). Der entscheidende Unterschied zu den gewöhnlichen Übergangsmetall-katalysierten Polymerisationen ist, dass der Katalysator (Oxidationszahl null) sich nicht von dem konjugierten System vollständig ablöst, sondern am  $\pi$ -System assoziiert bleibt und die nächste oxidative Addition mit der Bromfunktion des gleichen Moleküls eingeht (B). Durch einen weiteren Ligandenaustausch (C) und reduktive Eliminierung (A) wird die Kette um eine Einheit, bei n Wiederholungen von A - C um n-Einheiten, verlängert. Letztendlich bleibt das gleiche Katalysatormolekül für das Wachstum einer einzigen Kette verantwortlich, indem es immer wieder an das reaktive Ende der Kette übertragen wird (wahrscheinlich über das konjugierte System des Polymerrückgrats).<sup>105,106</sup> Da die Wachstumsgeschwindigkeit für alle Ketten annähernd gleich ist, weisen die so hergestellten Polymere relativ kleine Polydispersitäten auf (PD = 1,10<sup>101</sup> für P3HT). Folgerichtig können die Molekulargewichte der Ketten über das Katalysator/Monomer-Stoffmengenverhältnis kontrolliert werden.<sup>107,108</sup> Ein weiterer Vorteil besteht in einer hohen Endgruppenkontrolle. So lassen sich rrP3ATs mit 100 % H/Br-Endgruppen gewinnen,<sup>101</sup> was für Weiterreaktionen, beispielsweise zu Diblockcopolymeren, von großer Wichtigkeit ist (vgl. Teil III.).

## I. Allgemeine Einleitung

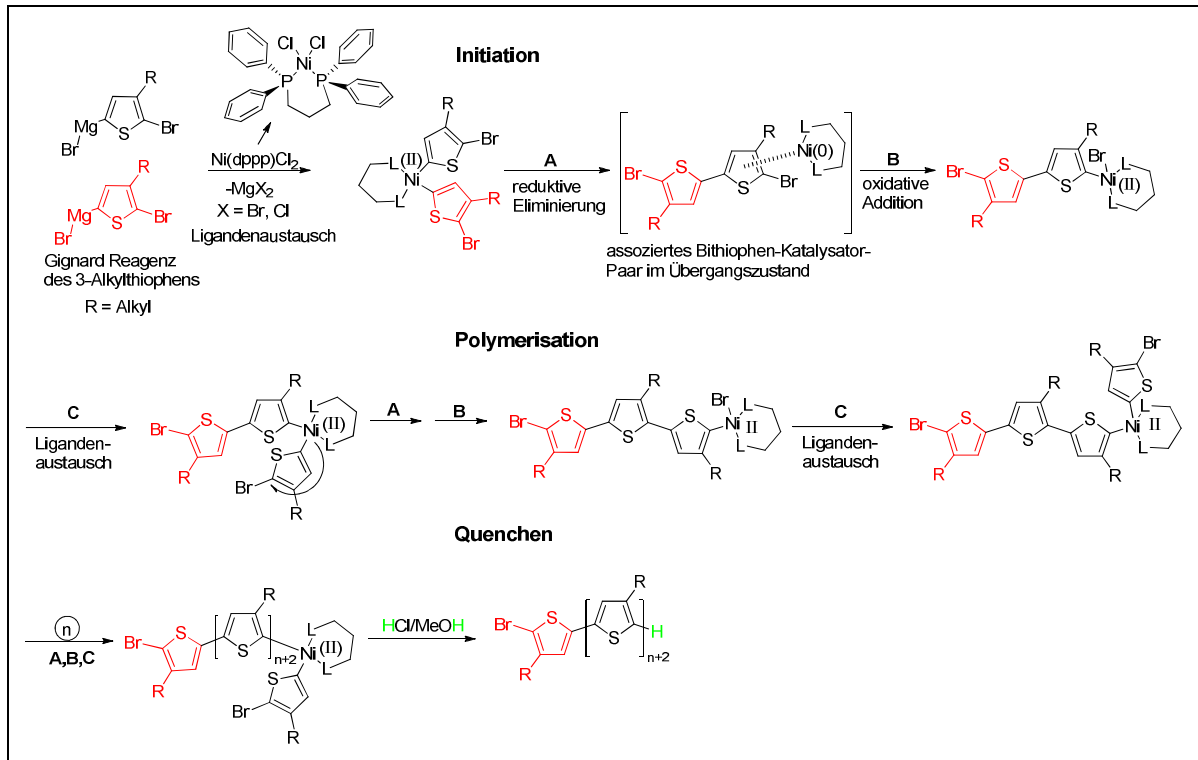


Abbildung 14: Katalysator-Transfer-Mechanismus der Grignard-Metathese-Polykondensation nach Osaka *et al.*<sup>104</sup>

Die erste Katalysator-Transfer-Polykondensation mit einem Palladiumkatalysator wurde 2007 von Yokoyama *et al.* präsentiert.<sup>109</sup> Die Autoren synthetisierten Poly(9,9-dioctylfluoren) unter Suzuki-Bedingungen mit dem trigonalen Hartwig-Katalysator <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PPd(Ph)Br. Die spezielle Reaktivität des trigonalen Katalysators wird durch seine Struktur bedingt. Während der gesamten Polykondensation bleibt eine Koordinationsstelle frei, womit der Katalysator an dem konjugierten System des Polymers koordiniert bleibt. Die über das Monomer/Katalysator-Verhältnis kontrollierbaren Molekulargewichte, die niedrige Polydispersität von ca. PD = 1,3, Endgruppenbestimmungen, sowie weitere Untersuchungen zum Reaktionsverlauf deuten auf einen Katalysator-Transfer-Mechanismus hin. Der Mechanismus (Abb. 15) ist weitgehend identisch mit dem der GRIM-Polykondensation. Auch hier erfolgen reduktive Eliminierung (**A**) und oxidative Addition (**B**) an der gleichen Monomer-Einheit, wobei der Katalysator entlang des  $\pi$ -Systems transferiert wird. Der einzige, aber wichtige Unterschied liegt im Initiationsschritt. Bei der GRIM-Polykondensation wird die Initiator-Gruppe aus den Monomeren gebildet und entspricht einem symmetrischen Dithiophen. Im Falle des Hartwig-Katalysators befindet sich hingegen die Initiator-Gruppe bereits im Katalysator. Somit lässt sich die Startgruppe (X) über den Hartwig-Katalysator <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PPd(X)Br gezielt kontrollieren und variieren. Beispielsweise führten Elmaleh *et al.* auf diese Weise aromatische Reste (Pyren, Anthracen oder Perylen) in verschiedensten Größen

## I. Allgemeine Einleitung

als Initiatorgruppe in die Polyfluorenketten ein.<sup>110</sup> Eine weitere interessante Möglichkeit ist eine Festphasenpolykondensation, wenn der Hartwig-Katalysator zu Beginn an eine feste Oberfläche gekoppelt wird.<sup>109</sup>

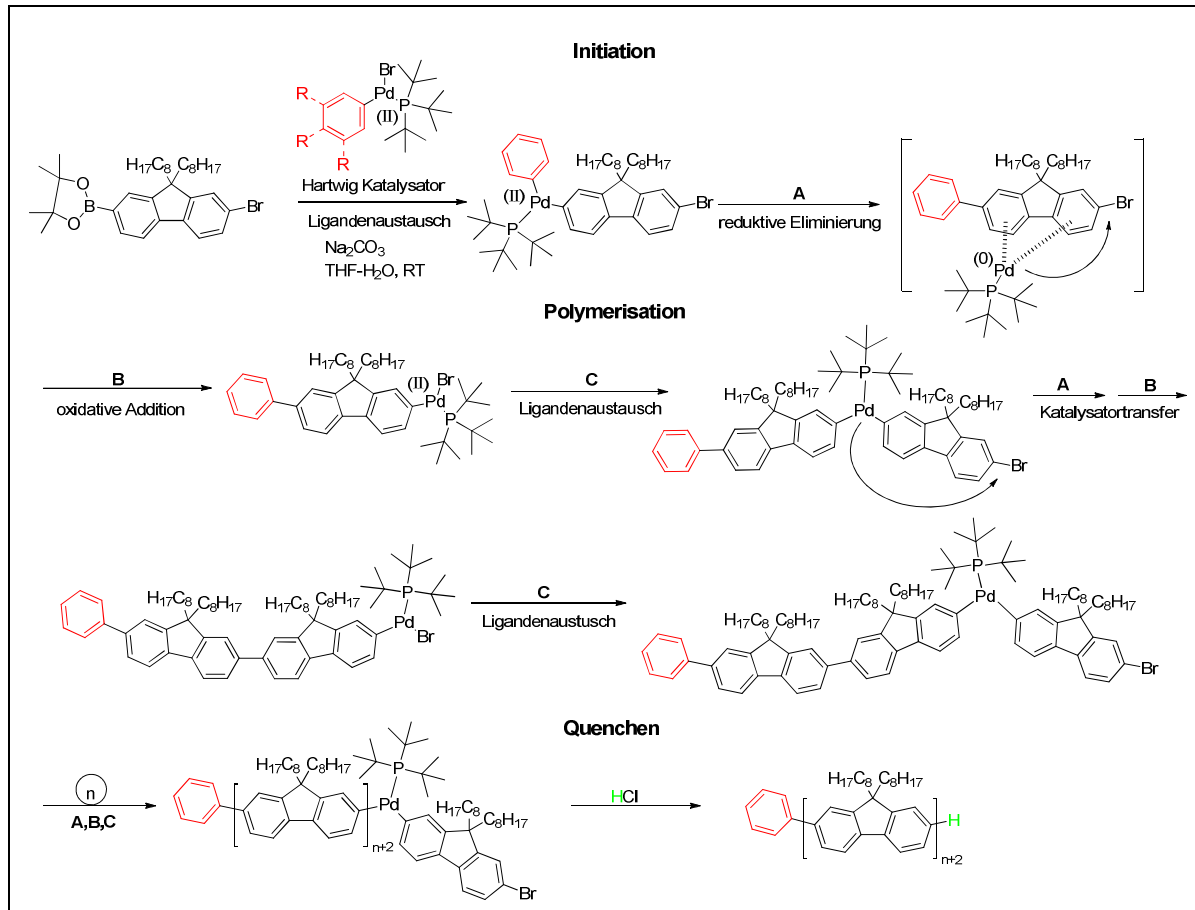


Abbildung 15: Mechanismus der Kettenwachstumspolykondensation nach Suzuki für die Synthese von Polyfluorenen

### Synthese konjugierter Polyelektrolyte

Generell lassen sich die CPEs über zwei verschiedene Strategien herstellen, eine Direktsynthese aus ionischen Monomeren oder durch „polymeranaloge Funktionalisierung“.

Für die Direktsynthese eignen sich neben den elektrochemischen Polymerisationen vor allem Übergangsmetall-katalysierte Polykondensationen unter Yamamoto-, Suzuki-, Sonogashira- oder Heck-Bedingungen. Hierbei zählen die Palladium-katalysierten Aryl-Aryl-Kupplungen zu den meist angewendeten Polykondensationsmethoden von ionischen Monomeren, da sie eine große Toleranz gegenüber ionischen Seitengruppen aufweisen. Über eine AA/BB-Polykondensation von ionischen (A) und neutralen Monomeren (B) können zudem

## I. Allgemeine Einleitung

alternierende Copolymere (ionometrische CPEs)<sup>111</sup> aus ionischen und neutralen Einheiten hergestellt werden. Besonders für starke anionische CPEs ist die Direktsynthese von großer Bedeutung, da es für diese CPE-Klasse bisher wenige Alternativen zur polymeranalogen Synthese gibt. Beispielsweise lässt sich über die Suzuki-Polykondensation anionisches Poly-*para*-phenylen (PPP) herstellen, das an jeder zweiten Benzol-Einheit Sulfonat-modifizierte Seitenketten trägt (Abb. 16).<sup>3</sup>

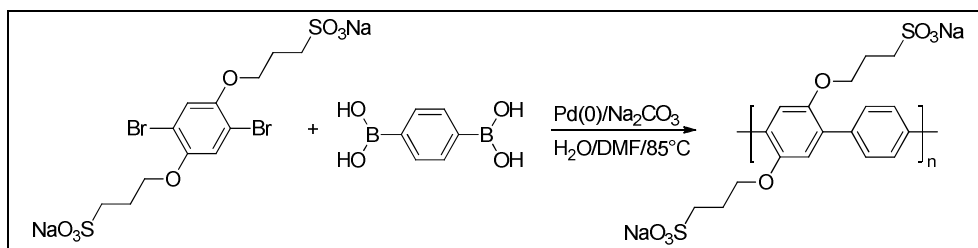


Abbildung 16: Direktsynthese eines Sulfonat-modifizierten PPPs<sup>3</sup>

Die direkte Polykondensation ionischer Monomere führt meist zu kleineren Molekulargewichten und hohen Polydispersitäten,<sup>47,55</sup> was auf unterschiedliche Löslichkeiten von Monomeren und Polymeren in den Reaktionsgemischen und das ausgeprägte Aggregationsverhalten der ionischen Polymere zurückgeführt werden kann. Kontrollierte Katalysator-Transfer-Polykondensationen wurden bisher für ionische Monomere nicht beschrieben. Das weitaus größte Problem der CPE-Direktsynthese liegt allerdings in der Aufarbeitung der CPEs. Alle Aufarbeitungs- und Reinigungsmethoden, die auf einem Zweiphasengemisch (wässrig/organisch) beruhen, wie beispielsweise der Flüssigphasenextraktion, können aufgrund des amphiphilen Charakters der CPEs nicht angewendet werden. Auch die fraktionierende Soxhletextraktion (Feststoff), die die verschiedenen Löslichkeitseigenschaften der unterschiedlich langen Polymerketten ausnutzt, ist bei ionischen Polymeren ineffektiv. Zudem gibt es keine standardmäßig chromatographische Methode für die Aufreinigung oder Analyse ionischer Polymere. Die brauchbarste Möglichkeit zur Reinigung und fraktionierenden Auftrennung liegt im Dialyseverfahren. Hierbei befindet sich das gelöste Polymere in einer Dialysemembran, deren Porengröße nur für Moleküle bis zu einer bestimmten Größe (Molekulargewicht) durchlässig ist. Diese wird von einer Lösung (Alkohol/Wasser) umspült, wobei die niedermolekularen Anteile (Substanzen) aus der Polymerlösung herausdiffundieren. Allerdings ist dieser Prozess sehr zeitaufwändig (meist ca. eine Woche), verlangt einen hohen Lösemittelverbrauch und führt nicht immer zur vollständigen Reinigung. Insbesondere ionische Polymere gehen starke Wechselwirkungen mit polaren Verunreinigungen ein, welche in die Polymeraggregate mit

## I. Allgemeine Einleitung

eingeschlossen werden. Metallische Verunreinigungen können einen großen negativen Effekt auf die elektronischen Eigenschaften der Polymere haben, indem sie beispielsweise als Elektronenfallen fungieren.<sup>112,113</sup>

Bei der polymeranalogen Funktionalisierung werden zunächst die neutralen Precursor-Polymere, die üblicherweise Halogen-funktionalisierte Seitenketten besitzen, hergestellt. Im Anschluss werden die ionischen Gruppen polymeranalog in die Seitenketten eingeführt. Ionische Diblockcopolymere wurden z.B. bisher ausschließlich über die polymeranaloge Funktionalisierung hergestellt. Im Vergleich zu der Direktsynthese bietet diese Strategie bezüglich der Reinheit und Polymerisationskontrolle große Vorteile. So können die neutralen Precursor-Polymere über mehrere Polykondensationsvarianten hergestellt werden. Hierbei werden saubere, und reproduzierbare Precursor-Polymere mit geringen Polydispersitäten erhalten. Die Hauptvoraussetzung für die anschließende Funktionalisierung ist eine selektiv und möglichst quantitativ ablaufende Substitution der Halogen-Gruppen. Während kationische und zwitterionische Polymere üblicherweise über die nukleophile Substitution mit N-Nukleophilen erhalten werden, gibt es für die anionischen CPEs nur wenige Möglichkeiten. Viele literaturbekannte Synthesen von anionischen CPEs sind polymeranaloge Verseifungsreaktionen von Carbonsäureester-Funktionen bzw. anderen Carbonsäure-Derivaten, die folglich zu schwach anionischen CPEs führen. Als Beispiel werden in Abbildung 17 zwei polymeranaloge Verseifungsreaktionen ausgehend von Carbonsäureester- bzw. Imidoester-Funktionen dargestellt, wobei die Vorläufer-Polythiophene über eine Yamamoto- bzw. Stille-Kupplung polykondensiert werden. Die Methylesterfunktion lässt sich unter basischen Bedingungen zum entsprechenden Carboxylat-Salz umsetzen, wohingegen der 2-Oxazolin-Ring (Imidoester-Funktion) unter sauren Bedingungen geöffnet und zur Carbonsäure hydrolisiert wird.<sup>114</sup> Die anschließende Umsetzung mit einer starken Base führt zu dem entsprechenden CPE.<sup>3,115</sup>

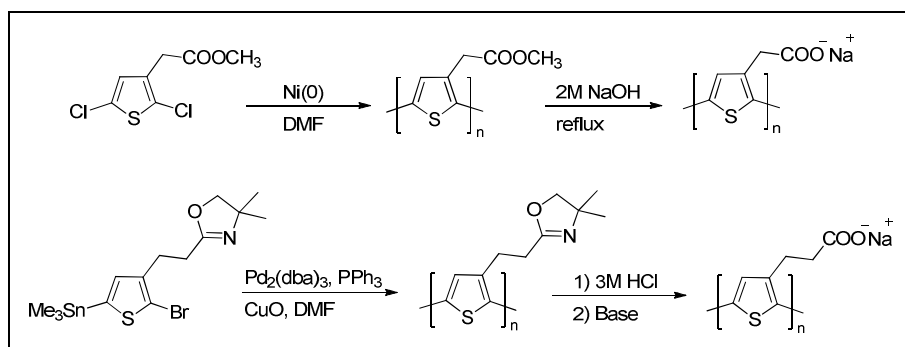


Abbildung 17: Synthese Thiophen-basierter Polycarboxylate

Die erste polymeranaloge Synthese eines stark anionischen CPEs wurde 2014, nahezu parallel zu der Synthese des in Teil II., Kapitel 8. dargestellten CPEs, von der Gruppe von Thelakkat entwickelt.<sup>47</sup> Die Autoren stellten das neutrale Precursor-Polymer Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (P3BrHT) über die Grignard-Metathese-Methode her und setzten es anschließend mit Tetrabutylammoniumsulfid ((TBA)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) zum Poly(6-(thiophen-3-yl)hexan-1-sulfonat) (PTHS) um. Als optimales Lösemittel hat sich ein Gemisch aus THF/DMSO im Verhältnis von 6 : 1 erwiesen. Unter diesen Bedingungen besitzen sowohl das neutrale P3BrHT als auch das ionische Reagenz (TBA)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und das Produkt PTHS eine gute Löslichkeit, wodurch eine annähernd quantitative polymeranaloge Umsetzung der Bromgruppen erreicht wird.

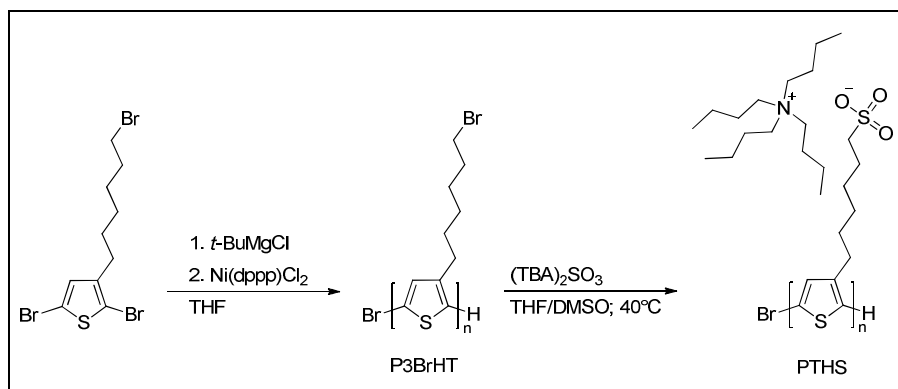


Abbildung 18: Polymeranaloge Darstellung eines stark anionischen CPEs auf Polythiophen-Basis nach Thelakkat<sup>47</sup>

## 4. Motivation

Während kationische CPEs standardmäßig über die polymeranaloge Funktionalisierung hergestellt werden,<sup>3,73,115,116</sup> waren stark anionische CPEs bis vor kurzem<sup>47/117</sup> nur über Direktsynthesen zugänglich. Diese Methoden führen zu einer vergleichsweise geringen Qualität der Produkte, die sich oft durch eine breite Polydispersität, geringe Regioselektivität und das Auftreten von Verunreinigungen in den anionischen CPEs bemerkbar macht. Dies kann sich negativ auf die Polymer-Eigenschaften, wie beispielsweise die Lochmobilität, auswirken.<sup>47,112,113</sup> Ein Ziel dieser Arbeit ist, eine polymeranaloge Darstellungsmethode für stark anionische CPEs zu entwickeln, wobei als Precursor-Polymer das neutrale Poly[3-(6-bromohexyl)thiophen] (P3BrHT) gewählt wird. Wie in der Einleitung beschrieben, wurde P3BrHT bereits in die stark kationischen CPEs Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (P3TMAHT) oder Poly[3-(6-imidazoliumhexyl)thiophen] (P3ImHT) überführt, die hervorragende Eigenschaften als Elektroneninjektionsschichten<sup>69,70,72,73</sup> in Bauelementen der

organischen Elektronik oder Sensor-Plattformen für die Detektion von biologischen- (DNA oder Proteine) <sup>118,119</sup> oder chemischen Substanzen (Tenside) <sup>48,120</sup> besitzen. Aufgrund dessen erscheint es interessant, aus dem gleichen Precursor-Polymer weitere CPE-Klassen zu generieren, da die resultierenden CPEs ein identisches Polymerrückgrat mit der gleichen Molekularmasse, Polydispersität und Regioselektivität besitzen und sich dann ausschließlich in der ionischen Seitenkette unterscheiden. Auf dieser Basis lassen sich die speziellen Einflüsse der jeweiligen ionischen Gruppen auf die Eigenschaften der CPEs genau untersuchen und miteinander vergleichen. Variationen in den Polymerrückgraten, die sich unterschiedlich stark auf die physikalischen Eigenschaften auswirken, wie beispielsweise auf das Aggregationsverhalten, <sup>47</sup> können so ausgeschlossen werden. Des Weiteren sollte sich aufgrund der präparativen Vorteile der polymeranalogen Funktionalisierung gegenüber der Direktsynthese auch die Darstellungen von komplexen CPEs, wie z.B. die der Kronenether-funktionalisierten CPs, erheblich vereinfachen lassen. Die verschiedenen polymeranalogen Funktionalisierungen der Homopolymere auf PT- und PF-Basis werden in Teil II. dieser Arbeit untersucht. Ein Teil der Ergebnisse wird auf die in Teil III. beschriebene Synthese doppelt hydrophiler Diblockcopolymeren auf Fluoren-Basis angewendet, deren Herstellung ebenfalls auf der polymeranalogen Funktionalisierung basiert.

## II. Kationische, anionische, zwitterionische und Kronenether-funktionalisierte Homopolyelektrolyte

### 5. Überblick

Die Abbildungen 1 und 2 geben einen Überblick über alle hergestellten Polymere, die in Teil II. dieser Arbeit beschrieben werden. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, wurden die verschiedenen CPE-Klassen auf Polythiophen-Basis aus dem Precursor-Polymer Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (P3BrHT; **P1**) hergestellt.

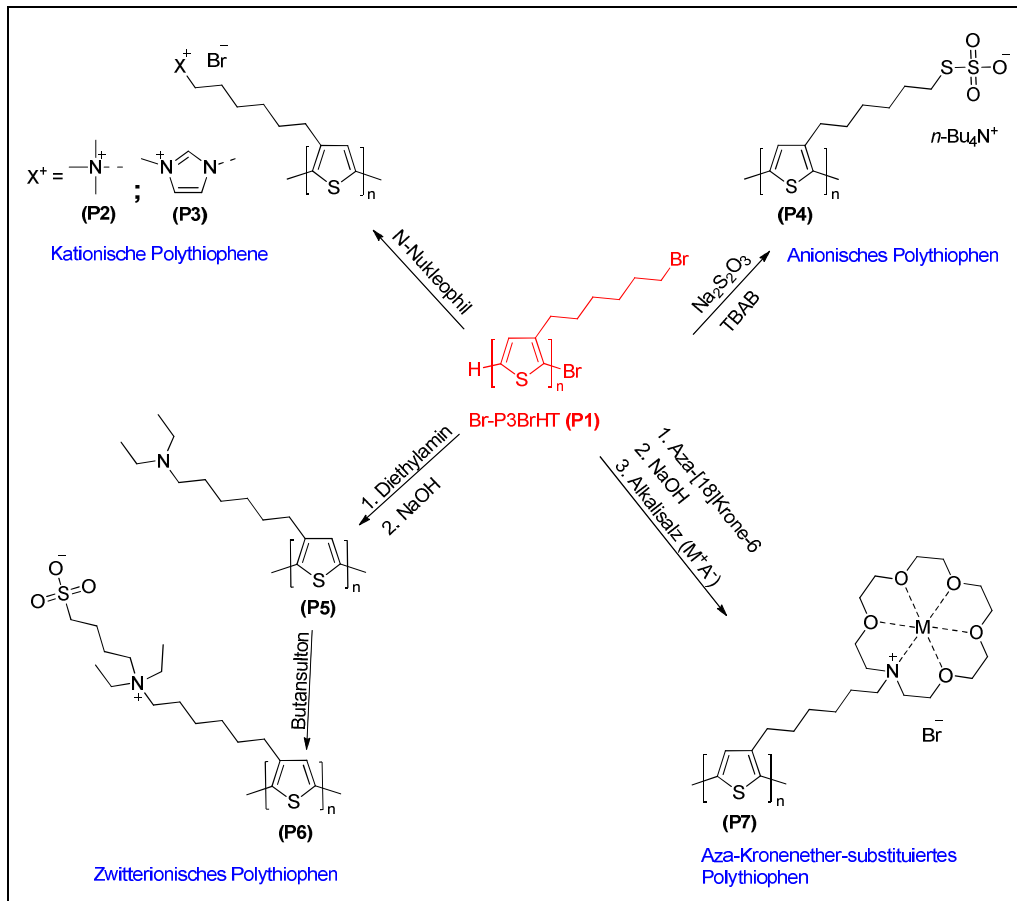


Abbildung 1: Polymeranaloge  $S_N2$ -Substitutionen am Precursor-Polymer **P1** (rot)

Weiterhin wurde die entwickelte Darstellungsmethode des anionischen Polythiophens Poly[3-(6-thiosulfathexyl)thiophen] (P3HTST; **P4**) auf ein Polyfluoren-basiertes System übertragen (Abb. 2). Dabei wurde das Precursor-Polymer Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] (PFB<sub>6</sub>; **P8**) in den entsprechenden anionischen Polyelektrolyten Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren]



## II. Homopolyelektrolyte

(PBTHF; **P10**) überführt. Als Vergleichsprobe für **P10** dient das kationische Polyfluoren Poly[9,9-bis-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)fluoren] PFIm6 (**P9**).

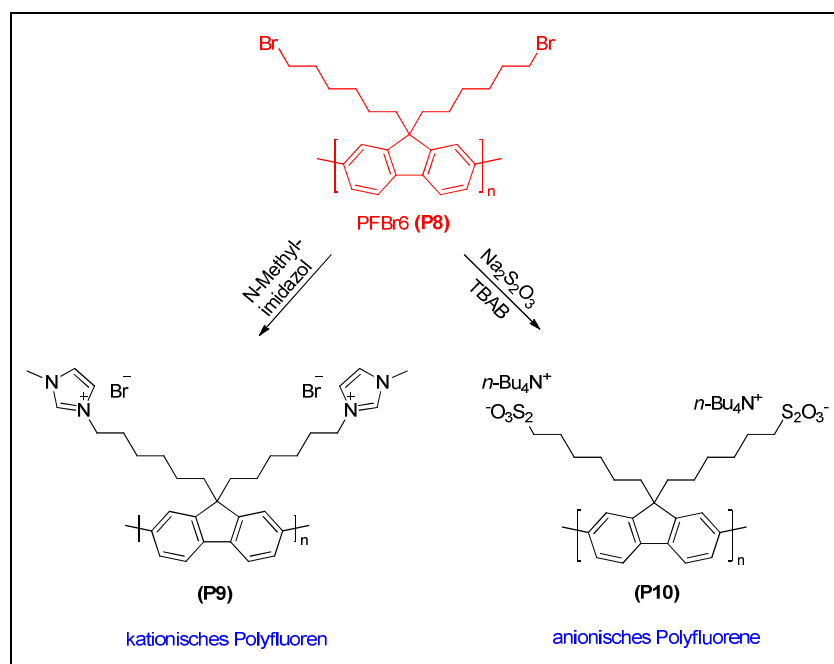


Abbildung 2: Syntheschema der Polyfluorenelektrolyte **P9** und **P10** über polymeranaloge  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitutionen

## 6. Darstellung der Precursor-Polymere

Die Precursor-Polymere **P1** und **P8** (rot markiert) wurden über Standardreaktionen hergestellt (Abb. 3 und 4). Die Syntheseroute von Br-P3BrHT (**P1**) beginnt mit der Lithiierung von 3-Bromthiophen mit anschließender Alkylierungsreaktion zum 3-Bromhexylthiophen (**1**).<sup>84</sup> Dieses wurde in den 2- und 5-Positionen bromiert und über die Grignard-Metathese-Methode (Teil I., Kapitel 3.2.) zum Brom-endständigen Br-P3BrHT (**P1**) polykondensiert.<sup>121–123</sup> Das Precursor-Polymer **P1** wurde gezielt mit vier verschiedenen Molekulargewichten von **A**  $\approx$  4.000 g/mol, **B**  $\approx$  8.000 g/mol, **C**  $\approx$  12.000 g/mol und **D**  $\approx$  15.000 g/mol hergestellt. Die entsprechenden Polydispersitäten liegen zwischen 1,1 und 1,2. Nähere Informationen zur Synthese sind im experimentellen Part (Teil IV., Kapitel 16.3.1.) aufgeführt.

## II. Homopolyelektrolyte

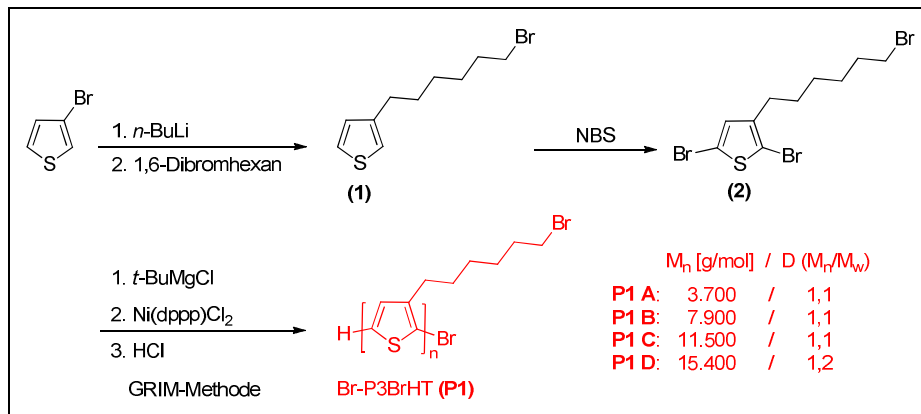


Abbildung 3: Syntheseroute des Precursor-Polymers Br-P3BrHT

Die Syntheseroute des Polyfluoren-basierten Precursor-Polymers PFBr6 (**P8**) beginnt mit der Bromierung von Fluoren<sup>124</sup> mit anschließender Dialkylierung in Position 7 (Abb. 4).<sup>125,126</sup> Das resultierende Monomer (**4**) wurde mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zum Mono-Boronester-funktionalisierten AB-Monomer (**5**) umgesetzt.<sup>127</sup> AB-Polykondensation von Monomer (**5**) führte zu dem Homopolymer PFBr6 (**P8**).<sup>128</sup> Das Precursor-Polymer **P8** besitzt ein Molekulargewicht von  $M_n = 14.300$  g/mol mit einer Polydispersität von  $PD = 2,0$ .

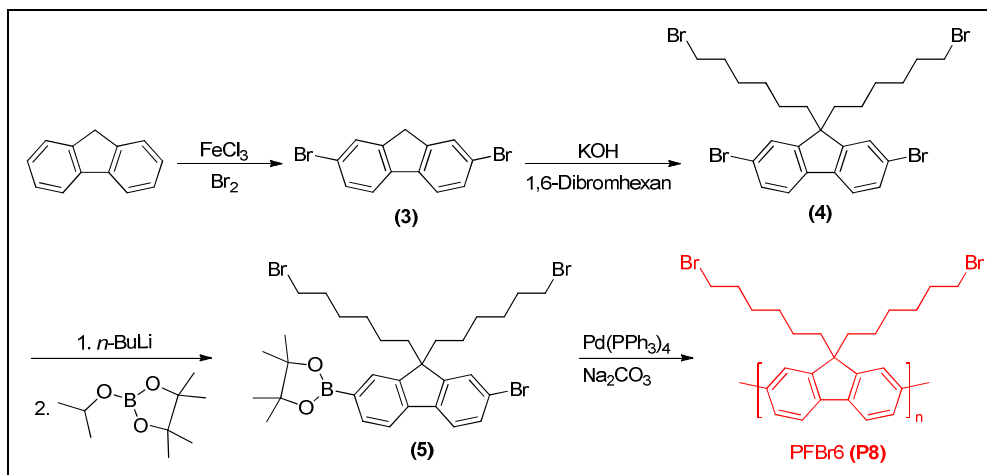


Abbildung 4: Darstellung des Precursor-Polymers PFBr6 (**P8**) in einer Suzuki-Kreuzkupplung

### 7. Kationische konjugierte Polyelektrolyte

Die kationischen CPEs **P2**, **P3** und **P9** wurden nach Standardmethoden<sup>49,115</sup> hergestellt und dienen in dieser Arbeit als Vergleichspolymere. Nähere Informationen zur Synthese sind im experimentellen Teil aufgeführt (Teil IV., Kapitel 16.3.).

#### 7.1. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden ausschließlich Ergebnisse dargestellt, die für einen Vergleich mit den anderen CPEs dienen. Für nähere Informationen zu den Eigenschaften und Anwendungen der kationischen CPEs auf Polythiophen-Basis sei auf die Dissertation von Andrea Gutacker verwiesen.<sup>49</sup>

##### 7.1.1. Charakterisierung

Durch die Einführung der kationischen Gruppen werden die strukturellen, sowie morphologischen Eigenschaften der Polythiophene stark verändert. Die Veränderungen machen sich in den optischen Spektren bemerkbar, wie anhand des Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen]s (P3TMAHT; **P2**) und dessen Precursor-Polymer P3BrHT (**P1**) in Abbildung 5 deutlich wird. Sowohl die Absorptions- als auch Fluoreszenzbanden erfahren bei dem Übergang vom neutralen zum kationischen Polymer eine signifikante hypsochrome Verschiebung von ca. 15 nm in Lösung und ca. 70 nm im festen Zustand. Die stark bathochrom verschobenen Absorptions- ( $\lambda_{\max} = 518$  nm) und Fluoreszenzbanden ( $\lambda_{\max} = 698$  nm) der festen Phase von **P1** deuten auf eine hochgeordnete Festphasenstruktur hin, die für rrP3AT-Derivate (vgl. Teil I., Kapitel 3.2.) typischerweise in Form von Nanofibrillen gefunden wird.<sup>104</sup> Diese polykristallinen Eigenschaften gehen mit der Einführung der ionischen Gruppen verloren. Diese Resultate stehen mit Dynamischen Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC)-Messungen im Einklang. Während **P1** deutliche Phasenübergänge in den Bereichen um 80 und 140°C aufweist (vgl. Teil IV., Kapitel 16.3.1.), können für das kationische CPE (**P2**) keine Phasenübergänge beobachtet werden.<sup>49</sup>

## II. Homopolyelektrolyte

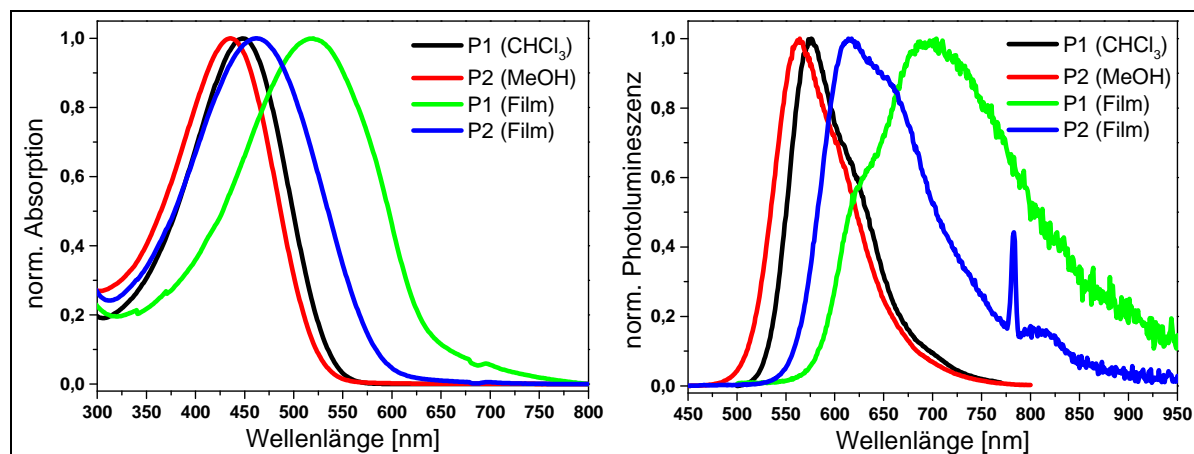


Abbildung 5: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von P1 und P2 in Lösung und festem Zustand;  
Anregung bei 440 nm

Im Gegensatz zu den Polythiophen-Derivaten führt die Einführung der ionischen Gruppen bei PFBr6 (**P8**) zu einer geringen bathochromen Verschiebung ( $\Delta\lambda \approx 10$  nm) von  $\lambda_{\max}$  in der festen Phase (Abb. 6). Darüber hinaus wird für das kationische PFI<sub>m</sub>6 (**P9**) eine Schulter der Absorptionsbande bei 411 nm beobachtet, die auf eine höher geordnete Packung von **P9** in der festen Phase hindeutet. Möglicherweise bewirken die intermolekular abstoßenden Kräfte der positiven Imidazolium-Gruppen eine Planarisierung des Polymerrückgrats (vgl. Teil I., Kapitel 3.).<sup>46,47,129</sup>

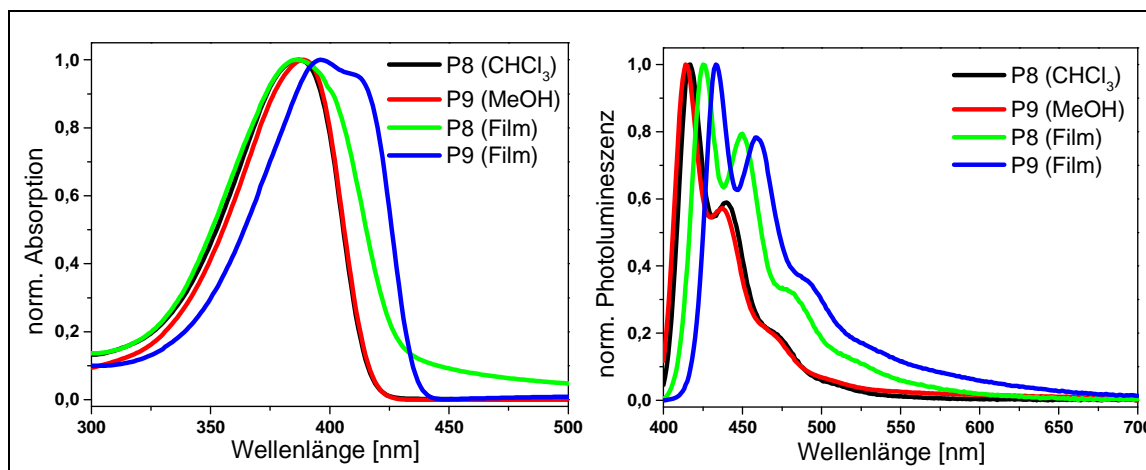


Abbildung 6: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von P8 und P9 in Lösung und festem Zustand;  
Anregung bei 330 nm

### 7.1.2. Wechselwirkungsverhalten von Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (P3TMAHT) mit ionischen und polaren Substanzen

Wie in Teil I., Kapitel 3.1.2. beschrieben, werden CPEs für Anwendungen als mögliche Detektoren für chemische und biologische Substanzen untersucht. Insbesondere in Polythiophenen besteht eine hohe Empfindlichkeit der optoelektronischen Eigenschaften gegenüber konformativen Veränderungen,<sup>130</sup> wie anhand der in Abbildung 5 dargestellten Absorptions- und Fluoreszenzspektren deutlich wird.

In Kooperation mit der Gruppe von Prof. Rachel C. Evans am Trinity College in Dublin wurde das Wechselwirkungsverhalten von **P1** mit anionischen Tensiden in wässrigen Lösungen untersucht.<sup>48</sup> Es konnte gezeigt werden, dass sich bei der Zugabe von anionischen Tensiden zu einer wässrigen P3TMAHT-Lösung supramolekulare P3TMAHT-Tensid-Komplexe ausbilden, deren genaue Strukturen vom molaren Verhältnis P3TMAHT/(Tensid)<sub>x</sub> mit  $x = 0 - 1$  abhängt. In Abbildung 7 wird dies anhand von P3TMAHT und Natriumdodecylsulfat (SDS) dargestellt. Bereits unterhalb der kritischen Mizellkonzentration (CMC) von SDS werden bündelartige und blattähnliche Partikelstrukturen aus P3TMAHT(SDS)<sub>0,2-2</sub> ausgebildet. Die Phasenseparation des kationischen P3TMAHT innerhalb der Komplexe macht sich in einer Rotverschiebung der Fluoreszenz und Entstehung zusätzlicher Emissionsbanden (Feinstruktur) bemerkbar (vgl. Kapitel 9.2.3.). Oberhalb der CMC ( $x \approx 5$ ) wird eine neue Spezies von Komplexen mit de-aggregierten Polymeren ausgebildet (Polymer-modifizierte SDS-Mizellen), wodurch es zu einer Intensitätserhöhung sowie Blauverschiebung der Fluoreszenz kommt.<sup>48,131,132</sup>

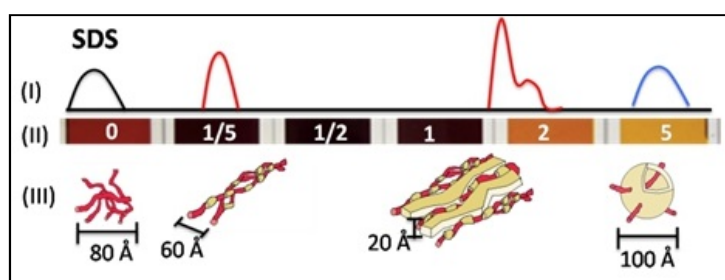


Abbildung 7: Zusammenhang zwischen Struktur der P3TMAHT-SDS-Komplexe (mittels SANS ermittelt) und der optischen Antwort in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis P3TMAHT/(SDS)<sub>x</sub> mit  $x = 0 - 1$ ; (I) Fluorometrische Antwort; (II) Kolometrische Antwort; (III) Komplexstruktur (CMC (SDS) bei  $x \approx 1/2$  erreicht)<sup>48</sup>

In Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dieter Neher an der Universität Potsdam wurde ein temperaturempfindlicher Fluoreszenzsensor, bestehend aus einer wässrigen Lösung eines

## II. Homopolyelektrolyte

Coumarin- bzw. Polyethylenoxy- (PEO)-funktionalisierten Methacrylat-Copolymeren (CLP) und des kationischen P3TMAHTs (**P2**), entwickelt (Abb. 8).<sup>133</sup> CLP besitzt eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST; „lower critical solution temperature“). Da die Mischungsentropie  $\Delta S_{\text{mix}}$  bei LCST-artigen Polymeren in wässrigen Lösungen negativ ist, wird ab einer bestimmten Temperatur die Gibbs-Energie der Mischung  $\Delta G_{\text{mix}}$  positiv (wenn  $|\Delta H_{\text{mix}}| < |T \Delta S_{\text{mix}}|$ ).

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

Im Falle des CLPs wird in Wasser ab einer Temperatur von 50 °C die freie Enthalpie positiv ( $\Delta G_{\text{mix}} > 0$ ), so dass der Lösungsprozess thermodynamisch ungünstig wird. Aus diesem Grund findet ein Übergang von der hydratisierten zu der dehydratisierten Phase statt, begleitet von einer Phasenseparation der Polymerkomponenten. Die Fluoreszenz des Systems hängt von den beiden Mischungszuständen ab. In der gelösten Phase (unter 50 °C) findet ein effektiver Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) vom CLP (Donor) zum P3TMAHT (Akzeptor) statt, was sich in einer starken Akzeptor-Emission bemerkbar macht (schwarze Linie, Abb. 8). Durch die Phasenseparation (über 50 °C) wird der FRET behindert, was zu einer stärkeren Coumarin-Emission führt (rote Linie, Abb. 8).

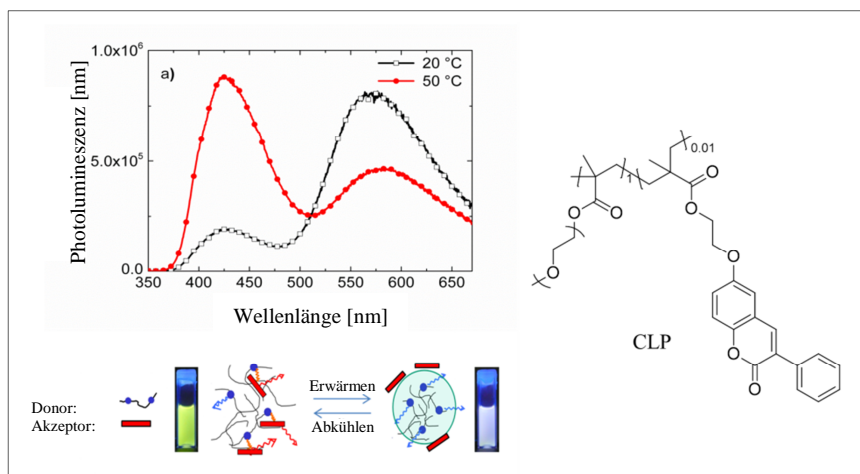


Abbildung 8: Temperaturabhängige Fluoreszenz des wässrigen Systems aus P3TMAHT und CLP<sup>133</sup>

## 8. Anionische Alkylthiosulfat-basierte konjugierte Polyelektrolyte

### 8.1. Einleitung und Ziel

Wie bereits in Teil I., Kapitel 3.2. erwähnt, waren bis vor kurzem<sup>47</sup> keine polymeranalogen Funktionalisierungen zu stark anionischen CPEs bekannt. Um die Bromfunktion der Precursor-Polymere **P1** und **P8** polymeranalog in eine stark anionische Gruppe umzuwandeln, wird eine möglichst quantitativ ablaufende  $S_N2$ -Substitution benötigt, bei der ein zweifach negativ geladenes Nukleophil die Bromfunktion substituiert. Diesbezüglich wurde in der Literatur nur eine Reaktion gefunden, die den Anforderungen gerecht wird. 1874 setzte Hans Bunte Ethylbromid mit Natriumthiosulfat quantitativ zum entsprechenden Salz des Thioschwefelsäureethylesters um (Abb. 9).<sup>134</sup>

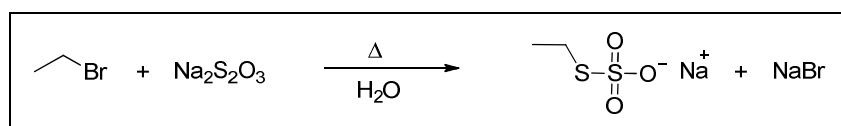


Abbildung 9: Synthese von S-Ethylthiosulfat nach Hans Bunte

Die sogenannten Bunte-Salze haben die allgemeine Formel  $R-S-SO_3M$ , wobei R für einen organischen Rest und M für ein einwertiges Metall steht. Unter Normalbedingungen sind diese luft- und wasserstabil. Die Darstellungsreaktion funktioniert mit primären sowie sekundären Alkylhalogeniden und toleriert eine große Anzahl an funktionellen Gruppen.<sup>134,135</sup>

### Eigenschaften der Bunte-Salze

Bunte-Salze sind in polaren Lösemitteln wie Wasser, Methanol oder Ethanol löslich. In vielen Fällen können sie durch Umkristallisation aus wässrig alkoholischen Lösungen gereinigt werden, wobei oftmals Kristallwasser im Salz verbleibt. Bunte-Salze zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern eine Art Glas-Übergang. Beim Erhitzen über 100 °C findet eine Zersetzung des Salzes statt.<sup>134</sup> Aufgrund ihrer vielseitigen Reaktivität sind Bunte-Salze in der Lage, verschiedene Folge-Reaktionen einzugehen, wobei die Umwandlungen in die entsprechenden Disulfid- und Thiol-Verbindungen zu den wichtigsten Reaktionen zählen. Wie in Abbildung 10 gezeigt, kann die Umwandlung unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erfolgen.<sup>134</sup>

## II. Homopolyelektrolyte

Nukleophile können an beiden Schwefelatomen des Thioschwefelsäureesters angreifen. Unter basischen Bedingungen greifen Nukleophile das am organischen Rest gebundene Schwefelatom unter Abspaltung von Sulfit an (blaue Reaktionspfeile Abb. 10). Somit führt die Reaktion mit Thiolaten ( $\text{RS}^-$ ) oder Sulfiden ( $\text{S}^{2-}$ ) zu Disulfid-Verbindungen, wobei die Reaktion mit Sulfid vermutlich über ein Trisulfid-Intermediat abläuft.<sup>134</sup> Unter sauren Bedingungen wird das Schwefelatom der  $\text{SO}_3$ -Gruppe unter Abspaltung von Thiol nukleophil angegriffen (rote Reaktionspfeile Abb. 10). Mit schwachen Säuren findet dabei eine unvollständige Umsetzung statt, so dass die Thiolverbindungen mit den nicht umgesetzten Thioschwefelsäureestern teilweise zu Disulfiden weiterreagieren können.<sup>136</sup> Darüber hinaus lassen sich die entsprechenden Thiol- oder Disulfid-Verbindungen, je nachdem, welche Reaktionsbedingungen gewählt werden, auch in diversen Redoxreaktionen gewinnen (schwarze Reaktionspfeile Abb. 10). Im Falle der thermischen Zersetzung disproportioniert die  $\text{SO}_3$ -Gruppe in Schwefeldioxid und Sulfat.

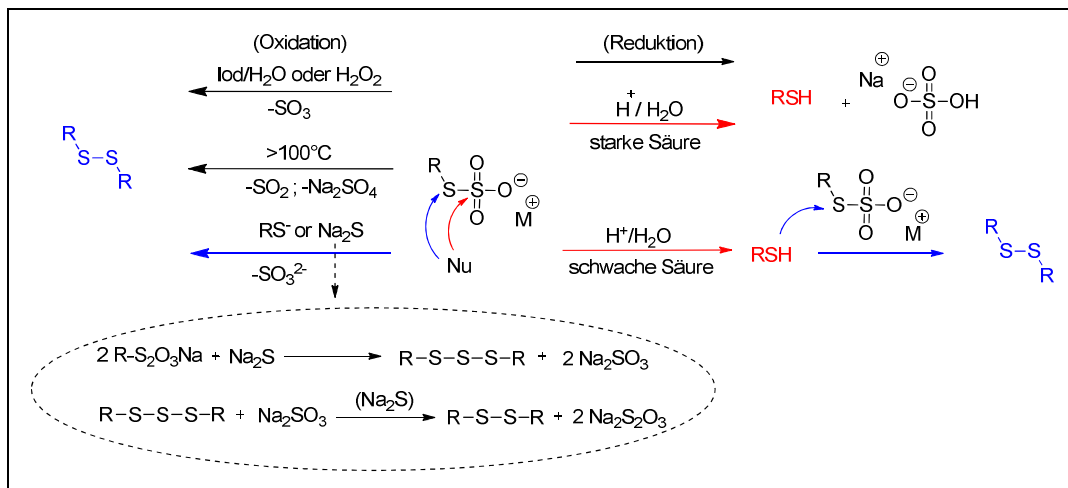


Abbildung 10: Umwandlungsreaktionen der Bunte-Salze in Thiol- und Disulfid-Verbindungen

### Anwendung der Bunte-Salze

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts waren Bunte-Salze vor allem für die Textilindustrie von großem Interesse. Dabei spielte die alkalische Fixierung von Bunte-Salzen auf Zellulose und anderen Textilien eine wichtige Rolle. Bunte-Salze, die über die nukleophile Addition von Thiosulfat an aktivierte Doppelbindungen gewonnen werden, besitzen die Eigenschaft, die  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppe unter alkalischen Bedingungen wieder quantitativ abzuspalten. Diese Eigenschaft wurde beispielsweise bei der Textilveredlung mit Vinyl-Sulfonen ausgenutzt (Abb. 11). Dabei wird das Vinyl-Sulfon in ein wasserlösliches Bunte-



## II. Homopolyelektrolyte

Salz überführt und in einer wässrigen Zellulose-Suspension gelöst. Aufgrund der Wasserlöslichkeit kann das Bunte-Salz gleichmäßig in alle Poren des Textils diffundieren. Durch die Erhöhung des pH-Wertes wird das schwerlösliche Vinyl-Sulfon zurückgewonnen und über eine nukleophile Addition an die polaren OH-Gruppen der Zellulose an das Gewebe kovalent gebunden.<sup>134</sup>

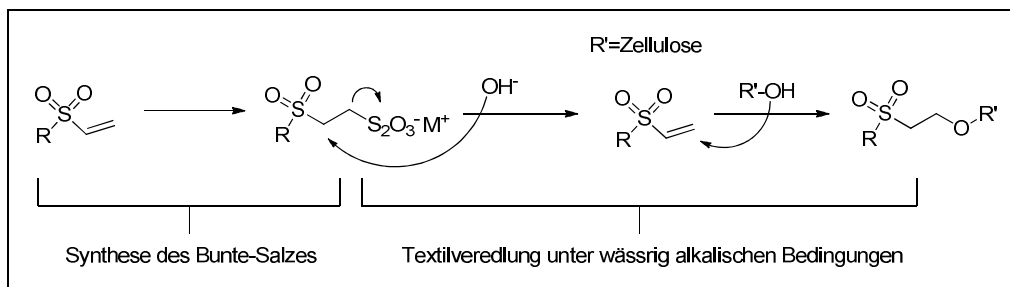


Abbildung 11: Alkalische Fixierung von Bunte-Salzen auf Textilien

Während im vorigen Beispiel (Abb. 11) das Bunte-Salz lediglich als Hilfskomponente dient (Erhöhung der Wasser-Löslichkeit), wurden Fixierungsverfahren entwickelt, die ausschließlich auf den chemischen Eigenschaften der Bunte-Salze beruhen. So wurden Polykondensationsfarbstoffe, sogenannte Bunte-Salz-Farbstoffe, entwickelt, die auf Zellulose in Gegenwart von Kondensationsmitteln unter milden Bedingungen zu hochmolekularen, unlöslichen Farbstoff-Komplexen kondensieren. Dabei werden die Farbstoff-Precursor, die mehr als eine Thiosulfat-Funktion tragen, über die Bildung von Disulfidbrücken vernetzt. Diese Art der Fixierung, bei der keine direkte Reaktion mit der Faser eintritt, führt zu nassechten Färbungen. Abbildung 12 zeigt ein Beispiel eines Bunte-Salz-Azo-Farbstoffes. Der wasserlösliche Farbstoff-Precursor wird mit Hilfe des Kondensationsmittels Natriumsulfid vernetzt.<sup>137</sup>

## II. Homopolyelektrolyte

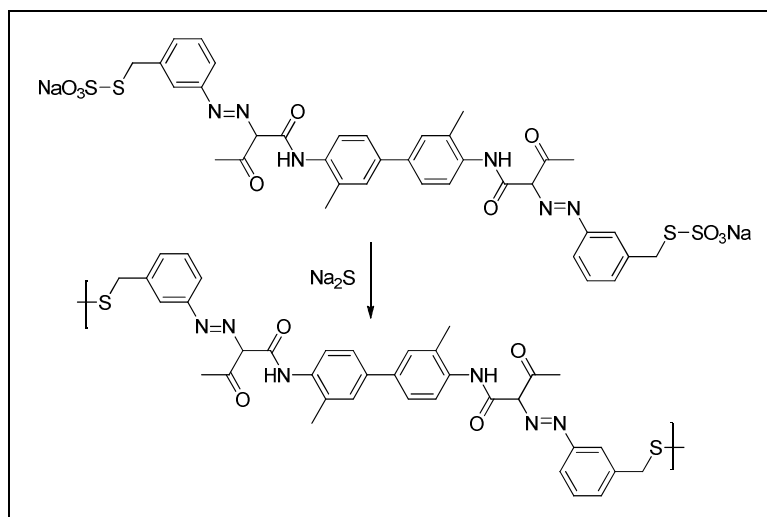


Abbildung 12: Beispiel eines polykondensierten Bunte-Salz-Farbstoffes

Bunte-Salze können nicht nur auf Textilien, sondern auch auf Metalloberflächen, wie beispielsweise Gold oder Silber, fixiert werden. Die Deposition von dünnen organischen Schichten aus Thiolen oder Disulfiden, sogenannte „self-assembled monolayers“ (SAMs), ist ein etabliertes Verfahren in der Nanotechnologie zur Modifikation von Goldoberflächen.<sup>138</sup> Hierbei können Bunte-Salze als Vorstufen der oberflächenreaktiven Schwefelverbindungen (Disulfide und Thiole) dienen.<sup>139</sup>

SAMs bestehen aus einer einschichtigen Anordnung von Molekülen, üblicherweise organischen Molekülen, auf einer festen Oberfläche.<sup>140</sup> Systeme aus organischen Molekülen mit Schwefel-tragenden „Ankergruppen“ und oxidfreien Metallen gehören zu den wichtigsten und besterforschten SAMs. Alkanthiole oder auch Dialkyldisulfide besitzen die Eigenschaft, kovalente Bindungen mit Gold- oder Silberatomen einzugehen, wobei die spontane Anordnung der Moleküle aus der Gas- oder Flüssigphase erfolgen kann. Aufgrund der einfachen Versuchsdurchführung werden die meisten SAM-Prozesse in flüssiger Phase durchgeführt.<sup>138</sup> Eine Reihe präparativer Faktoren wie die Wahl des Lösemittels, Temperatur, Konzentration, Eintauchzeit, Reinheit des Präparats und Adsorbats, Sauerstoffkonzentration der Lösung und vor allem Struktur des Adsorbats haben einen Einfluss auf die SAM-Struktur. Im Falle von Alkanthiolen werden polare Lösemittel wie Ethanol bevorzugt, da „self-assembly“ aus unpolaren Lösungen zu einer weniger geordneten Struktur in der Monoschicht führt.<sup>141</sup> Anwendung findet die etablierte SAM-Methode in den Bereichen der Biochemie, Sensorik und organischen Elektronik.<sup>138</sup> Dabei werden die physikalischen und elektronischen Eigenschaften der Metalloberflächen wie Benetzbarkeit, Oberflächenspannung, Absorption oder Austrittsarbeit verändert.<sup>140,142,143</sup> Letzteres wird durch die Bildung einer Dipolschicht an der Phasengrenze der Metalloberfläche hervorgerufen.<sup>144</sup> Je nachdem in welche Richtung das

## II. Homopolyelektrolyte

Dipolmoment der Monoschicht, abhängig von der molekularen Struktur des Alkyl-Thiols, zeigt, wird die Austrittsarbeit des Metalls (z.B. Gold) erhöht oder erniedrigt. Zum Beispiel führen Alkyl-Thiole mit einer hydrophoben Alkylkette zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit von Gold um ungefähr 1 eV, während Alkylthiole mit fluorierten terminalen Gruppen die Austrittsarbeit um ca. 0,5 eV erhöhen.<sup>142</sup>

Monoschichten auf Metalloberflächen, die aus konjugierten Polymeren bestehen, wurden in der Literatur bereits mehrfach beschrieben.<sup>145-147</sup> Dabei werden zunächst SAMs aus niedermolekularen Einheiten gebildet, welche anschließend über eine oxidative Kupplung zu poly- oder oligomeren Monoschichten umgewandelt werden.

Hingegen wurde das „self-assembly“ von polymeren Substanzen, deren Einheiten Kopfgruppen für die Metallanknüpfung besitzen, bisher kaum untersucht. Das einzig bekannte Literaturbeispiel beschreibt ein Thioschwefelsäureester-funktionalisiertes Zellulose-Derivat (TSHP) (Abb. 13).<sup>148</sup> Aus einer wässrigen Lösung von TSHP (3 mg/ml  $\approx$  0,002 mmol/ml -SSO<sub>3</sub>-Gruppen) heraus können sich die Polysaccharid-Moleküle auf einer frisch präparierten Goldschicht anlagern. Nach 24 Stunden Einwirkzeit bei Raumtemperatur werden  $4 \pm 1$  nm dicke Zelluloseschichten erhalten. Die Autoren konnten zeigen, dass die Bioverträglichkeit des Goldes durch die Zellulose-Abdeckung erhöht werden kann.

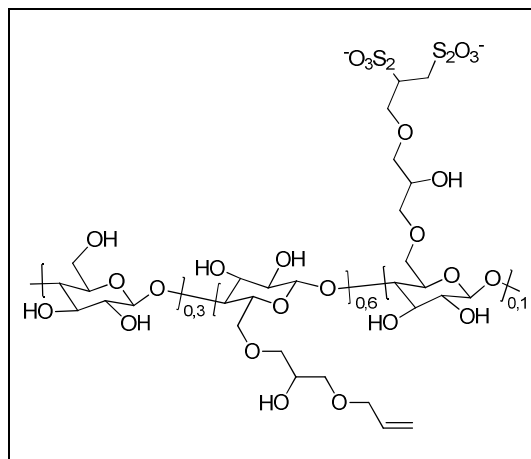


Abbildung 13: Thiosulfat-tragendes Polysaccharid 6-O-(2,3-bis(thiosulfat)propyl-oxy-2-hydroxy-propyl)-Zellulose (TSHP)

### Zielsetzung

Bunte-Salze sind aufgrund ihrer interessanten Eigenschaften vor allem als Hilfskomponenten für die Verbesserung der Wasser-Löslichkeit oder die Fixierung organischer Materialien von Nutzen. In dieser Arbeit sollen diese Eigenschaften auf konjugierten Polymere (CP) übertragen werden, indem die Thioschwefelsäureester-Gruppen in die Seitenketten von CPs eingeführt werden. Die neuartigen konjugierten Bunte-Salz-Polyelektrolyte (BS-CPE) sollen analysiert und auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Für die polymeranaloge Substitution eines Halogen-funktionalisierten Polymers zu einem stark anionischen Polyelektrolyten sollte das Thiosulfatanion als Nukleophil geeignet sein. Auf der einen Seite besitzt es mit dem negativ polarisierten Schwefelatom ein weiches nukleophiles Zentrum, wodurch es effiziente Reaktionen mit elektrophilen Kohlenstoff-Verbindungen eingehen kann (HSAB-Prinzip)<sup>149</sup> und auf der anderen Seite gehören die resultierenden Thioschwefelsäure-Derivate zu den starken (Brönsted-)Säuren,<sup>150</sup> wodurch die Bildung stark anionischer CPEs gewährleistet ist. Im Falle des Polythiophens ergibt sich aus dieser Zielstellung die in Abbildung 14 dargestellte Reaktion. Die Precursor-Polymere P3BrHT **P1** oder PBr6 **P8** sollen mit einem Thiosulfat-Salz in die entsprechenden BS-CPEs überführt werden.

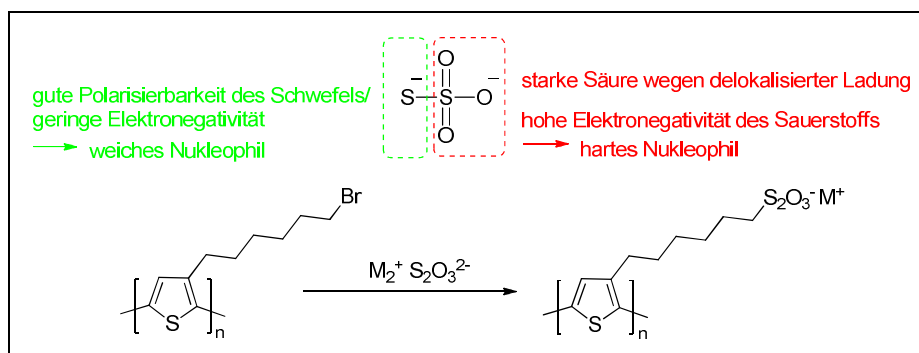


Abbildung 14: Polymeranaloge Darstellung eines „Bunte-Salz“-Polythiophens

### 8.2. Ergebnisse

#### 8.2.1. Poly[3-(6-thiosulfathexyl)thiophen] (P3HTST)

Im ersten Schritt wurden Bunte-Salz-CPEs (BS-CPE) auf Polythiophen-Basis hergestellt und untersucht.

##### 8.2.1.1. Synthese

Das Precursor-Polymer Br-P3BrHT (**P1**) wurde unter den in Abbildung 15 dargestellten Reaktionsbedingungen mit Natrium-Thiosulfat in einer polymeranalogen  $S_N2$ -Substitution zum Zielpolymer Poly[3-(6-thiosulfathexyl)thiophen] P3HTST (**P4**) umgesetzt. Dabei wurde eine THF-Lösung des Polymers **P1** mit einer 5 M-wässrigen Natrium-Thiosulfat-Lösung zusammen gegeben. Unter diesen Bedingungen bildet sich ein Zweiphasensystem, bestehend aus der organischen Polymer- und der wässrigen Natrium-Thiosulfat-Lösung. Des Weiteren wurde dem Gemisch der Phasen-Transferkatalysator Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) im Überschuss hinzugefügt. Auf der einen Seite gewährleistet TBAB eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit in dem heterogenen Gemisch und auf der anderen Seite erhöhen die Tetrabutylammonium (TBA)-Gegen-Ionen die Löslichkeit des gebildeten anionischen Polyelektrolyten in organischen Lösemittel.<sup>151,152</sup> Das Reaktionsprinzip ist in Abbildung 11 dargestellt. Die Natrium-Salze ( $Na_2S_2O_3$  und NaBr) befinden sich überwiegend in der wässrigen Phase, wobei die TBA-Salze ( $(TBA)_2-S_2O_3$  und TBAB) vorzugsweise in die organische Phase übergehen. Die im Anschluss an die Reaktion abgetrennte organische Phase enthält hauptsächlich TBA-Kationen, so dass diese während der Aufarbeitung nahezu quantitativ in das anionische Polymer eingebaut werden.

## II. Homopolyelektrolyte

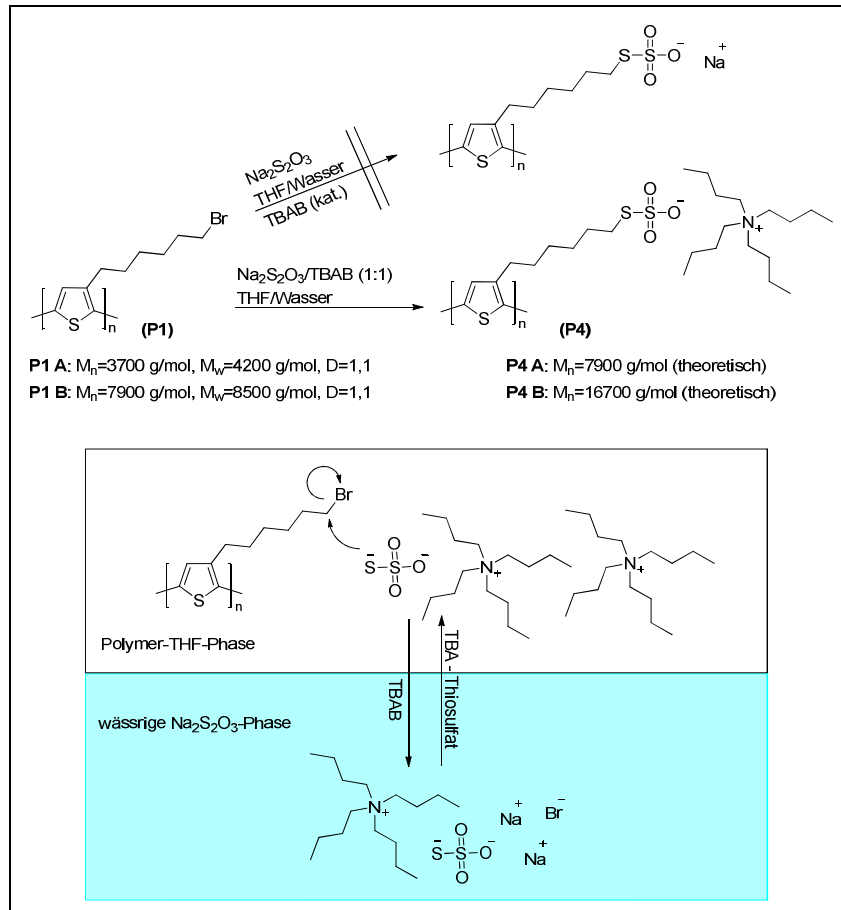


Abbildung 15: Reaktionsbedingungen und Prinzip der polymeranalogen Darstellung des konjugierten Bunte-Salz-Polyelektrolyts Poly[3-(6-thiosulfathexyl)thiophen] P3HTST (**P4**)

Katalytische Mengen des TBABs führen ebenfalls zu einer Umsetzung des Br-P3BrHT. Allerdings wird unter diesen Bedingungen, spätestens nach der Aufarbeitung und Isolierung des Produkts, eine unlösliche Substanz isoliert, die nicht weiter analysiert wurde. **P4** weist hingegen eine gute Löslichkeit in polaren organischen Lösemitteln wie beispielsweise Methanol auf. Es wurden zwei verschiedene Fraktionen des Precursor-Polymers P3BrHT (**P1**) mit den zahlenmittleren Molmassen ( $M_n$ ) von 3.700 g/mol (**P1 A**; PD = 1,1) und 7.900 g/mol (**P1 B**; PD = 1,1) unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt (Abb. 11). Die Molmassen der resultierenden Bunte-Salz-Polymeren **P4 A** und **P4 B** ließen sich aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Polymer und Säulen-Material nicht durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmen und wurden somit aus den  $M_n$ -Werten der jeweiligen **P1**-Precursor-Polymeren abgeleitet.

## 8.2.1.2. Charakterisierung

Um zu untersuchen, ob das sterisch anspruchsvolle TBA-Kation neben der Löslichkeitserhöhung auch einen stabilisierenden Effekt auf die reaktiven Thioschwefelsäureester-Gruppen hat, wurden niedermolekulare Modellverbindungen, ein klassisches- (**6**) und ein TBA-modifiziertes Bunte-Salz (**7**), synthetisiert (Abb. 16) und auf ihre thermische Stabilität untersucht. Analog zum in Abbildung 15 dargestellten Reaktionsprinzip wurden die Natrium-Kationen durch TBA-Kationen über ein Zweiphasensystem THF/Wasser ausgetauscht. Trennung, Reinigung und Eindampfen der organischen Phase resultierte in einer viskosen klaren Flüssigkeit von **7**.

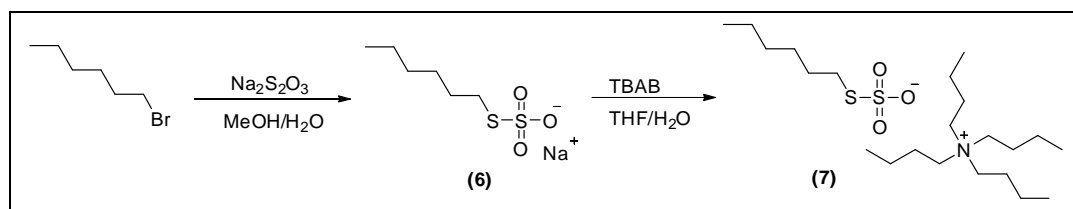


Abbildung 16: Synthese der Modellverbindungen Natrium *n*-Hexylthiosulfat (**6**)<sup>153</sup> und Tetrabutylammonium *n*-Hexylthiosulfat (**7**)

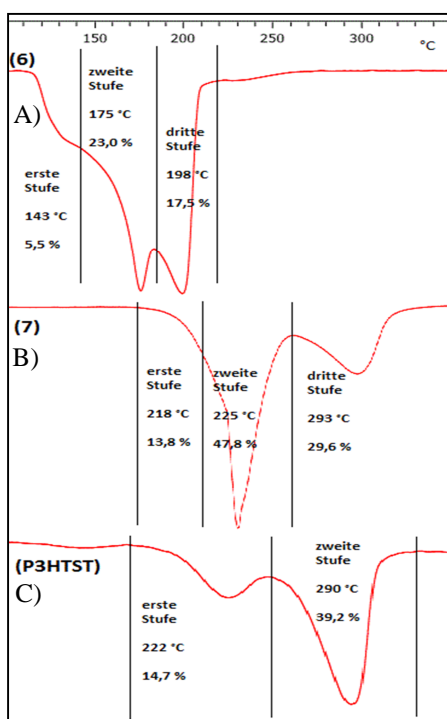


Abbildung 17: Thermogravimetrische Analysen (TGA) von TBA modifizierten Bunte-Salzen

Laut Literatur beginnen Bunte-Salze sich ab einer Temperatur von 100 °C unter  $\text{SO}_2$ -Abgabe zu zersetzen.<sup>134</sup> Dieses steht im Einklang mit der durchgeführten TGA-Messung von Natrium *n*-Hexylthiosulfat (**6**) (Abb. 17 A). Die Zersetzung von **6** beginnt bei ungefähr 110 °C (Wendepunkt der ersten Zerfallsstufe: 143 °C). Nach den ersten beiden Zerfallsstufen wird ein Massenverlust von 28,5 % gemessen, was nahezu dem theoretischen  $\text{SO}_2$ -Masse-Anteil (29 %) entspricht. Die Zersetzung des TBA-modifizierten Bunte-Salzes **7** tritt hingegen erst bei ungefähr 170 °C ein (Abb. 17 B). Die erste Zerfallsstufe weist einen Wendepunkt bei 218 °C und einen Masseverlust von 13,8 % (theoretischer  $\text{SO}_2$ -Masse-Anteil: 14,6 %) auf. Diese Zerfallsstufen sind mit denen des Bunte-Salz-Polymers (P3HTST, **P4 B**)

## II. Homopolyelektrolyte

vergleichbar (Abb. 17 C). Die thermische Zersetzung von P3HTST beginnt ebenfalls bei ca. 170 °C. Der entsprechende Masseverlust nach der ersten Stufe beträgt 14,7 % (theoretischer SO<sub>2</sub>-Masse-Anteil: 12,3 %). Der geringe Masseverlust bei ca. 150 °C (<1 %) ist möglicherweise auf Lösemittelreste zurückzuführen. Der Vergleich der drei TGA-Messungen zeigt deutlich, dass die TBA-Kationen die thermische Stabilität, vermutlich durch sterische Abschirmung, erhöhen. Das TBA-Kation spielt also nicht nur während der Reaktion als Phasentransferkatalysator, sondern auch im Endprodukt als stabilisierendes und löslichkeitsvermittelndes Gegen-Ion eine wichtige Rolle.

Sowohl die NMR-Messungen (Abb. 18) als auch die Elementaranalysen (Tabelle 1) von P3HTST deuten auf eine quantitative Umsetzung von **P1** hin. Das <sup>1</sup>H-Signal der Methylen-Gruppe in  $\alpha$ -Position zur Brom-Funktion ist vollständig verschwunden (-CH<sub>2</sub>-Br (P3BrHT) = 3,42 ppm). Stattdessen erscheint das Methylensignal der Thioschwefelsäureester-Gruppe im höheren Feld bei 3,10 ppm (CH<sub>2</sub>-SSO<sub>3</sub>, Signal 3). Die weiteren Signale der Alkylketten des Polyelektrolyten sowie des TBA-Kations liegen im Bereich zwischen 1,00 - 3,30 ppm, wobei deren Integrale auf ein 1:1-Verhältnis von Thioschwefelsäureester-Gruppen und TBA-Kationen hindeuten. Das aromatische Proton besitzt eine chemische Verschiebung von ca. 7,06 ppm.

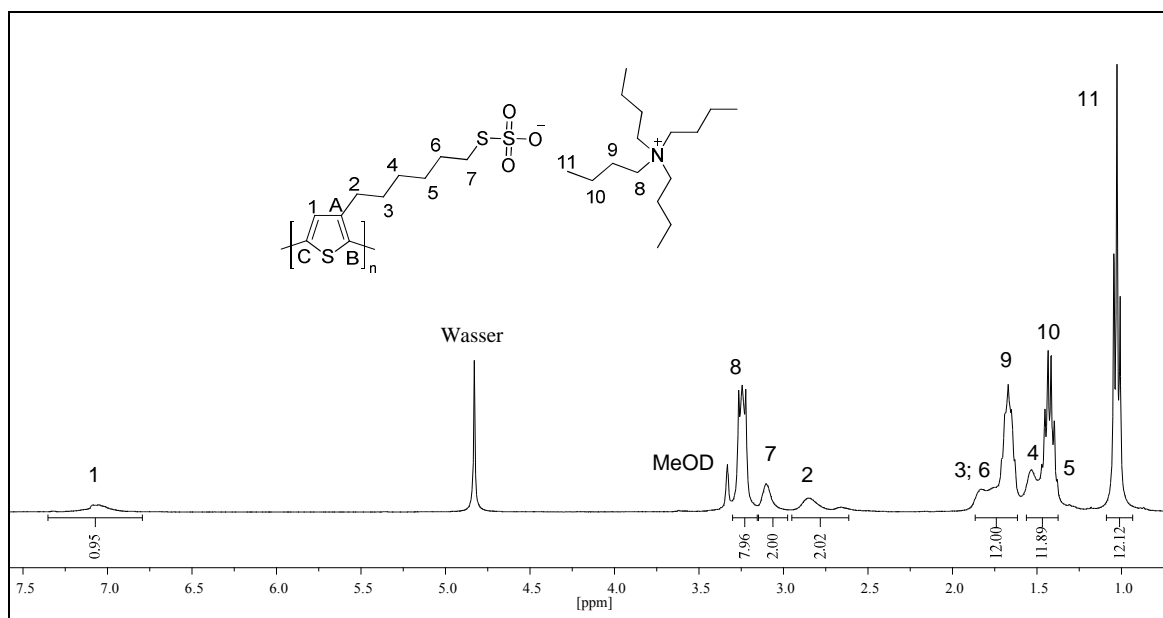


Abbildung 18: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P3HTST (P4 A) (Lösemittel: MeOD)



## II. Homopolyelektrolyte

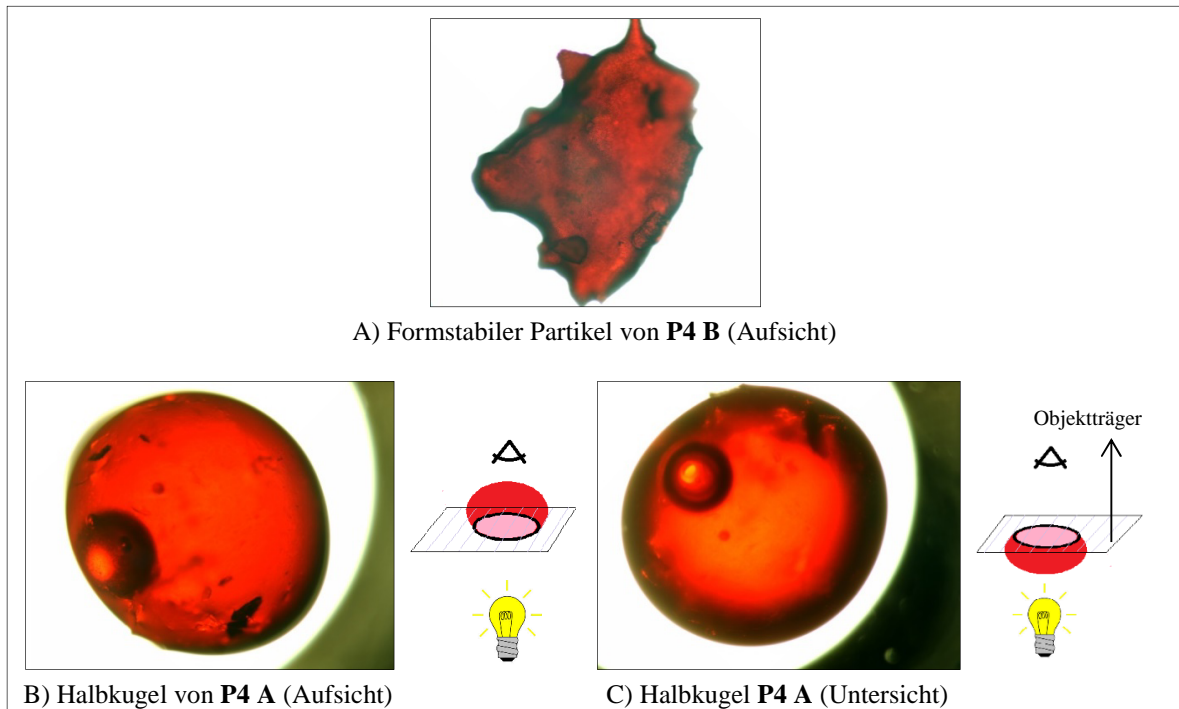
In Tabelle 1 sind die mittels Elementaranalyse bestimmten, prozentualen Atommassenanteile von P3HTST angegeben. Die experimentellen und theoretischen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Der zu geringe Kohlenstoffwert könnte auf Lösemittelrückstände (Wasser/Methanol) in der Polymerprobe hindeuten.

$(C_{26}H_{49}NO_3S_3)_n$	C-Anteil	H	N	S
Berechnet	60,07	9,50	2,69	18,50
Gefunden	56,52	9,01	2,17	18,08

Tabelle 1: Elementaranalyse von P4 A; Prozentuale Atommassenanteile von P3HTST [%]

Mit Hilfe der DSC können für beide P3HTST-Fraktionen, **P4 A** und **P4 B**, reversible Glasübergangstemperaturen im Bereich von 18 °C (**P4 A**) und 25 °C (**P4 B**) beobachtet werden. Demzufolge handelt es sich unter Normalbedingungen um sehr weiche Materialien. Die typischen Phasenübergänge der rr-P3ATs bzw. des Precursor-Polymers **P1** ( $T_g \rightarrow$  amorphe Phase;  $T_{m1} \rightarrow$  dreidimensionale, kristalline Phase),  $T_{m2} \rightarrow$  zweidimensionale, kristalline Phase)<sup>29</sup> sind mit Einführung der anionischen Gruppen verschwunden (vgl. Teil IV., Kapitel 16.3.1.). Nach Trocknen im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) nimmt das Material beider Fraktionen eine hart poröse Konsistenz an. Im Falle der niedermolekularen Fraktion **P4 A**, mit ca. 15 Wiederholungseinheiten der Polymerkette, wird die weiche, gelartige Konsistenz nach ungefähr vier Stunden unter Normalbedingungen zurückerlangt. Mit der Zeit werden dabei sphärische Strukturen ausgebildet (Abb. 19 B/C), die aus einem weichen Inneren und einer härteren Außenhaut bestehen (Erläuterungen in Kapitel 8.2.1.3.). Auf einer Glasoberfläche entstehen halbkugelartige Gebilde. Von unten betrachtet ist die äußere Hülle als dunkler Rand erkennbar (Abb. 19 C). Im Gegensatz zur niedermolekularen Fraktion **P4 A** besitzt die Fraktion **P4 B** (durchschnittliche Kettenlänge von 32 Wiederholungs-Einheiten) nicht die plastische Verformbarkeit von Fraktion **P4 A** (Abb. 19 A).

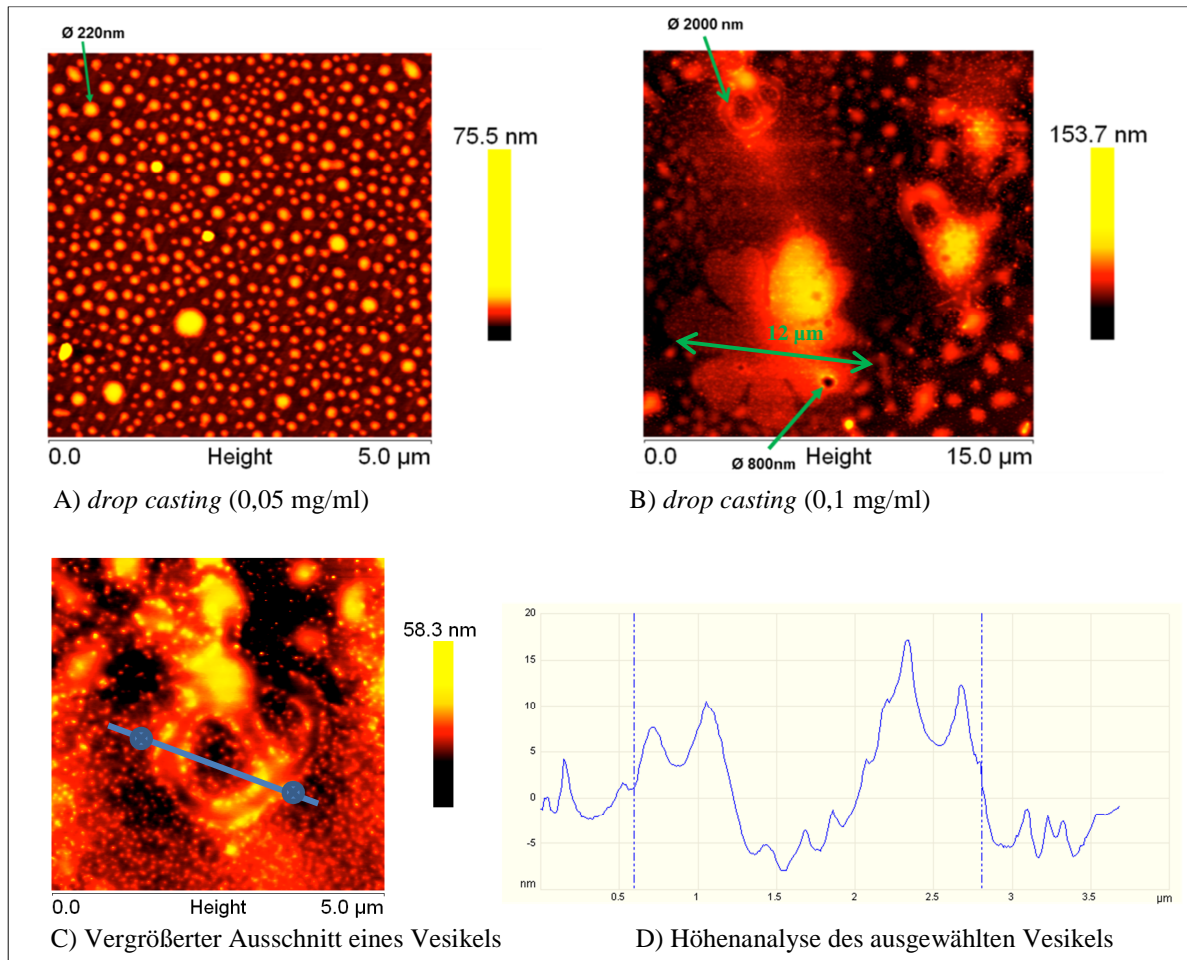
## II. Homopolyelektrolyte



**Abbildung 19: Vergrößerte Aufnahmen von makroskopischen P3HTST-Partikeln (Durchmesser ca. 1 mm) auf Glas; A) 100-fache Vergrößerung; B) + C) 50-fache Vergrößerung**

Beim Übergang vom makro- zum mikroskopischen Größenbereich werden ebenfalls sphärische Strukturen beobachtet. Abbildung 20 zeigt rasterkraftmikroskopische (AFM) Aufnahmen, wenn **P4 A**-Filme durch *drop casting* einer methanolischen Polymerlösung hergestellt werden. Beim Verwenden von Lösungen mit einer Konzentration von 0,05 mg/ml werden überwiegend kugelförmige Strukturen mit Durchmessern von 200 – 1000 nm beobachtet (Abb. 20 A). Die Bildung der sphärischen Partikel sollte das Resultat von Entnetzungsprozessen sein („dewetting“). Bei höheren Polymer-Konzentrationen (0,1 mg/ml) bilden sich auch cyclische Überstrukturen aus, die Durchmesser von ca. 12  $\mu\text{m}$  und eine Dicke von wenigen nm besitzen (Abb. 20 B). Diese werden möglicherweise aus Mikrometergroßen Kugeln gebildet, die sich während des Entfernens des Lösemittels ausbilden. In Abbildung 20 C wird eine derartige Struktur vergrößert dargestellt, die eventuell aus multilamellaren Vesikeln hervorgeht. Vesikuläre Strukturen vergleichbarer Dimension wurden bereits von Gutacker *et al.*<sup>49,50</sup> für das kationische Analogon P3TMAHT (**P2**) beobachtet.

## II. Homopolyelektrolyte



**Abbildung 20: A) + B): AFM-Bilder eines entnetzten P3HTST-Filmes auf Glimmer (P4 A); C) + D): Höhenanalyse eines ausgewählten Bereiches**

Die Einführung der anionischen Gruppen führt zu einer deutlichen Veränderung des Filmbildungsverhaltens. Die für das Precursor-Polymer **P1** typischen *ribbon*-artigen Strukturen<sup>104</sup> lassen sich nicht mehr beobachten.

Absorptions- und Fluoreszenzmessungen beider P3HTST-Fractionen **P4 A** und **P4 B** werden mit dem Precursor-Polymer P3BrHT (**P1 B**) verglichen (Abb. 21). In Lösung werden keine großen Unterschiede zwischen **P4 A**, **P4 B** und **P1 B** festgestellt (aus Übersichtsgründen sind die Lösungsspektren von **P4 A** in Abbildung 21 nicht dargestellt). Alle drei Polymerfraktionen weisen vergleichbare Absorptions- und Fluoreszenzmaxima bei 446 bzw. 572 nm auf, was auf geringe konformative Unterschiede in Lösung hindeutet. In fester Phase hängen die Konformation von P3HTST und damit die optischen Spektren allerdings vom mittleren Molekulargewicht ab, was bereits am unterschiedlichen thermischen Verhalten der beiden Fraktionen **P4 A** und **P4 B** bei RT deutlich wurde (vgl. Abb. 19). Im Falle der höhermolekularen Fraktion **P4 B** ist die bathochrome Verschiebung der Absorptions- ( $\lambda_{\max} \approx 518$  nm) sowie Fluoreszenzbanden ( $\lambda_{\max} \approx 635$  nm) beim Übergang

## II. Homopolyelektrolyte

Lösung → Festkörper deutlich stärker ausgeprägt als bei **P4 A** (Abs.:  $\lambda_{\max} \approx 464$  nm; Em.:  $\lambda_{\max} \approx 613$  nm), was sich in der gelblichen bzw. rötlichen Fluoreszenz der **P4 A**- bzw. **P4 B**-Filme bemerkbar macht (Abb. 21 C). Hieraus lässt sich schließen, dass die Polymerketten im weicheren **P4 A** weniger stark aggregiert vorliegen. Die Bandenlagen des **P4 B**-Filmes sind hingegen mit denen des Precursor-Polymeres **P1 B** vergleichbar. Allerdings wird im Absorptionsspektrum von **P1 B** eine zusätzliche Schulter bei 580 nm beobachtet, die auf eine Kristallisation (Ausbildung von *ribbon*-Strukturen) hindeutet.<sup>130,154</sup> Dies führt zu einer effektiven Fluoreszenz-Löschung in **P1 B**. Die Fluoreszenzintensitäten der beiden P3HTST-Fractionen sind im Vergleich deutlich höher, wie anhand der Fotos in Abbildung 21 C deutlich wird.

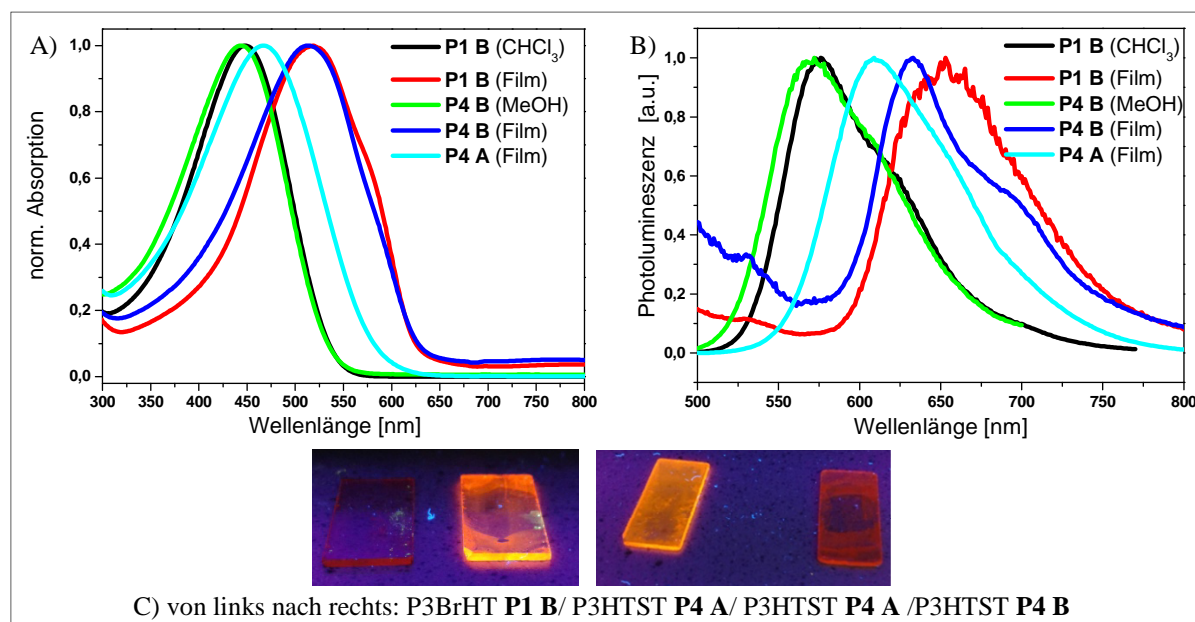


Abbildung 21: A) + B) Absorptions- und Fluoreszenzspektren von P3HTST (**P4**) und P3BrHT (**P1**) (Anregung bei 440 nm); C) Polymerfilme von **P1 B**, **P4 A** und **P4 B** unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf-Lampe bei 366 nm

In Abbildung 22 ist das IR-Spektrum von P3HTST (**P4 A**) dargestellt. Die intensiven Signale bei 1.209, 1.020 und 621  $\text{cm}^{-1}$  wurden den Schwingungen der Thioschwefelsäureester-Gruppen zugeordnet. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass Zuordnungen im Fingerprintbereich ( $< 1.500 \text{ cm}^{-1}$ ) generell schwierig sind.<sup>155</sup> Die gemessenen Signale zeigen jedoch eine große Übereinstimmung mit Literaturwerten von klassischen Bunte-Salzen. Die Symmetrieeigenschaften der Thiosulfatgruppe lassen sich über die Punktgruppe  $C_{3v}$  beschreiben.<sup>156</sup> Kunath<sup>157</sup> untersuchte die Raman- und IR-Spektren von primären und sekundären Propyl- und Butyl-natriumthiosulfaten. Laut Kunath befinden sich die Signale der asymmetrischen- und symmetrischen Valenzschwingungen der  $\text{SO}_3$ -Gruppe in den jeweiligen Bereichen von 1200 - 1240 sowie 1010 - 1040  $\text{cm}^{-1}$  und die Signale der symmetrisch- und

## II. Homopolyelektrolyte

asymmetrischen Deformationsschwingungen der  $\text{SO}_3$ -Gruppe im Bereich von  $650$  und  $550\text{ cm}^{-1}$ . Des Weiteren sind die relativ hohen Intensitäten der beobachteten Signale auffällig. Vergleichbare Signale werden in dem in Abbildung 22 dargestellten IR-Spektrum von P3HTST wiedergefunden und unter Berücksichtigung der Punktgruppe  $C_{3v}$  wie folgt in Tabelle 2 zugeordnet.

$1209\text{ cm}^{-1}$	Asymmetrische Valenzschwingung (Senkrechtschwingung) E
$1020\text{ cm}^{-1}$	Symmetrische Valenzschwingung (Parallelschwingung) $A_1$
$621\text{ cm}^{-1}$	Symmetrische Deformationsschwingung (Parallelschwingung) $A_1$

Tabelle 2: Zuordnung der Normalschwingungen der  $\text{SO}_3$ -Gruppe in P3HTST

Die nach Kunat beschriebene asymmetrische Deformationsschwingung bei  $550\text{ cm}^{-1}$  ist in Tabelle 2 nicht aufgelistet, da die IR-Messung nur bis  $600\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt wurde.

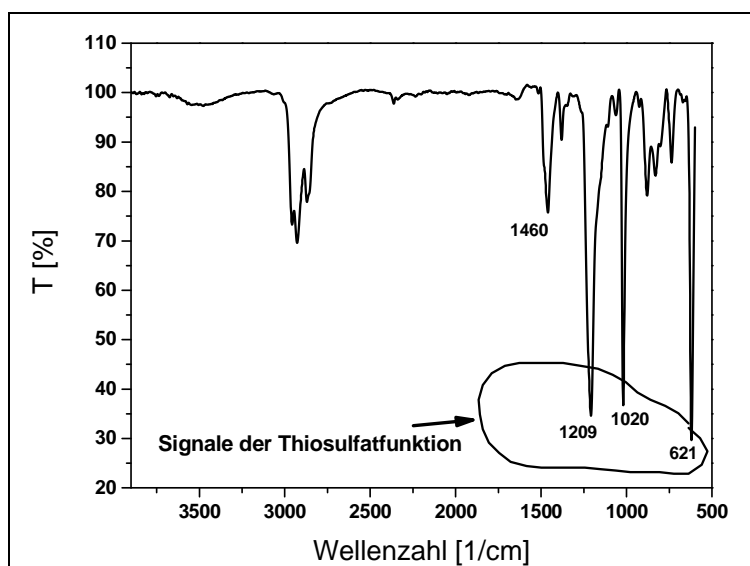


Abbildung 22: IR-Spektrum von P3HTST (P4 A)

### 8.2.1.3. Hydrolyse und Kondensation von P3HTST

Wie bereits in Kapitel 8.1. beschrieben, lassen sich die Bunte-Salze über verschiedene Wege in Disulfide überführen.<sup>134,136,158–160</sup> Derartige Kondensationsreaktionen am P3HTST würden zu einer Vernetzung der Polymerketten führen. Bereits wenige intermolekulare Disulfid-Brücken sollten die Löslichkeit des Polymers stark reduzieren, bzw. zur Bildung unlöslicher Netzwerke führen. Abbildung 23 stellt die möglichen polymeranalogen Vernetzungsreaktionen im Fall von P3HTST dar. Laut Literatur führt sowohl die

## II. Homopolyelektrolyte

säurekatalysierte Hydrolyse als auch Reduktion von Bunte-Salzen zu freien Thiolfunktionen.<sup>134</sup> Unter leicht sauren oder schwach reduktiven Bedingungen sollte im Fall von Polymeren die Weiterreaktion der entstehenden Thiol-Gruppen zu Disulfid-Brücken mit noch nicht umgesetzten  $\text{RSSO}_3^-$ -Gruppen<sup>136</sup> durch die hohen lokalen  $\text{RSSO}_3^-$ -Konzentrationen der Seitenketten des Polymerrückgrates begünstigt werden. Des Weiteren könnte auch eine direkte Vernetzung über eine Oxidation oder einer thermischen Kondensation stattfinden. Wie in den folgenden Abschnitten deutlich wird, kann die Eigenschaft des vernetzten P3HTST von der entsprechenden Vernetzungsreaktion abhängen. Deshalb wird zwischen dem hydrolysierten (*h*)-P3HTST (säurekatalysiert, roter Pfeil), kondensierten (*k*)-P3HTST (thermisch, grüner Pfeil) oder oxidierten (*ox*)-P3HTST (blauer Pfeil) unterschieden (Abb. 23).

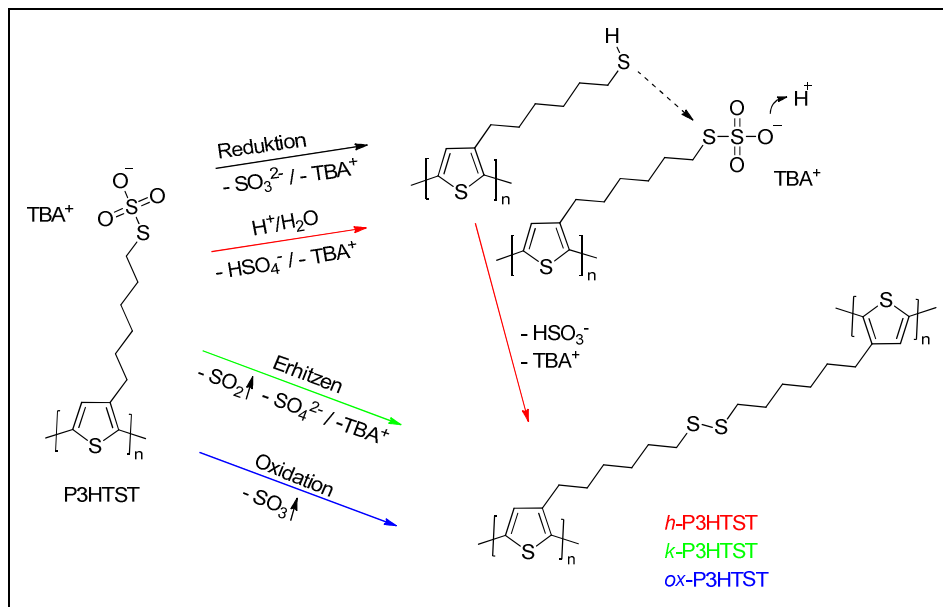


Abbildung 23: Mögliche Vernetzungsreaktionen von P3HTST

### Hydrolyse unter sauren Bedingungen

Zunächst wird das Verhalten von P3HTST unter sauren Bedingungen beschrieben, da sowohl die säurekatalytische Hydrolyse<sup>158–160</sup> der Bunte-Salze als auch die säureinduzierte Oxidation von Polythiophenen<sup>31</sup> in der Literatur ausgiebig beschrieben sind.

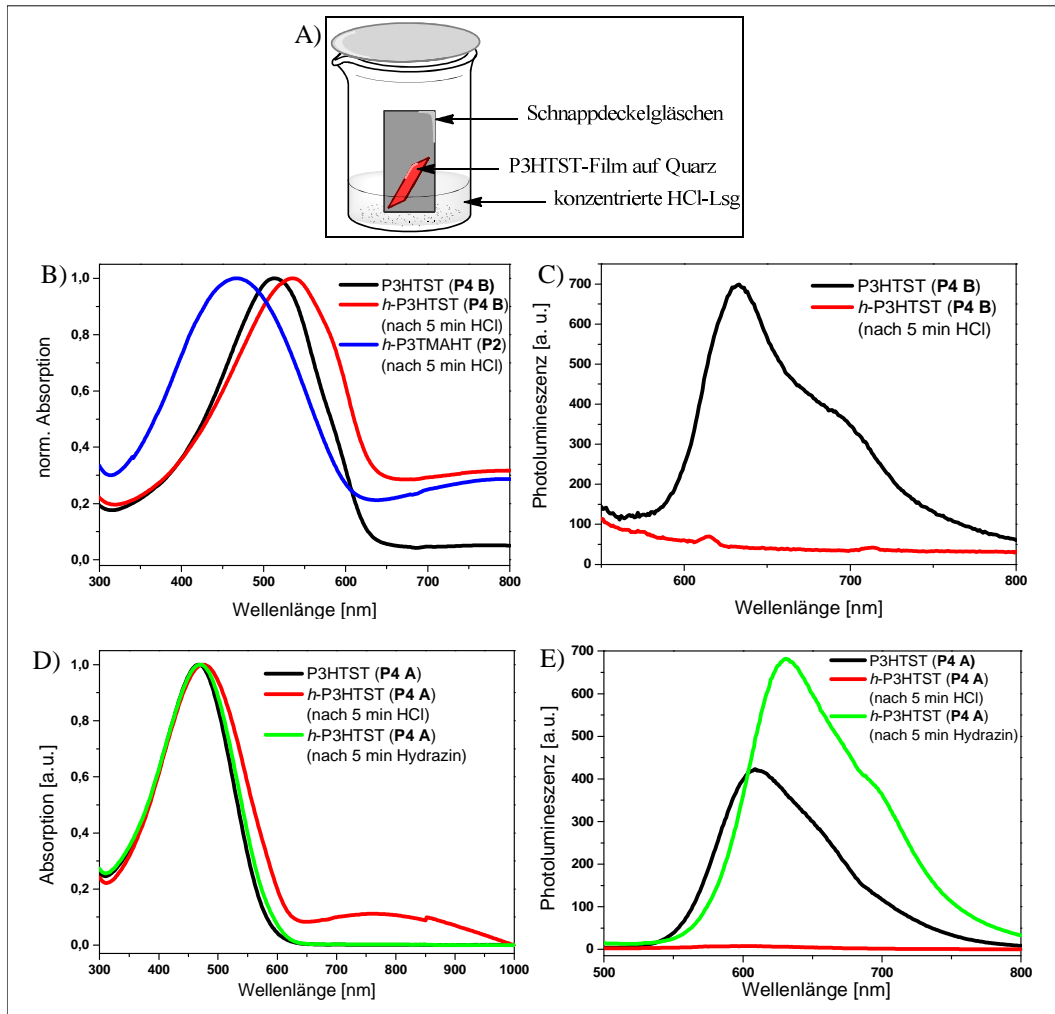
Kommen Feststoffpartikel oder Filme von P3HTST (beider Fraktionen **P4 A** bzw. **P4 B**) in Kontakt mit Säure werden sie sehr schnell in unlösliches *h*-P3HTST überführt. Zunächst wurde das optische Verhalten unter Säureeinwirkung untersucht. Dafür wurde ein auf Quarzglas aufgebrachter P3HTST-Film in einem offenen Schnappdeckelgläschen platziert, welches wiederum in ein mit konzentrierter Salzsäure-Lösung gefülltes Becherglas gestellt

## II. Homopolyelektrolyte

---

wurde (Abb. 24 A). Auf diese Weise wird ein direkter Kontakt zur flüssigen Salzsäure vermieden, was ansonsten zu einer vollständigen Umsetzung in die Thiolgruppen (siehe Kapitel 8.1.) oder einer Schädigung des Polymerrückgrates führen könnte. Bereits nach wenigen Minuten unter HCl-Dampf Atmosphäre verliert der Film seine Löslichkeit und nimmt eine spröde Konsistenz an. In Abbildung 24 sind die Absorptions- und Emissionsspektren beider P3HTST-Fraktionen **P4 A** sowie **P4 B** vor und nach der säurekatalysierten Hydrolyse dargestellt. Wie zu erkennen ist, führt die HCl-Dampf-Behandlung beider Fraktionen nach nur fünf Minuten zur vollständigen Emissionslöschung (Abb. 24 C/E). Bei der Absorption kann eine leichte Rotverschiebung, die mit einem Farbwechsel von rot nach violett einhergeht, sowie die Entstehung einer neuen Bande im nahen Infrarotbereich beobachtet werden (Abb. 24 B/D). Derartige Nah-Infrarotbanden (NIR-Banden) werden generell bei Polythiophenen in Folge von säureinduzierten Oxidations- bzw. Dotierungs-Prozessen<sup>19,54</sup> beobachtet. Die Lage der Bande deutet auf die Bildung von Polaronen hin,<sup>55</sup> die zudem für die effektive Fluoreszenz-Auslöschung verantwortlich gemacht werden können.<sup>161,162</sup> Wie das Kontrollexperiment mit P3TMAHT (**P2**) verdeutlicht (Abb. 24 B), zeigen kationische Polythiophene ein ähnliches Absorptionsverhalten unter Säureeinwirkung. Dies deutet darauf hin, dass die säureinduzierte Oxidation der Polythiophenrückgrate relativ unabhängig von den Seitenketten abläuft. Erwartungsgemäß bleibt **P2** im Gegensatz zu **P4** auch nach der HCl-Behandlung in MeOH löslich, da es keine vernetzenden Seitengruppen besitzt. Wie die Nachbehandlung von Fraktion **P4 A** mit Hydrazin-Gas zeigt, ist die säureinduzierte Oxidation reversibel (Abb. 24 D/E). Die Hochfeld-Bande ist nicht mehr erkennbar und die rote Farbe sowie die Fluoreszenz werden im Gegensatz zur weiter bestehenden Unlöslichkeit zurückgebildet. Dabei weist die beobachtete Rotverschiebung der Emission auf eine erhöhte Aggregation im vernetzten Polymer hin. Die erhöhte Fluoreszenzintensität von *h*-P3HTST (**P4 A**) nach der Hydrazin-Behandlung gegenüber nicht vernetztem P3HTST (**P4 B**) könnte darauf hindeuten, dass P3HTST bereits vor der HCl-Behandlung in einem leicht oxidierten Zustand vorlag.

## II. Homopolyelektrolyte



**Abbildung 24:** A) Versuchsaufbau für die HCl-Dampf-Behandlung; B) + C) Optische Eigenschaften der *h*-P3HTST-Fraktion P4 B; D) + E) Optische Eigenschaften von P4 A nach HCl- und Hydrazin-Dampf-Behandlung; Anregungswelle bei 440 nm

Die Theorie der säureinduzierten Oxidation des Polythiophen-Rückgrates wird durch die Messungen der Ionisationspotentiale durch Atmosphärendruck-Photoemissionsspektroskopie (AC2-Methode)<sup>163</sup> unterstützt. Je stärker das Polymer oxidiert wird, desto größer sollte das Ionisationspotential werden. Frisch präparierte P3HTST-Filme beider Fraktionen **P4 A** und **P4 B** weisen ein Ionisationspotential im Bereich von ca. 4,95 - 5,05 eV auf, was mit den typischen HOMO-Niveaus von Poly(3-alkylthiophenen) gut korreliert.<sup>164</sup> Nach der HCl-Dampf-Behandlung steigt das Ionisationspotential auf ca. 5,27 eV an.

Analog zu den Polymerfilmen kann die säurekatalysierte Hydrolyse auch an größeren Feststoffpartikeln durchgeführt werden. Wie bereits in Kapitel 8.2.1.2. erwähnt, besitzt P3HTST **P4 A** einen Glasübergang bei ca. 18 °C. Nach der säurekatalysierten Vernetzung verschwindet der Glasübergang und es tritt ein Schmelz- bzw Kristallisationspunkt erster Ordnung im Bereich von ca. 120 °C auf. Laut Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse



(Abb. 23) sollten während der Reaktion TBA-Salze (TBA-Sulfat oder TBA-Sulfit) abgeschieden werden. Es liegt nahe, den neuen Schmelzpunkt diesen Salzen zuzuschreiben. Des Weiteren wurde der säurebehandelte Feststoff per IR-Messung untersucht. Abbildung 25 stellt die IR-Spektren von P3THTSH **P4 A** und dem säurebehandelten *h*-P3THTSH dar. Nach der HCl-Dampf-Behandlung wurden deutliche Bandenverbreiterungen im Bereich von  $1.250 - 600 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Dies hängt womöglich damit zusammen, dass beim säureinduzierten Dotieren von Polythiophenen schwache IR-Banden im Bereich um  $1.330$ ,  $1.190$ ,  $1.100$  und  $1.038 \text{ cm}^{-1}$  entstehen, die C-C-Schwingungsmoden der Polaron-Zustände entsprechen.<sup>31</sup> Darüber hinaus werden zusätzliche Banden bei  $1.227$  und  $1.167 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet (Abb. 21 B), die auf eine Transformation der Thioschwefelsäureester-Gruppen hindeuten. Auf diese Signale wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen. Weiterhin fallen die breiten Banden bei  $3.400$  und  $1.637 \text{ cm}^{-1}$  auf, die von O-H-Valenzschwingungen des aufgenommenen Wassers resultieren.

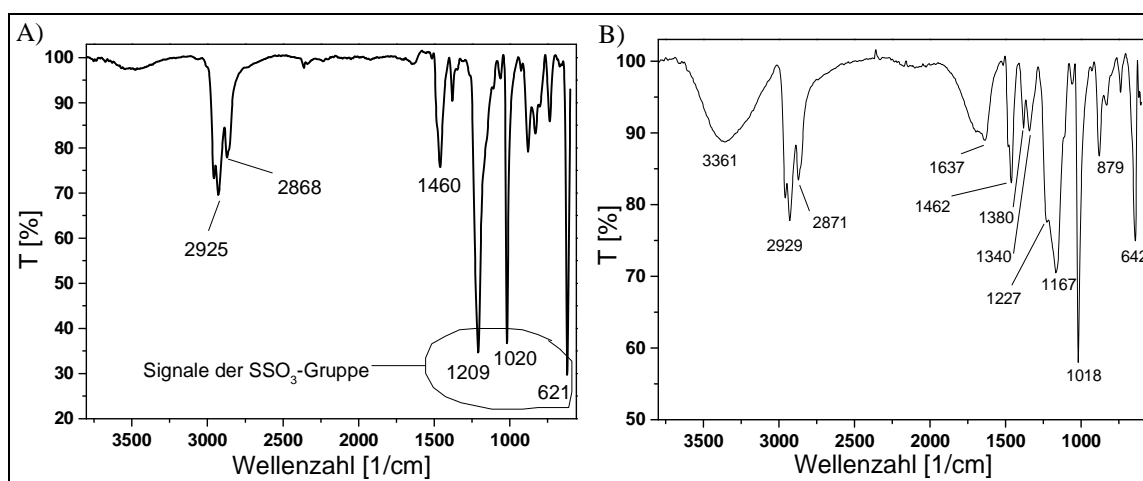


Abbildung 25: IR-Spektren des P3HTST **P4 A**; A) P3HTST vor der HCl-Dampf-Behandlung; B) *h*-P3HTST nach der HCl-Dampf-Behandlung

### Kondensation unter thermischen Bedingungen

Als nächstes wurde die thermische Vernetzungsreaktion der Fraktionen **P4 A** und **P4 B** untersucht. Klassische Bunte-Salze bilden ab einer Temperatur von  $100 \text{ °C}$  Disulfidbrücken unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$  aus.<sup>134</sup> Das sich durch die Hitzeeinwirkung vernetzende Polymer wird mit *k*-P3HTST abgekürzt. Wie in Kapitel 8.2.1.2. festgestellt wurde, beginnt die thermische Zersetzung von TBA-modifizierten Bunte-Salzen bei einer Temperatur von ungefähr  $180 \text{ °C}$ .

## II. Homopolyelektrolyte

Feststoffpartikel von **P4 A** und **P4 B** wurden dazu während des Erhitzens mit einem Polarisationsmikroskop beobachtet (Abb. 26). Der Polarisationsfilter steht in einem Winkel von  $90^\circ$  zur Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes. Solange optisch isotropes Material vorliegt, sollte das Bild schwarz bleiben. Nur optisch anisotrope, typischerweise kristalline Substanzen, die die Schwingungsebene des Lichts drehen können, werden sichtbar.<sup>165</sup> Wie aus Abbildung 26 hervorgeht, weist ein **P4 A**-Partikel bis zu einer Temperatur von  $165^\circ\text{C}$  keine anisotropen Strukturen auf. Die polarisationsmikroskopischen Bilder verbleiben schwarz. Erst bei Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  wird eine Gasentwicklung beobachtet, die sich in Form von Bläschen bemerkbar macht (hier nicht dargestellt). Die Substanz verfärbt sich schwarz und geht in einen spröderen Zustand über. Im Fall des **P4 B**-Partikels werden bereits bei Raumtemperatur schwach anisotrope Bereiche beobachtet, die bei höheren Temperaturen (ab  $50^\circ\text{C}$ ) deutlich sichtbar werden. Diese könnten das Resultat einer beginnenden Vernetzungsreaktion sein, die bereits unter Normalbedingungen (Luftatmosphäre) stattfindet (vgl. nächsten Abschnitt). Ab einer Temperatur von ca.  $160^\circ\text{C}$  wird eine spontane Zunahme der anisotropen Bereiche beobachtet, was auf die thermische Zersetzung der Thioschwefelsäureester-Gruppen unter Bildung von Sulfit- oder Sulfat-Salzen, Schwefeldioxid und Disulfidbrücken zurückgeführt wird. Diese Beobachtungen stehen mit der bereits beschriebenen TGA-Messung von **P4 B** im Einklang, wonach die thermische Zersetzungsreaktion bei ca.  $170^\circ\text{C}$  beginnt (Abb. 17 C).

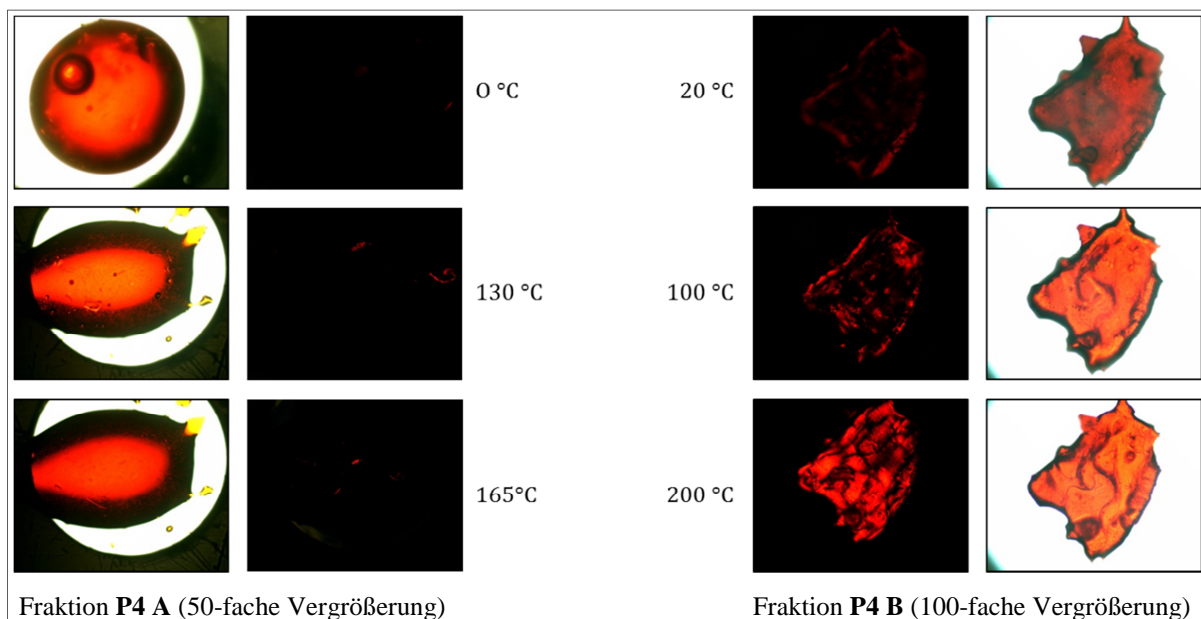


Abbildung 26: Morphologie von P3HTST-Partikeln auf Glas in Abhängigkeit von der Temperatur;  
äußere Bilder: ohne Polarisationsfilter; innere Bilder: mit Polarisationsfilter

## II. Homopolyelektrolyte

In der Vergrößerung der Aufnahme von Probe **P4 B** bei 100 °C lassen sich typische Muster (Malteser-Kreuze)<sup>166</sup> nematisch flüssigkristalliner Substanzen erkennen (Abb. 27 B). Die AFM-Aufnahmen eines durch *spin coating* präparierten Filmes zeigen nach der Temperaturbehandlung stäbchenförmige kristalline Strukturen, die möglicherweise für die Anisotropie verantwortlich sind (Abb. 27 A).

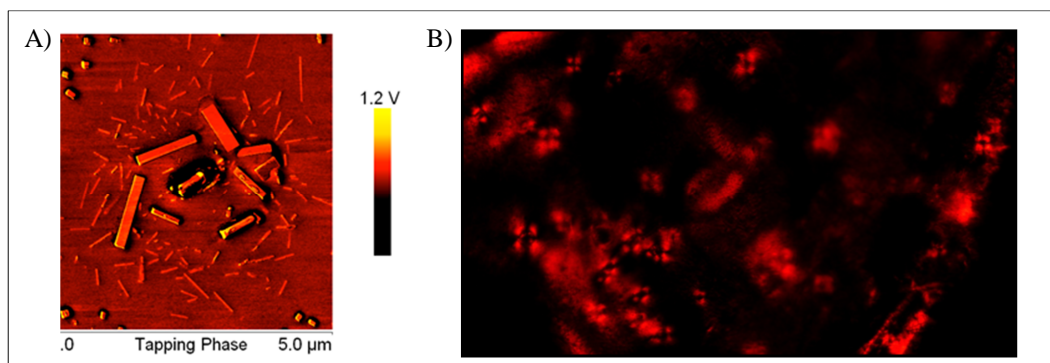


Abbildung 27: A) AFM-Aufnahme eines P3HTST-Filmes auf Quarz nach einer Temperaturbehandlung bei 100 °C (Probe P4 B); B) Ausschnitt der polarisationsmikroskopischen Aufnahme von Abb. 26 bei 100 °C (P4 B): Typisches Muster flüssigkristalliner Substanzen (Malteser-Kreuze)

Im Anschluss an das Erhitzen (über 200 °C) wurde das Material von Fraktion **P4 B** per IR-Spektroskopie untersucht (Abb. 28). Das IR-Spektrum deutet auf eine annähernd vollständige Umwandlung ( $-S-SO_3 \rightarrow -S-S-/SO_x^{2-}$ ) hin. Es lassen sich sehr deutlich vier neue Banden bei 1.232, 1.153, 1.057 und 835  $cm^{-1}$  beobachten. Die Banden bei 1.232 und 1.153  $cm^{-1}$  wurden bereits andeutungsweise nach der säurekatalytischen Hydrolyse beobachtet (partielle Transformation der funktionellen Gruppen). Der Vergleich dieser Schwingungsfrequenzen mit Literaturwerten deutet auf die Schwingungen von Sulfat-Ionen  $SO_4^{2-}$  hin. Beispielsweise werden die asymmetrischen Valenzschwingungen von Sulfat-Anionen auf einer  $\alpha$ -FeOOH-Kristalloberfläche bei 1.050, 1.130 und 1.250  $cm^{-1}$  beobachtet,<sup>167</sup> welche in einer guten Übereinstimmung mit den gemessenen Werten von *k*-P3HTST (1057, 1153, 1232  $cm^{-1}$ ) stehen. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die Schwingungsfrequenzen von  $SO_4^{2-}$  sehr stark von der Komplexierung bzw. Wechselwirkung mit umgebenden Molekülen abhängen.<sup>168</sup>

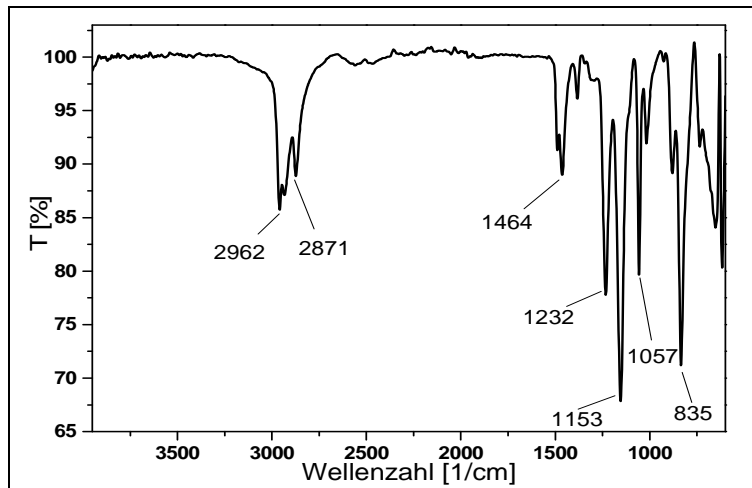


Abbildung 28: IR-Spektrum von *k*-P3THST (P4 B) nach thermischer Behandlung bei 200 °C

Im Gegensatz zu **P4 B** werden im IR-Spektrum von **P4 A** nach Erhitzen bis zu 170 °C keine Veränderungen festgestellt.

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse der Experimente auf die in Abbildung 23 postulierte, thermische Zersetzung von P3HTST unter Bildung von SO<sub>2</sub> und TBA<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hin.

### Hydrolyse unter atmosphärischen Normalbedingungen

Wie in Kapitel 8.1. erwähnt, sind Bunte-Salze im Normalfall hinreichend wasser- und luftstabil. Interessanterweise trifft dieses nicht für P3HTST zu. P3HTST-Filme werden nach ca. 48 Stunden Lagerung an der Luft unlöslich. Dabei wandelt sich der anfangs weiche, schmierige Film ( $T_g < RT$ ) in ein Material mit einer harten, spröden Konsistenz um. Es scheint, als ob bereits unter neutralen Bedingungen an der Luft vernetzende Reaktionen unter Bildung von Thiol- und Disulfid-Gruppen (*ox*-P3HTST) stattfinden. Daneben lassen sich in P3HTST-Filmen nach einer Luft-Expositionszeit von 2 Tagen kristalline Strukturen mittels AFM-Messungen beobachten (Abb. 29). Auf den dreidimensionalen AFM-Bildern sind in regelmäßigen Abständen kleinere Anhäufungen stäbchenförmiger Kristalle zu sehen, die möglicherweise die Nebenprodukte (TBA<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder TBA<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) von Vernetzungsreaktionen sind.

## II. Homopolyelektrolyte

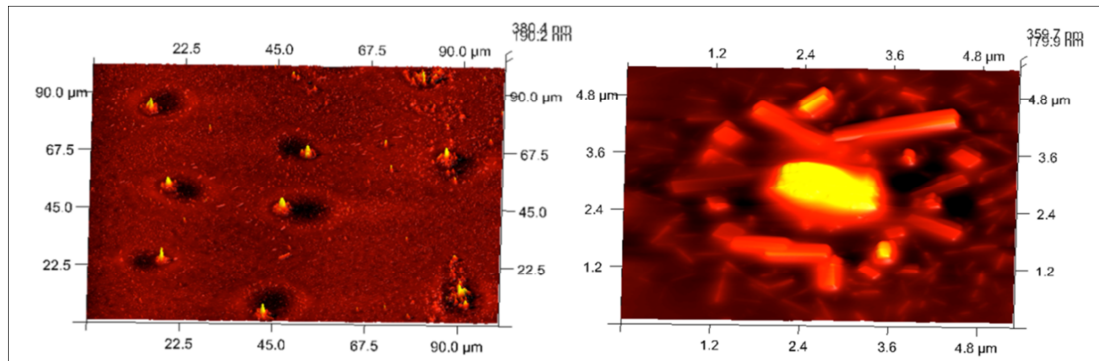


Abbildung 29: Mittels *spin coating* aus methanolischen P3HTST-Lösung (5 mg/ml) P4 A hergestellte Filme auf Quarz; AFM Messungen nach einer Expositionszeit von 48 Stunden an der Luft

In den Abbildungen 30 A/B sind die Absorptions- wie Fluoreszenzspektren von **P4 B** in Abhängigkeit von der Expositionszeit an Luft dargestellt. Im Gegensatz zur säurekatalysierten Hydrolyse wird abhängig von der Expositionszeit eine signifikante, hypsochrome Verschiebung der Absorptions- sowie Fluoreszenzbanden beobachtet. Nach 30 Tagen sind die Maxima von Absorption bzw. Fluoreszenz von 500 auf 390 nm sowie von 630 auf 580 nm verschoben. Dazu wird eine kontinuierliche Intensitätsabnahme von Absorption und Fluoreszenz beobachtet. Für die niedermolekulare Fraktion **P4 A** wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Hier verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach 30 Tagen Luftexposition auf 380 nm. Im Einklang mit den hypsochromen Verschiebungen der Absorptionsmaxima wird ein Farbwechsel der Filme von rot nach schwach gelb beobachtet, wobei sehr dünne Filme nahezu vollständig transparent werden. Mit einer Quecksilberdampf-Lampe bestrahlt, zeigt sich, dass die ursprünglich rote bzw. orange Emission von **P4 B** und **P4 A** im Laufe der Zeit stark verblassen. Nach 30 Tagen Luftexposition weisen beide Proben eine gelbe bzw. neongelbe Fluoreszenz auf (Abb. 30 C).

## II. Homopolyelektrolyte

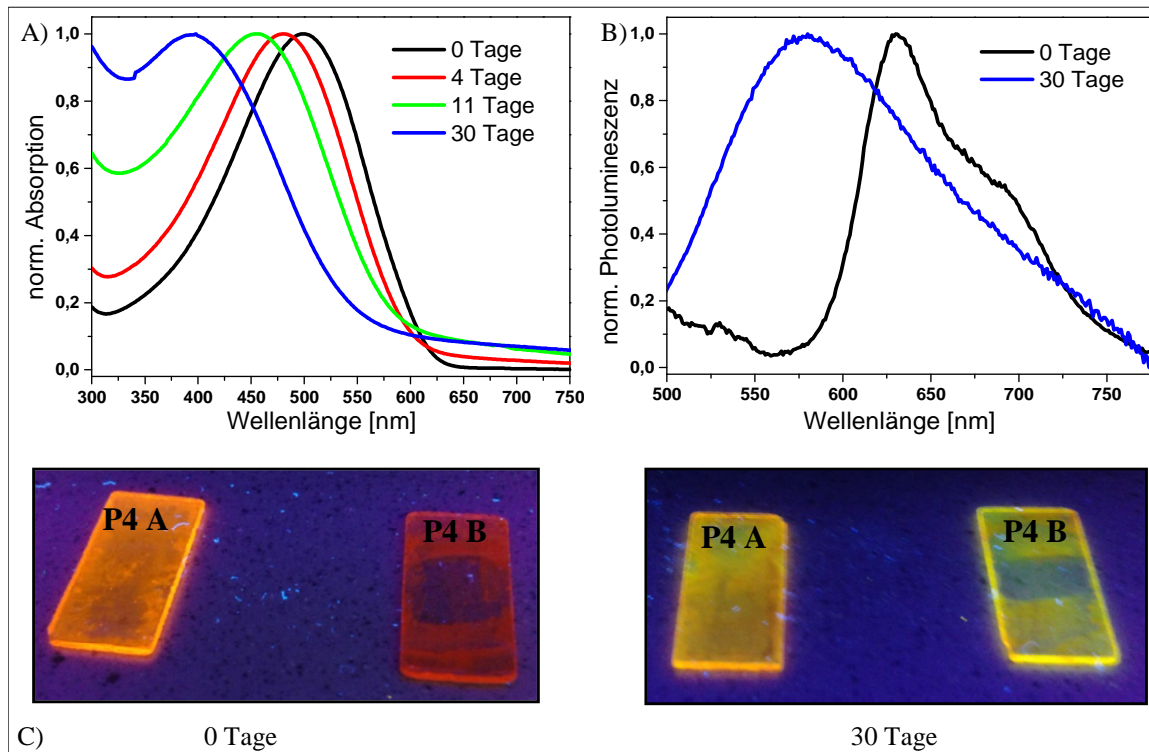


Abbildung 30: A) + B) Absorptions- und Fluoreszenzspektren eines P3HTST-Films (P4 B) in Abhängigkeit von der Expositionszeit an Luft (Anregung bei 440 nm); C) Fotos von P3HTST-Filmen (hergestellt durch: P4 A → *drop casting*; P4 B → *spin coating*) unter einer Quecksilberdampfampe angeregt bei 366 nm

Die Luftexposition ruft irreversible und hypsochrome Verschiebungen der optischen Spektren hervor. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Fall der Vernetzung unter Luft Degradationsprozesse initiiert werden, die zu einer Abnahme der effektiven Konjugationslänge führen.

Im Einklang mit den Ergebnissen der optischen Messungen lässt sich der Vernetzungsprozess auch anhand einer Änderung der Ionisationspotentiale verfolgen. In Tabelle 3 werden die Ionisationspotentiale von P3HTST-Filmen in Abhängigkeit von der Luft-Expositionszeit dargestellt. Als Kontrolle dienten die kationischen Polythiophene, P3TMAHT (**P2**) und P3ImHT (**P3**), sowie eine P3HTST-Probe, die über die gesamte Experimentzeit unter inerten Bedingungen in einer *glovebox* aufbewahrt wurde ( $O_2$ - und  $H_2O$ -Werte  $< 0,1$  ppm). Unmittelbar nach der Herstellung der Filme weisen alle Proben in etwa das gleiche Ionisationspotential von ca. 4,90 eV auf. Dieser Wert stimmt mit dem HOMO-Niveau von Poly(3-hexylthiophen) P3HT gut überein.<sup>169</sup> Das bedeutet, dass das Ionisationspotential zunächst nicht von den ionischen Gruppen der Seitenketten beeinflusst wird. Allerdings wird im Falle von P3HTST ein signifikanter Anstieg des Ionisationspotentials in Abhängigkeit von der Lagerungszeit unter atmosphärischen Bedingungen beobachtet. Innerhalb von 10 Tagen steigt das Potential von 4,93 auf 5,70 eV an. Bei den kationischen Polythiophenen werden

## II. Homopolyelektrolyte

hingegen nur geringe Potentialänderungen (+ 0,10 eV) gemessen. Daraus lässt sich schließen, dass die starke Erhöhung des Ionisationspotentials von P3HTST mit der Reaktivität der Thioschwefelsäureester-Gruppen zusammenhängen muss. Die P3HTST-Kontrollprobe, welche unter inerten Bedingungen aufbewahrt wurde, weist hingegen keinerlei Potentialerhöhung auf. Dies deutet darauf hin, dass für den Oxidations- bzw. Degradationsprozess Wasser, Sauerstoff oder beides benötigt wird.

	0 Tage	1 Tag	2 Tage	8 Tage	10 Tage	20 Tage
P3HTST ( <b>P4</b> )	4,93	5,21	5,29	5,60	5,70	n.b.
P3HTST ( <b>P4</b> ) <i>glovebox</i>	4,92	4,85	4,83	4,93	n.b.	5,05
P3TMAHT ( <b>P2</b> )	4,96	n.b.	n.b.	n.b.	5,06	n.b.
P3ImHT ( <b>P3</b> )	4,95	n.b.	n.b.	n.b.	5,04	n.b.

Tabelle 3: Ionisierungspotentiale (in [eV]) von P3HTST P4 B in Abhängigkeit von der Luftexpositionszeit im Vergleich zu den kationischen Polythiophenen P2 und P3; n.b. = nicht bestimmt

Sowohl die Messungen der optischen Eigenschaften als auch die des Ionisationspotentials zeigen, dass der Vernetzungsprozess unter atmosphärischen Bedingungen zu einer starken Veränderung der elektronischen Eigenschaften von *ox*-P3HTST führt, was sich in einer größer werdenden Bandlücke widerspiegelt.

Anhand der bisher dargestellten Beobachtungen lässt sich das Verhalten beider P3HTST-Fraktionen **P4 A** und **P4 B** im Festkörper unter atmosphärischen Bedingungen besser verstehen (vgl. Abb. 19, Kapitel 8.2.1.2.). Für die höher molekulare Fraktion **P4 B** wird innerhalb von wenigen Tagen die Umwandlung in ein unlösliches, poröses Material beobachtet, während die Partikel von Fraktion **P4 A** weitgehend luftstabil sind. Auch nach einem Jahr noch lässt sich der Kern des kugelförmigen Partikels in Methanol auflösen, wobei nur die äußere Schale in Form dünner unlöslicher Filmfragmente zurückbleibt.

Die Ergebnisse deuten auf ein Verhalten der **P4 A**-Partikel hin, bei dem die Vernetzungsreaktionen der P3HTST-Polymere bevorzugt auf der Oberfläche des weichen Materials stattfinden, unter Ausbildung einer weitgehend luftundurchlässigen Hülle. Die innere Substanz wird auf diese Weise „luftgeschützt verpackt“, wodurch weitere Vernetzungsreaktionen stark zurückgedrängt werden.

Weiterhin weisen die kugelförmigen Kern-Schale-Gebilde eine Art Viskoelastizität<sup>170</sup> auf. Durch äußere Kräfte herbeigefügte Deformationen werden über Fließvorgänge innerhalb weniger Stunden wieder ausgeglichen. Darüber hinaus werden auch Verletzungen oder Perforationen wieder ausgeheilt bzw. repariert. Abbildung 31 stellt den

Widerherstellungsverlauf einer nadeldurchstochenen Kugel dar. Nach wenigen Stunden hat sich das Loch des Durchstichs wieder geschlossen.

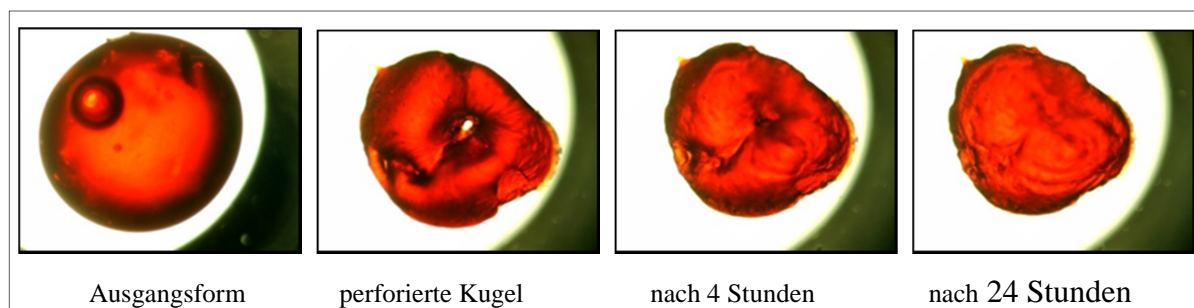


Abbildung 31: „Selbstheilungsprozess“ einer durchstochenen Kugel

### Vergleich der Vernetzungsprozesse

Wie die Ergebnisse andeuten, laufen unter den jeweiligen Bedingungen unterschiedliche Vernetzungsprozesse ab. Die thermische sowie die säureinduzierte Vernetzung können über die typische Reaktivität der Bunte-Salze erklärt werden. Im Fall von *h*-P3HTST findet parallel zu der Disulfid-Brücken-Bildung eine zusätzliche Oxidation (Dotierung) des Polythiophen-Systems statt. Nach den durchgeführten Absorptions- und Emissionsmessungen findet bei *h*-P3HTST im Gegensatz zu *ox*-P3HTST keine Degradation des Polythiophen-Rückgrates statt.

### 8.2.2. Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren] PBTHF

Basierend auf den Erkenntnissen der P3HTST-Synthese wurde die Methode nun auf ein Polyfluoren-System mit bromierten Hexyl-Seitenketten (**P8**) übertragen.

#### 8.2.2.1. Synthese

Das Precursor-Polymer Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] PFBr6<sup>160,161</sup> **P8** wurde in einer Suzuki-Kreuzkupplung hergestellt (Kapitel 6.). Laut GPC-Analyse besitzt PFBr6 einen  $M_n$ -Wert von 14.300 g/mol ( $M_w$ : 28.500 g/mol) mit einer Polydispersität von  $PD = 2,0$ . Analog zur P3HTST-Synthese wurde die polymeranaloge Substitution mit einem Überschuss an TBAB und  $Na_2S_2O_3$  in einem Zweiphasensystem aus THF und Wasser durchgeführt, was zum „Bunte“-CPE Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren] PBTHF (**P10**) führt (Abb. 32). Im Vergleich zu P3HTST wird die Synthese durch zwei Faktoren erheblich vereinfacht. Zum einen lässt sich PBTHF direkt aus der aufkonzentrierten organischen Phase der Reaktions-



## II. Homopolyelektrolyte

Lösung in destilliertes Wasser fällen, wodurch Verunreinigungen wie anorganische Salze effizient entfernt werden, zum anderen ist PBTHF im Vergleich zu P3HTST viel luft- und wasserstabiler.

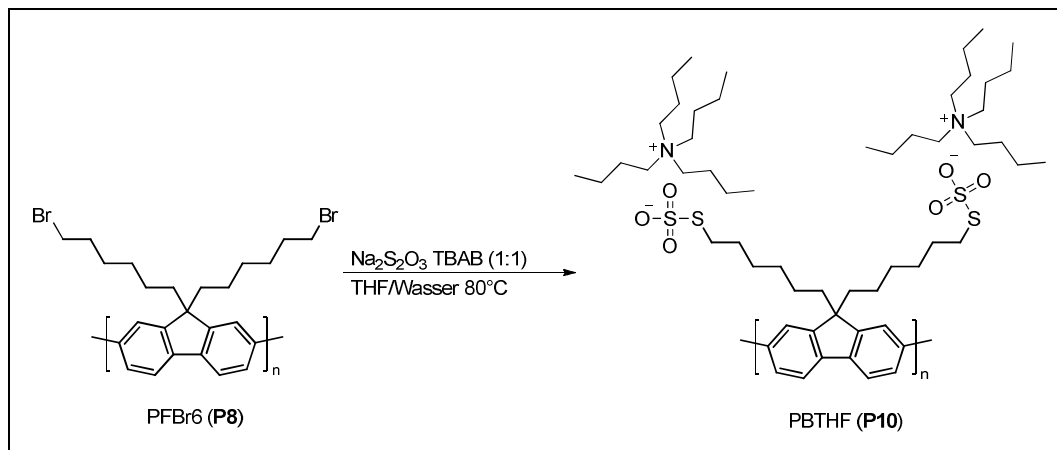


Abbildung 32: Synthese des Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren] (PBTHF; P10)

### 8.2.2.2. Charakterisierung

Erwartungsgemäß wird PBTHF durch die Einführung der ionischen Gruppen in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, DMF oder DMSO löslich. Sowohl die NMR- als auch die Elementaranalysen deuten auf eine annähernd quantitative Umsetzung zum erwarteten PBTHF (P10) hin. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 33 dargestellt. Bei 1,01, 1,41, 1,65 und 3,23 ppm werden die typischen Signale der TBA-Ionen beobachtet. Das Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 3,00 ppm lässt sich den  $\alpha$ -ständigen Methylen-Protonen der Thioschwefelsäureester-Gruppen zuordnen. Die entsprechenden Intensitätsverhältnisse der Signale 13 und 17 von 4 : 24,8 deuten auf ein 1 : 1-Verhältnis zwischen TBA-Kationen und Thioschwefelsäureester-Gruppen hin.

## II. Homopolyelektrolyte

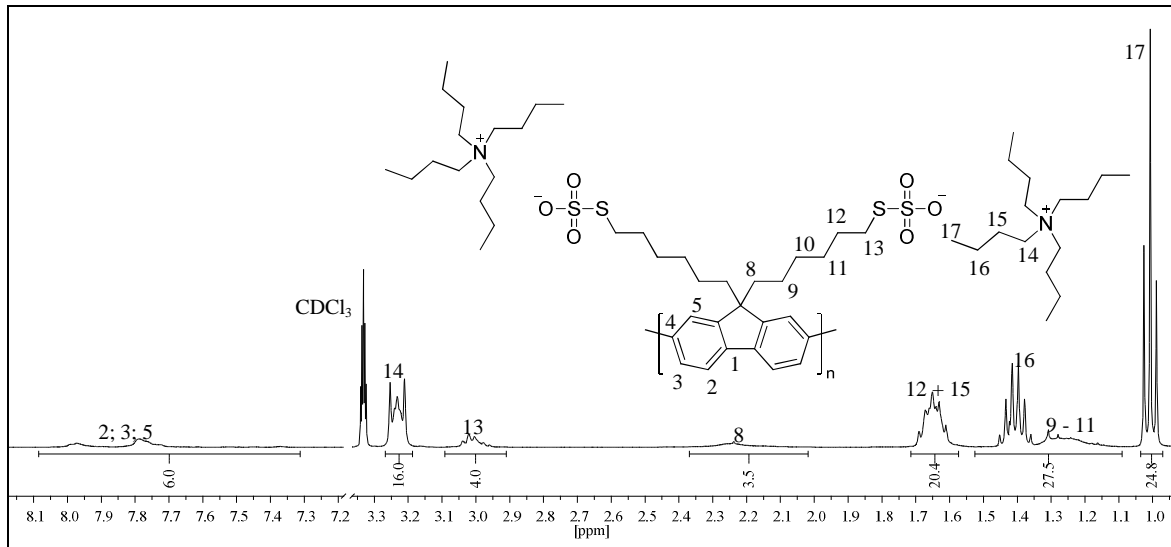


Abbildung 33: Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von PBTHF (P10)

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse dargestellt. Die gefundenen prozentualen Anteile von C, H, N und S stimmen mit den theoretischen Werten sehr gut überein.

$(C_{57}H_{102}N_2O_6S_4)_n$	C	H	N	S
Berechnet [%]	65,85	9,89	2,69	12,34
Gefunden [%]	65,42	10,27	2,60	12,13

Tabelle 4: Elementaranalyse von PBTHF (P10)

Bei der Fällung des Polymers in destilliertem Wasser entsteht zunächst ein optisch anisotroper Feststoff, eventuell durch das Auftreten einer flüssigkristallinen Phase bedingt. Dieser geht durch Erhitzen irreversibel in einen amorphen Zustand über, wie in Abbildung 34 in polarisationsmikroskopischen Aufnahmen dokumentiert ist. Bei ca. 122 °C geht die Anisotropie des Materials gänzlich verloren und wird bei einer Abkühlrate von 5 °C/min nicht zurückerlangt. Aus der DSC-Analyse ergibt sich eine Glasübergangstemperatur von ca. 59 °C.

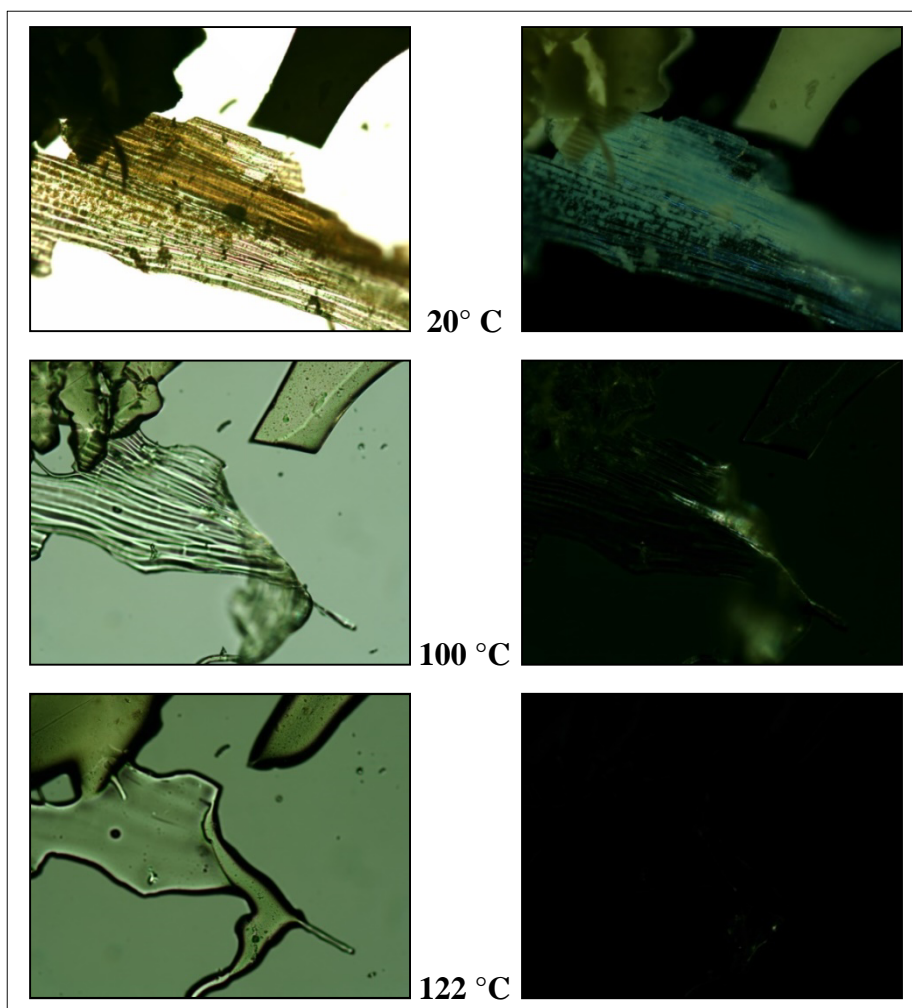


Abbildung 34: Aus Wasser gefällter PBTHF-Partikel ( $\varnothing$  ca. 1 mm) unter einem Polarisationsmikroskop bei verschiedenen Temperaturen; links: ohne Polarisationsfilter; rechts: Polarisationsfilter bei 90 °-Winkel zur Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes

Polyfluorene besitzen üblicherweise konsistente Absorptions- sowie Fluoreszenzeigenschaften, die nur schwach von den Substituenten in den Seitenketten oder dem Aggregatzustand abhängen.<sup>129</sup> Im Gegensatz zum kationischen PFI<sub>m</sub>6 **P9** werden kaum Unterschiede zwischen dem Precursor-Polymer **P8** und dem anionischen PBTHF **P10** in Absorption oder Photolumineszenz beobachtet (Abb. 35). Der Übergang von der Lösung zur festen Phase ist im Fall von **P8** und **P10** mit einer leichten Rotverschiebung (10 – 15 nm) in der Fluoreszenz verbunden, was für viele Polyfluorene charakteristisch ist.<sup>129,171</sup>

## II. Homopolyelektrolyte

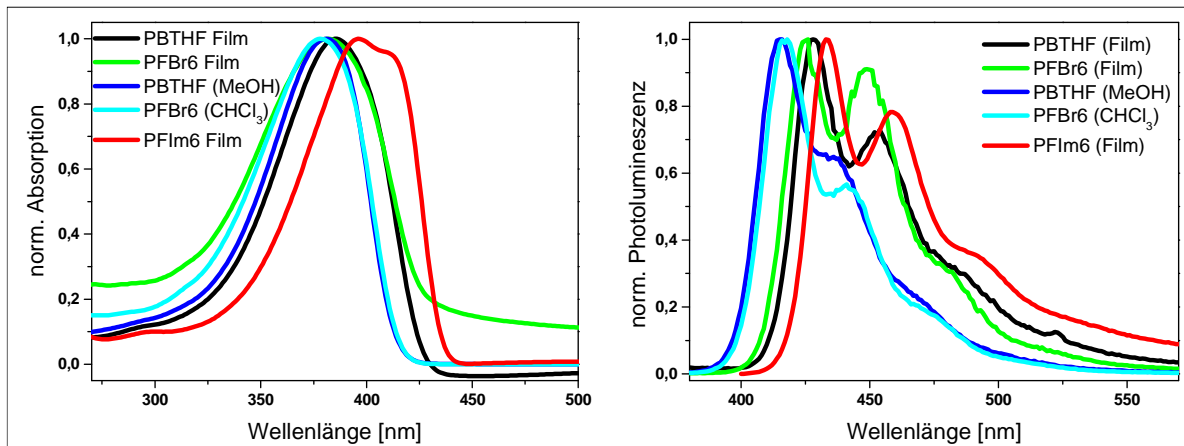


Abbildung 35: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von PBTHF; Anregung bei 330 nm

Analog zu P3HTST werden im IR-Spektrum auch für PBTHF die drei charakteristischen Banden der Thioschwefelsäureester-Gruppe bei 619, 1020 und 1207  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet (Abb. 36).

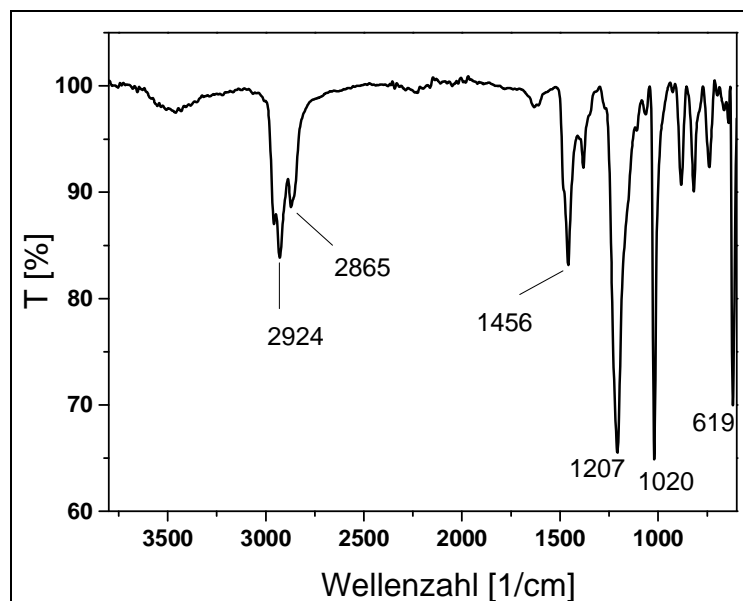


Abbildung 36: IR-Spektrum von PBTHF (P10)

Ein mittels *spin coating* präparierter PBTHF-Film weist ein Ionisationspotential von  $W = 5,6 \text{ eV}$  (AC 2) auf. Dieser Wert stimmt mit den publizierten HOMO-Energieniveaus von Polyfluoren-Systemen (5,5 – 5,6 eV) gut überein.<sup>21,172,173</sup>

### 8.2.2.3. Stabilität und Hydrolyseempfindlichkeit

PBTHF erweist sich im Vergleich zu P3HTST als unempfindlicher gegenüber Hydrolyse- bzw. Vernetzungsreaktionen. PBTHF ist analog zu den klassischen Bunte-Salzen luft- und wasserstabil. Eine Vernetzungs-Reaktion ( $\text{PBTHF} \rightarrow h\text{-PBTHF}$ ) findet nur unter Einwirkung einer Säure statt. Abbildung 37 stellt die optischen Eigenschaften eines PBTHF-Films in Abhängigkeit der Expositionszeit mit HCl-Dampf dar. Abgesehen von einer leichten Blauverschiebung des Absorptionsmaximums von 386 auf 382 nm und einer geringen Bandenverbreiterung bleibt das Absorptionsspektrum annähernd unverändert. Bezüglich der Photolumineszenz wurde ein fortschreitender, signifikanter Intensitätsverlust beobachtet.

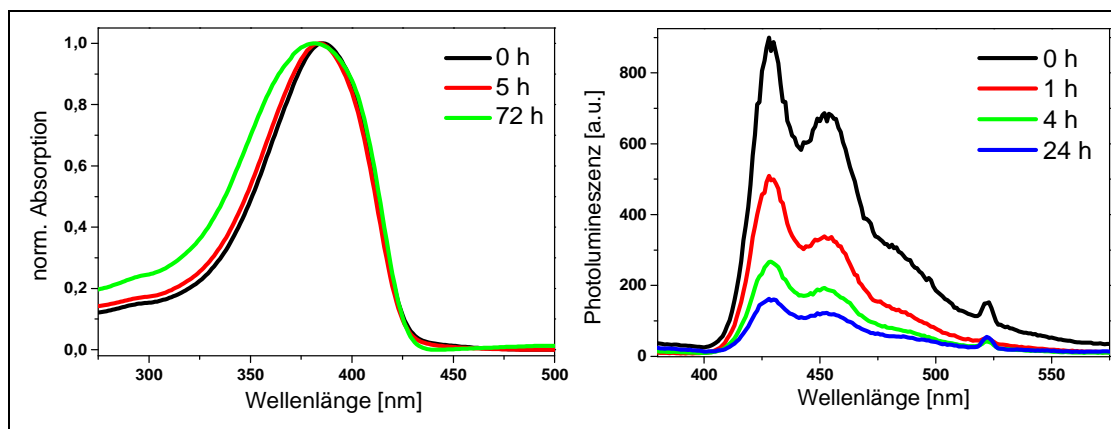


Abbildung 37: Absorptions- und Emissionsspektren von PBTHF-Filmen in Abhängigkeit der HCl-Dampf-Expositionszeit; Anregung bei 330 nm; die schwache Emissions-Bande bei ca. 522 nm ist ein Artefakt

Analog zum P3HTST (**P4**) wird das Ionisationspotential von PBTHF durch die HCl-Dampf-Behandlung um ca. 0,2 eV erhöht. Für  $h\text{-PBTHF}$  wird ein Ionisationspotential von 5,8 eV gemessen.

### 8.2.3. „Self-assembly“ von P3HTST und PBTHF auf Gold und Silber

In diesem Abschnitt wird das „self-assembly“ (*sa*) von PBTHF und P3HTST auf Gold- oder Silber-Schichten aus Lösung beschrieben (Abb. 38). Die „self-assembly“-Polymerschichten (*sa*-PBTHF und *sa*-P3HTST) sollen analysiert und die modifizierten Goldoberflächen auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht werden.

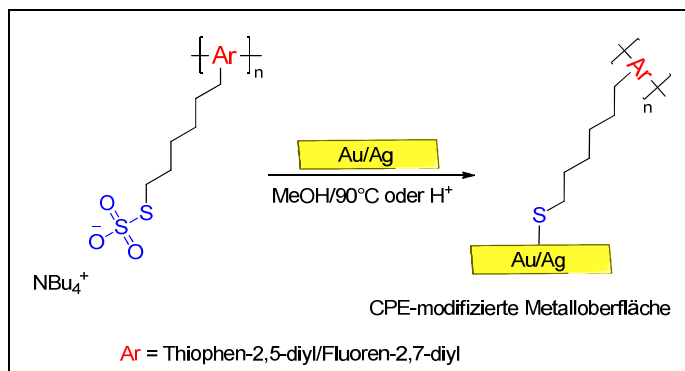


Abbildung 38: „Self-assembly“ von *sa*-P3HTST und *sa*-PBTHF auf Gold- und Silberoberflächen

### 8.2.3.1. Präparation und Analytik der durch „self-assembly“ Polymer-modifizierten Metallschichten

#### *sa*-Methode

Für die *sa*-Versuche wurden frische Gold- und Silberschichten auf ein Substrat aufgedampft und mit einer Einwirkzeit von vier bis zwanzig Stunden in die methanolischen Polymerlösungen mit einer Konzentration von  $c = 0,2$  mmol/l eingetaucht. Für P3HTST haben sich zwei *sa*-Methoden bewährt: Entweder wird eine wässrig-methanolische Polymerlösung während der Einwirkzeit auf  $90\text{ °C}$  erhitzt (Methode A) oder die rein methanolische Lösung mit Salzsäure angesäuert (Methode B). Im Gegensatz zu P3HTST lässt sich PBTHF nur mit Methode B auf die Metalloberfläche aufbringen. Nach der Inkubation in der Polymerlösung wurde die Metalloberfläche gründlich mit Methanol abgespült, um nicht kovalent gebundenes Polymer zu entfernen. Zum Abschluss wurden die Substrate im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet.

#### Strukturanalysen

Mit Hilfe eines Profilometers wurden die *sa*-Polymerschichten auf den Metalloberflächen nach einer Kontaktzeit von 4, 6 bzw. 20 Stunden vermessen. Wie aus den in Tabelle 5 dargestellten Ergebnissen hervorgeht, lässt sich die Schichtdicke über die Kontaktzeit des Metalls mit der Polymerlösung kontrollieren. Die Abscheidungsrate ist wenig abhängig von der Metallart oder Methode (säurekatalysiert/neutral). Für Gold und Silber werden nach einer Einwirkzeit von mindestens 20 Stunden Schichtdicken von 20 bis 45 nm gemessen. Nach

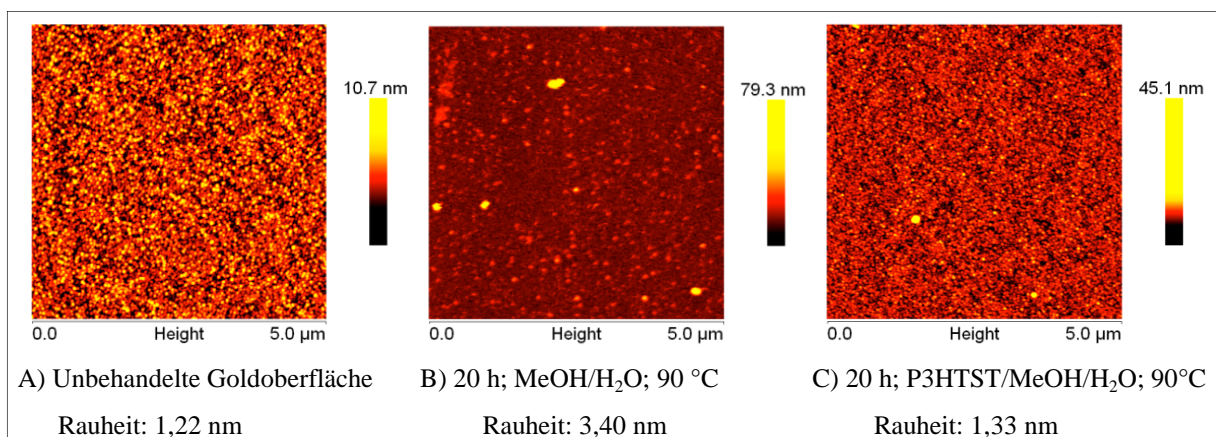
## II. Homopolyelektrolyte

4 Stunden hingegen liegen die Schichtdicken noch unter 10 nm. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass es sich um Multilagen handelt.

	4 Stunden	6 Stunden	20 Stunden
<i>sa</i> -P3HTST (Methode B) Au	8 nm	n.b.	28 nm
<i>sa</i> -P3HTST (Methode A) Au	n.b.	n.b.	25 nm
<i>sa</i> -PBTHF (Methode B) Au	7 nm	9 nm	20 nm
<i>sa</i> -P3HTST (Methode B) Ag	n.b.	n.b.	35 nm
<i>sa</i> -PBTHF (Methode B) Ag	n.b.	n.b.	45 nm

**Tabelle 5: Profilometrische Schichtdickenbestimmung von abgeschiedenen *sa*-P3HTST- und *sa*-PBTHF-Lagen auf Gold und Silber in Abhängigkeit von der Kontaktzeit; n.b. = nicht bestimmt**

Zur weiteren Untersuchung der Oberflächenstruktur wurden AFM-Messungen der behandelten Goldsubstrate durchgeführt. Zunächst wurden die Goldoberflächen nach der neutralen Behandlung (Methode A) untersucht. Für eine frisch aufgedampfte Gold-Schicht wird eine Oberflächen-Rauheit von 1,22 nm gemessen (Abb. 39 A). Diese wurde zunächst in einem Kontrollexperiment in Methanol/Wasser (ohne P3HTST-Zugabe) bei 90 °C für 20 Stunden behandelt. Unter diesen Bedingungen wird eine signifikante Veränderung der Oberflächenstruktur beobachtet. Die Goldatome der Oberfläche reorganisieren sich zu größeren, inselförmigen Bereichen,<sup>174,175</sup> wodurch die Rauheit von 1,22 auf 3,40 nm steigt (Abb. 39 B). Im Gegensatz dazu bleibt die Rauheit der Oberfläche in Anwesenheit des Polymers nahezu konstant. Es wird lediglich ein leichter Anstieg von 1,22 nm auf 1,33 nm gemessen. Dies belegt die erfolgreiche Polymerabscheidung auf Gold (laut Profilometer ca. 25 nm Schichtdicke) und zeigt, dass *sa*-P3HTST auf Gold eine relativ glatte Oberfläche ausbildet. Hochgeordnete Strukturen wie beispielsweise für Monoschichten niedermolekularer Alkylthiole<sup>140</sup> sind nicht zu erkennen.



**Abbildung 39: Topographische AFM-Bilder (5 x 5 µm); A) Unbehandelte Goldoberfläche; B) Goldoberfläche nach Behandlungsmethode A ohne P3HTST; C) Goldoberfläche nach Behandlungsmethode A mit P3HTST**

## II. Homopolyelektrolyte

Als nächstes wurden die Goldoberflächen nach der säurekatalysierten Behandlung (Methode B) untersucht (Abb. 40). Ein Kontrollexperiment unter sauren Bedingungen ohne Polymer war nicht möglich, da sich die Goldschicht unter HCl-Einwirkung von dem Glassubstrat ablöst. In Anwesenheit der BS-CPEs bleiben die Goldschichten jedoch weitestgehend haften. Im Falle des *sa*-P3HTST vermindert sich die Rauheit der Oberfläche bereits nach 1 Stunde auf 0,87 nm (Abb. 40 A). Im Falle des *sa*-PBTHFs ist nach der gleichen Kontaktzeit kaum eine Veränderung gegenüber dem unbehandelten Film zu erkennen. Die Rauheit beträgt 1,33 nm (Abb. 40 B), erst nach einer Einwirkzeit von vier Stunden verringert sie sich um ca. 0,25 nm auf 1,00 nm (Abb. 40 C).

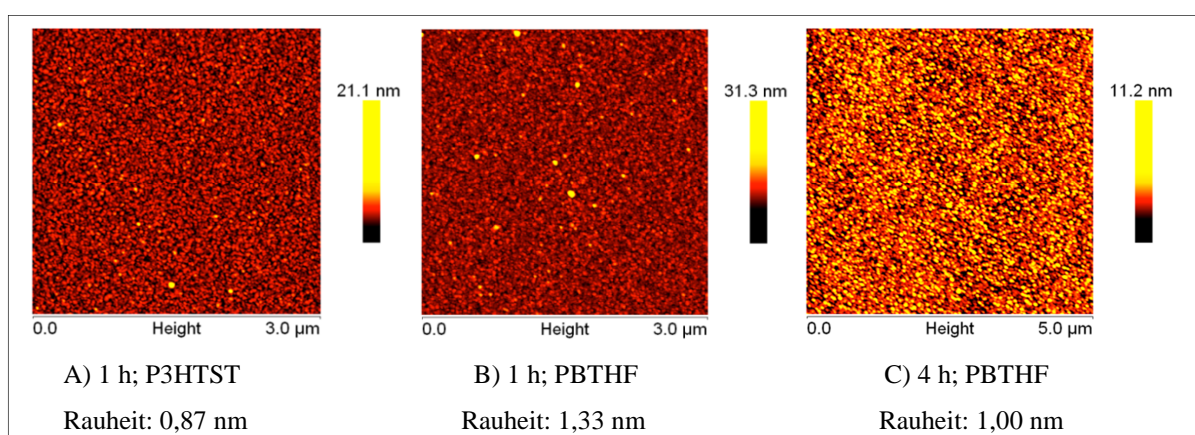


Abbildung 40: Topographische AFM-Bilder von *sa*-Polymeroberflächen auf Gold nach saurer Behandlung (Methode B)

Die AFM-Bilder zeigen, dass sich insbesondere über Methode B relativ glatte Polymerschichten von ca. 1 nm Rauheit auf den Goldoberflächen ausbilden. Dabei werden für *sa*-P3HTST und *sa*-PBTHF jeweils Einwirkzeiten von 1 bzw. 4 Stunden benötigt.

Für die Untersuchung des molekularen Aufbaus der organischen Polymerschicht wurden in Kooperation mit der Firma Philips Aachen, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen an den behandelten Goldsubstraten durchgeführt.<sup>176</sup> Es wurden zwei Goldsubstrate über die Methode B mit einer Einwirkzeit von drei Stunden mit den jeweiligen Polymerlösungen von P3HTST und PBTHF behandelt. Wie in Abbildung 41 dargestellt, weisen beide Proben die erwarteten S2p Signale der S-Au-Bindungen auf (kovalente Schwefel-Gold-Bindungen). Darüber hinaus werden die S2p Signale von S-H- (freie Thiolgruppen), S-S- (verlinkende Disulfidbrücken) und SO<sub>x</sub><sup>-</sup>-Gruppen detektiert. Damit kann das folgende Bild für den *sa*-Mechanismus aufgestellt werden. Die Thioschwefelsäure-Gruppen der in Methanol gelösten „Bunte“-CPEs hydrolysieren unter leicht sauren Bedingungen zu freien Thiolen und verlinkenden Disulfidbrücken. In Anwesenheit einer



## II. Homopolyelektrolyte

Goldoberfläche können diese Gruppen kovalente Bindungen mit den Goldatomen eingehen. Somit werden die sich bildenden Polymernetzwerke kovalent an die Goldoberflächen gebunden. Aus der Intensitätsverteilung kann geschlossen werden, dass das Bildungsverhältnis von Disulfidbrücken zu Thiolen bei beiden Proben annähernd gleich ist. Beide *sa*-Polymere besitzen einen größeren Anteil an freien Thiolgruppen. Allerdings weist die Probe von *sa*-PBTHF einen verhältnismäßig höheren Anteil an S-Au-Bindungen auf, was auf eine geringere Schichtdicke als bei *sa*-P3HTST zurückgeführt werden könnte. Die S-O-Signale könnten entweder von nicht umgesetzten Thioschwefelsäureester-Gruppen oder freien  $\text{SO}_x^-$ -Anionen herrühren. Ersteres erscheint wahrscheinlicher, da die bei der Hydrolyse entstehenden TBA- $\text{SO}_x$ -Salze weitgehend in Lösung gehen sollten. Auf dieser Annahme basierend, deutet der verhältnismäßig höhere S-O-Anteil in *sa*-PBTHF darauf hin, dass im Vergleich zu *sa*-P3HTST noch mehr Thioschwefelsäureester-Gruppen in der Polymerschicht enthalten sind. Dieses steht mit der generell höheren Hydrolyse-Empfindlichkeit bzw. Reaktivität des P3HTST-Polymers in Einklang.

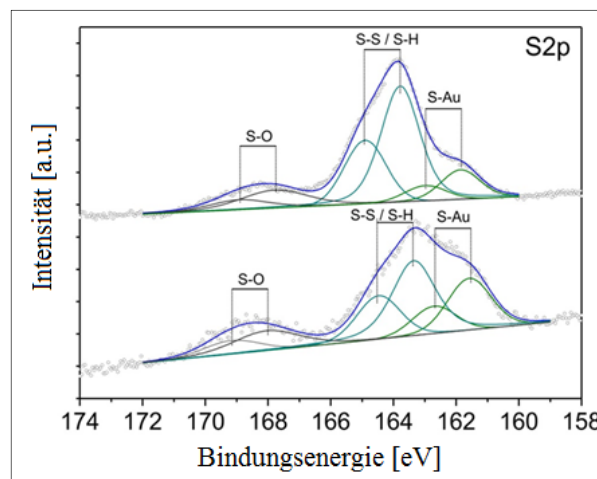


Abbildung 41: XPS S2p Spektrum von dünnen Filmen (0 – 10 nm) von *sa*-P3HTST (oben) und *sa*-PBTHF (unten) auf Gold

### Optische Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden die optischen Eigenschaften der *sa*-Polymer-Schichten auf Gold- bzw. Silberoberflächen ( $\sim 20$  nm; Kontaktzeit  $\approx 20$  h) in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Patrick Görrn am Lehrstuhl für Großflächige Optoelektronik der Bergischen Universität Wuppertal untersucht. Die Absorption der *sa*-Polymer-Schicht  $A(P)$  wird näherungsweise über die Differenz der Gesamtabsorption  $A(\text{ges})$  der Polymer-modifizierten-Metallschicht und der Absorption der reinen Metallschicht  $A(M)$  bestimmt.

## II. Homopolyelektrolyte

---

$$A(P_{\text{Näherung}}) \approx A(\text{ges}) - A(\text{M})$$

Dabei sollte explizit darauf hingewiesen werden, dass es sich bei dieser Bestimmung nicht um die hypothetische Absorption der nicht Metall-gebundenen Polymerschicht handelt. Die Absorptionsbanden von Gold bzw. Silber überschneiden sich teilweise mit denen der Polymere. Somit lässt sich die Gesamtabsorption der beiden übereinander liegenden Schichten nicht einfach aus der Summe der einzelnen Schichtabsorptionen berechnen. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass Gold bzw. Silber keine inerten oder starren Oberflächenstrukturen besitzen. Diese werden durch die äußeren Bedingungen stark beeinflusst. Wie bereits in Abbildung 39 B dargestellt, konnten morphologische Veränderungen der reinen Goldoberfläche nach Einwirken eines 90 °C warmen Methanol-Wasser-Gemisches per AFM beobachtet werden. Diese strukturellen Veränderungen können die Absorption des Metalls, insbesondere die Resonanzfrequenz der Partikelplasmonen, stark beeinflussen.<sup>177</sup> Darüber hinaus hängt die Resonanzfrequenz stark von dem Brechungsindex der Umgebung des Metalls ab, der wiederum durch eine organische Schicht verändert wird.<sup>178</sup> Um die Anregung von Partikelplasmonen zu verhindern und eine möglichst robuste Metallschicht zu erhalten, wurden vorzugsweise Metallschichtdicken von 40 – 100 nm verwendet. Aufgrund der geringen Transmission im Messbereich (ca. 300 – 600 nm)<sup>179,180</sup> wurde die Absorption der *sa*-Polymer modifizierten Metalle mit Hilfe der Reflexions-Absorptionsspektroskopie (RAS) bestimmt.<sup>181</sup> Die UV-Vis-Messungen der modifizierten Silberschichten erwiesen sich im Vergleich zu den Goldschichten aufschlussreicher, da sich der Absorptionsbereich von Silber ( $\lambda_{\text{max}} \approx 299 \text{ nm}$ ) weniger stark mit dem der Polymere P3HTST und PBTHF überschneidet (vgl. Teil IV., Kapitel 17.1.). In Abbildung 42 wird das normierte Absorptionsspektrum einer PBTHF-modifizierten Silberoberfläche (*sa*-PBTHF) mit dem eines säurekatalytisch hydrolysierten PBTHF-Filmes auf Quarz (*h*-PBTHF; 72 h HCl) verglichen. Die normierten Graphen weisen eine große Übereinstimmung auf. Sie besitzen ein identisches Maximum bei 381 nm. Das lokale Maximum bei 333 nm kann auf die Plasmafrequenz von Silber zurückgeführt werden, die laut Johnson und Christy bei 328 nm liegt.<sup>181</sup>

## II. Homopolyelektrolyte

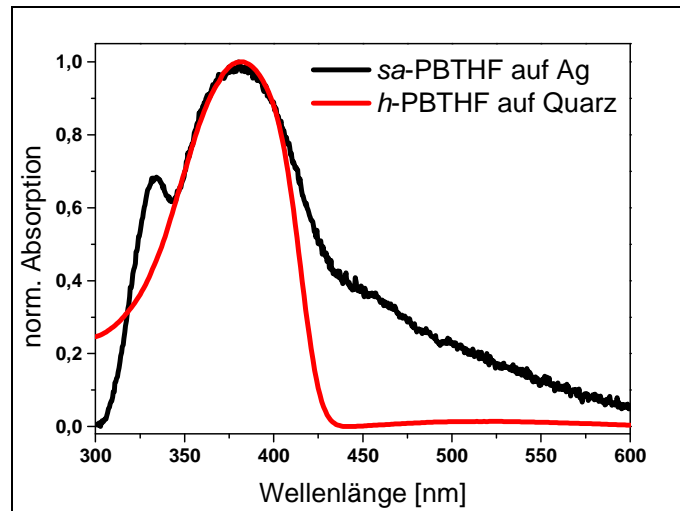


Abbildung 42: Absorptionsspektrum einer *sa*-PBTHF beschichteten Silberoberfläche (40 nm)

Im Fall der *sa*-P3HTST-modifizierten Silberoberfläche wird nicht die charakteristische Absorptionsbande von *h*-P3HTST ( $\lambda_{\max} \approx 470$  nm), sondern eher die von *ox*-P3HTST ( $\lambda \approx 380$  nm) reproduziert (Abb. 43). Der Vergleich mit dem normierten *h*-P3HTST-Spektrum lässt bestenfalls eine schwache Schulter im Bereich um 470 nm vermuten (siehe Pfeil). Das Absorptionsmaximum von *sa*-P3HTST liegt bei 365 nm.

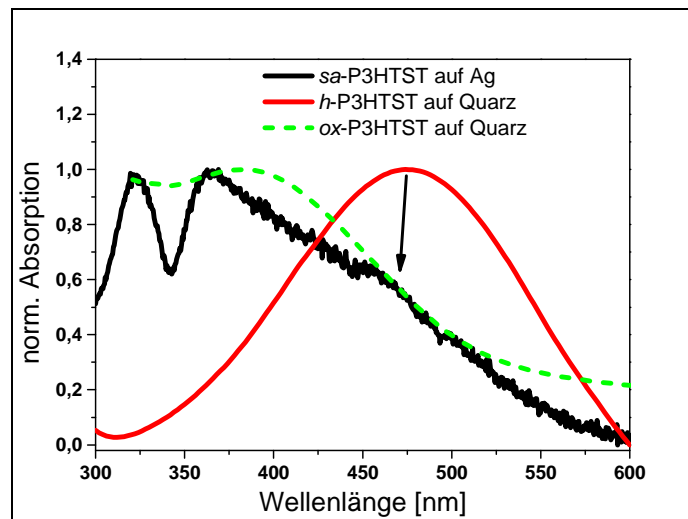


Abbildung 43: Absorptionsspektrum einer *sa*-P3HTST beschichteten Silberoberfläche (40 nm)

Die Absorptionsspektren deuten darauf hin, dass sich *sa*-P3HTST strukturell ähnlich verhält wie *ox*-P3HTST. Die intermolekulare Ordnung der *sa*-P3HTST-Schicht ist scheinbar stark gestört.

Bei den mit *sa*-P3HTST modifizierten Metallschichten konnte keine Photolumineszenz detektiert werden. *sa*-PBTHF modifizierte Gold- und Silberschichten zeigen hingegen das

## II. Homopolyelektrolyte

typische Emissionsmuster der Polyfluorene. In Abbildung 44 werden die normierten Spektren von *sa*-PBTHF auf Gold und Silber mit dem Spektrum eines auf Quarz aufgetragenen PBTHF-Films verglichen (die Bande bei ca. 522 nm ist ein Messartefakt).

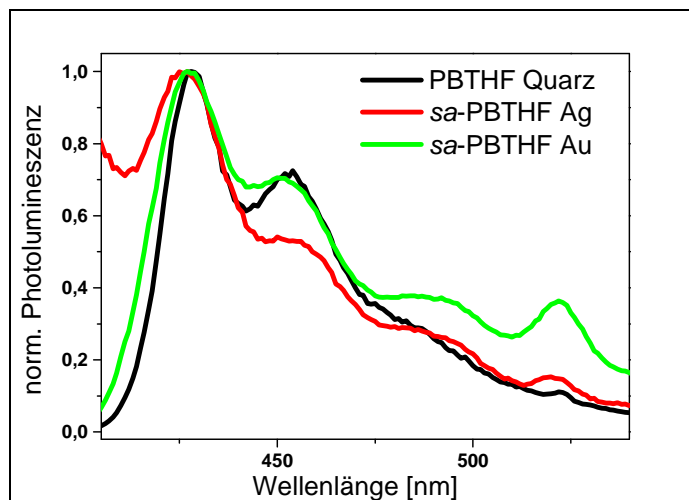


Abbildung 44: Fluoreszenzerscheinung von *sa*-PBTHF modifizierten Silber- und Goldoberflächen  
(Anregung: 330 nm)

### Elektronische Eigenschaften der modifizierten Goldsubstrate

Weiterhin wurden die Ionisationspotentiale ( $E_i$ ) bzw. Austrittsarbeiten (WF) der modifizierten Metallsubstrate per AC 2-Messung bzw. „Kelvin probe“-Methode untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Probe	Methode	Kontaktzeit [h]	Schichtdicke [nm]	$E_i$ (AC2-Messung) [eV]	WF („Kelvin probe“) [eV]
Au	--	--	0	4,70	4,60
Au	A	20	0	4,70	n.b.
Au	B	20	0	4,70	n.b.
Au/ <i>sa</i> -PBTHF	B	20	>10	5,60 - 5,80	4,80 - 4,90
Au/ <i>sa</i> -PBTHF	B	5	<10	5,50	4,60 - 4,80
Au/ <i>sa</i> -P3HTST	A	20	>10	4,90	4,67
Au/ <i>sa</i> -P3HTST	B	20	>10	5,00 - 5,10	4,70
Au/ <i>sa</i> -P3HTST	B	4	<10	4,80	4,70
Au/ <i>sa</i> -P3TMAHT	A	20	0	4,70	n.b.

Tabelle 6: AC 2- und „Kelvin probe“-Messungen von modifizierten Au-Oberflächen; Methode A: H<sub>2</sub>O/MeOH (90 °C); Methode B: MeOH/HCl (RT); n.b. = nicht bestimmt

Die frisch präparierten Goldsubstrate zeigen ein Ionisationspotential von 4,70 eV und eine Austrittsarbeit von 4,60 eV. Diese Werte stimmen mit Literaturwerten für frisch hergestellte Goldschichten überein.<sup>142</sup> Kontrollmessungen (Methode A und B ohne Polymere) führen zu

keiner Erhöhung des Ionisationspotentials. Das Potential bleibt im Bereich von 4,70 bis 4,80 eV. Nach der Behandlung mit den Polymerlösungen von P3HTST bzw. PBTHF erhöht sich das Ionisationspotential jeweils auf 4,90 – 5,10 eV bzw. 5,50 – 5,80 eV. Diese Werte entsprechen denen von frisch präparierten Polymerfilmen auf ITO (P3HTST  $\approx$  4,90 eV; PBTHF  $\approx$  5,60 eV). Das bedeutet, dass das Ionisationspotential der mit *sa*-Polymerschichten modifizierten Goldoberflächen hauptsächlich von der Polymerschicht bestimmt wird. Ein weiterer Kontrollversuch besteht in der Durchführung von Methode A auf Gold mit dem kationischen Polythiophen P3TMAHT (**P2**). In diesem Fall wird weder eine Veränderung des Ionisationspotentials (AC 2) noch ein *sa*-Prozess (Profilometer) beobachtet. Das belegt, dass die Thioschwefelsäureester-Gruppen für die Polymer-Anlagerung auf der Goldoberfläche verantwortlich sind. Analog zum Ionisationspotential wird auch die Austrittsarbeit durch die *sa*-Schichten leicht erhöht. Der höchste Wert (4,9 eV) wurde nach einer 20-stündigen PBTHF-Behandlung gemessen. Kürzere Kontaktzeiten erhöhen die Austrittsarbeit lediglich um 0,1 eV. Scheinbar hängt die Austrittsarbeit überwiegend von den elektronischen Eigenschaften der Goldschicht ab.

### 8.2.3.2. *sa*-PBTHF als Lochinjektionsschicht

In Kooperation mit der Gruppe von Prof. Thomas Riedl am Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente der Bergischen Universität Wuppertal wurde untersucht, inwieweit die *sa*-PBTHF-modifizierten Metallschichten in elektronischen Bauelementen angewendet werden können. Im ersten Schritt wurde überprüft, ob sich ein weiteres Polymer auf die *sa*-PBTHF-Schicht, nach dem Prinzip der orthogonalen Löslichkeit,<sup>182-184</sup> auftragen lässt. Hierfür wurde Poly[*N*-9-heptadecanyl-2,7-carbazol-*alt*-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazol)] PCDTBT<sup>185</sup> ausgewählt und aus einer Chloroform-Lösung auf eine PBTHF-modifizierte Silberoberfläche (Ag-Schichtdicke = 5 nm) aufgeschleudert und die Absorption der Multischicht über die reine Transmission gemessen. Das entsprechende Absorptionsspektrum der Doppelschicht [ $A(sa\text{-PBTHF}/PCDTBT_{\text{Näherung}}) = A(\text{ges}) - A(\text{Ag})$ ] wird in Abbildung 45 mit den Spektren der einzelnen Komponenten *sa*-PBTHF und PCDTBT verglichen. Die Absorption der Doppelschicht ist eine Superposition der Absorptionsspektren beider Komponenten. Aufgrund der dünnen Silberschicht von 5 nm sollten die Absorptionseigenschaften des Silbers durch die *sa*-Prozedur stark verändert werden (vgl. Kapitel 8.2.3.1.). Beispielsweise müssen Partikelplasmonen berücksichtigt werden, deren Resonanzfrequenz durch die Auftragung einer organischen Schicht eine Rotfeldverschiebung

## II. Homopolyelektrolyte

erfährt.<sup>175</sup> Dies hat zur Folge, dass die Absorption der *sa*-PBTHF-Schicht  $A(sa\text{-PBTHF}_{\text{Näherung}})$  (Differenz der Gesamtabsorption  $A(\text{ges})$  und der Absorption des reinen Silbers  $A(\text{Ag})$ ) ab dem Wellenlängenbereich von ca. 420 nm in den negativen Bereich verschoben wird.

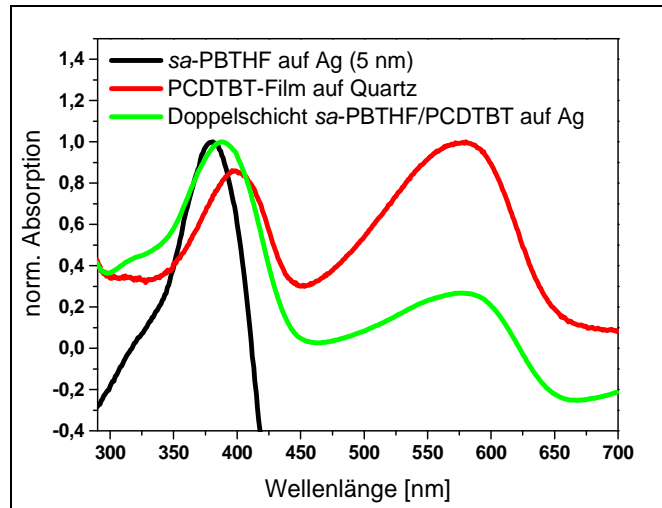
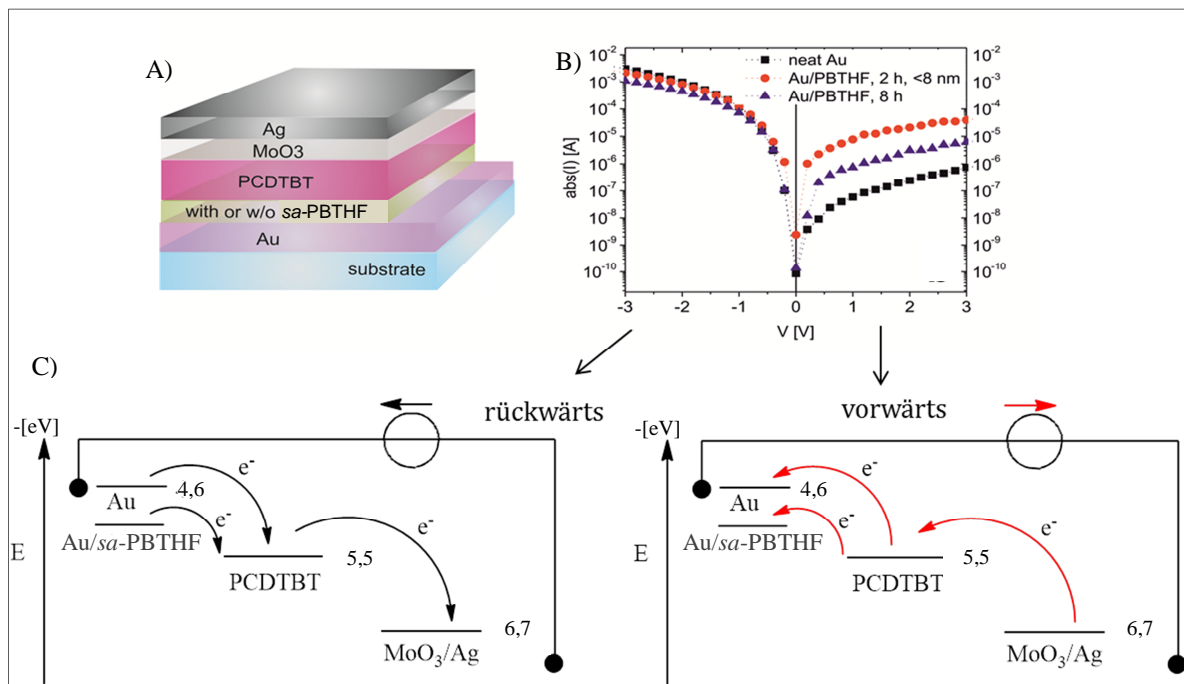


Abbildung 45: Absorptionsspektrum eines Doppelfilms (*sa*-PBTHF/PCDTBT) auf Silber (5 nm)

Da die *sa*-PBTHF-Schichten die Austrittsarbeit (sowie das Ionisationspotential) von Goldschichten erhöhen, wurden speziell die Lochinjektionseigenschaften getestet. Es wurden reine Lochleitungs-Bauelemente der Sequenz Glass/Cr/Au (mit oder ohne *h*-PBTHF)/PCDTBT/MoO<sub>3</sub>/Ag aufgebaut. MoO<sub>3</sub> wirkt aufgrund seiner hohen Austrittsarbeit (WF = 6,70 eV) als eine reine Lochextraktionsschicht zwischen Elektrode und organischer Halbleiterschicht, selbst wenn die organischen Halbleiter, wie PCDTBT (5,50 eV),<sup>186</sup> sehr tiefe HOMO-Energieniveaus besitzen.<sup>62,187</sup> Aus diesem Grunde kann die Elektroneninjektion bzw. Elektronenleitung in dem hier hergestellten Bauelement vernachlässigt werden. Es werden die modifizierten Goldelektroden (Kontaktzeit 2 oder 8 Stunden) mit einer unbehandelten Goldelektrode verglichen. Die entsprechenden I/V-Kennlinien der jeweiligen Bauelemente (schwarz: ohne *sa*-PBTHF; rot: *sa*-PBTHF < 10 nm; blau: *sa*-PBTHF > 10 nm) sowie ein Schema des Ladungstransportes sind in Abbildung 46 dargestellt. In der Rückwärtsrichtung ist die MoO<sub>3</sub>-Schicht positiv geladen, wodurch sich für alle Elemente eine effektive Lochinjektion in die organische Halbleiterschicht (PCDTBT) ergibt. Der resultierende Strom (durch schwarze Pfeile angedeutet) liegt für alle Bauelemente in derselben Größenordnung, wie aus dem I/V-Diagramm deutlich wird. In Vorwärtsrichtung (rote Pfeile) werden hingegen signifikante Unterschiede in den Lochströmen beobachtet. In dem Bauelement mit der unbehandelten Elektrode fließt bei einer Spannung von 2 V nur ein

## II. Homopolyelektrolyte

niedriger Lochstrom in der Größenordnung von ca.  $2 \cdot 10^{-7}$  A. Die Ursache kann auf die große Energiebarriere für die Lochinjektion aus dem Gold zurückgeführt werden, welche aus dem großen Potentialunterschied des Au-Fermi- (WF 4,60 eV) und dem relativ tief liegendem PCDTBT-HOMO-Energieniveau (ca. 5,50 eV)<sup>186,188</sup> resultiert. Laut dem Report von Seo *et al.* ergibt sich für die Lochinjektion eine Energiebarriere von  $\phi_h = 0,70$  eV an der Au/PCDTBT-Grenzfläche.<sup>189</sup> Bei den *sa*-PBTHF-modifizierten Au-Elektroden wird hingegen eine signifikante Erhöhung des Lochstroms in Vorwärtsrichtung beobachtet. Im Falle der dünneren *sa*-Schicht wird der Strom bei 2 V um zwei Größenordnungen auf  $2 \cdot 10^{-5}$  A gesteigert. Dieses kann auf die Erhöhung der Austrittsarbeit des Goldes ( $\Delta W \approx 200$  meV) zurückgeführt werden, wodurch die Energiebarriere an der Grenzfläche Au/PCDTBT reduziert wird (in Abbildung 46 C schematisch angedeutet). Die geringere Stromerhöhung mit der dickeren *sa*-Schicht (nach einer Kontaktzeit von 8 Stunden) deutet auf einen erhöhten Längswiderstand hin. Konsequenterweise sollten die *sa*-Schichtdicken in Bezug auf Ladungsinjektionsschichten nicht dicker als 10 nm werden.



**Abbildung 46:** *sa*-PBTHF als Lochinjektionsschicht: A) Schichtaufbau im Bauelement; B) Strom-Spannungskennlinien in Abhängigkeit der *sa*-PBTHF-Schichtdicke; C) Schema des Ladungstransports für die verschiedenen HOMO-Energieniveaus der Komponenten

Als Fazit kann festgehalten werden, dass über eine *sa*-Methode dünne BS-CPE-Schichten auf Metalle wie Silber und Gold abgeschieden werden können. Wie die Lochleitungsexperimente zeigen, können die *sa*-Polymer-modifizierten Elektroden in elektronischen Bauelementen zur

Reduktion der Lochinjektionsbarriere eingesetzt werden. Im Falle von *sa*-PBTHF, welches nach den optischen Messungen seine typisch elektronischen Eigenschaften beibehält, konnte die Lochinjektionseigenschaft von Gold erheblich verbessert werden. Dünne CPE-Zwischenschichten, die sich kovalent auf eine Elektrodenoberfläche fixieren lassen, könnten zudem die Stabilität und Langlebigkeit von organisch elektronischen Bauelementen erhöhen (vgl. Teil I., Kapitel 3.1.1.).

### 8.3. Zusammenfassung und Ausblick

Eine neue Klasse anionischer Polyelektrolyte, sogenannte konjugierte Bunte-Salz-Polyelektrolyte (BS-CPE), wurde vorgestellt. Dabei konnte ein stark anionischer CPE über eine polymeranaloge Funktionalisierung mit sterisch anspruchsvollen Tetrabutylammonium-Kationen als Gegenionen erhalten werden.<sup>117,190</sup> Das TBA-Kation spielt hinsichtlich der Löslichkeit<sup>47</sup> und Stabilität der BS-CPEs eine wesentliche Rolle. Es wurde gezeigt, dass sich die entwickelte Synthesestrategie auf unterschiedliche Polymersysteme wie PT und PF anwenden lässt. In Abhängigkeit des Polymersystems gehen die in den Seitenketten befindlichen Thioschwefelsäureester-Gruppen mehr oder weniger leicht Kondensations- und Hydrolyse-Reaktionen ein. Besonders auffällig ist die besonders hohe Empfindlichkeit des Polythiophen-Systems. Die entstehenden Thiol- und Disulfid-Gruppen können kovalente Bindungen mit Metallen wie Gold oder Silber eingehen. Auf dieser Basis wurde ein *sa*-Verfahren für die Modifikation von Silber- und Gold-Elektroden entwickelt. Im Falle des Goldes konnte die Lochinjektionseigenschaft durch eine dünne *sa*-PBTHF signifikant verbessert werden.

Für die Zukunft gilt es, die *sa*-Polymer-Elektrodenzwischenschichten auf ihre Stabilität und Effektivität genauer zu untersuchen und die Methode noch zu verfeinern. Aus den Untersuchungen der BS-CPE-Schichten geht hervor, dass im Fall von P3HTST auch Degradationsprozesse auftreten (*ox*-P3HTST). In dieser Hinsicht wären statistische Copolymere mit einem geringeren Anteil an Thioschwefelsäureester-Gruppen interessant (Abb. 47). Die Optimierungsaufgabe würde darin bestehen, das richtige Verhältnis zwischen ionischen und neutralen Gruppen in dem resultierenden ionometrischen BS-Polymer zu finden. Es sollten mindestens so viele ionische Gruppen enthalten sein, dass bei dem *sa*-Prozess auf Metallen gut haftende Polymer-Schichten entstehen. Natürlich muss dabei beachtet werden, dass sich die Lösungseigenschaften des ionometrischen Polymers je nach Anzahl an ionischen Gruppen verändern.



## II. Homopolyelektrolyte

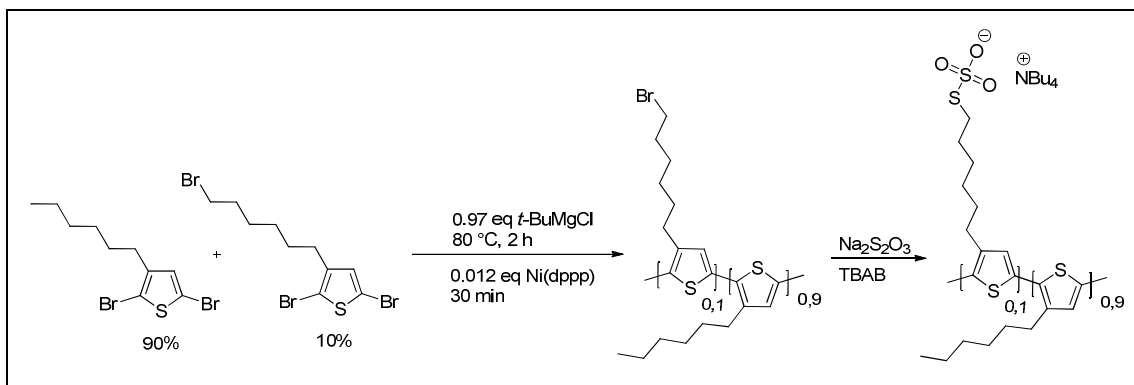


Abbildung 47: Synthesestrategie für statistische BS-CPEs

Neben einfachen *sa*-Schichten, wie beschrieben, können auch „layer by layer“ (LbL)-Systeme über die *sa*-Methode realisiert werden. Dazu müsste das Metallsubstrat abwechselnd in die jeweiligen Polymerlösungen eingetaucht werden, wie in Abbildung 48 angedeutet wird.

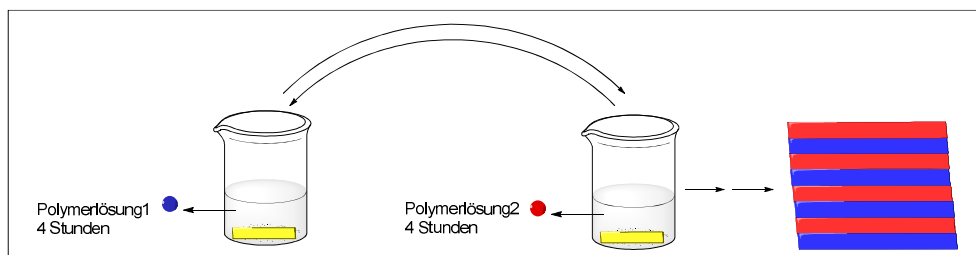


Abbildung 48: Modell zur Formation einer Multischichtstruktur aus zwei alternierenden Polymerschichten, hergestellt durch die LbL-Methode

Des Weiteren sollte sich die Synthesestrategie zu BS-CPEs auch auf andere Polymerrückgrate übertragen lassen. BS-CPEs aus „Donor-Akzeptor“-Polymeren (D-A-CPs)<sup>191</sup> könnten dabei interessante elektronische Eigenschaften zeigen. Die Synthese eines BS-CPEs aus alternierenden Fluoren- und Benzothiadiazol-Einheiten wurde bereits durchgeführt (siehe Teil IV., Kapitel 16.3.17.).

## 9. Zwitterionisches Poly[3-(6-(*N*-(4-sulfonato-1-butyl)-*N,N*-diethylammonium)hexyl)-2,5-thiophen] P3SBDEAHT

### 9.1. Einleitung und Ziel

Zwitterionische CPEs (ZCPEs), in denen sowohl das Anion als auch das Kation kovalent gebunden sind, besitzen im Vergleich zu den kationischen und anionischen CPEs Vorteile.<sup>76</sup> Am wichtigsten ist dabei die Vermeidung einer Ionenmigration, die sich negativ auf die Eigenschaften von Bauelementen auswirken kann.<sup>192</sup> Alternierende (ionometrische) ZCPEs aus zwitterionischen und neutralen Einheiten stellen vielversprechende Kandidaten für Elektrodenzwischen-schichten in organischen Bauelementen dar. Starke ZCPEs, die durchgängig an jeder Polymereinheit eine zwitterionische Seitenkette tragen, wurden bisher kaum beschrieben. Da der Anteil der ionischen Gruppen einen großen Einfluss auf die CPE-Eigenschaften besitzt,<sup>39-41</sup> könnte eine höhere Dichte der ionischen Gruppen zu einer stärkeren Dipolschicht an den Elektrodengrenzflächen führen.<sup>5,173</sup>

Im Kontext sensorischer Anwendungen wurde das Wechselwirkungsverhalten der stark kationischen CPEs, P3TMAHT (**P2**) und P3ImHT (**P3**), mit Analyten wie Tensiden<sup>48,120,193</sup> oder Biomolekülen wie DNA<sup>118,119,194</sup> intensiv untersucht. Im Gegensatz dazu wurde die Interaktion zwischen relevanten Analyten und stark zwitterionischen CPEs noch nicht beschrieben. Darüber hinaus wäre ein Vergleich der kationischen CPEs **P2** und **P3** mit einem zwitterionischen Analogon auch hilfreich, um das Aggregationsverhalten der CPEs besser zu verstehen.

Ziel der nun vorgestellten Arbeiten war es, das Precursor-Polymer P3BrHT (**P1**) über eine polymeranaloge Funktionalisierung in ein zwitterionisches CPE zu überführen. Das resultierende ZCPE sollte an jeder Polymereinheit eine zwitterionische Gruppe tragen. Als Vorlage dienten dabei die Syntheseprotokolle zu den in Teil I., Kapitel 3.1.1. beschriebenen ZCPEs auf Polyfluoren-Basis.<sup>21</sup> Entsprechend sollte Precursor-Polymer **P1** mit Sulfobetain-Gruppen polymeranalog funktionalisiert werden, woraus sich das in Abbildung 49 dargestellte Zielpolymer Poly[3-(6-(*N*-(4-sulfonato-1-butyl)-*N,N*-diethylammonium)hexyl)-2,5-thiophen] (P3SBDEAHT) ergibt. Aufgrund der „langen“ Hexylkette sollte eine hohe Flexibilität der zwitterionischen Gruppe gewährleistet sein, was laut Liu *et al.*<sup>79</sup> auf eine effektive Dipolausrichtung unterstützend wirkt.

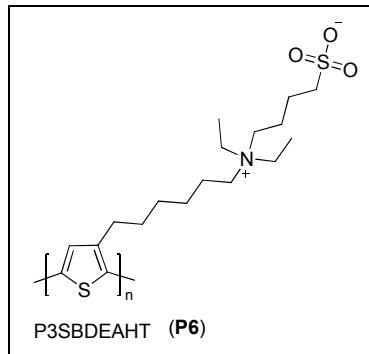


Abbildung 49: Chemische Struktur des zwitterionischen P3SBDEAHT (P6)

## 9.2. Ergebnisse und Diskussion

### 9.2.1. Synthese

Die Synthese basiert auf einer zweistufig polymeranalogen Reaktion des Precursor-Polymers P3BrHT (**P1**) (Abb. 50). Zwei verschiedene Ansätze des Precursor-Polymers **P1 C** ( $M_n = 11.500 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,1$ ) und **P1 D** ( $M_n = 15.400 \text{ g/mol}$ ,  $PD = 1,2$ ) wurden dabei zu den zwitterionischen Polymeren **P6 C** und **P6 D** umgesetzt.

Bei der polymeranalogen Umsetzung wurde die Brom-Funktion zuerst über eine  $S_N2$ -Substitution durch eine Diethylammonium-Funktion ersetzt (A) und durch anschließende Deprotonierung (B) in eine Diethylamino-Gruppe überführt. Diese reagiert in der zweiten polymeranalogen Reaktion (C) mit Butansulton unter nukleophiler Ringöffnung zum zwitterionischen Poly-[3-(6-(*N*-(4-sulfonato-1-butyl)-*N,N*-diethylammonium)hexyl)-2,5-thiophen] P3SBDEAHT (**P6**). Dabei wurde die Reaktion unter aprotischen Bedingungen durchgeführt, entweder in aprotischen Lösemitteln wie Toluol (C1) oder, noch effektiver, unter lösemittelfreien Bedingungen (C2).

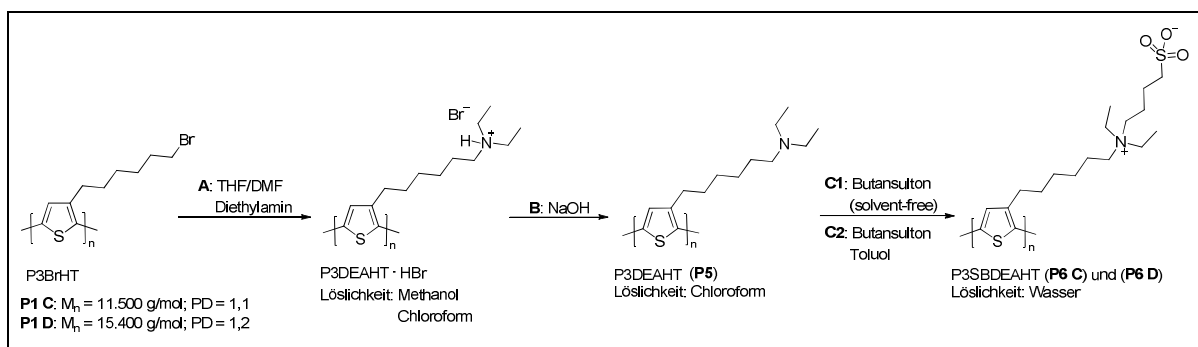


Abbildung 50: Syntheschema zu P3SBDEAHT (P6)

## II. Homopolyelektrolyte

Die polymeranaloge Substitution mit Diethylamin führt zunächst zu einem kationischen Polymer, welches überwiegend protonierte Ammoniumgruppen trägt (**A**). Eine vollständige Deprotonierung (**B**) ist für eine erfolgreiche Weiterreaktion zum zwitterionischen Polymer von großer Bedeutung. Es wurde festgestellt, dass die Reaktion des protonierten P3DEAHT mit Butansulton, unter den Reaktionsbedingungen von Fang *et al.*,<sup>21</sup> zu der Bildung von Poly[3-(*N,N*-diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen]-4-Methoxybutan-1-sulfonat (P3DEAHT · MBS) führt (Abb. 51). Dabei findet ein nukleophiler Angriff des Methanols (Lösemittel) an das Butansulton statt, wodurch das Methoxybutan-1-sulfonat (MBS) gebildet wird. Dieses kann in NMR-Messungen eindeutig identifiziert werden. Darüber hinaus lässt sich das Kation über einen Dialyse-Prozess mit wässriger HCl-Lösung (Ausschlussgrenze der Membran: 3.500 g/mol) gegen Chlorid-Ionen vollständig austauschen.<sup>195</sup>

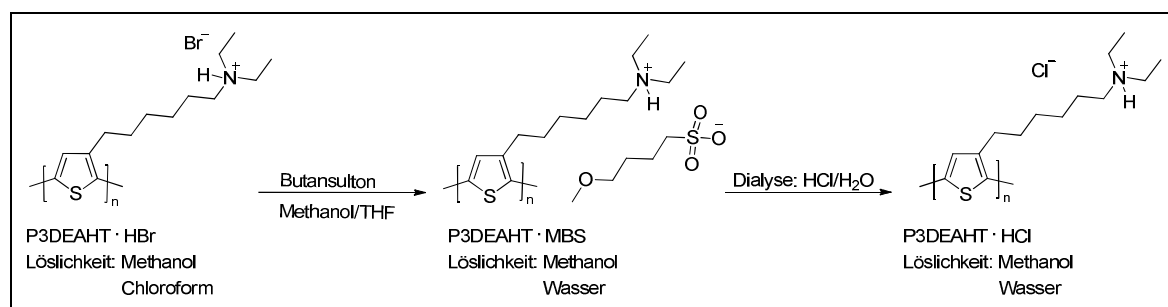


Abbildung 51: Reaktion des (teil)-protonierten P3DEAHT mit Butansulton und Methanol

Um Verunreinigungen in Form von niedermolekularen Sulfonaten zu vermeiden, sollte die polymeranaloge Addition des Butansultons unter aprotischen Bedingungen stattfinden (Abb. 50).

### 9.2.2. Charakterisierung

In den Abbildungen 52 und 53 sind Ausschnitte der NMR-Spektren der Polymere Poly[3-(6-(*N,N*-diethylamin)hexyl)thiophen] P3DEAHT (**P5**) in CDCl<sub>3</sub> und Poly[3-(6-(*N*-(4-sulfonato-1-butyl)-*N,N*-diethylammonium)hexyl)-2,5-thiophen] P3SBDEAHT (**P6**) in DMSO-*d*<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O 8:1 dargestellt. Die Umwandlung der neutralen Aminogruppe in die quartäre Ammoniumgruppe macht sich in einer deutlichen Tieffeldverschiebung der Methylgruppen in  $\alpha$ -Position (7 + 8) bemerkbar. In den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren werden die Signale um ca. 0,5 und 5 ppm ins tiefe Feld verschoben (blaue Pfeile). Im Gegensatz dazu erfahren die <sup>13</sup>C-Signale der Kohlenstoffe 6 und 9 eine deutliche Hochfeldverschiebung (rote Pfeile) von 27,0 nach

## II. Homopolyelektrolyte

21,4 ppm (Signal 6) bzw. 11,7 nach 7,6 ppm (Signal 9). Diese beiden Signale bei 21,4 sowie 7,6 ppm können als Anhaltspunkt für die erfolgreiche Bildung der quartären Ammoniumgruppen genommen werden. Bei tertiären Ammoniumgruppen ist die entsprechende Rotfeldverschiebung erheblich schwächer. Beispielsweise besitzen die Methylengruppen in  $\beta$ -Position von P3DEAHT  $\cdot$  HCl im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum chemische Verschiebungen von 25,0 und 9,3 ppm (siehe Teil IV., Kapitel 16.3.21.).

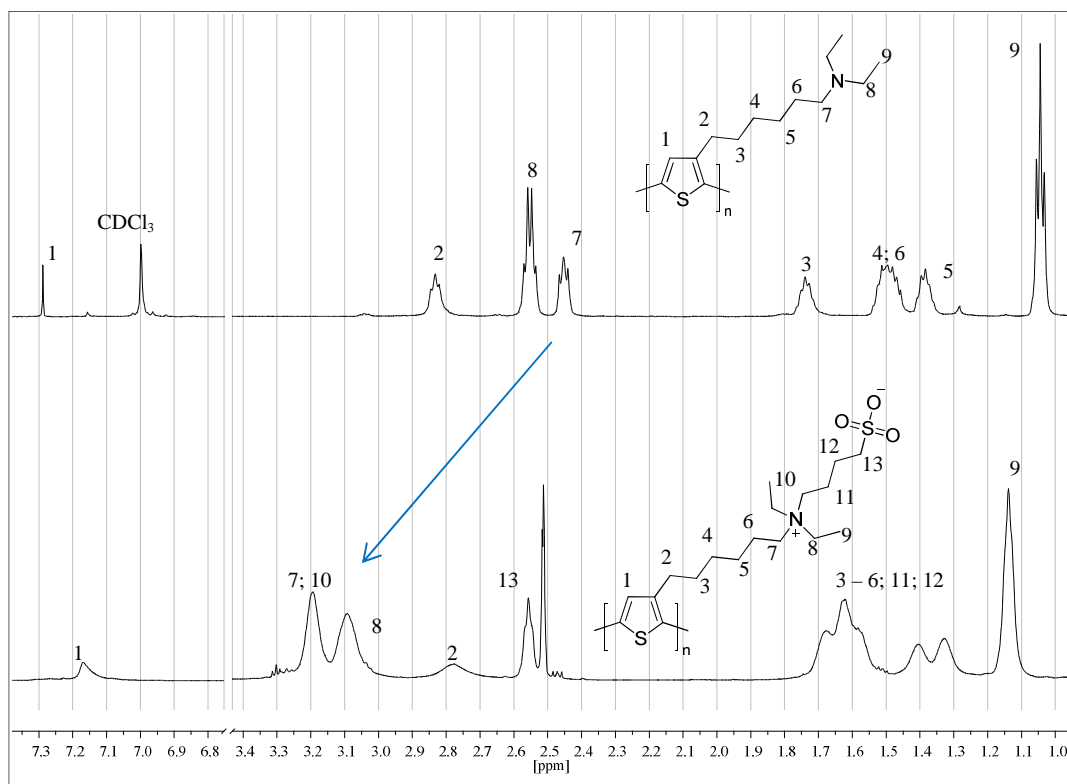


Abbildung 52:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von P3DEAHT P5 (oben) und P3SBDEAHT P6 (unten)

## II. Homopolyelektrolyte

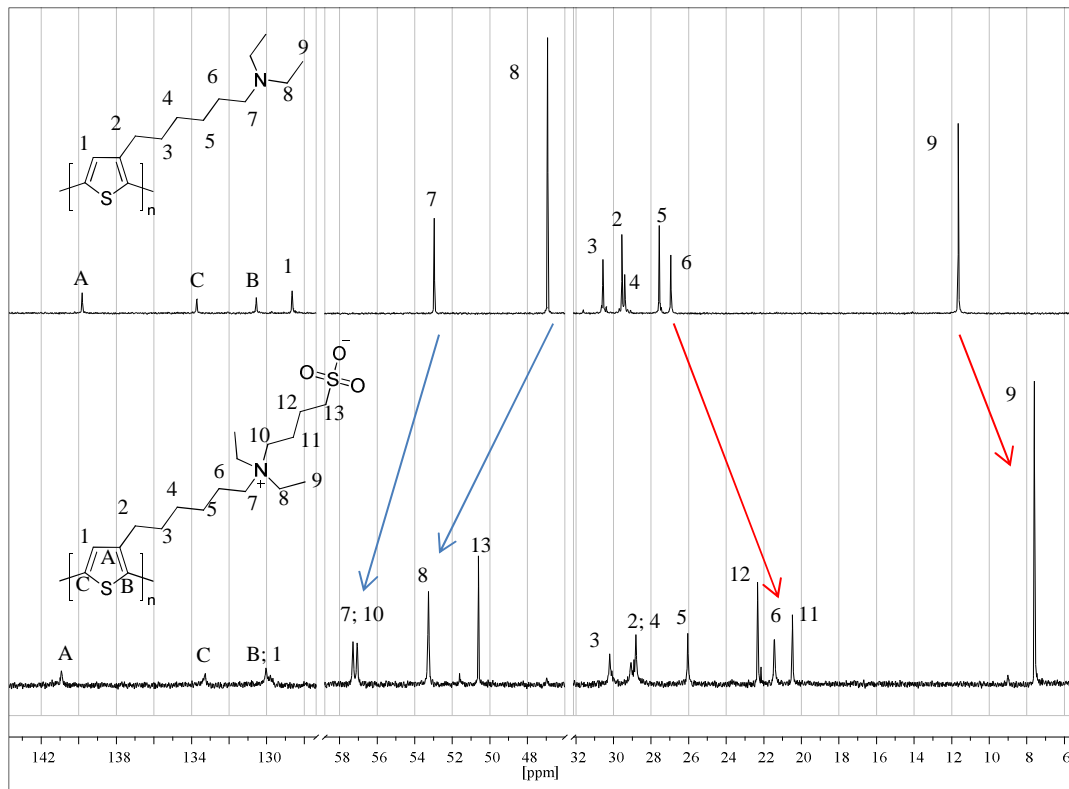


Abbildung 53:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von P3DEAHT P5 (oben) und P3SBDEAHT P6 (unten)

Neben den NMR-Messungen deutet die Elementaranalyse von P3SBDEAHT auf eine erfolgreiche Umsetzung hin (Tabelle 7).

$(\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{S}_2)_n$	C	H	N	S
Berechnet	57,87	8,36	3,75	17,17
Gefunden	56,48	10,68	3,67	17,44

Tabelle 7: Elementaranalyse von P6; Prozentuale Atommassenanteile von P3SBDEAHT [%]

### Löslichkeitsverhalten und Optische Eigenschaften

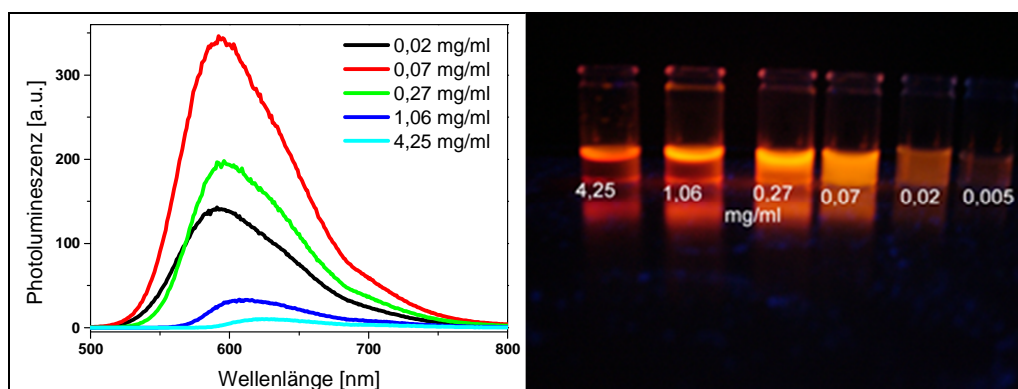
P3SBDEAHT weist das typische Löslichkeitsverhalten von zwitterionischen Polymeren auf (siehe Teil I., Kapitel 1.). Während es in organischen polaren Lösemitteln moderat bis schwer löslich ist, zeigt es eine sehr gute Wasserlöslichkeit.<sup>79</sup> Anhand von Löslichkeitsversuchen lässt sich folgende Reihenfolge der Lösemittel mit steigender Löslichkeit bei Raumtemperatur angeben: MeOH < DMSO < VE-Wasser < Leitungswasser. Die erhöhte Löslichkeit in Leitungswasser gegenüber VE-Wasser liegt in dem höheren Salzgehalt und lässt sich mit Hilfe des Antipolyelektrolyteffekts<sup>6</sup> beschreiben. Auffallend ist die im Vergleich zur Literatur<sup>21,173</sup> schlechte Löslichkeit in organischen polaren Lösemitteln wie MeOH. Nach

## II. Homopolyelektrolyte

einem Lösemittelaustausch (Dialyse) von Wasser zu Methanol fällt P3SBDEAHT größtenteils als Feststoff aus. Hochkonzentrierte wässrige Lösungen (ca. 100 mg/0,5 ml) gehen im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) zunächst in hochviskose Gele über, bevor sie nach mehreren Stunden fest werden. Ein ähnliches Phänomen wurde bei einem zwitterionischen Polyfluorenyl-phenylen-Derivat beobachtet, welches ein mechanisch robustes und fluoreszierendes Hydrogel bildet.<sup>196</sup>

Das Absorptionsmaximum von P3SBDEAHT in wässriger Lösung liegt bei 439 nm und befindet sich demnach in demselben Wellenlängenbereich wie die Absorptionsmaxima der kationischen CPEs P3TMAHT (**P2**  $\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O}) \approx 439$  nm) und P3ImHT (**P3**  $\lambda_{\max}(\text{H}_2\text{O}) \approx 437$  nm).<sup>49</sup> Demnach bestehen bezüglich der Konformation des Polymerrückgrats keine großen Unterschiede zwischen den kationischen und zwitterionischen Polythiophenen in wässriger Lösung.

In Abbildung 54 werden die Fluoreszenz-Spektren von P3SBDEAHT in Abhängigkeit von der Konzentration der wässrigen Lösung dargestellt. Die größte Intensität wird bei einer Konzentration von 0,07 mg/ml gemessen. Mit steigender Konzentration nimmt die Intensität signifikant ab und es wird eine deutliche Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums von 591 (0,02 mg/ml) nach 624 nm (4,25 mg/ml) beobachtet, was auf eine ausgeprägte Aggregationstendenz des zwitterionischen Polymeres hindeutet.



**Abbildung 54: Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz von P3SBDEAHT (P6) in wässriger Lösung; Fluoreszenzspektren bei einer Anregung von 400 nm (links); P6-Lösungen unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf-Lampe bei 366 nm (rechts)**

Eine Intensitätserhöhung der Fluoreszenz lässt sich durch die Zugabe von Dioxan zur wässrigen Lösung erreichen (bei gleichbleibender Polymerkonzentration). Abbildung 55 stellt die Absorptionsspektren von P3SBDEAHT (gemessen im Institut für Technische Chemie der Universität Coimbra) bei unterschiedlichen Wasser/Dioxan Mischungsverhältnissen dar. Bei einer Zugabe von bis zu ca. 50 % Dioxan wird eine Intensitätserhöhung mit einer leichten

## II. Homopolyelektrolyte

Blauverschiebung des Fluoreszenz-Maximums beobachtet. Im Wasser/Dioxan-Gemisch (1:1) tritt eine maximale De-Aggregation auf. Bei weiterer Erhöhung des Dioxan-Anteils wird die Emissionsintensität zusammen mit einer Rotverschiebung wieder geringer. Es wird also eine Re-Aggregation in Folge geringer werdender Löslichkeit beobachtet.<sup>195</sup>

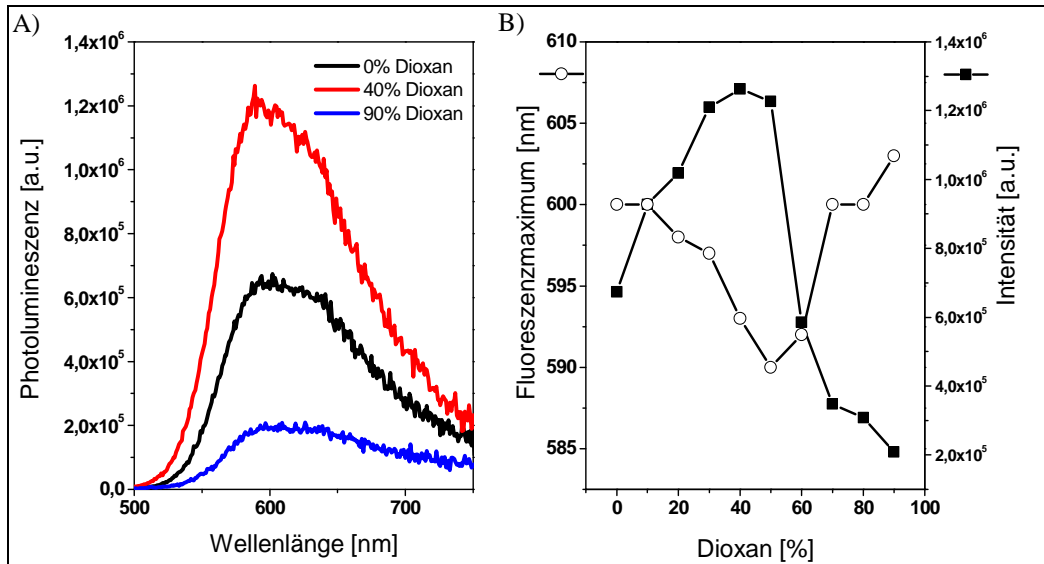


Abbildung 55: A) Fluoreszenzspektren von P3SBDEAHT bei unterschiedlichen Dioxan/Wasser-Mischungsverhältnissen (Anregung bei 445 nm); Polymerkonzentration  $c = 0,006 \text{ mg/ml}$  ( $1,56 \text{ e-}5 \text{ M WE}$ );  
B) Wellenlänge und Intensität der Fluoreszenzmaxima in Abhängigkeit vom prozentualen Dioxan-Anteil

### Dielektrizitätskonstante

Wie in Teil I., Kapitel 3.1.1. beschrieben, wurden die kationischen Polythiophene **P2** und **P3** erfolgreich in OSCs als Elektroneninjectionsschichten verwendet.<sup>69,70,72,73</sup> Natürlich wäre ein Vergleich mit dem zwitterionischen Analogon P3SBDEAHT als Elektroneninjectionsschicht sehr interessant. Um die entsprechende Tauglichkeit abzuschätzen, wurde zunächst die relative Dielektrizitätskonstante (DK) von P3SBDEAHT im Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität Dresden von Andreas Kraner berechnet und gemessen. In einer Simulation, welche die intermolekularen Kräfte nicht berücksichtigt, wurde eine DK von 17 berechnet. Im Gegensatz dazu betrug die gemessene DK lediglich 5,9. Die Ursache dafür, sollte in der Ausrichtung der zwitterionischen Seitengruppen zu suchen sein, wobei sich in Gegenrichtung ausgerichtete Dipole gegenseitig aufheben. Ein weiteres Problem ist die Herstellung von homogenen Filmen. Hierbei hat sich ein *drop casting* unter Erwärmung des Substrates als beste Methode erwiesen. Aufgrund der schlechten



Filmbildungseigenschaften wurde die Anwendung in organisch elektronischen Bauelementen erst einmal nicht länger verfolgt.

### 9.2.3. Wechselwirkungsverhalten von P3SBDEAHT und Tensiden in wässriger Lösung

In Kooperation mit den Gruppen von Prof. Hugh D. Burrows von der Universität Coimbra und Prof. Matti Knaapila von der Technischen Universität Dänemark, Kopenhagen, wurden die Wechselwirkungseigenschaften von P3SBDEAHT mit verschiedenen Tensiden (Abb. 57) untersucht.<sup>195</sup>

Die stärkste Wechselwirkung resultiert aus einer elektrostatischen Anziehung von entgegengesetzten Ladungen von Tensidkopf und Polymerseitenketten. Da die zwitterionischen CPEs positiv und negativ geladene Gruppen in den Seitenketten tragen, sollten prinzipiell sowohl mit kationischen als auch anionischen Tensiden attraktive Wechselwirkungen vorkommen. Daher liegt es nahe, das Komplexierungsverhalten von P3SBDEAHT mit kationischen, anionischen, zwitterionischen und neutralen Tensiden zu untersuchen.

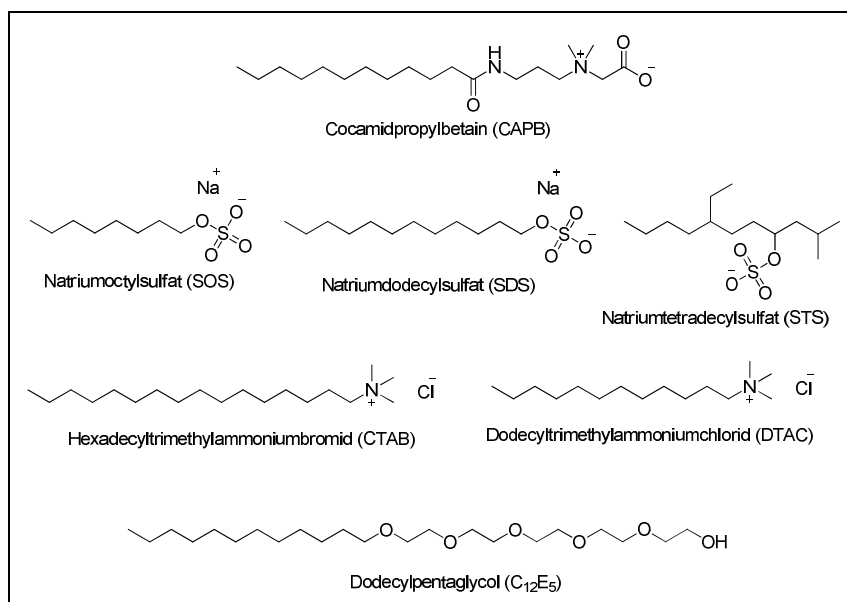


Abbildung 56: Chemische Strukturen der untersuchten Tenside

Zunächst wurde der Einfluss der Tenside auf die Emissionseigenschaften von P3SBDEAHT in hochverdünnten, wässrigen Lösungen im Konzentrationsbereich von  $c = 0,02 - 0,04$  mg/ml ( $5,4 \cdot 10^{-5} - 1,1 \cdot 10^{-4}$  M WE) untersucht. Bei der geringen Konzentration sollten intermolekulare

## II. Homopolyelektrolyte

Wechselwirkungen, die zu einer erhöhten Aggregation der Polymerketten führen und dementsprechend den Effekt der Tenside auf die Polymer-Konformation stören würden, weitgehend vermieden werden (vgl. Abb. 54). Abbildung 57 stellt die Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der SDS-Konzentration dar. Mit steigender SDS-Konzentration wird eine signifikante Intensitätserhöhung sowie Blauverschiebung (25 nm) des Fluoreszenzmaximums beobachtet. Ab der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) von 8 mmol/l bleibt die Fluoreszenz weitgehend konstant (Abb. 57 B). Dieses Verhalten wird bei allen anionischen Tensiden gleichermaßen beobachtet. Im Falle von SOS und STS wird eine Blauverschiebung des Fluoreszenzmaximums von ca. 30 nm bei der jeweiligen CMC-Konzentration ( $0,13 \text{ mol/l}$ ;  $2,07 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) beobachtet.

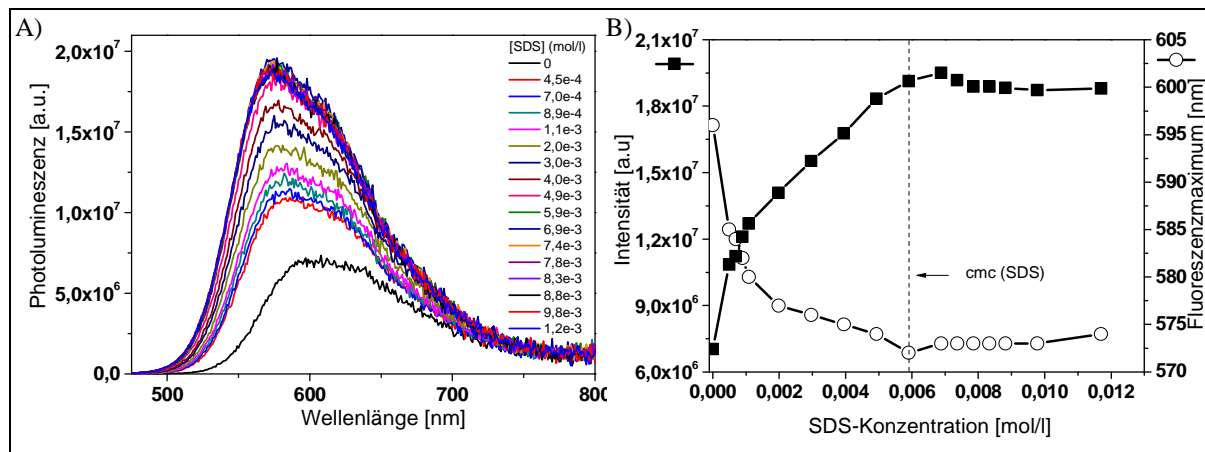


Abbildung 57: Emissionsverhalten von P3SBDEAHT in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration;

A) Fluoreszenzspektren (Anregung bei  $445 \text{ nm}$ ); B) Fluoreszenzmaxima

Die kationischen (CTAB/DTAC) sowie das zwitterionische Tensid (CAPB) führen zu einem anderen Fluoreszenzverhalten von P3SBDEAHT in wässriger Lösung. In Abbildung 58 wird dieses am Beispiel des DTAC dargestellt. Unterhalb der CMC ( $1,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ) wird eine mehr oder weniger konstante Fluoreszenzintensität beobachtet. Erst bei Überschreitung der CMC verursacht das Tensid eine Intensitätserhöhung sowie eine schwache Blauverschiebung von ca.  $10 \text{ nm}$ .

## II. Homopolyelektrolyte

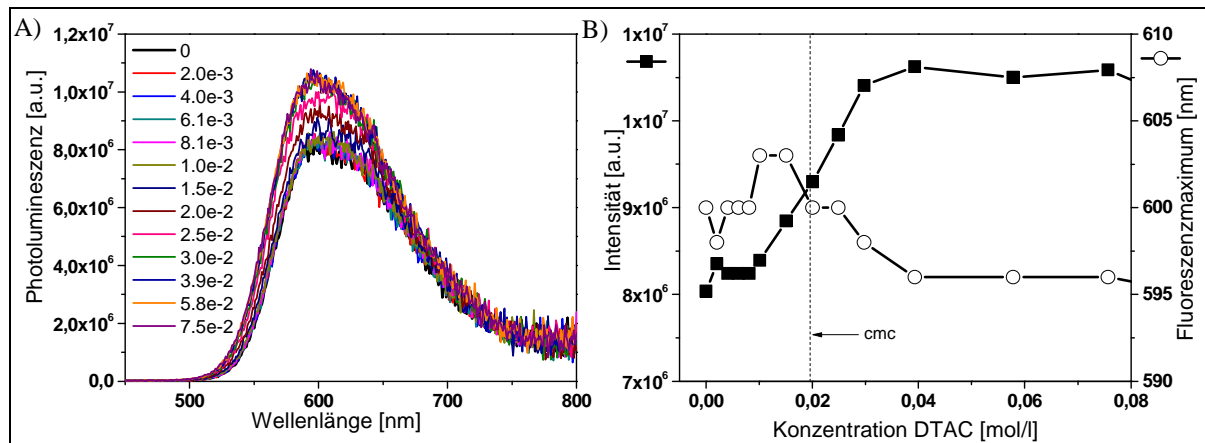


Abbildung 58: Emissionsverhalten von P3SBDEAHT in Abhängigkeit der DTAC-Konzentration [mol/l];

A) Fluoreszenzspektren (Anregung bei 445 nm); B) Fluoreszenzmaxima

Das neutrale, nichtionische Tensid  $C_{12}E_5$  hat im Gegensatz zu den ionischen Tensiden keinerlei Einfluss auf das Fluoreszenzspektrum von P3SBDEAHT. In Abbildung 61 werden die normierten Emissionsspektren des P3SBDEAHT in Anwesenheit von anionischen SDS-, kationischen DTAC- und neutralen  $C_{12}E_5$ -Tensid verglichen, wobei die Konzentrationen der Tenside über deren jeweiligen CMCs liegen. Es kann eindeutig beobachtet werden, dass die anionischen Tenside die stärkste Blauverschiebung verursachen.

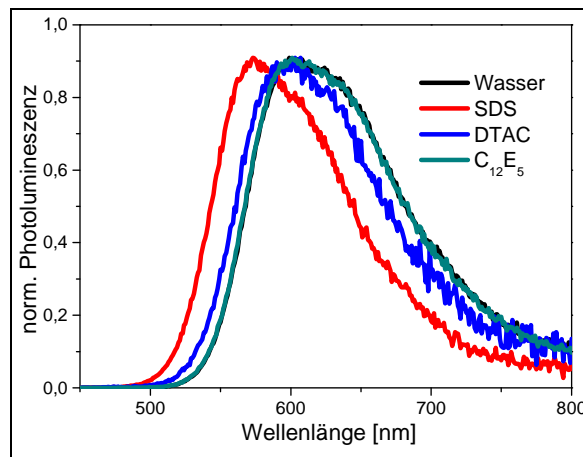


Abbildung 59: Normierte Fluoreszenzspektren von wässrigen P3SBDEAHT-Tensid-Gemischen bei Konzentration über den jeweiligen CMCs (Anregung bei 445 nm)

Um die Ursache der unterschiedlich starken Blauverschiebungen zu erklären, sind im Folgenden die strukturellen Gegebenheiten zu diskutieren. Zunächst werden einfache Überlegungen angestellt, die allein auf den Valenzstrichstrukturen von P3SBDEAHT und den Tensiden basieren. Alle drei Tenside besitzen eine lineare  $C_{12}$ -Kette (vgl. Abb. 56), wodurch sie ähnliche hydrophobe Eigenschaften besitzen. Wären die dominierenden

## II. Homopolyelektrolyte

---

Wechselwirkungen zwischen Polymer und Tensid hydrophober Natur, dürften keine großen Unterschiede bei den jeweiligen „C<sub>12</sub>“-Tensiden beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Fluoreszenz-Unterschiede in erster Linie von den elektrostatischen Wechselwirkungen (primäre WW) der ionischen Gruppen „diktiert“ werden. Das Tensid-Molekül muss sich demzufolge derart an die Polymerkette anlagern, dass die elektrostatische Anziehung ziemlich groß wird. Im ersten Schritt positionieren sich die ionischen Kopfgruppen der Tenside an die entgegengesetzt geladenen Gruppen der zwitterionischen Seitenketten. Aus dieser Position heraus wird in dem zweiten Schritt die günstigste Orientierung der hydrophoben Alkylketten (sekundäre WW) eingenommen. Die verschiedenen Orientierungen der jeweiligen Tenside werden in Abbildung 60 schematisch dargestellt. Im Falle des SDS sollte die Sulfat-Gruppe mit der Ammoniumgruppe des Polymers in Interaktion treten, während sich der hydrophobe Schwanz an den unpolaren Teil des Polymers (Polymerrückgrat + Hexylketten) anlagert. Im Falle des kationischen DTAC ordnen sich die kationischen Kopfgruppen (Ammonium-Funktionen) an die äußeren Sulfonat-Gruppen des Polymers an. Der hydrophobe Schwanz sollte im Gegensatz zu den SDS-Komplexen in die entgegengesetzte Richtung (von dem Polymerrückgrat weg) zeigen. Die hydrophilen, innen liegenden Diethylammonium-Gruppen der Polymer-Seitenketten „schirmen“ den Bereich des Polymerrückgrats vor den hydrophoben Alkylketten des DTACs ab. Genauso sollte der unpolare Teil des zwitterionischen Tensids CAPB von der Polythiophenkette weggerichtet sein, was sich zwangsläufig aus der Anordnung der ionischen Gruppen ergibt (kationische Gruppe innen und anionische Gruppe außen).

## II. Homopolyelektrolyte

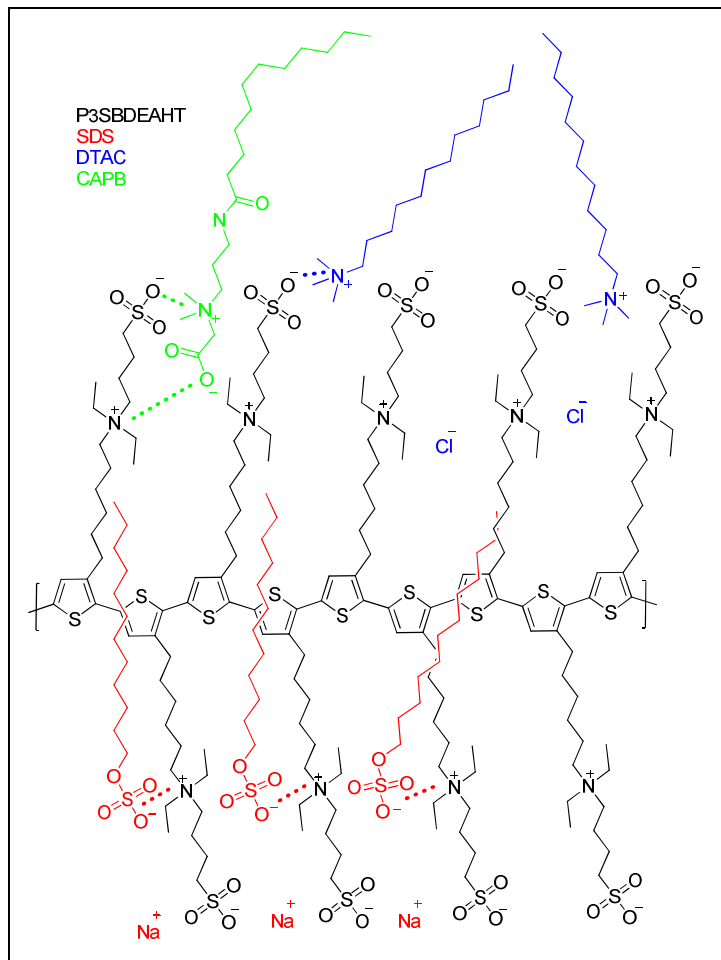


Abbildung 60: Elektrostatisches Modell für die Orientierung von SDS, DTAC und CAPB in Wechselwirkung mit P3SBDEAHT

SAXS-Messungen ergeben, dass in Analogie zu dem kationischen Polythiophen **P2**<sup>48</sup> das zwitterionische P3SBDEAHT (Ansatz **P6 D**  $M_n$  (Precursor) = 15.400 g/mol) in wässriger Lösung Aggregate mit einem Gyrationradius von ca. 85 Å ausbildet. Im Falle des Ansatzes **P6 C** ( $M_n$  (Precursor) = 11.500 g/mol) wurden kleinere Partikelgrößen gemessen. Diese Beobachtung zeigt, dass die Aggregatgröße auch von der Polymer-Kettenlänge abhängt und immer berücksichtigt werden muss. Im Falle des kationischen P3TMAHT (**P1**) werden die geladenen Polymer-Aggregate von anionischen Tensiden wie SDS unter Bildung von supramolekularen P3TMAHT-SDS-Komplexen aufgelöst, was sich u.a. in einer bathochromen Verschiebung der Fluoreszenzbanden bemerkbar macht (vgl. Kapitel 7.1.2.).<sup>48</sup> Bei SAXS-Messungen von P3SBDEAHT-Komplexen mit den jeweiligen Tensiden werden im Gegensatz zu P3TMAHT keine spezifischen Aggregat-Überstrukturen beobachtet. Im Einklang dazu wird oberhalb der CMC-Konzentration keine signifikante Rotverschiebung der Emission beobachtet.

## II. Homopolyelektrolyte

Um ein genaueres Bild der strukturellen Anordnung von Polymerketten und Tensid-Molekülen zu erlangen, wurden moleküldynamische Simulationen (MDS) von P3SBDEAHT mit DTAC sowie SDS erstellt (Abb. 61). Die Simulationen stimmen mit den Ergebnissen der SAXS-Messungen überein. Danach knüpfen sich die Tenside zwar an die Polymerketten an, lösen die Polymeraggregate jedoch nicht vollständig auf. Allerdings können Unterschiede zwischen dem kationischen DTAC und anionischen SDS festgestellt werden. Während sich die kationischen Tensid-Moleküle vorzugsweise an die Außenbereiche der Polymer-Aggregate ansiedeln und die innere Struktur nur schwach beeinflussen, betten sich die anionischen Tenside vollständig in die Polymeraggregate ein, wobei der polare Kopf nach außen und der hydrophobe Schwanz in das Aggregatinnere zeigen. Für die zwitterionischen sowie neutralen Tenside ergeben sich ähnliche Simulationen wie für die kationischen Tenside.

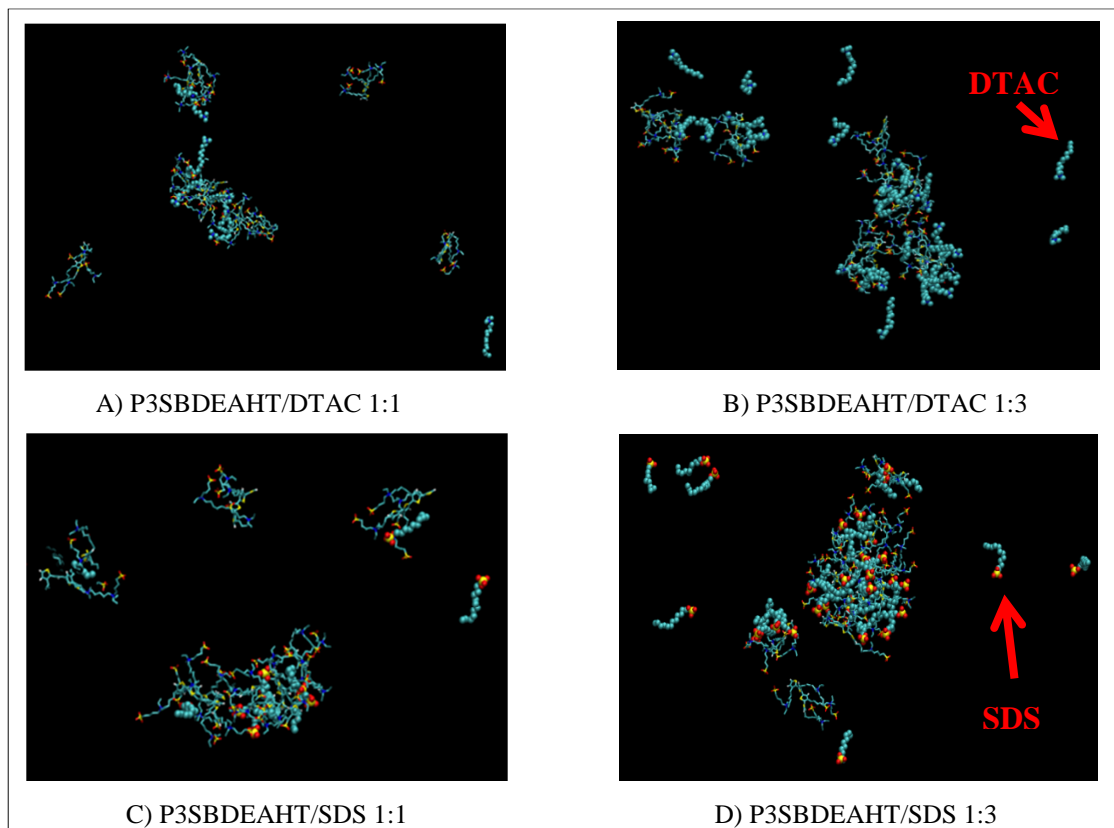


Abbildung 61: Dynamische Molekular-Simulation der P3SBDEAHT-Tensid-Wechselwirkungen

Die MDS (Abb. 61) stehen mit dem elektrostatischen Modell von Abbildung 60 im Einklang. Die Polymer-Aggregate, die im Inneren durch starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der konjugierten Systeme zusammengehalten werden, können durch die hydrophoben Alkylketten der anionischen Tenside perforiert werden. Dies führt zur Abschwächung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und einer Auflockerung der Aggregate, was sich in einer

Intensitätserhöhung sowie Blauverschiebung der Emission bemerkbar macht. Im Gegensatz dazu siedeln sich die kationischen, zwitterionischen und neutralen Tensid-Moleküle nur oberflächlich an den Polymeraggregaten an. Die hydrophoben Tensid-Alkylketten können aufgrund ihrer Orientierung keine starken Wechselwirkungen mit den Polymerketten eingehen und führen dementsprechend zu keinen größeren spektralen Veränderungen der Emissionsspektren.

### **Fazit**

Allgemein scheint das zwitterionische P3SBDEAHT starke Aggregate auszubilden, die durch ionische (polare) Zusätze, z.B. Tenside, nur schwer aufgelöst werden können. Ein ähnliches schwaches Wechselwirkungsverhalten von P3SBDEAHT lässt sich darüber hinaus auch in den in Kapitel 7.1.2. beschriebenen Experimenten beobachten. Der beschriebene temperaturabhängige FRET zwischen dem kationischen CPE P3TMAHT (**P2**) und einem Kumarin- und PEO-funktionalisierten Copolymeren CLP wurde von Sahika Inal auch für das anionische P3HTST (**P4**) und das zwitterionische P3SBDEAHT (**P6**) getestet. Während das anionische P3HTST (**P4**) analog zum P3TMAHT (**P2**) unter 50 °C zu einem starken FRET vom CLP zum CPE führt, wird im Fall von P3SBDEAHT (**P6**) keinerlei Effekt beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass nur wenig zwischenmolekulare Wechselwirkungen zwischen dem zwitterionischen Polythiophen und dem CLP stattfinden.<sup>190</sup>

### **9.3. Zusammenfassung und Ausblick**

Ausgehend vom Precursor-Polymer P3BrHT (**P1**) wurde ein zwitterionisches Polythiophen P3SBDEAHT (**P6**) mit durchgehend funktionalisierten Polymereinheiten über eine zweifache polymeranaloge Funktionalisierung erfolgreich hergestellt. Das Aggregationsverhalten von P3SBDEAHT in wässriger Lösung wird selektiv von anionischen Tensiden am stärksten beeinflusst. Diese vermögen die P3SBDEAHT-Aggregate mit ihren hydrophoben Alkylketten soweit aufzulockern, dass eine signifikante Blauverschiebung der Emissionsbande resultiert. Eine Aufgabe für die Zukunft wäre, das Filmbildungsverhalten des P3SBDEAHTs genauer zu untersuchen. Um das Packungsverhalten von P3SBDEAHT zu verbessern, käme auch eine strukturelle Modifikation in Betracht. Eine Möglichkeit bestünde darin, die Flexibilität der Seitenketten durch die Einführung von Oligoethylenoxy-Gruppen zu erhöhen. Darüber hinaus könnte der sterische Anspruch der Tetraalkylammonium-Funktion verringert werden, indem

## II. Homopolyelektrolyte

die Ethyl- gegen Methylgruppen ausgetauscht würden. Eine mögliche Syntheseroute ist in Abbildung 62 dargestellt. Polykondensationen zu Ethylenoxy-substituierten Polythiophenen nach der Grignard-Metathese sind bereits literaturbekannt.<sup>104</sup> Die Einführung der zwitterionischen Kette könnte analog zum P3SBDEAHT über eine zweistufig polymeranaloge Substitution erfolgen.

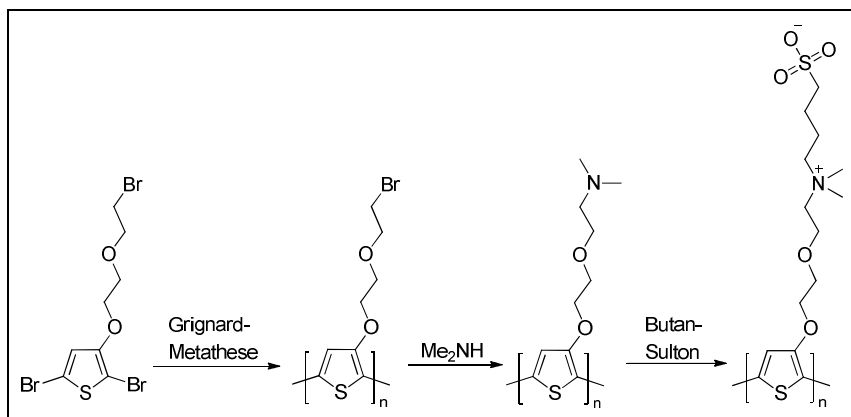


Abbildung 62: Theoretische Syntheseroute eines zwitterionischen Poly(3-alkoxythiophen)s



## 10. Aza-[18]Krone-6-substituiertes Polythiophen

### 10.1. Einleitung und Ziel

Supramolekulare Systeme lassen sich als Cluster von Molekülen beschreiben, die übergeordnete (Supra-)Strukturen bzw. Komplexe bilden und ausschließlich durch Sekundärbindungen (Wasserstoffbrücken-, Dipol- und van-der-Waals-Wechselwirkungen) zusammengehalten werden.<sup>82</sup>

Zu den meistuntersuchten supramolekularen Systemen gehört die Klasse der Kronenether. Dabei handelt es sich um cyclische Ether, die aus Ethylenoxy-Einheiten (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) aufgebaut sind. Sie finden Anwendung als Phasen-Transferkatalysatoren (chemische Synthese),<sup>197</sup> Membranbestandteile (Biotechnologie),<sup>198</sup> Detektoren<sup>197</sup> oder Säulenmaterial (Ionenchromatographie).<sup>199–202</sup> Sie besitzen die Eigenschaft, Metallkationen einer bestimmten Größe selektiv in ihren Ether-Zyklus einzulagern. Die Bindungskräfte basieren auf Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen des Ethers und dem Kation. Die Stabilität des resultierenden „Coronat“-Komplexes hängt stark von dem Größenverhältnis Kation/Kronenether-Zyklus ab. Beispielsweise besitzt [18]Krone-6 eine große Komplexbildungskonstante gegenüber Kalium-Ionen (Abb. 63).<sup>80</sup>

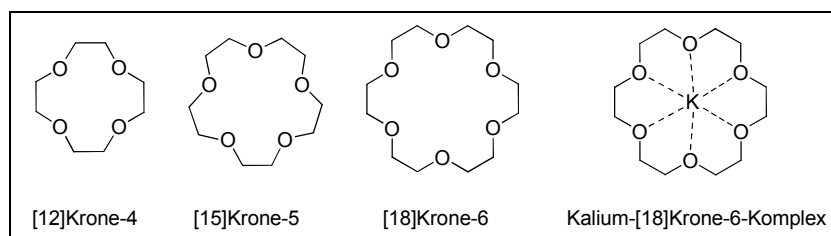


Abbildung 63: Beispiele für Kronenether und einen Coronat-Komplex (rechts)

Die Konformation und folglich die Kationenaffinität der Kronenether hängen stark von dem Lösemittel ab. So konkurrieren in wässriger Lösung zwei Prozesse, Komplexbildung und Hydratation, miteinander. Damit ein Coronat-Komplex ausgebildet werden kann, muss zunächst das Metallkation von seiner Hydrathülle befreit werden. In unpolaren Lösemitteln ist hingegen die Kationenaffinität deutlich höher. Beispielsweise besitzt der Kaliumkomplex von Dibenzo[18]krone-6 in Methanol ( $K_a = 10^6$  l/mol) eine um vier Größenordnungen höhere Komplexbildungskonstante ( $K_a$ ) als in Wasser ( $K_a = 10^2$  l/mol).<sup>81</sup>

## II. Homopolyelektrolyte

Neben den monocyclischen Kronenethern wurden die sogenannten Bis-Kronenether entwickelt, bestehend aus zwei Kronenether-Gruppen, die über eine kurze Brücke miteinander verbunden sind.<sup>203</sup> Diese Systeme lassen sich sehr einfach über die Substitution von zweiwertigen Halogenalkanen mit Aza-Kronenethern (Aza-Derivate der Kronenether) herstellen. Die Bis-Kronenether besitzen eine hohe Selektivität gegenüber Kationen, deren Ionendurchmesser etwas größer als der Durchmesser der Kronenether sind. Hier werden durch das Zusammenwirken der benachbarten Kronenether-Gruppen „sandwich“-Strukturen ausgebildet, wie am Beispiel des Bis-[15]Krone-5-Kalium-Komplexes in Abbildung 64 gezeigt wird.<sup>204</sup>

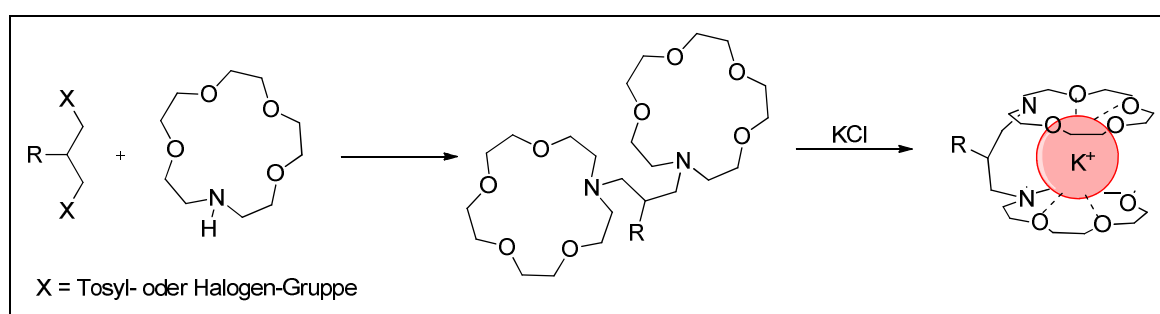


Abbildung 64: Synthese und Komplexierungsprinzip von Bis-Aza-Kronenethern am Beispiel eines Aza-[15]Krone-5 Derivates

### Sensorik

Für die Detektion von Metallkationen wurden 1978 von Dix und Vögtle ionenselektive Kronenether-Farbstoffe entwickelt.<sup>205</sup> Das Prinzip besteht darin, dass sich die Bildung des Coronat-Komplexes in einer Veränderung der Eigenschaften des chromophoren Systems bemerkbar macht. In den Kronenether-Farbstoffen ist der Kronenether aktiv an der Ausbildung des elektronischen Systems des Chromophors beteiligt und kann in Abhängigkeit vom Komplexierungs-Zustand einen batho- oder hypsochromen Effekt bezüglich Absorption oder Emission des Chromophors bewirken. In Abbildung 65 wird das Funktionsprinzip anhand eines ionenselektiven Aza-Kronenether-Farbstoffes<sup>206–209</sup> dargestellt. Die Amin-Gruppe des Kronenethers wirkt als Auxochrom (durch ihren elektronenschiebenden Effekt),<sup>210</sup> während sich auf der anderen Seite des Azobenzon-Chromophors ein typisches Antiauxochrom (X) befindet. Sobald sich ein Metallkation in die Kronenether-Gruppe einlagert, wird die elektronenschiebende Wirkung der Amingruppe abgeschwächt, da sich das freie Elektronenpaar des Stickstoffs (rot markiert) stärker am Coronat-Komplex beteiligt.

## II. Homopolyelektrolyte

Resonanzstruktur **B** gewinnt an Bedeutung, was sich in einer Blauverschiebung der Absorptionsbande bemerkbar macht.

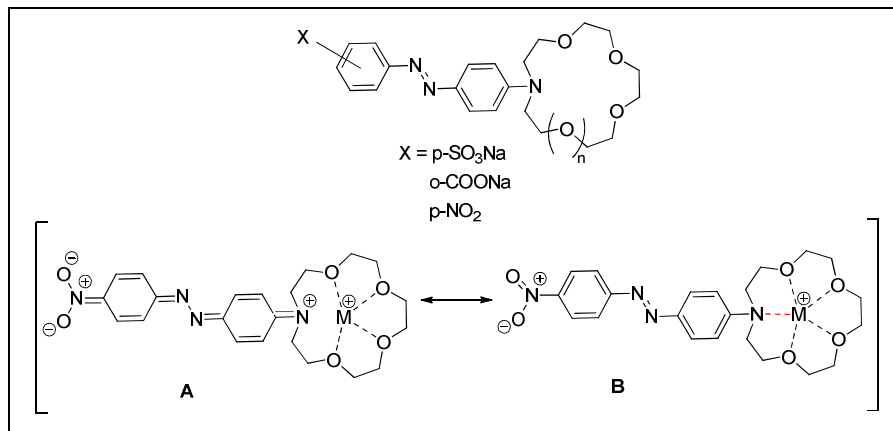


Abbildung 65: Funktionsprinzip eines ionenselektiven Kronenether-Farbstoffes<sup>205</sup>

Der Kronenether muss nicht direkt am elektronischen System des Chromophors beteiligt sein, um einen Einfluss auf das chromophore System zu erzielen. Die Coronat-Bildung kann auch zu einer Konformationsänderung des Chromophors führen, was sich in einer Veränderung optoelektronischer Eigenschaften bemerkbar macht. Dieses Prinzip setzt allerdings eine gewisse konformative Flexibilität des Systems voraus. Hierfür scheinen konjugierte Polymere prädestiniert zu sein. Insbesondere bei Polythiophen-Systemen führen kleine Konformationsänderungen zu großen Veränderungen der optoelektronischen Eigenschaften.<sup>211,212</sup> In den von Marsella *et al.* entwickelten Kronenether-funktionalisierten Polythiophenen<sup>213</sup> muss die Coronat-Bildung zwangsweise über eine gegenseitige Verdrehung der Polythiophen-Einheiten ablaufen (Abb. 66), was sich in einer starken hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbanden bemerkbar macht ( $\Delta\lambda_{\max}(\text{Na}^+) = 91 \text{ nm}$  bei einer Salzkonzentration von 0,1 M). Der Nachteil des Systems liegt in den vergleichsweise kleinen Bildungskonstanten (ca. 1000-fach kleiner als im monocyclischen Kronenether).

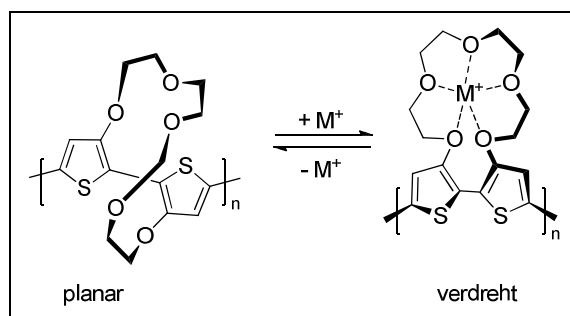


Abbildung 66: Metall-induzierte Verdrehung der Polythiophen-Einheiten

## II. Homopolyelektrolyte

Auch wenn die Kronenether-Gruppen durch eine längere Alkylkette vom Polythiophen-Rückgrat getrennt sind (Abb. 67), kann die Coronat-Bildung einen Effekt auf das  $\pi$ -System ausüben. „Passende“ Kationen führen üblicherweise zu einer hypsochromen Verschiebung und einer Verringerung des Oxidationspotentials (z.B. bei Lithium-Kationen und den in Abbildung 67 dargestellten [12]Krone-4-funktionalisierten Polythiophenen),<sup>214</sup> während „zu große“ Kationen auch einen bathochromen Effekt bewirken können. Beispielweise werden im Fall von Kalium-Ionen und [15]Krone-5 funktionalisierten Seitenketten Sandwichstrukturen gebildet, die eine Erhöhung der intermolekularen Aggregation der Polymerketten verursachen.<sup>215</sup>

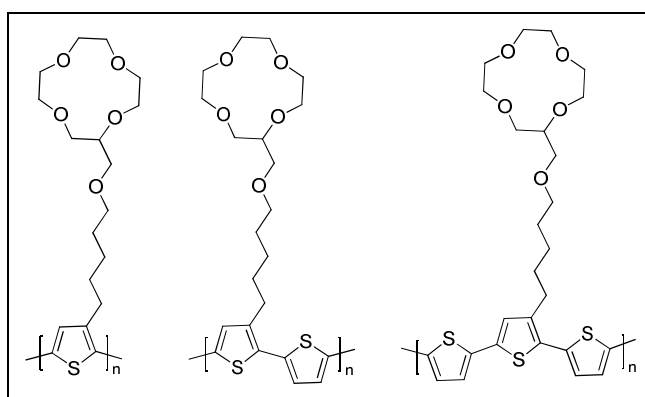


Abbildung 67: Kronenether-funktionalisierte Seitenketten von Polythiophenen

### Zielsetzung

Neben sensorischen Anwendungen stellen Kronenether-funktionalisierte CPs vielversprechende Kandidaten für Elektroneninjectionsschichten in OLEDs<sup>83,216</sup> und OSCs<sup>84</sup> dar (vgl. Teil I., Kapitel 3.1.1.). Allerdings gibt es bis heute nur wenige Publikationen, die sich mit dieser Thematik befassen. Ein Grund dafür könnte in der aufwendigen Synthese der Kronenether-funktionalisierten CPEs (KCPEs) liegen. Diese basiert auf der „Direkt“-Polykondensation von Kronenether-tragenden Monomeren (durch Kumada- oder Suzuki-Kreuz-Kupplung).<sup>84</sup> Aufgrund der Polarität der Kronenether-Gruppen lassen sich die Monomere und Polymere nicht über Standardmethoden wie die Säulenchromatographie oder GPC an „Normalphasen“ reinigen bzw. analysieren. Darüber hinaus könnten sich metallische Verunreinigungen aufgrund der hohen Kationenaffinität der Kronenether-Gruppen während der Polykondensation besonders gut im Polymer festsetzen, was in einem aufwendigen Reinigungsprozess resultiert.

Um die Darstellung der KCPEs zu vereinfachen, bestand das Ziel darin, eine Kronenether-Gruppe polymeranalog in das Precursor-Polymer **P1** einzuführen. Als nukleophiles Reagenz sollte dabei analog zur Bis-Aza-Kronenether-Synthese (Abb. 64) ein Aza-Kronenether dienen. Hierfür wurde Aza-[18]Krone-6, welches eine hohe Affinität gegenüber Kalium-Ionen aufweist, ausgewählt. Da Kalium-Ionen in fast allen biologischen Systemen eine wichtige Rolle spielen, könnte ein entsprechender Detektor von Interesse sein. Dafür sollte P3BrHT **P1** mit Aza-[18]Krone-6 zum Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (**P3AKHT**, **P7**) umgesetzt werden (Abb. 68).

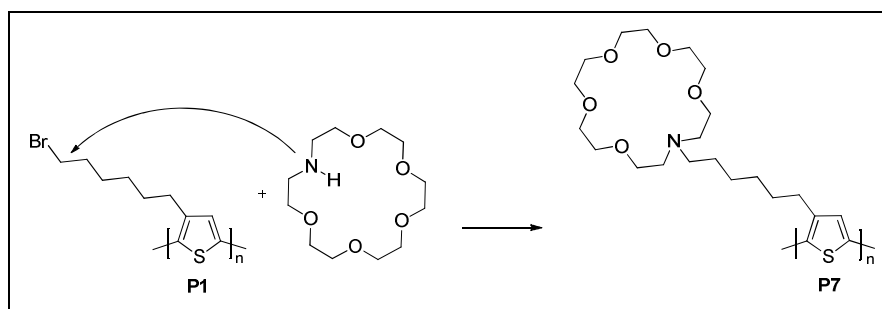


Abbildung 68: Synthese von Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] **P7**

## 10.2. Ergebnisse

### 10.2.1. Synthese von Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (**P3AKHT**)

Entsprechend der ausgearbeiteten Standardreaktionsbedingungen wurde das Precursor-Polymer P3BrHT (**P1 C**,  $M_n = 11.500$  g/mol, PD = 1,1) mit einem Überschuss an Aza-[18]Krone-6 umgesetzt. Dabei muss die Reaktionszeit auf vier Tage verlängert werden, um eine annähernd vollständige Umsetzung der Brom-Gruppen zu erhalten. Wie bei P3DEAHT (**P5**), Kapitel 9., wird aus der polymeranalogen Funktionalisierung zunächst die protonierte Form **P3AKHT · HBr (A)** des Aza-Kronenether-modifizierten Polythiophens erhalten. Die Ergebnisse der Elementaranalyse des Rohprodukts **A** (Abb. 69) deuten darauf hin, dass die Amin-Gruppen nahezu quantitativ in protonierter Form vorliegen, was mit der Protonenaffinität der Aza-[18]Krone-6-Gruppen zusammenhängen könnte.<sup>217,218</sup> Um die neutrale Form des **P3AKHT** zu erhalten, muss im Anschluss an die polymeranaloge Funktionalisierung eine Basen-Behandlung (NaOH) durchgeführt werden. Die erfolgreiche Überführung in die neutrale Form **B** wird über die Elementaranalyse bestätigt. Nach der Deprotonierung wird das gereinigte Endprodukt in einer Ausbeute von ca. 85 % erhalten.

## II. Homopolyelektrolyte

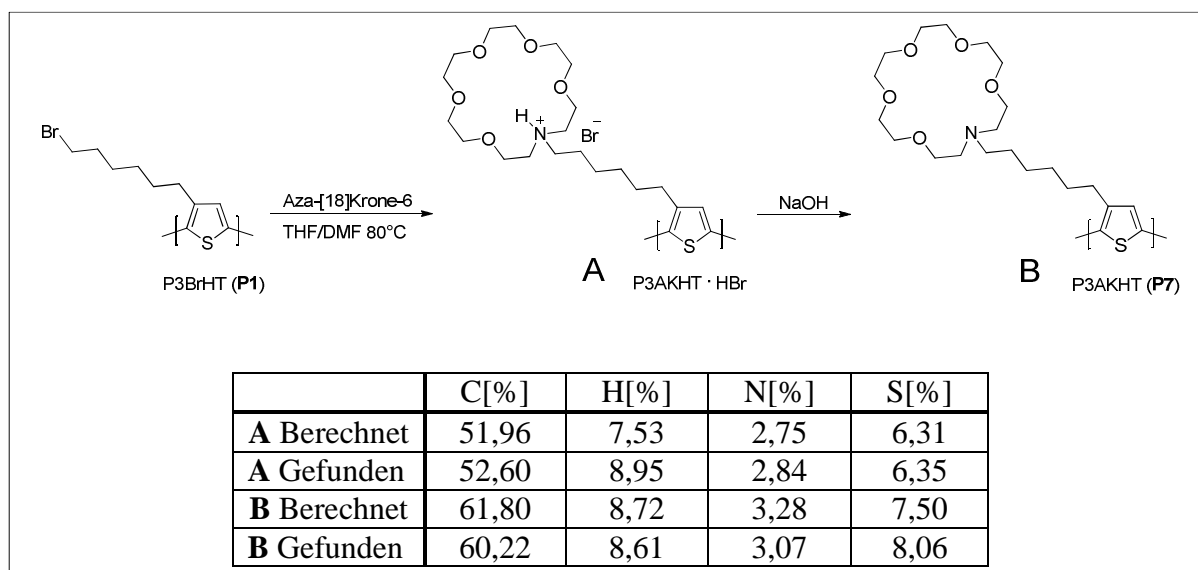


Abbildung 69: Synthese von Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] P3AKHT (P7) sowie die Elementaranalysen der protonierten (A) und deprotonierten Form (B) von P3AKHT

### 10.2.2. Charakterisierung

Nach der Aufarbeitung wird das Produkt **P7** in Form einer roten, hochviskosen (teerartigen) Substanz erhalten. Laut DSC-Messung besitzt es keine Phasenübergänge (Heiz-/Abkühlrate 10 K/min). Die weiche Konsistenz, die auf eine geringe Fernordnung in der festen Phase hindeutet, ist ein typisches Merkmal für Polymere mit Oligoethylenoxy-substituierten Seitenketten.

### NMR-Messungen

In Abbildung 70 sind Ausschnitte der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von P3AKHT dargestellt. Alle Signale können mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Cosy-Messungen eindeutig zugeordnet werden. Die Protonen-Signale der Ethylenoxy-Einheiten (9 – 13) liegen in einem Bereich von 3,6 - 3,8 ppm und weisen ein relatives Gesamtintegral von 20 auf, was eine annähernd quantitative Einführung der Aza-Kronenether-Gruppe belegt. Die chemische Verschiebung der  $\alpha$ -positionierten  $\text{CH}_2$ -Gruppe 7 von  $\delta = 2,52$  ppm liegt in dem für neutrale Amine typischen Bereich<sup>155</sup> (vgl. mit  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P5**, Kapitel 9.2.2.), wodurch die erfolgreiche Deprotonierung der Ammoniumgruppen bestätigt wird.

## II. Homopolyelektrolyte

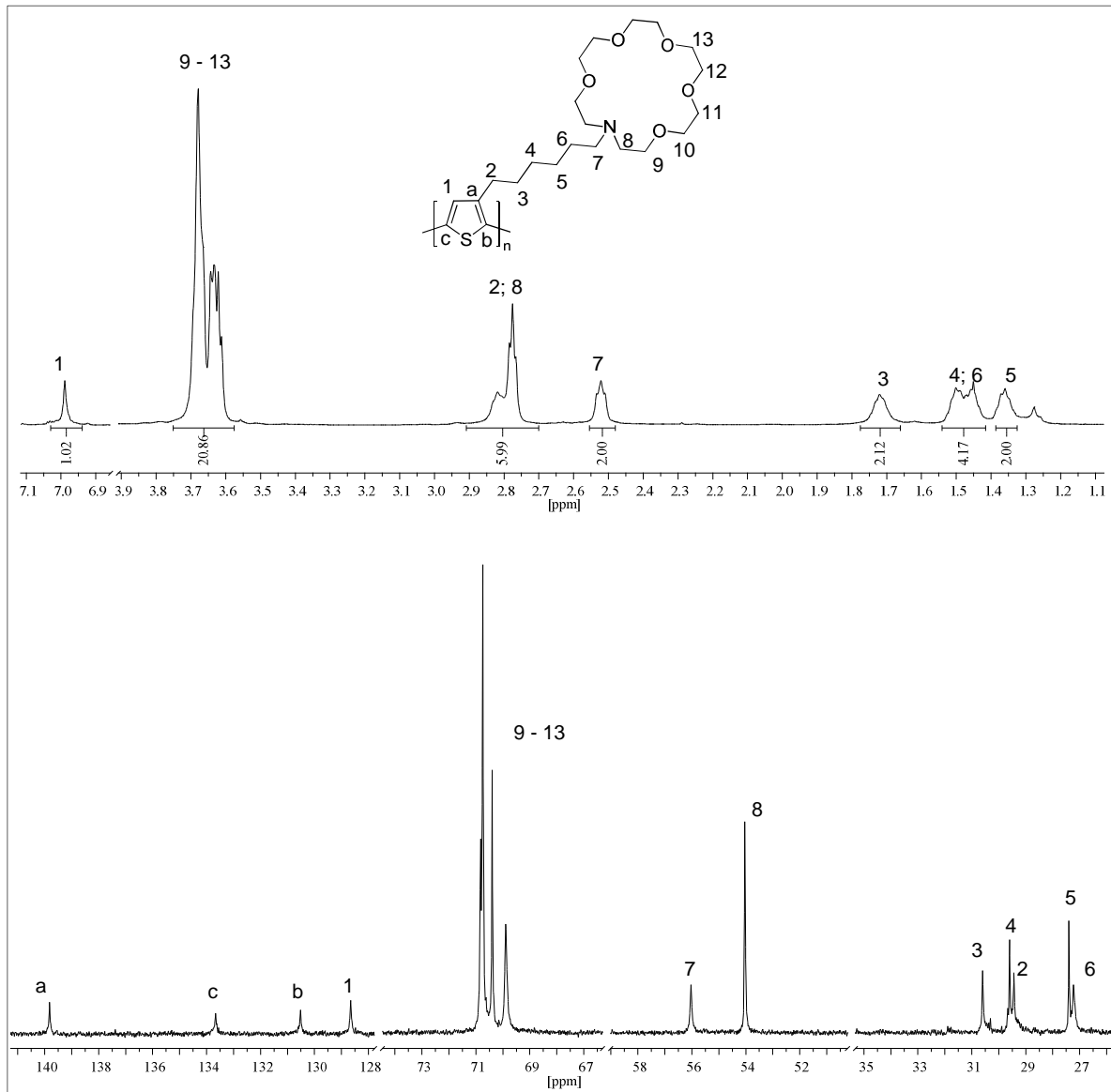


Abbildung 70: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (unten) von P3AKHT in CDCl<sub>3</sub>

### AFM-Messungen

In Abbildung 71 sind AFM-Bilder eines P3AKHT-Films, der durch *drop casting* aus einer methanolischen Polymerlösung hergestellt wurde, dargestellt. Auf den Bildern A und B sind sphärische Strukturen zu erkennen, die möglicherweise durch Entnetzung entstehen und noch Methanol enthalten. Die Tropfen sind zum Teil auseinander gelaufen oder während des Trocknungsprozesses aufgeplatzt (durch Pfeile in Bild B verdeutlicht). In der vergrößerten Ansicht einer „zerlaufenden“ Struktur (Bilder C und D) werden die für Poly(3-alkylthiophen)e typischen *ribbon*-Strukturen sichtbar.<sup>104</sup>

## II. Homopolyelektrolyte

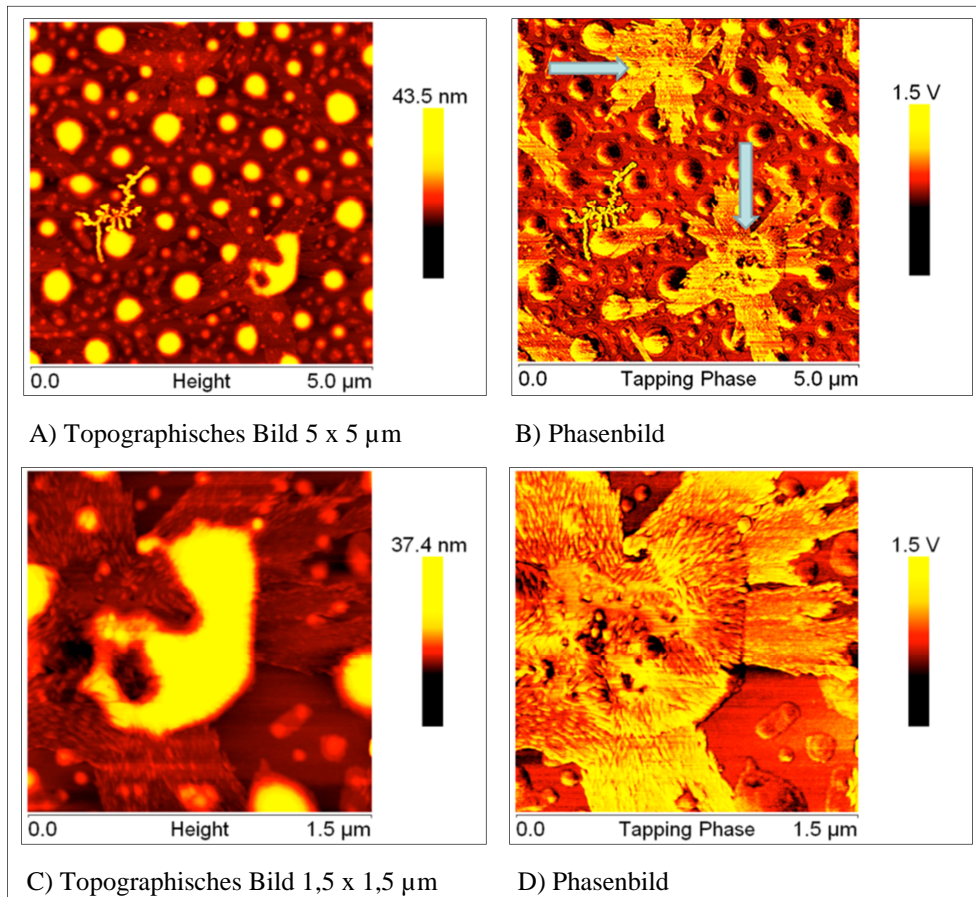


Abbildung 71: AFM-Bilder eines P3AKHT-Filmes; *drop casting* einer methanolischen P3AKHT-Lösung auf Glimmer ( $c = 0,08 \text{ mg/ml}$ )

### Optische Messungen

In Abbildung 72 werden die Absorptions- und Emissionsspektren von P3AKHTs **P7** sowie des Precursors P3BrHT **P1** in Lösung und fester Phase miteinander verglichen. In Chloroform und Chloroform-Methanol-Gemischen werden keine Unterschiede bei den Absorptions- sowie Fluoreszenzmaxima von **P1** (446 und 573 nm) und **P7** (446 und 576 nm) festgestellt, was auf eine gute Löslichkeit in Chloroform und eine unveränderte Konformation der **P7**-Polymerketten hindeutet. In purem Methanol verschieben sich die Maxima von P3AKHT **P7** leicht in den roten Bereich (451 und 587 nm), was auf eine beginnende Aggregation der Polymere zurückgeführt werden kann. Im festen Zustand werden jedoch große Unterschiede in den optischen Banden von P3BrHT **P1** und P3AKHT **P7** festgestellt. Im Gegensatz zu **P1**, welches ein Absorptionsmaximum bei 517 nm und eine Schulter bei 579 nm besitzt, liegt das Absorptionsmaximum von **P7** kaum verändert bei 462 nm. Diese Unterschiede deuten auf eine unterschiedliche Festkörpermorphologie beider Polymere hin. Bezüglich der



Emissionsbanden ist das Maximum des Precursor-Polymers (654 nm) um 54 nm rotverschoben im Vergleich zu **P7** (600 nm).

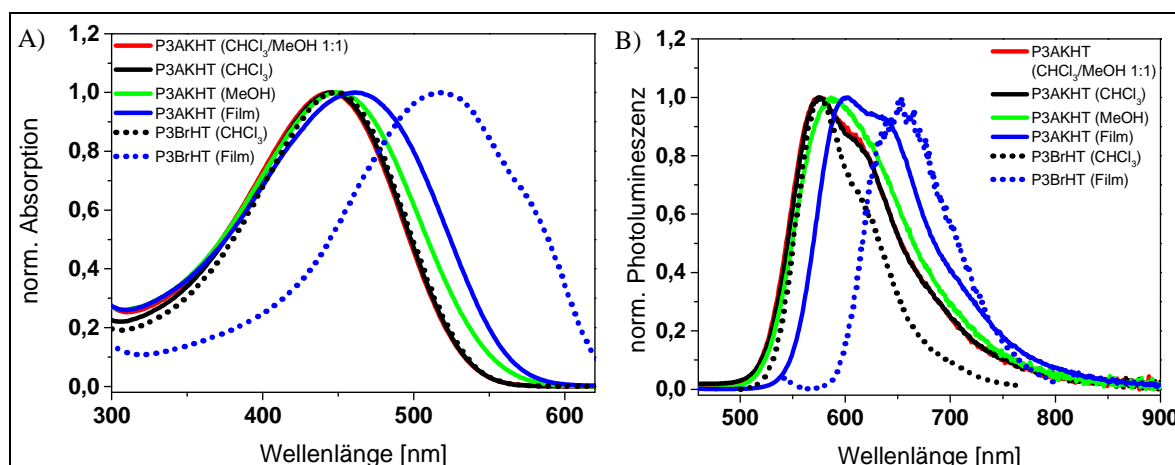


Abbildung 72: Absorptions- (A) und Fluoreszenzspektren (B) von P3AKHT (P9) und P3BrHT (P1);

Anregung bei 430 nm

### AC2-Messung

Über eine AC2-Messung eines durch *spin coating* hergestellten Filmes von **P7** wird ein Ionisationspotential von 5,26 eV ermittelt. Dieser Wert ist höher als die Ionisationspotentiale des Precursor-Polymers **P1** (5,12 eV) oder die der kationischen Polythiophene **P2** und **P3** (ca. 5,00 eV).

### 10.2.3. Einfluss von Alkali- und Erdalkalimetallen auf das optische Verhalten von P3AKHT

In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit Alkali- oder Erdalkali-Ionen die optischen Eigenschaften von P3AKHT beeinflussen.

#### Kaliumsalze

Zunächst wurde der Einfluss von Metallkationen auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften von P3AKHT in Methanol untersucht. Da Aza-[18]Krone-6 eine hohe Selektivität gegenüber Kaliumkationen aufweist (vgl. Kapitel 10.1.), werden die Messungen zunächst für verschiedene Kaliumacetat (KOAc)-Konzentrationen durchgeführt (Abb. 73). Die Konzentration der Polymerlösung beträgt  $c = 0,1 \mu\text{mol/ml}$ . Nur für die

## II. Homopolyelektrolyte

Fluoreszenz kann eine deutliche Blauverschiebung mit Erhöhung der KOAc-Konzentrationen beobachtet werden. Dabei verschiebt sich das Emissionsmaximum von 587 nm (reine Polymerlösung) nach 570 nm (1,6  $\mu\text{mol/ml}$  KOAc). Ab einer Konzentration von 1,6  $\mu\text{mol/ml}$  KOAc sind die Spektren weitestgehend konstant. Für die Absorption wird lediglich eine leichte Blauverschiebung von 450 nm (pure Polymerlösung) nach 444 nm (1,6  $\mu\text{mol/ml}$  KOAc) beobachtet.

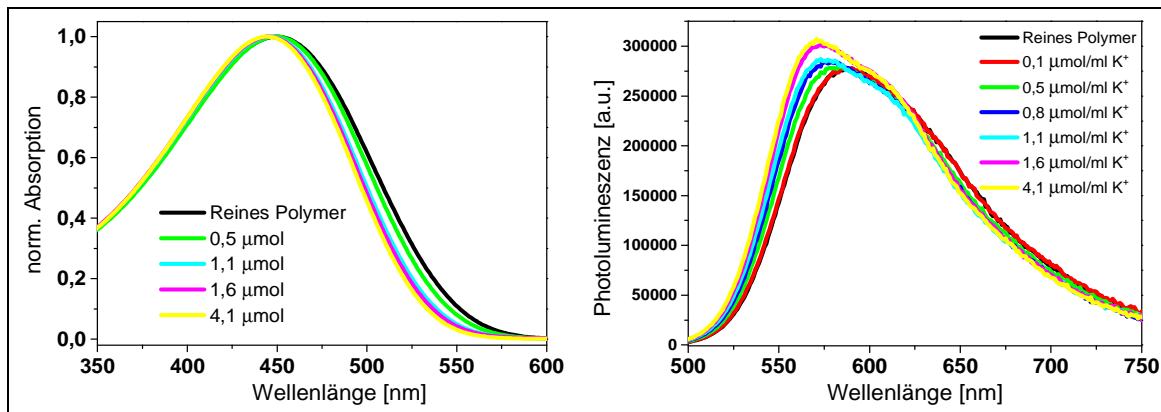


Abbildung 73: Absorptions- sowie Fluoreszenzspektren einer methanolischen P3AKHT-Lösung ( $c = 0,1 \mu\text{mol/ml}$ ) bei verschiedenen KOAc-Konzentrationen; Anregung bei 430 nm

Noch deutlicher wird der hypsochrome Effekt für die Fluoreszenz konzentrierter Polymerlösungen. In Abbildung 74 wird das Fluoreszenzspektrum einer 0,7  $\mu\text{mol/ml}$  P3AKHT-Lösung in Methanol dargestellt. Durch die Zugabe von 4,1  $\mu\text{mol}$  KOAc wird das Fluoreszenzmaximum von 595 nm um 25 nm auf 570 nm verschoben. Absorptionmessungen konnten bei der hohen Polymer-Konzentration der Lösung nicht durchgeführt werden. Allerdings lässt sich ein deutlicher Farbunterschied der beiden Polymer-Lösungen (mit und ohne Kaliumsalz) feststellen. Salzzugabe bewirkt einen Farbwechsel von orange nach gelb.

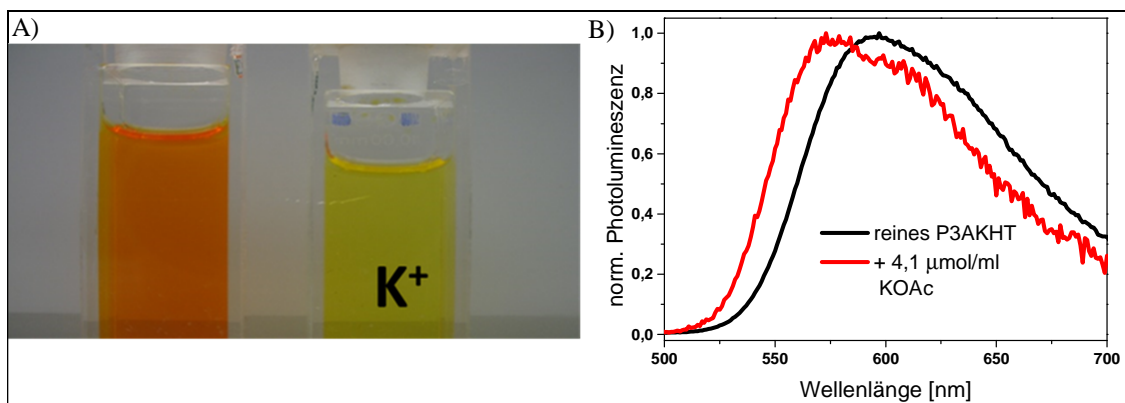


Abbildung 74: Fotos (A) und Emissionsspektren (B) einer methanolischen P3AKHT-Lösung ( $c = 0,7 \mu\text{mol/ml}$ ) vor und nach KOAc ( $c = 4,1 \mu\text{mol/ml}$ )-Zugabe (Anregung bei 430 nm)

### Verschiedene Erdalkali- und Alkalimetalle

Im nächsten Schritt wurde die Selektivität der Änderung der optischen Spektren von P3AKHT gegenüber verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetallen untersucht, wobei die Polymerkonzentration jeweils  $0,1 \mu\text{mol/ml}$  beträgt. Für die verschiedenen Salze wird eine Konzentration von  $c = 1,6 \mu\text{mol}$  benutzt, bei der die hypsochrome Verschiebung der Emissionsbande im Falle von Kalium am größten war (siehe Abb. 73). In Abbildung 75 werden die Spektren der verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle miteinander verglichen. Hier tritt eine gewisse Selektivität auf, die hypsochrome Verschiebung steigt in der Reihenfolge  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{H}^+$ . In Übereinstimmung mit der Literatur<sup>219</sup> scheint das Kaliumkation die am besten geeignete Ionengröße ( $138 \text{ pm}$ ) für Aza-[18]Krone-6 zu besitzen, da es die größte Blauverschiebung ( $19 \text{ nm}$ ) der Emission verursacht. Während für Lithium kein Effekt beobachtet wird, führen Natrium- bzw. Calcium-Ionen zu Verschiebungen von  $5 \text{ nm}$  bzw.  $13 \text{ nm}$ . Weil die Natrium- und Calcium-Ionen einen ähnlichen Ionenradius (ca.  $100 \text{ pm}$ ) besitzen, lässt sich der stärkere Effekt von Calcium auf dessen höhere Wertigkeit zurückführen. Zweifach positiv geladene Erdalkalimetall-Ionen bilden stabilere Komplexe als die entsprechenden Alkalimetall-Ionen der gleichen Ionengröße.<sup>202</sup> Die stärkste Blauverschiebung wird allerdings für protoniertes P3AKHT beobachtet ( $\Delta\lambda_{\text{Em}} \approx 25 \text{ nm}$ ). Dessen Absorptions- sowie Fluoreszenzmaxima verschieben sich auf  $440 \text{ nm}$  und  $566 \text{ nm}$ , gut vergleichbar mit den Bandenlagen des kationischen CPEs P3TMAHT (**P2**) in MeOH ( $436 \text{ nm}$  und  $564 \text{ nm}$ ).

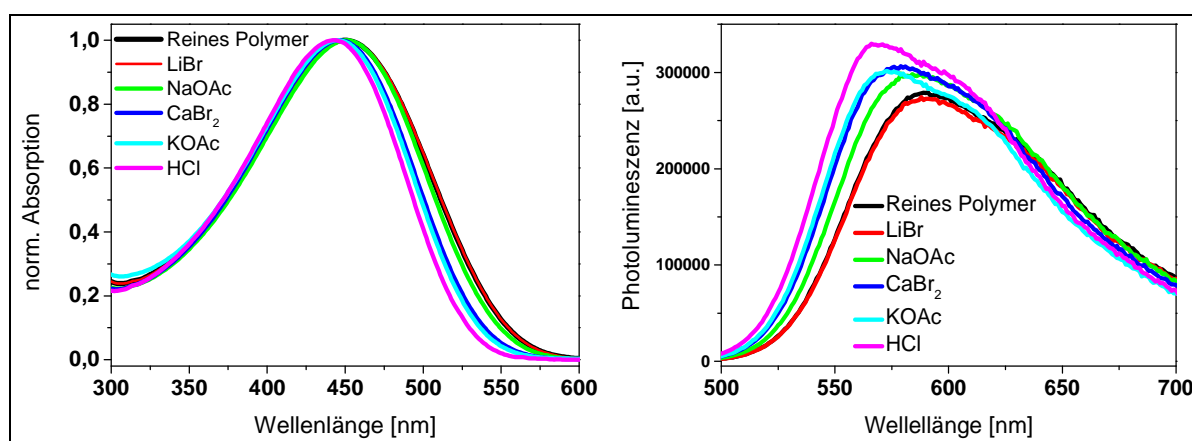


Abbildung 75: Absorptions- und Fluoreszenzspektren einer methanolischen Polymerlösung ( $c = 0,1 \mu\text{mol/ml}$ ) nach Zugabe von verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetallen ( $c = 1,6 \mu\text{mol/ml}$ ); Anregung bei  $430 \text{ nm}$

## II. Homopolyelektrolyte

Da das Komplexierungsverhalten der Kronenether stark vom Lösemittel abhängt (vgl. Kapitel 10.1.), werden die Einflüsse von Kalium- und Calciumbromid, die in Methanol den größten Effekt hervorgerufen haben, zusätzlich in einer hochverdünnten Chloroform-Lösung von P3AKHT ( $c = 0,2 \mu\text{mol}/20 \text{ ml}$ ) untersucht (Abb. 76). Dabei wurden kleine Volumina (10  $\mu\text{l}$ -Schritte) von methanolischen KBr- bzw.  $\text{CaBr}_2$ -Lösungen ( $c = 0,2 \mu\text{mol}/10 \mu\text{l}$ ) in die Polymerlösung injiziert. Während in Methanol die Zugabe von Alkali- und Erdalkalisalzen zu einer höheren Löslichkeit und folglich einer hypsochromen Verschiebung führt, kann in Chloroform im Falle des Calcium-Salzes ein gegenteiliger Effekt beobachtet werden. 2 - 3 Äquivalente  $\text{CaBr}_2$  reichen bereits aus, um eine deutliche Rotverschiebung der Absorption (von 446 nach 478 nm) sowie einen signifikanten Intensitätsverlust der Emission zu bewirken. Die Einlagerung der zweiwertigen Calcium-Kationen scheint zu einer erhöhten Aggregationstendenz der Polymere zu führen. Wie zu erwarten, lassen sich für Kalium derartige Effekte nicht beobachten.

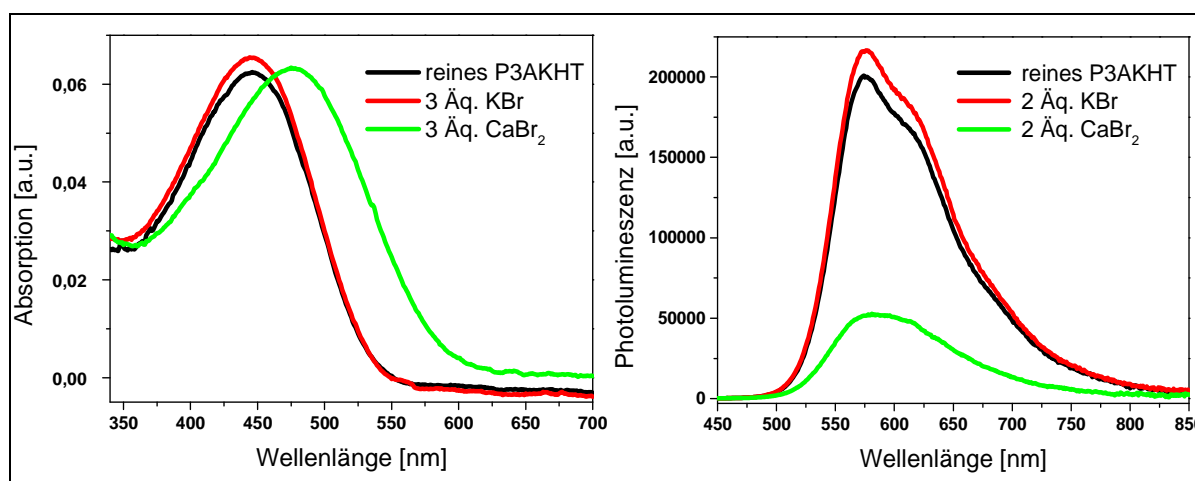


Abbildung 76: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von P3AKHT in  $\text{CHCl}_3$  ( $c = 0,01 \mu\text{mol}/\text{ml}$ ) bei Addition von Kalium- bzw. Calciumbromid; Anregung bei 430 nm

### 10.3. Zusammenfassung und Ausblick

Am Beispiel des Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (P3AKHT) wurde gezeigt, dass Kronenether-funktionalisierte konjugierte Polymere (KCPE) über eine polymeranaloge  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit Hilfe von Aza-Kronenether-Nukleophilen effizient (ca. 85 % Ausbeute) über die Precursor-Route dargestellt werden können. Während in Methanol eine hypsochrome Fluoreszenz-Antwort auf verschiedene Alkali- und Erdalkali-Salze beobachtet wird, führt die Zugabe von Calciumbromid in Chloroform selektiv zu einer deutlichen Rotverschiebung der

## II. Homopolyelektrolyte

Absorption. Die Experimente zeigen, dass sich Konformation und Aggregationstendenz durch die Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetalle beeinflussen lassen. Insbesondere in unpolaren Lösemitteln scheint das System eine hohe Empfindlichkeit gegenüber zweiwertigen Kationen zu haben, z.B. gegenüber  $\text{Ca}^{2+} \approx 100 \text{ pm}$ .

Für die Zukunft könnte die Synthese des P3AKHTs sowohl auf andere Aza-Kronenether als auch andere Polymerrückgrate ausgeweitet werden. Nach der in Kapitel 10.2.1. dargestellten polymeranalogen Synthesestrategie können sehr einfach verschiedene Aza-Kronenether-substituierte Polythiophene, die ein identisches Polymerrückgrat besitzen, dargestellt werden. Somit ließen sich die Einflüsse der verschiedenen Aza-Kronenether-Substituenten bezüglich der resultierenden Eigenschaften optimal vergleichen (vgl. Teil I., Kapitel 4.). Insbesondere ihre Eigenschaften als Elektroneninjektions- bzw. Elektronenextraktionsschichten wären von großem Interesse (vgl. Teil I., Kapitel 3.1.1.).

Auch eine direkte Anknüpfung der Aza-Kronenether-Gruppe an das  $\pi$ -System des Polymers wäre denkbar, wie es bereits bei den sogenannten Aza-Kronenether-Farbstoffen verwirklicht wurde (vgl. Kapitel 10.1.). In Abbildung 77 sind zwei Beispiele **A** und **B** für solche Polymere dargestellt. Im Falle einer Einlagerung eines Metallkations würden das polymere  $\pi$ -System und der Coronat-Komplex um die freie Elektronendichte des Stickstoffs konkurrieren, wie anhand der Grenzstrukturen **R1'** und **R2'** deutlich wird.

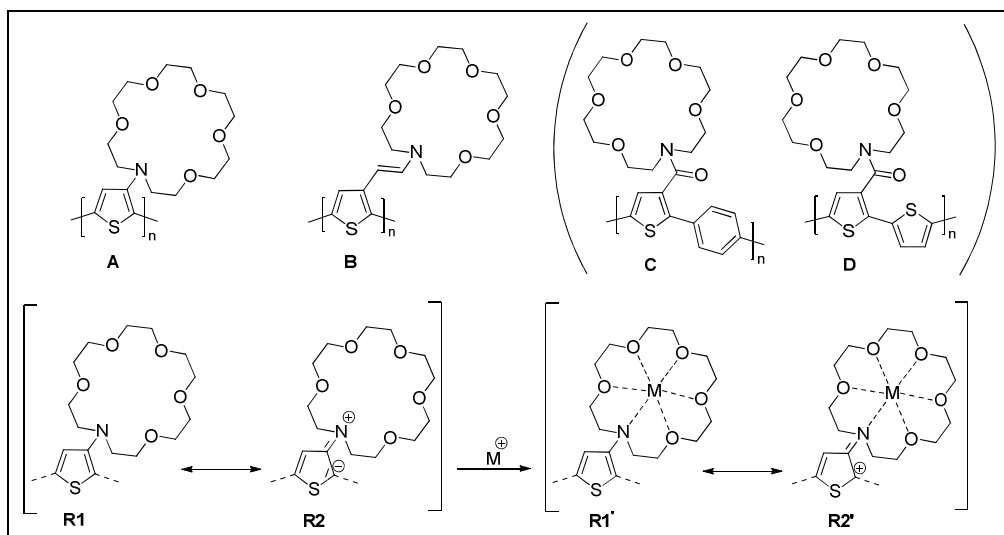


Abbildung 77: Beispiele für Aza-Kronenether-modifizierter Polythiophene (A, B)

Im Zuge dieser Überlegungen wurden bereits alternierende PT-PPP- (**C**) und PT-PT-Polymere (**D**) synthetisiert, deren Aza-Kronenether-Substituenten über eine Amid-Gruppe an das polymere  $\pi$ -System geknüpft sind (Abb. 77), wobei aber zu erwarten ist, dass sich die

## II. Homopolyelektrolyte

Amid-Gruppe aus der Ebene des Polymerrückgrats herausdreht, wodurch sich die elektronische Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System und Carbonyl-C-Atom verringert (Teil IV., Kapitel 16.3.18. und 16.3.19.). Bezüglich der Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen zeigen PT-*alt*-PPP (**C**) und PT-*alt*-PT (**D**) im Vergleich zum P3AKHT (**P7**) ein anderes Verhalten. Die Lage der Absorptions- sowie Fluoreszenzbanden werden durch die Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen in polaren Lösungsmitteln wie Methanol kaum beeinflusst. Nur in unpolaren Lösemitteln wie Chloroform werden durch die Anwesenheit kleiner Metall-Ionen wie  $Mg^{2+}$  oder  $Li^+$  schwache, bathochrome Verschiebungen der Absorptions- sowie Fluoreszenzbanden beobachtet. Am auffälligsten jedoch ist die Entstehung einer zusätzlichen Fluoreszenzbande im kurzwelligen Bereich bei ca. 415 nm (Abb. 78), deren Ursprung bisher nicht klar ist.

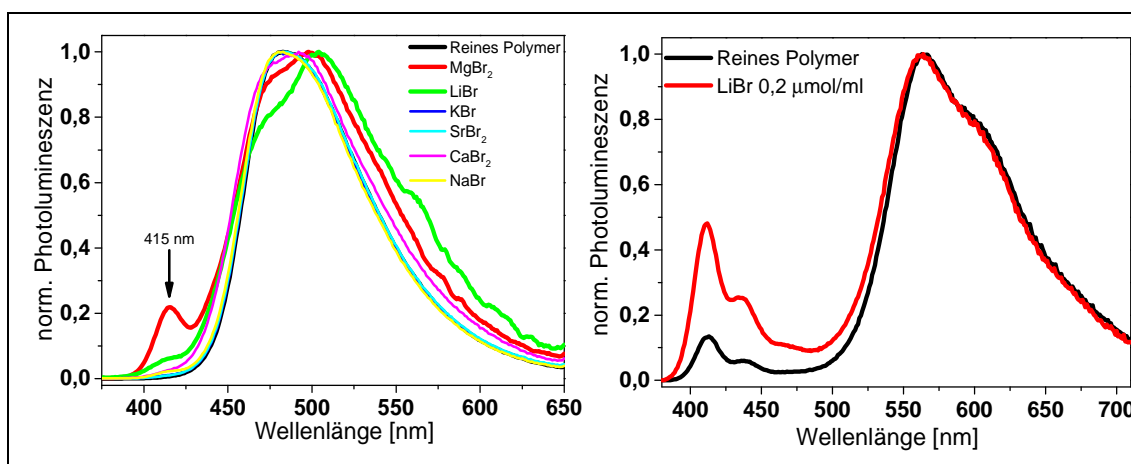


Abbildung 78: Photolumineszenzspektren von PT-*alt*-PPP (links) und PT-*alt*-PT (rechts) in Abhängigkeit von der Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen, Anregungen bei 330 nm (links) und 360 nm (rechts)

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

#### 11. Einleitung und Ziel

Polymere zeigen üblicherweise eine stark eingeschränkte Mischbarkeit, was an der meist positiven Mischungsenthalpie ( $\Delta H_m$ ) und einer geringen Mischungsentropie ( $\Delta S_m$ ) liegt. Der Entropieterm  $T \times \Delta S_m$  reicht zumeist nicht aus, damit die Änderung der freien Mischungsenthalpie ( $\Delta G_m$ ) negativ wird. Aus diesem Grunde neigen Blends aus verschiedenen Polymeren zu einer Entmischung bzw. Phasentrennung.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \times \Delta S_m$$

Freie Mischungsenthalpie nach Gibbs

Diblockcopolymerer bestehen aus zwei unterschiedlichen Homopolymerblöcken, die kovalent aneinander gebunden sind. Hier führt die Phasentrennung der beiden Blöcke nur zu einer sogenannten „Mikrophasenseparation“, wobei nanostrukturierte Domänen wie Lamellen, Zylinder oder Kugeln ausgebildet werden können (Abb. 1).<sup>220</sup> Je nachdem, ob die jeweiligen Blöcke aus einem konjugierten („rod“) oder nicht-konjugierten („coil“) Polymer bestehen, werden Diblockcopolymerer in „coil-coil“- , „rod-coil“- und „rod-rod“-Systeme unterteilt. Umso so kettensteifer die Blöcke der Diblockcopolymerer sind, desto mehr tendieren sie zu Überstrukturen abnehmender Krümmung. Während „coil-coil“-Diblockcopolymerer je nach Blocklängenverhältnis Strukturen mit ganz verschiedener Krümmung ausbilden können,<sup>221</sup> tendieren „block-block“-Diblockcopolymerer zur Ausbildung von Vesikeln und Lamellen.<sup>222</sup>

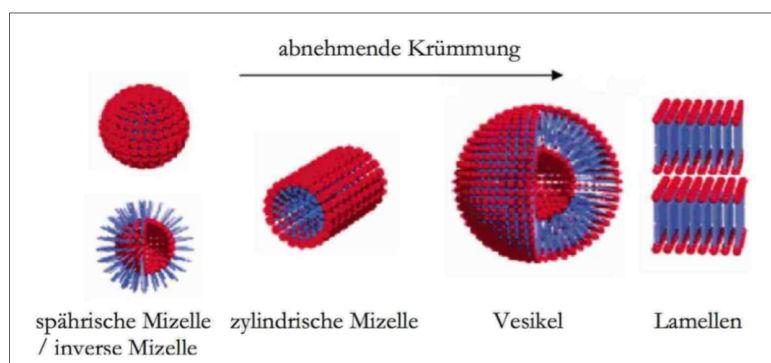
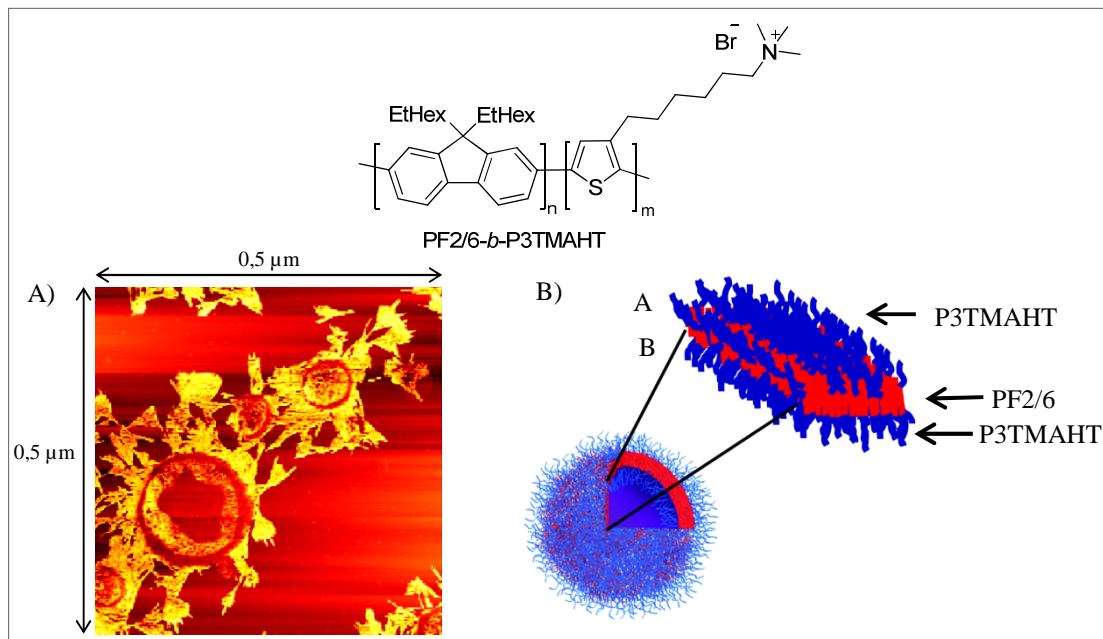


Abbildung 1: Verschiedene Entmischungsmuster von Diblockcopolymeren, die zu Überstrukturen mit unterschiedlicher Krümmung führen<sup>50</sup>

In „rod-rod“-Diblockcopolymeren aus einem Donor- und einem Akzeptorblock kann über die Kontrolle der Morphologie der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET),<sup>223</sup> also die strahlungslose Energieübertragung vom „Donor“- zum „Akzeptor“-Block gezielt beeinflusst werden.<sup>50</sup> Dabei kann die absorbierte Energie des Donors entweder intramolekular oder intermolekular auf den Akzeptor übertragen werden. Während in Lösung und bei sehr kurzen Blocklängen des Donor-Blocks (im Bereich der effektiven Konjugationslänge) der intramolekulare FRET dominant ist, spielt bei größeren Blocklängen und im Festkörper der intermolekulare FRET die größere Rolle. Dies wird dadurch deutlich, dass für den intermolekularen Fall in Lösung eine starke Konzentrationsabhängigkeit des FRETs beobachtet wird (vgl. Teil IV., Kapitel 16.4.6.). Donor-Akzeptor-Diblockcopolymeren werden als aktive Materialien von „bulk-heterojunction“ Solarzellen getestet, u.a. weil hier die unerwünschte Entmischung im Vergleich zu entsprechenden Polymer-Blends durch die kovalente Bindung zwischen den Blöcken verhindert wird.<sup>224,225</sup>

Über den Bereich der organischen Elektronik hinausgehend wird der FRET-Effekt auch in sensorischen Anwendungen ausgenutzt. Durch biologische (DNA)<sup>118,226</sup> oder chemische (Tenside/Halogenide)<sup>49,227</sup> Analyte hervorgerufene Konformations-Änderungen können sich in veränderten FRET-Eigenschaften bemerkbar machen. Hier spielen konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte, die aus einem polaren oder ionischen und einem nicht polaren hydrophoben Block zusammengesetzt sind, eine wichtige Rolle. Aufgrund ihrer Amphiphilie zeichnen sie sich durch eine hohe Tendenz der Selbstorganisation aus. Beispielsweise bildet das in der Scherf-Gruppe erstmals hergestellte Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (PF2/6-*b*-P3TMAHT)<sup>50</sup> Polymersomen, d.h. Polymerbasierte Vesikel in der Größenordnung einiger Mikrometer aus, die in methanolischer Polymerlösung mittels Konfokalmikroskopie direkt beobachtet werden konnten. Darüber hinaus konnten die Vesikel auch in Polymerfilmen, die per *drop casting* aus einer methanolischen Polymerlösung abgeschieden wurden, durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) visualisiert werden (Abb. 2 A). In den Vesikeln ordnen sich die Polymerketten derart an, dass doppelwandige (A/B) Strukturen entstehen, wobei der ionische Block (P3TMAHT) die inneren und äußeren Flächen in Kontakt mit dem polaren Lösungsmittel bildet (Abb. 2 B). Das Innere der Doppelwand besteht aus den aggregierten PF2/6-Segmenten, wobei die Wanddicken von ca. 35-45 nm auf ein „Ineinandergreifen“ der beiden PF2/6-Segmente der Schichten A und B hindeuten.<sup>50</sup>





**Abbildung 2:** A) AFM-Phasenbild von PF2/6-*b*-P3TMAHT-Vesikeln, die durch *drop casting* einer methanolischen Polymer-Lösung ( $c = 0,08 \text{ mg/ml}$ ) gebildet wurden; B) Strukturmodell eines PF2/6-*b*-P3TMAHT-Vesikels<sup>50</sup>

*Drop casting* höher konzentrierter PF2/6-*b*-P3TMAHT-Lösungen (MeOH;  $c = 5 \text{ mg/ml}$ ) führen zu terrassenartigen Polymerschichten, die aus einzelnen Vesikeln aufgebaut sind. Die „Terrassen-Höhe“ entspricht mit 35 – 45 nm der Doppelwanddicke der Vesikel. Scheinbar fusionieren die Vesikel während des Verdampfungsprozesses des Methanols zu einer durchgehenden Schicht.<sup>49</sup> In den Filmen sollten sich die einzelnen Polymerketten annähernd in einer senkrechten Orientierung zur Substrat-Oberfläche befinden.

Aus wässrigen PF2/6-*b*-P3TMAHT-Lösungen wird hingegen keine Vesikelbildung, sondern die Ausbildung fraktalartiger, wenig strukturierter Aggregate beobachtet (Abb. 3). Ähnliche Strukturen wurden auch bei nicht-konjugierten, amphiphilen Diblockcopolymeren beobachtet.<sup>228</sup> Sind allerdings erst einmal Vesikel-artige Strukturen in MeOH ausgebildet worden, bleiben diese auch nach einem Lösemittelaustausch in eine wässrige Lösung stabil, wie Experimente mit dem PF2/6-*b*-P3TMAHT zeigen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die moderate Wasserlöslichkeit der amphiphilen Diblockcopolymeren die Bildung von hoch geordneten Strukturen behindert.

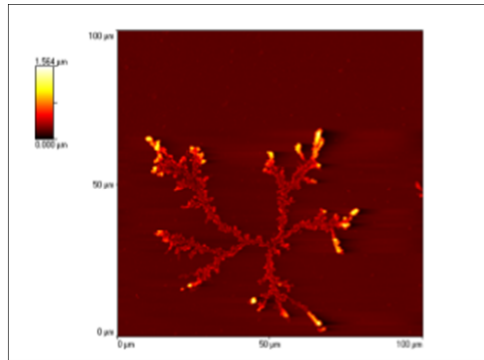


Abbildung 3: Topographisches AFM-Bild ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) nach *drop casting* von PF2/6-*b*-P3TMAHT aus wässriger Lösung (0,1 mg/ml)<sup>49</sup>

### 11.1. Synthese konjugierter „rod-rod“-Diblockcopolymerer

Für die Synthese von konjugierten „rod-rod“-Diblockcopolymeren gibt es zwei verschiedene Ansätze. Entweder werden nach dem Prinzip der Stufenkondensation ein endfunktionalisiertes Polymer **N** mit einem AB-Monomer **M** polykondensiert („grafting from“) oder die Polykondensation wird in Form einer Kettenwachstumspolykondensation durch sequentielle Zugabe beider Monomere durchgeführt (Abb. 4).<sup>100</sup>

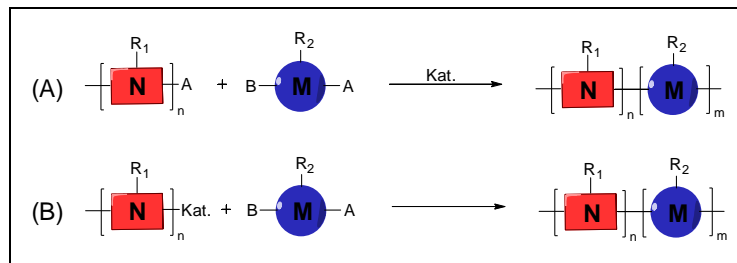


Abbildung 4: Synthesestrategien zu konjugierten Diblockcopolymeren durch A) Stufenwachstums- oder B) Kettenwachstumspolykondensation

#### (A) Diblockcopolymerer nach dem Stufenwachstumsmechanismus

Die Synthese nach dem Stufenwachstumsmechanismus (1) soll anhand der von Tu *et al.*<sup>171</sup> entwickelten Synthese von Poly[9,9-dialkylfluoren)-*b*-poly(3-alkylthiophen)] (PF-*b*-PAT) näher erläutert werden (Abb. 5). Dabei wird ein Brom-endfunktionalisiertes Polyalkylthiophen (Br-PAT)<sup>101,115,118,121,123,229</sup> als polymerer „Endcapper“ in einer Suzuki-Kreuzkupplungs-Polykondensation eines AB-Monomeren eingesetzt. Die Verwendung eines AB-Typ-Monomers schließt hierbei die Bildung von Tri- oder Multiblockcopolymeren aus.<sup>100</sup>

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

Dabei werden die besten Resultate erzielt, wenn der polymere „Endcapper“ (Br-PAT) nach einer Polymerisationszeit von ca. 8 Stunden zum Reaktionsgemisch zugegeben wird.

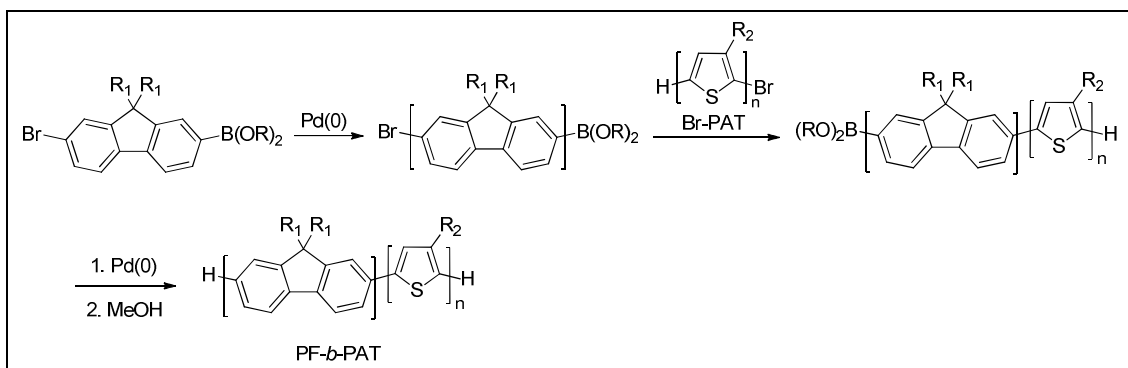


Abbildung 5: Syntheseroute von PF-*b*-PAT Diblockcopolymeren nach Tu *et al.*<sup>171</sup>

Bei dieser Darstellungsstrategie müssen einige Nachteile in Kauf genommen werden. Zum einen müssen die Endgruppen des polymeren „Endcappers“ (Br-PAT) kontrolliert werden,<sup>101,107,108,230</sup> da Homopolymere mit zwei Endgruppen während der Polykondensation Tri- oder Multiblockcopolymeren bilden könnten.<sup>231</sup> Zum anderen ist aufgrund der relativ niedrigen Endgruppenkonzentration (A, B) die Verknüpfung der beiden Polymerblöcke unvollständig, was unweigerlich zu Verunreinigungen mit Homopolymeren führt. Infolgedessen muss das Diblockcopolymer über aufwendige Reinigungsverfahren aus dem Blend der Homo- und Copolymeren isoliert werden.<sup>232,233</sup> Darüber hinaus besteht aufgrund des Stufenwachstumsmechanismus eine relativ geringe Kontrolle über die Blocklänge des zweiten Blocks. Diese Nachteile führen u.a. zu geringen Ausbeuten (ca. 10–30 %), hohen Polydispersitäten und schlecht reproduzierbaren Blocklängenverhältnissen (vgl. Teil IV., Kapitel 16.4.6.).<sup>100</sup>

#### (B) Diblockcopolymeren nach dem Kettenwachstumsmechanismus

Die zuvor geschilderten Probleme der Endgruppen- und Blocklängenkontrolle, sowie der geringen Ausbeuten werden im Falle des Kettenwachstumsmechanismus (B) (Abb. 4) weitgehend umgangen. Wie bereits in Teil I., Kapitel 3.2. beschrieben, kann eine Katalysator-Transfer-Polykondensation (CTCP) als eine „quasi“ lebende Polymerisation aufgefasst werden, bei der die Monomere nacheinander an die Polymerkette angehängt werden. Dabei bleibt das Katalysatorzentrum am Kettenende koordiniert. Sobald das erste Monomer aufgebraucht ist, kommt das Kettenwachstum zum Erliegen. Wird nun ein zweites Monomer

hinzugegeben, können die Polymerketten weiterwachsen, woraus ein Diblockcopolymer resultiert. Sowohl Diblockcopolymeren, bei denen sich die beiden Blöcke ausschließlich in den Seitenketten unterscheiden (PT-PT<sup>234–236</sup>, PPP-PPP<sup>237</sup> und PP-PP<sup>238</sup>), als auch Diblockcopolymeren aus zwei unterschiedlichen Wiederholungseinheiten lassen sich nach diesem Kettenwachstumsmechanismus herstellen. Einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat die Reihenfolge der Monomerzugabe, insbesondere bei den Diblockcopolymeren aus zwei verschiedenen Wiederholungseinheiten. Hierbei werden bessere Ergebnisse erzielt, wenn erst das elektronenärmere und im zweiten Schritt das elektronenreichere Monomer zugegeben werden. Der Übergang des Katalysators von einem energiereicheren zu einem energieärmeren  $\pi$ -Elektronensystem scheint ineffizient zu sein.<sup>237</sup> Beide in Teil I., Kapitel 3.2. beschriebenen CTCP-Verfahren (unter Kumada- bzw. Suzuki-Bedingungen) lassen sich für die Synthese von Diblockcopolymeren nutzen.<sup>239–241</sup>

#### **Synthese konjugierter Diblock-Copolyelektrolyte**

Konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte wurden bisher ausschließlich über die Strategie der polymeranalogen Funktionalisierung hergestellt. Somit muss zunächst ein neutrales Precursor-Diblockcopolymer nach einem Stufen- (A) oder Kettenwachstumsmechanismus (B) hergestellt werden.

Letztere Strategie nutzten 2012 Gutacker *et al.*,<sup>128</sup> um das kationische Poly[9,9-bis(6-trimethylammoniumhexyl)fluoren]-*b*-poly(9,9-dioctylfluoren) (PF6NBr-*b*-PF8) zu synthetisieren (Abb. 6). Dabei stellten sie das neutrale PF6Br-*b*-PF8 über eine CTCP unter Suzuki-Bedingungen her, wobei sie erst das Monomer 7-Brom-9,9-dioctylfluoren-2-boronester (F8) und dann 7-Brom-9,9-dihexylbromidfluoren-2-boronester (F6Br) zugegeben haben. Erstaunlicherweise führte die umgekehrte Monomer-Reihenfolge zu wesentlich schlechteren Ergebnissen, obwohl sich die beiden Monomere bezüglich ihrer chemischen Struktur sehr ähnlich sind. Der Synthese des neutralen Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren]-*b*-poly(9,9-dioctylfluoren) (PF6Br-*b*-PF8) folgte schließlich die polymeranaloge Funktionalisierung mit Trimethylamin zum kationischen PF6NBr-*b*-PF8.

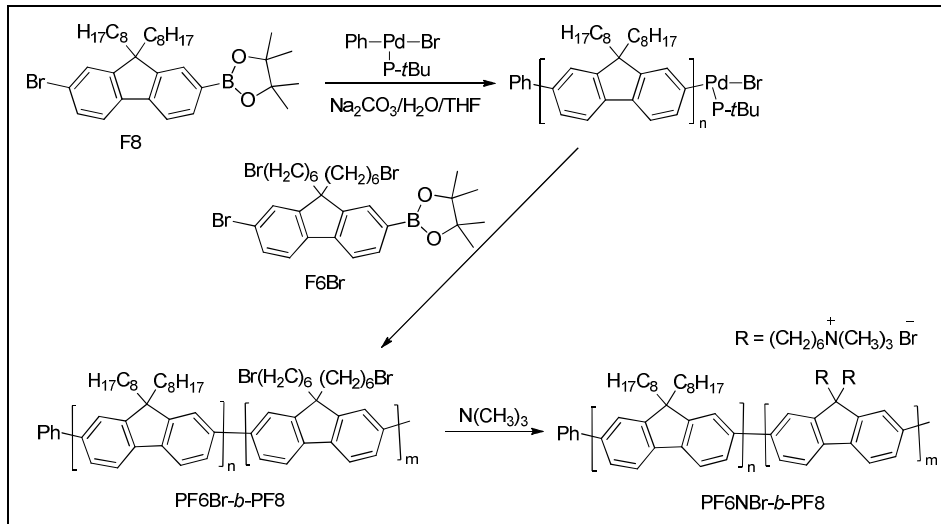


Abbildung 6: Synthese des kationischen Poly[9,9-bis(6-trimethylammoniumhexyl)fluoren]-*b*-poly(9,9-dioctylfluoren) (PF6NBr-*b*-PF8)<sup>128</sup>

### Ziel und Synthesestrategie

Wie beschrieben, ist das Handhaben von amphiphilen konjugierten Diblock-Copolyelektrolyten (aus einem hydrophilen und hydrophoben Block) in wässrigen Lösungen durch deren geringe Wasserlöslichkeit erschwert. Selbst in Methanol wird in vielen Fällen nur eine moderate Löslichkeit beobachtet. Um die Lösungseigenschaften zu verbessern, muss die Hydrophilie des neutralen Blockes erhöht werden. Entsprechende doppelt-hydrophile Diblock-Copolyelektrolyte aus zwei hydrophilen Blöcken (ionisch und nicht ionisch) auf PF- und PT-Basis bilden nun einen interessanten Ansatzpunkt zur Löslichkeitssteigerung. Dabei dient die in Abbildung 6 dargestellte Syntheseroute des kationischen Poly[9,9-bis(6-trimethylammoniumhexyl)-2,7-fluoren]-*b*-poly(9,9-dioctylfluoren) (PF6NBr-*b*-PF8)<sup>128</sup> als direkte Vorlage. Da sich kleine strukturelle Veränderungen an Monomeren aber stark auf den Reaktionsablauf der Suzuki-CTCP auswirken können, sollen die strukturellen Modifikationen soweit wie möglich begrenzt werden. Es bietet sich daher an, die Hexylketten des 9,9-Dioctylfluorens F8 um mehrere Ethylenoxy-Einheiten zu verlängern (Abb. 7). Aufgrund der identischen  $-C_6H_{12}$ -Untereinheiten sind die strukturellen Unterschiede zwischen F8 und dem Ethylenoxy-modifizierten Monomer **9** in der Nähe des Polymerrückgrats nicht maßgeblich. Als zweites Monomer soll analog zur Syntheseroute von Abbildung 6 das Monomer F6Br eingesetzt werden. Darüber hinaus kommt auch das entsprechende Thiophen-Monomer T6Br für den Aufbau des zweiten Block in Frage (Abb. 7).

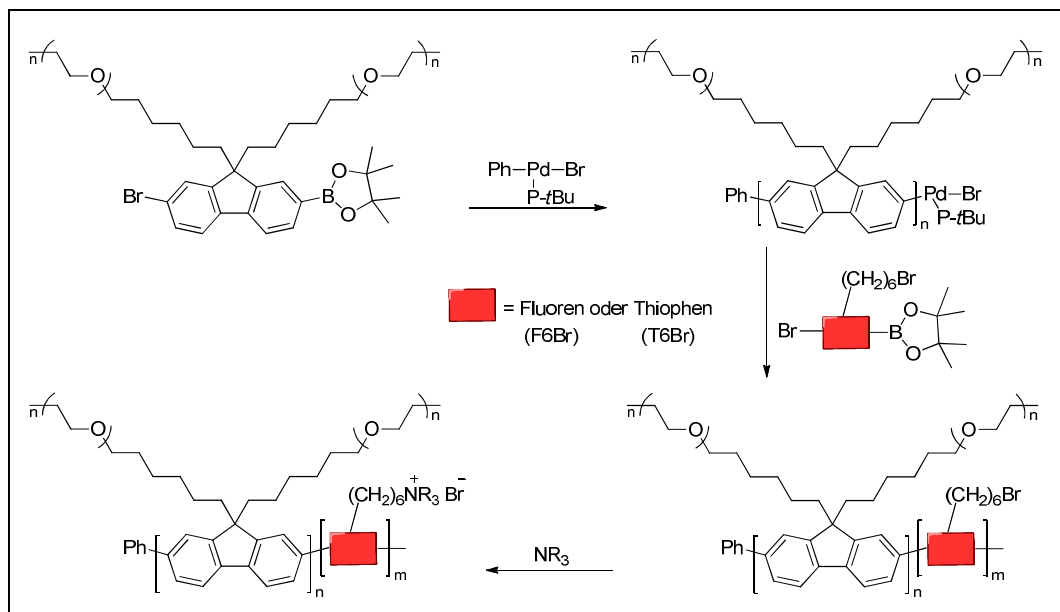


Abbildung 7: Synthesestrategie für das doppelt hydrophile PF-PF- bzw. PF-PT-Diblockcopolymer

## 12. Ergebnisse

### 12.1. Monomersynthese (A-B-Monomere)

In den Abbildungen 8 und 9 werden die Syntheserouten der bifunktionellen AB-Monomere für die CTCP nach Suzuki vorgestellt. Die Darstellung des hydrophilen Fluoren-Monomers geht von 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren (**4**) (Teil II., Kapitel 6.) aus. An dessen Hexylketten wurde Diethylenglycolmonoethylether über eine nukleophile Substitution angeknüpft. Dabei wurde der Diethylenglycolmonoethylether mit NaH zum entsprechenden Alkoholat-Nukleophil deprotoniert. Aufgrund der konkurrierenden E2-Eliminierung fällt neben dem Produkt **8** das Fluoren-Derivat 2,7-Dibrom-9-(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)-9-(hex-5-en-1-yl)fluoren (**8a**) mit einem Stoffmengenanteil von ca. 37 % an (**8/8a** 1,7 : 1). **4** und **8** wurden nach Suzuki-Miyaura mit Propoxy-Boronsäure-Pinakolester zu den entsprechenden monosubstituierten Boronester-Monomeren **5** und **9** umgesetzt.

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

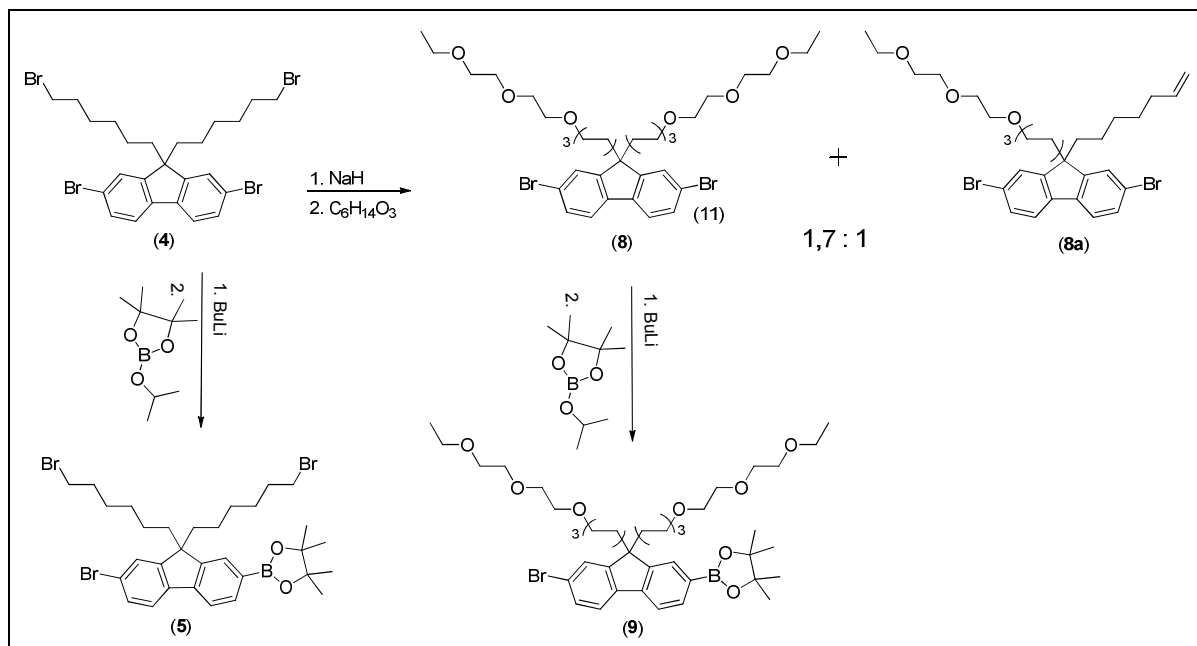


Abbildung 8: Synthese der Fluoren-basierten AB-Monomere für die CTCP nach Suzuki;

(5) = 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-bromohexyl)fluoren;

(9) = 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren

Abbildung 9 stellt den Syntheseweg zum Thiophen-basierten AB-Monomer **11** dar. Monomer **1** lässt sich mit einem Äquivalent *N*-Bromsuccinimid NBS in das mono-bromierte 2-Brom-3-(6-bromohexyl)thiophen (**10**) überführen. Die regioselektive Lithiierung und Transmetallierung mit Tetramethylpiperidynlmagnesiumchlorid (TMPMgCl) und Propoxy-Boronsäure-Pinakolester führt zu 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-(6-bromohexyl)-5-bromthiophen (**11**).<sup>242</sup>

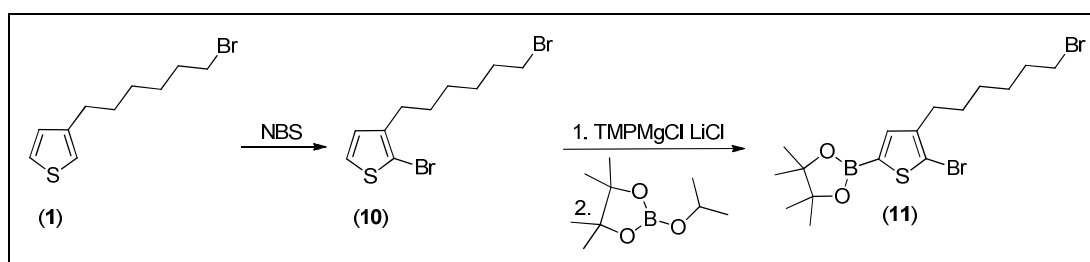


Abbildung 9: Synthese des Monoboronester-substituierten Thiophen-Monomers (T6Br) für die CTCP nach Suzuki;

(11) = 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-(6-bromohexyl)-5-bromthiophen

## 12.2. Homopolymere über die Katalysator-Transfer-Polykondensation (CTCP) nach Suzuki zur Vorbereitung der zweistufigen Diblockcopolymer-synthese

Wie in Kapitel 11. bereits diskutiert wurde, hängt der Reaktionsverlauf der Suzuki-CTCP stark von der Monomer-Struktur ab. Deshalb werden in Vorbereitung der Diblockcopolymer-Synthese zunächst die entsprechenden Homopolymere synthetisiert und untersucht. Die hieraus gewonnenen Informationen können sowohl für die Synthese, als auch die Interpretation der Eigenschaften der Diblockcopolymer hilfreich sein.

### 12.2.1. Synthese

Auf alle drei Mono-Boronester-funktionalisierten Monomere wurde die Suzuki-CTCP angewendet (Abb. 10). Dabei wurden die Monomere **5**, **9** und **11** jeweils mit dem Hartwig-Katalysator in einem Gemisch aus THF und wässriger Natriumcarbonat-Lösung für 20 min bei RT gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure versetzt, die Rohprodukte **P11** und **P13** in Methanol ausgefällt bzw. das Rohprodukt **P12** per Dialyse gereinigt und deren Molekulargewichte per GPC bestimmt.

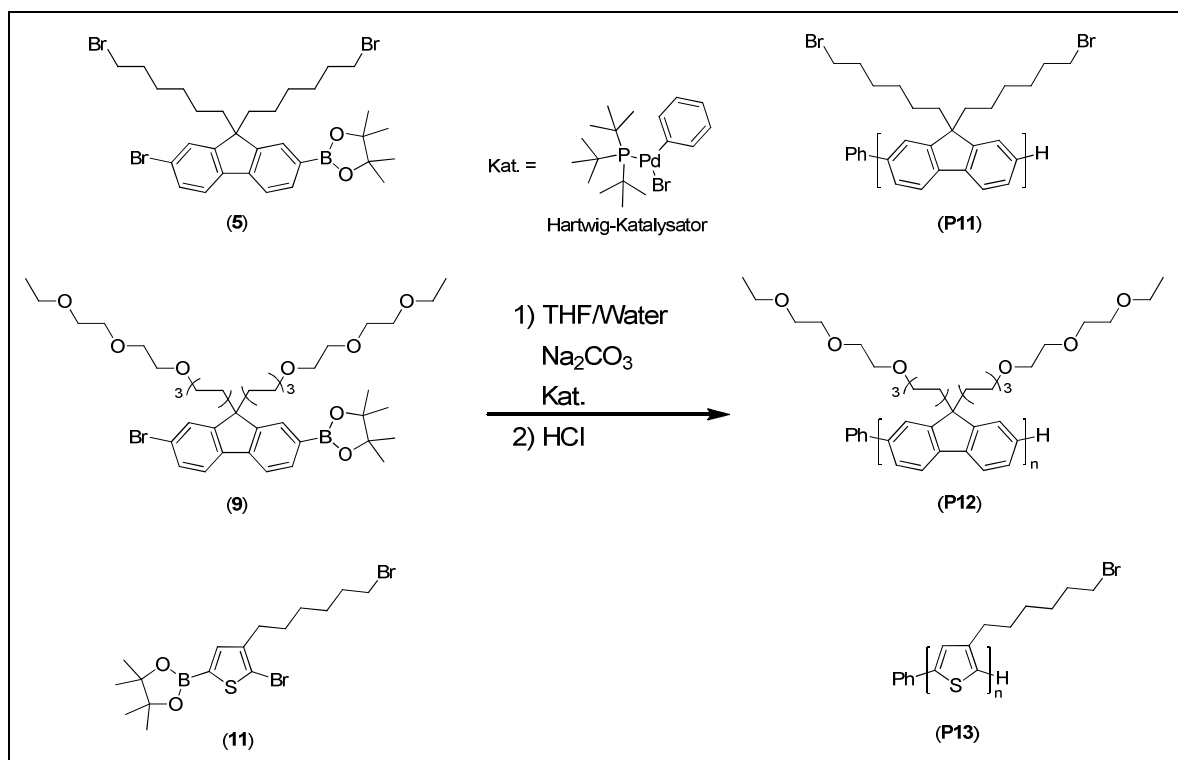


Abbildung 10: Homopolymersynthesen über eine CTCP nach Suzuki



### 12.2.2. Charakterisierung

In Tabelle 1 werden die entsprechenden GPC-Ergebnisse der einzelnen Polymere zusammengefasst. Die theoretischen  $M_n$ -Werte (für  $PD = 1$ ) wurden aus dem Stoffmengenverhältnis von Monomer und Katalysator berechnet. Der Vergleich der theoretischen- und gemessenen Molekulargewichte zeigt eindeutig, dass die Kettenlänge des Polymers über das Stoffmengenverhältnis von Katalysator und Monomer gesteuert werden kann. Die größte Polydispersität wird für das Rohprodukt von **P11** ( $PD = 9,7$ ) gemessen. In diesem Fall scheint der Katalysator-Transfer-Mechanismus unter den angewendeten Bedingungen nicht gut zu funktionieren, was mit den Beobachtungen von Gutacker *et al.*<sup>128</sup> übereinstimmt. Während der Polykondensation konnte ab einer gewissen Zeit eine deutliche Trübung der Reaktionslösung beobachtet werden, was auf eine geringe Löslichkeit des entstehenden Polymers hindeutet. Für die Rohprodukte von **P12** und **P13** werden mit  $PD = 1,6$  und  $PD = 1,4$  recht geringe Polydispersitäten ermittelt. Allerdings führt im Fall von **P13** bereits die Methanol-Fällung zu einer Abtrennung von niedermolekularen Produkten (Oligomere), was sich in einer geringeren Ausbeute (65 %) bemerkbar macht. Analog zu **P11** wurde auch im Fall von **P13** eine deutliche Trübung der Reaktionslösung zum Ende der Reaktionszeit (20 min) festgestellt. Die Polykondensation von **P12** liefert die besten Resultate. Bei einer annähernd hundertprozentigen Ausbeute wird eine Polydispersität von  $PD = 1,6$  erhalten. Die Reaktionslösung blieb während der gesamten Polymerisationszeit klar.

	PD	$M_n$ (gemessen) [g/mol]	$M_n$ (theoretisch) [g/mol]	Ausbeute [%]
<b>P11</b>	9,7	7.300	11.400	n.b.
<b>P12</b>	1,6	5.000	3.100	100
<b>P13</b>	1,4	10.600	8.400	65

Tabelle 1: Ausbeuten und GPC-Ergebnisse von **P11**, **P12** und **P13** nach der CTCP unter Suzuki-Bedingungen ( $M_n$ -Werte in [g/mol]); n.b. = nicht bestimmt

In Abbildung 11 sind Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **P12** in  $\text{CDCl}_3$  dargestellt. Da es sich um ein Polymer mit geringer Kettenlänge handelt, eignet es sich gut für eine Endgruppenanalyse. Nach dem zugrunde gelegten Mechanismus (vgl. Teil I., Kapitel 3.2.) sollte jede Polymerkette jeweils eine Phenyl- und Wasserstoff-Endgruppe tragen. Die entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Signale ( $B \approx 7,62$  ppm;  $C \approx 7,52$  ppm;  $D \approx 7,39$  ppm) sind in Abbildung 11 vergrößert dargestellt. Aus dem Vergleich der Integrale für Wasserstoff

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

D ( $f=0,2$ ) und für die Ethylenoxy-Gruppen 14 - 18 ( $f=20$ ) ergibt sich eine mittlere Kettenlänge (Polymerisationsgrad) von  $n = 5$  bzw. ein Molekulargewicht von ca. 3.000 g/mol. Diese Werte stimmen mit dem theoretischen Wert von 3.100 g/mol gut überein. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die aromatischen Signale dargestellt. Sehr deutlich sind die Signale für die Kohlenstoffe C und D der Phenylendgruppen zu erkennen. Das Signal für Kohlenstoff E befindet sich nach dem  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Cosy-Spektrum bei 121,5 und das Signal für B bei 126,0 ppm, überdeckt vom Signal für Kohlenstoff 2.

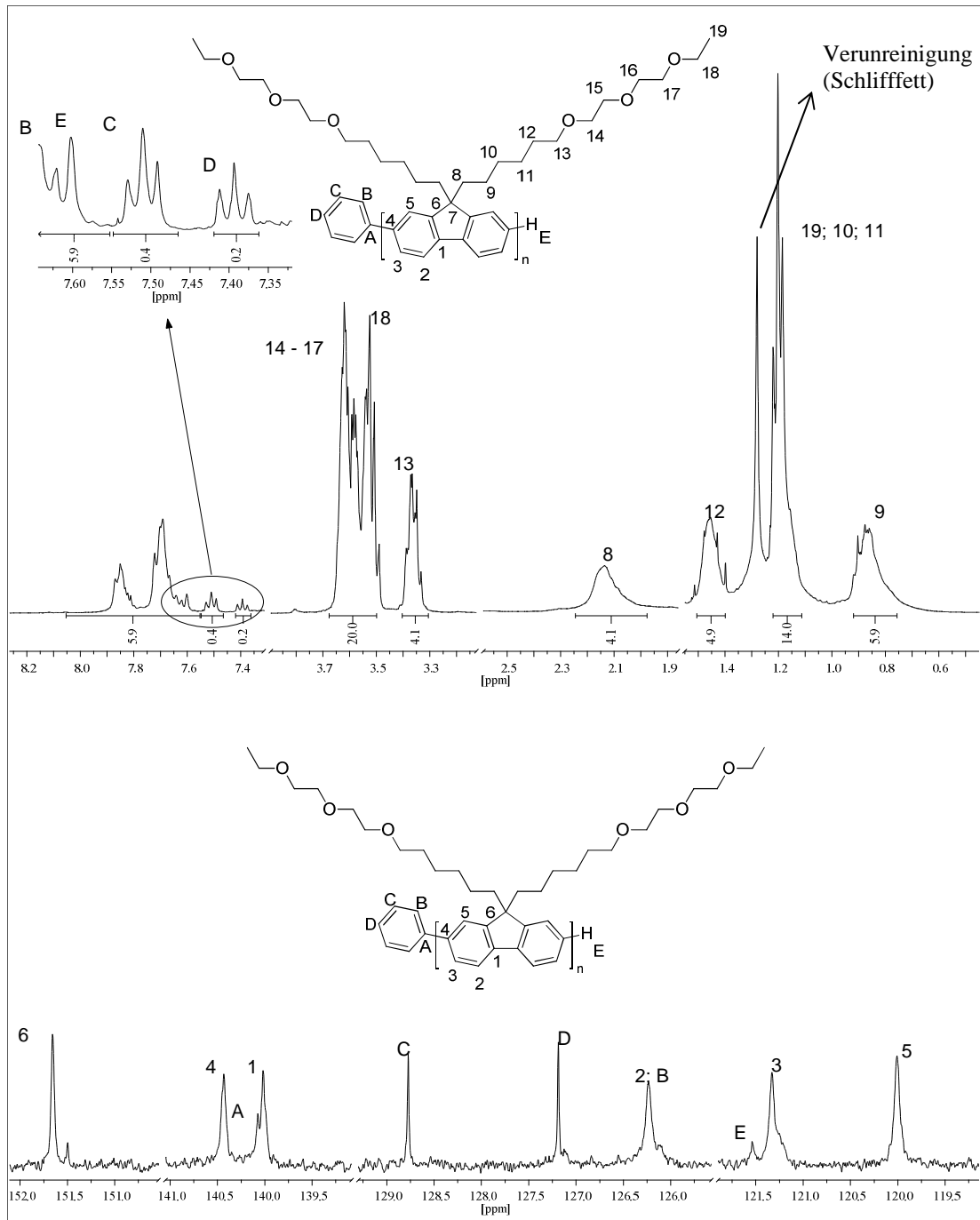


Abbildung 11:  $^1\text{H}$ -NMR- (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (unten) von P12 in  $\text{CDCl}_3$

Als Fazit lässt sich festhalten, dass die CTCP nach Suzuki für **P12** gut funktioniert. Aufgrund dessen guter Löslichkeit in dem Wasser-THF-Gemisch sollte es das optimale Monomer für den ersten Polymerisationsschritt der CTCP darstellen. Umso besser die Löslichkeit des entstandenen Polymerblockes ist, desto besser kann die Polymerisation mit einem zweiten Monomer fortgeführt werden. Folglich wurden bei den Diblockcopolymersynthesen (Kapitel 12.3. und 12.4.) im ersten Polymerisationsschritt Monomer **9** und im zweiten Polymerisationsschritt die Monomere **5** bzw. **11** eingesetzt.

#### 12.2.3. $\beta$ -Phasen-Bildung der Ethylenoxy-funktionalisierten Polyfluorene

Bei dialkylierten Polyfluorenen mit linearen Kohlenstoffseitenketten mit Kettenlängen von  $n = 6 - 10$  werden üblicherweise neben einer hexagonalen  $\alpha$ -Phase die Bildung einer höher geordneten Phase, der sogenannte  $\beta$ -Phase, im Feststoff beobachtet.<sup>243</sup> Die Absorptions- sowie Fluoreszenzbande der  $\beta$ -Phase erfährt im Vergleich zu der  $\alpha$ -Bande eine bathochrome Verschiebung. Diese resultiert aus der Bildung einer planarisierten Hauptkettenstruktur, angetrieben von der Kristallisation der Seitenketten.<sup>244</sup> In Lösung wird die  $\beta$ -Phasenbildung bei Aggregation in Lösemittel/Nicht-Lösemittelgemischen beobachtet und lässt sich gezielt kontrollieren.<sup>243</sup> Mit sterisch anspruchsvolleren, verzweigten Alkyl-Seitenketten oder größeren Alkyl-Kettenlängen von  $n \geq 10$  lässt sich die  $\beta$ -Phasenbildung im Normalfall unterdrücken.<sup>231,245</sup> Umso überraschender wurde bei dem Ethylenoxy-modifizierten Polyfluoren **P12**, welches eine Seitenkettenlänge von 15 Atomen besitzt, eine  $\beta$ -Phasenbildung bei niedrigen Temperaturen beobachtet (Abb. 12). Es ist bekannt, dass durch Temperaturemniedrigung die Aggregation von gelösten Polymerketten erhöht wird.<sup>246,247</sup> Da eine Vor-Aggregation in Lösung auch die Eigenschaften der resultierenden Polymerfilme beeinflusst,<sup>154</sup> ist das Interesse groß, die Ausbildung von geordneten Strukturen bereits in Lösung zu kontrollieren.<sup>246</sup> Nach Cone *et al.* beruht das Aggregationsverhalten in hoch verdünnten Lösungen auf die Kollabierung der einzelnen Polymerketten (intramolekulare WW), während in konzentrierteren Lösungen komplizierte multiple Kettenaggregationen stattfinden (intermolekulare WW).<sup>248</sup> Bei einer guten Löslichkeit befinden sich die Polymerketten in einer Konformation mit maximaler Lösemittel-Polymer-Wechselwirkung. Wird die Löslichkeit durch Temperaturemniedrigung oder Lösemittelaustausch um einen gewissen Grad verringert, kollabieren die Ketten. Im Falle von Poly(9,9-dioctylfluoren) wird parallel dazu die Bildung der hochgeordneten  $\beta$ -Phase beobachtet.<sup>248</sup> Um die  $\beta$ -Phasenbildung der Ethylenoxy-modifizierten Polyfluorene in Abhängigkeit von Temperatur, Kettenlänge und

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

Lösungsmittel genauer zu untersuchen, wurden die optischen Eigenschaften des niedermolekularen **P12** in stark verdünnten Polymer-Lösungen<sup>246/248</sup> ( $c = 0,06$  mg/ml bzw.  $1e-4$  M WE) gemessen (Abb. 12). In einem Lösemittelgemisch von MeOH/CHCl<sub>3</sub> (40 : 1) wird bei einer Temperatur unter 0 °C die Bildung einer  $\beta$ -Phase beobachtet, deren Anteil mit weiterer Abkühlung zunimmt (Abb. 12 A). Die  $\beta$ -Phase zeigt eine zusätzliche rotverschobene Absorptionsbande bei 429 nm. Das entsprechende Fluoreszenzspektrum bei -78 °C zeigt eine dominierende  $\beta$ -Phasen-assoziierte PL-Bande bei 435 nm, was auf einen effektiven Energietransfer von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase hindeutet. In einem durch *spin coating* hergestellten Polymerfilm werden hingegen keine Anzeichen einer  $\beta$ -Phase gefunden. Bei Raumtemperatur besitzt das Polymer eine weiche bzw. gelartige Konsistenz.

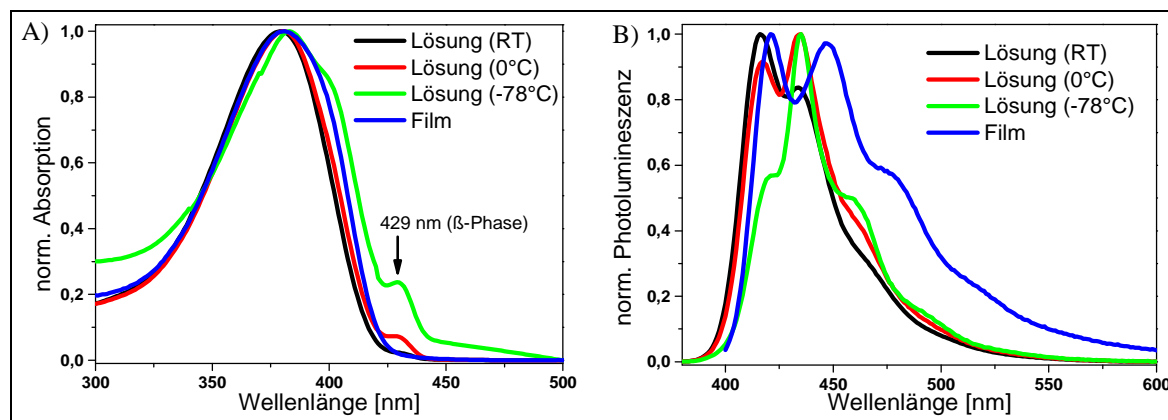


Abbildung 12: A) Absorptions- und B) Fluoreszenzspektrum von P12 ( $M_n = 5.000$  g/mol) in Lösung (Methanol/CHCl<sub>3</sub> 40:1;  $c = 1e-4$  M WE) und fester Phase; Anregung bei 330 nm

Um die Abhängigkeit der  $\beta$ -Phasen-Bildung vom Molekulargewicht zu testen, wurde zusätzlich eine höhermolekulare Fraktion ( $M_n = 30.600$  g/mol) des Ethylenoxy-modifizierten Polyfluorens (**P14**) in einer Yamamoto-Kupplung hergestellt. Um das Polymer in Lösung zu bringen, bedarf es im Vergleich zu **P12** einen höheren Anteil an Chloroform. Die entsprechenden Absorptions- und Emissionsspektren der höhermolekularen Fraktion **P14** in MeOH/CHCl<sub>3</sub> (5 : 1) und fester Phase sind in Abbildung 13 dargestellt. Die  $\beta$ -Phasenbildung macht sich bereits bei Raumtemperatur deutlich bemerkbar. Neben einer bathochrom verschobenen Absorptionsbande (386 zu 406 nm) zeigt sich die charakteristische  $\beta$ -Phasen-Bande bei 435 nm,<sup>243</sup> dessen Intensität durch Temperaturniedrigung auf 0 °C signifikant erhöht wird. Es fällt auf, dass die  $\beta$ -Phasenbildung in aggregierter Lösung stärker entwickelt ist als im festen Zustand, wo nur eine schwache Schulter bei ca. 430 nm ( $\beta$ -Phase) auftritt. In Lösung lösen sich die Aggregate oberhalb 60 °C wieder vollständig auf. Während der Erwärmung oder Abkühlung wird beim Übergang (ca. 60 °C) eine kurzzeitige

Schlierenbildung beobachtet. Gleichzeitig findet ein reversibler Farbwechsel von leicht gelblich klar (RT) nach farblos klar ( $T > 60\text{ °C}$ ) statt. Im Emissionsspektrum von **P14** werden bei  $60\text{ °C}$  die für Polyfluoren typischen Fluoreszenzbanden bei  $420\text{ nm}$  (0-0,  $\alpha$ -Phase) und  $440\text{ nm}$  (0-0,  $\beta$ -Phase) beobachtet.<sup>231,249–252</sup> Bei RT und  $0\text{ °C}$  erfährt die Bande bei  $435\text{ nm}$  eine signifikante Intensitätserhöhung, was auf einen wachsenden  $\beta$ -Phasen-Anteil bei niedrigeren Temperaturen hindeutet.<sup>253,254</sup> Die für die  $\alpha$ -Phase typische Bande bei  $420\text{ nm}$  ist dann hingegen fast vollständig verschwunden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass das Intensitätsverhältnis der beiden 0-0-Banden keinesfalls mit den Anteilen von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Phase gleichgesetzt werden kann, da von einem effizienten Energietransfer zur  $\beta$ -Phase auszugehen ist. DSC-Analysen der Festkörper zeigen einen Glasübergang bei  $T_g = 58\text{ °C}$  sowie einen Schmelzübergang bei  $T_m = 83\text{ °C}$ .<sup>255</sup>

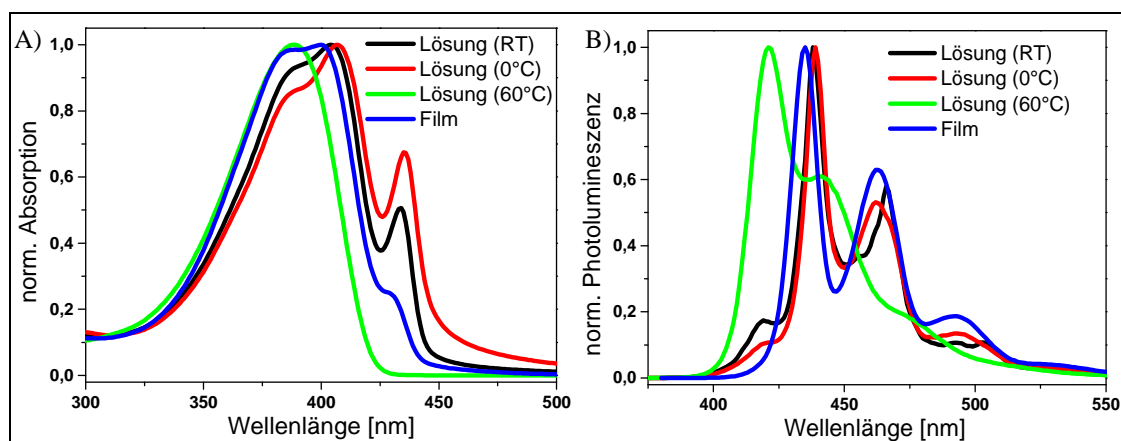


Abbildung 13: A) Absorptions- und B) Fluoreszenzspektren von **P14** ( $M_n = 30.600\text{ g/mol}$ ) in  $\text{MeOH/CHCl}_3$  5 : 1 ( $c = 0,05\text{ mg/ml}$  bzw.  $8\text{e-}5\text{ M WE}$ ); Anregung bei  $330\text{ nm}$

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass Polyfluorene mit Ethylenoxy-modifizierten Seitenketten trotz Seitenkettenlängen von  $> 10$  Atomen zur Ausbildung einer  $\beta$ -Phase befähigt sind. Dies deutet darauf hin, dass die „Verlängerung“ mit den zusätzlichen Ethylenoxy-Einheiten keine Unterdrückung der  $\beta$ -Phasen-Bildung bewirkt. Ursache dürfte die stark erhöhte Flexibilität der Ethylenoxy-Segmente im Vergleich zu Alkylketten sein, die eine Packung zu  $\beta$ -Phasen-Strukturen auch bei höheren Kettenlängen zulässt. Dieses Phänomen wird auch noch beobachtet, wenn die Ethylenoxy-Kette um eine weitere Ethylenoxy-Einheit verlängert wird (Teil IV., Kapitel 16.3.15.). Weiterhin haben die Experimente gezeigt, dass die  $\beta$ -Phasenbildung stark vom Molekulargewicht ( $M_n$ ) abhängt. Im Gegensatz zu der höhermolekularen Fraktion **P14** weist **P12** eine geringere Tendenz zur  $\beta$ -Phasenbildung auf.

### 12.3. PF-PF-basierter, doppelt hydrophiler Diblock-Copolyelektrolyt

#### 12.3.1. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren]

##### 12.3.1.1. Synthese

In Abbildung 14 wird die Syntheseroute des neutralen PF-PF-Diblockcopolymer **P15** dargestellt. Aufgrund der Ergebnisse der Homopolymersynthesen (Kapitel 12.2.) wurde im ersten Polykondensationsschritt Monomer **9** eingesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 40 min bei Raumtemperatur wurde im zweiten Schritt Monomer **5** hinzugegeben. Die Reaktionslösung blieb während der gesamten Reaktionszeit (ca. 80 min) klar, was auf ein optimales Löslichkeitsverhalten hindeutet. Die Ausbeute des neutralen Precursor-Polymer **P15** liegt analog zum Syntheseprotokoll von PF6Br-*b*-PF8 nach Gutacker *et al.*<sup>128</sup> bei 80 %.

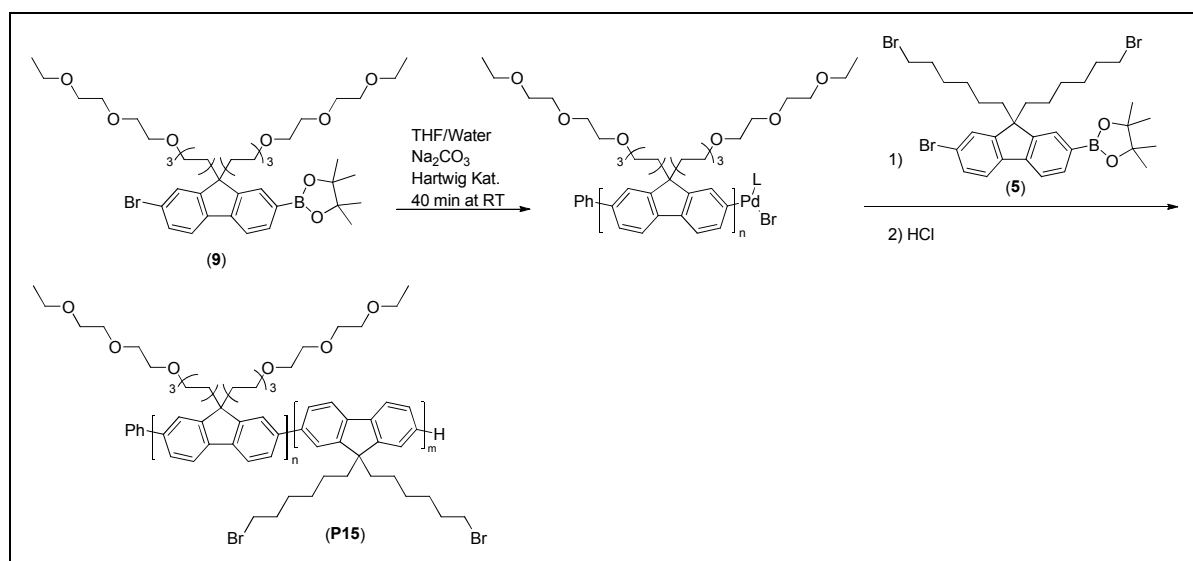


Abbildung 14: Syntheschema zum neutralen Precursor-Diblockcopolymer **P15**

Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren]

##### 12.3.1.2. Charakterisierung

In Abbildung 15 sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des neutralen Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] (**P15**) dargestellt. Das Integralverhältnis der  $^1\text{H}$ -Signale der Phenyl-Endgruppen (C) und den Ethylenoxy-Gruppen (Schlüsselsignal) (14 – 18) beträgt 0,15 : 20. Daraus ergibt sich für den Block N eine

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

durchschnittliche Kettenlänge (Polymerisationsgrad) von 13 Einheiten, die mit dem eingesetzten Stoffmengenverhältnis Kat./Monomer **9** (1 : 12,6) gut übereinstimmt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Phenylgruppen des Katalysators vollständig in die Polymerketten eingebaut wurden. Das Molverhältnis der beiden Blöcke N und M liegt laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei ca. 1 : 0,8. Da äquivalente Stoffmengen beider Monomere eingesetzt wurden, lässt sich daraus schließen, dass Monomer **5** im Gegensatz zu **9** nicht vollständig in das Diblockcopolymer eingebaut wurde. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum können alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Erwartungsgemäß besitzen die aromatischen Fluoren-Signale der beiden Blöcke annähernd die gleiche chemische Verschiebung. Nur für die aromatischen C-Kerne an Position 5 und 6 werden jeweils zwei Signale (5/5 und 6/6) beobachtet, die sich aber nur um ca. 0,2 ppm in ihren chemischen Verschiebungen unterscheiden. Das deutet auch darauf hin, dass sich die Hauptketten der beiden Blöcke in einer ähnlichen Konformation befinden.

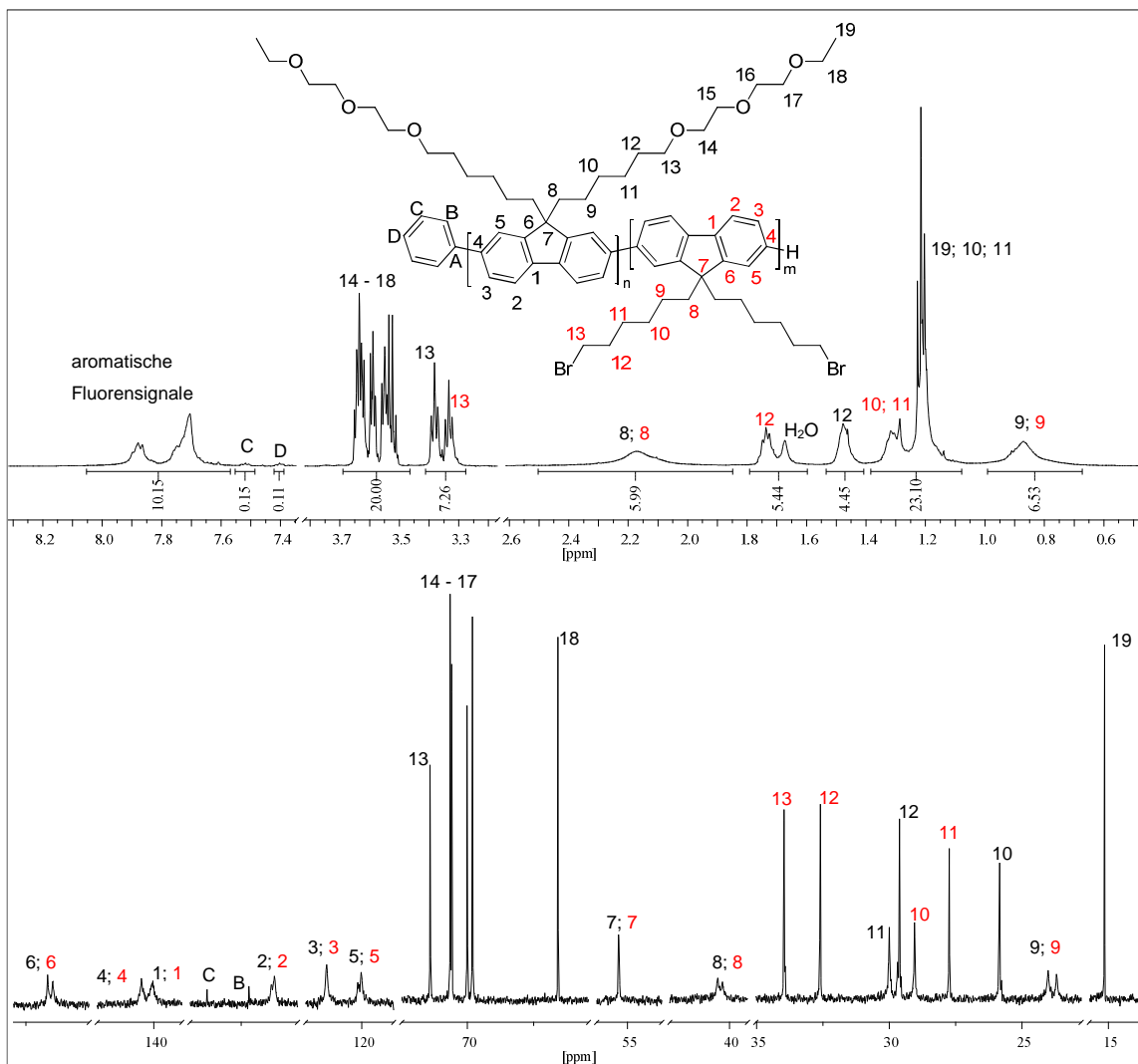


Abbildung 15:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (unten) von P15 in  $\text{CDCl}_3$

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

Für eine vollständige Umsetzung errechnet sich die theoretische Molmasse  $M_n$  von 13.500 g/mol. In der GPC-Messung wird das bestätigt: Für das aus Methanol gefällte Rohprodukt wurde ein  $M_n$ -Wert von 21.500 g/mol mit einer Polydispersität von  $PD = 1,91$  gemessen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die GPC-Analyse von Polyfluorenen mit PS-Eichung erheblich überbestimmte  $M_n$ -Werte liefert.<sup>256</sup>

Die AFM-Bilder eines durch *drop casting* hergestellten Films sind in Abbildung 16 dargestellt. Wie aus den Bildern hervorgeht, bildet das Copolymer eine Oberfläche mit recht regulärer Wellenstruktur. Die einzelnen Lamellen sind ungefähr einen Mikrometer breit.

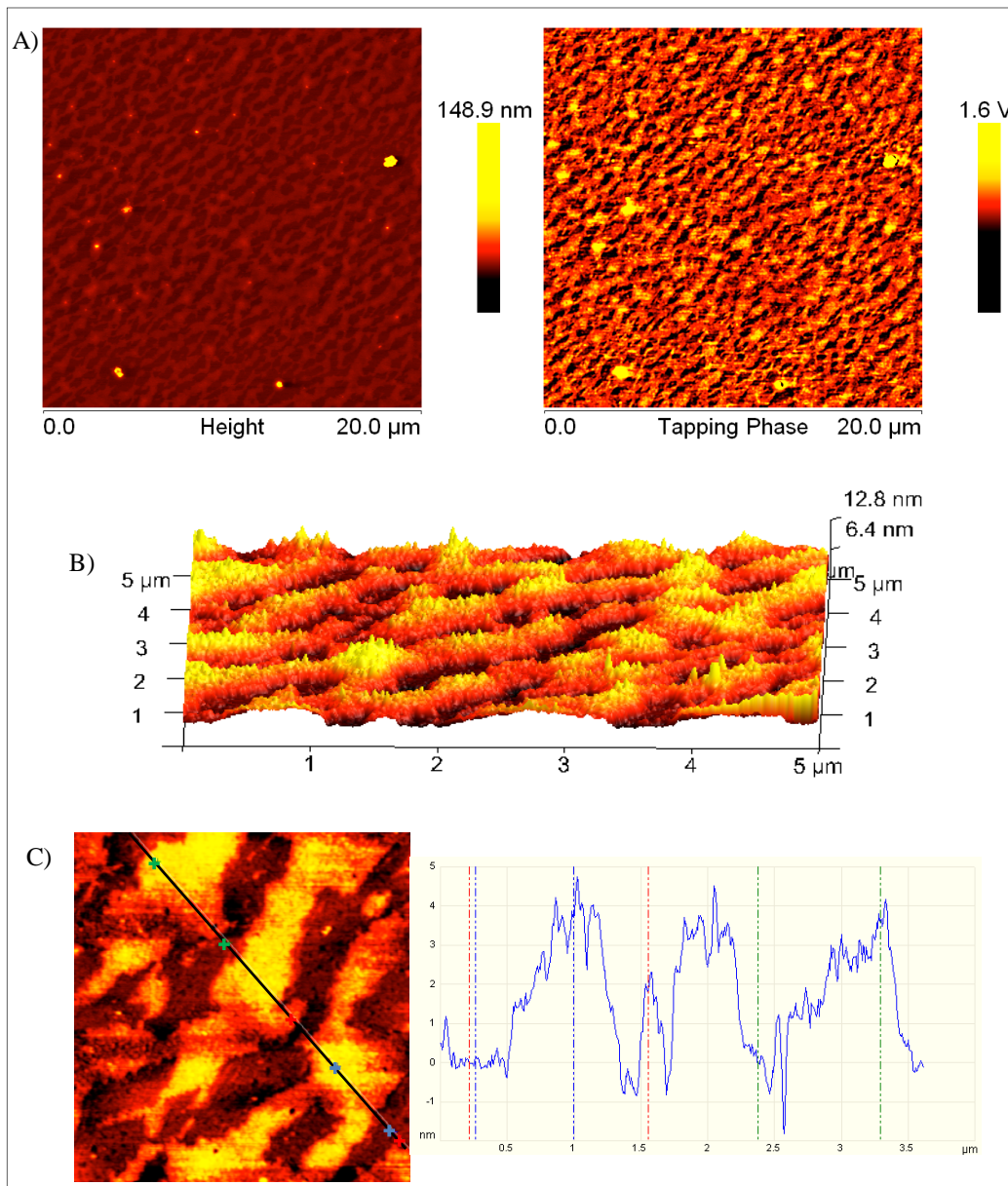


Abbildung 16: AFM-Messungen von P15; Vorbereitungsmethode: *drop casting* einer 0,03 mg/ml konzentrierten Polymer-Lösung (Toluol) auf Glimmer; A) Topographisches Bild (links)/ Phasenbild (rechts); B) Dreidimensionales Höhenbild; C) Höhenanalyse



Eine DSC-Messung von **P15** zeigt analog zum Homopolymer **P14** einen breiten Phasenübergang bei ca. 62 °C (45 °C bis 80 °C). Dieser Phasenübergang wird dem polaren Ethylenoxy-substituierten Block (gebildet aus Monomer **9**) zugeschrieben, da für das Homopolymer **P11** keinerlei Phasenübergänge beobachtet wurden. Eine  $\beta$ -Phasenbildung von **P15** in MeOH/CHCl<sub>3</sub> belegen die Absorptions- und Emissionsmessungen (Abb. 17). Allerdings tritt die charakteristische Bande bei 430 nm nur für ein Methanol/Chloroform-Verhältnis (7 : 1) auf. Im Festkörper wird keine  $\beta$ -Phasenbildung beobachtet.

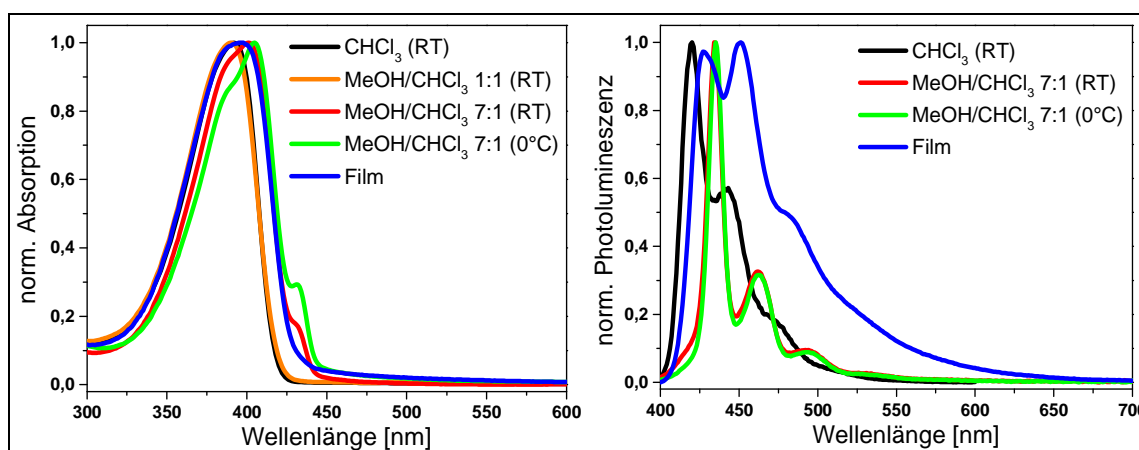


Abbildung 17: Optische Messungen von P15 in MeOH/CHCl<sub>3</sub>-Mischungen und im Film; Anregung bei 330 nm

### 12.3.2. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[9,9-bis(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)fluoren] (**P16**)

#### 12.3.2.1. Synthese

Das Precursor-Polymer **P15** wurde unter Standardbedingungen polymeranalog mit Imidazol zum kationischen (doppelt-hydrophilen) Diblockcopolymer **P16** umgesetzt.<sup>119</sup>

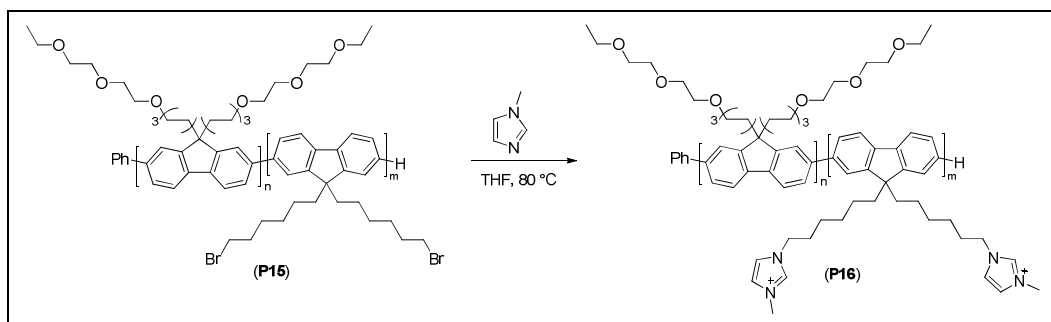
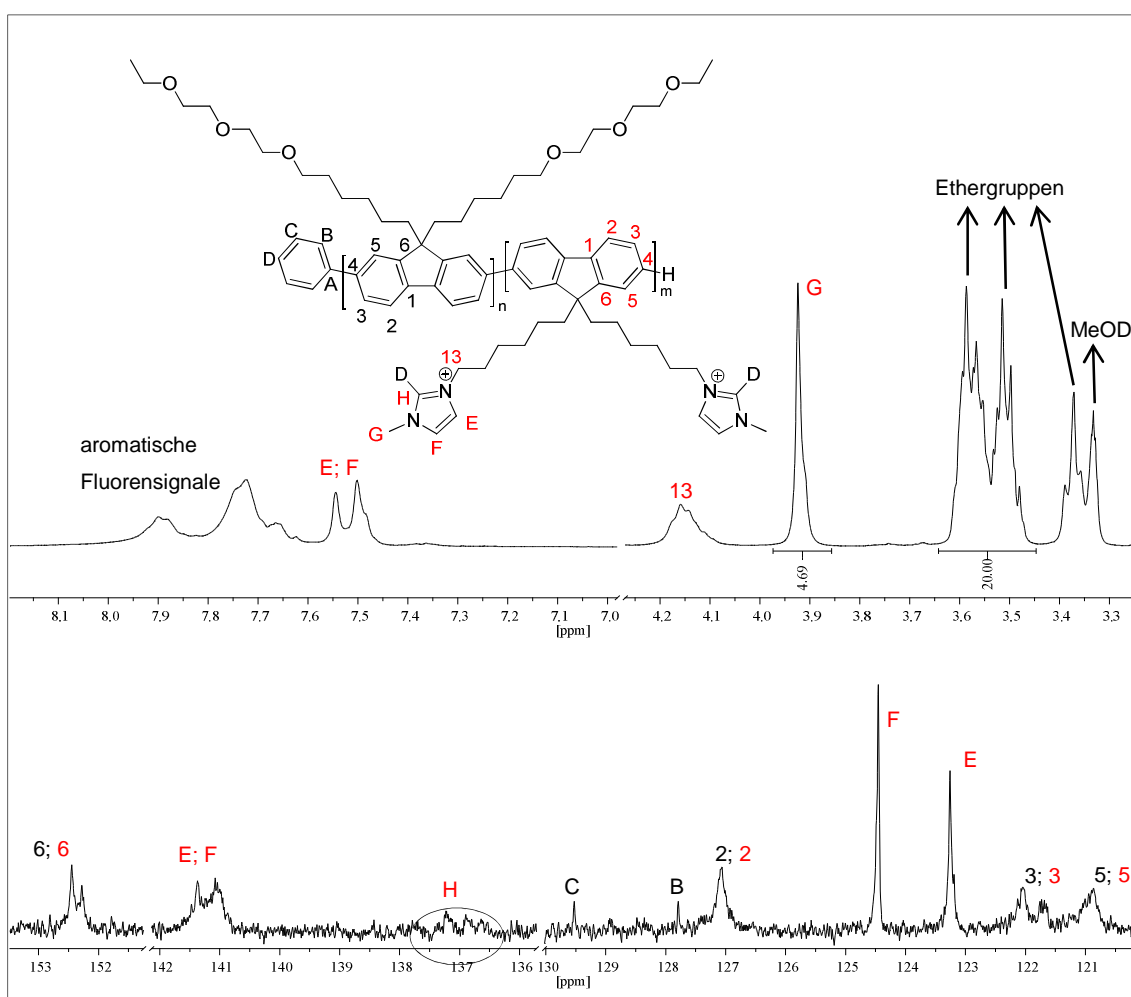


Abbildung 18: Polymeranaloge Umsetzung des Precursor-Diblockcopolymeres **P15** zum kationischen PF-PF-Diblock-Copolyelektrolyt **P16**

Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[9,9-bis(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)fluoren]

## 12.3.2.2. Charakterisierung

In Abbildung 19 werden Ausschnitte der entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **P16** in deuteriertem Methanol dargestellt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfahren die zur Imidazolium-Gruppe  $\alpha$ -positionierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen (Signal **13**) eine Tieffeldverschiebung von 0,83 ppm (von 3,33 ppm für **P15** zu 4,16 ppm für **P16**). Alle anderen Signale bleiben im Vergleich zu **P15** nahezu unverändert. Für die Imidazolium-Gruppe werden zwei „aromatische“ Signale (**E** und **F**) beobachtet. Das dritte Proton wird in MeOD über das sogenannte Arduengo-Carben gegen Deuterium ausgetauscht.<sup>257</sup> Das  $^1\text{H}$ -Signal der Methyl-Gruppe **G** am Imidazol-Ring besitzt eine chemische Verschiebung von 3,92 ppm von der zu erwartenden Signalintensität, was auf eine näherungsweise quantitative Funktionalisierung (Quaternisierung) hindeutet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum können die Signale **E** und **F** der Imidazoliumgruppe bei 123 und 124 ppm beobachtet werden. Das  $^{13}\text{C}$ -Signal von Gruppe **H** wird durch die Deuterierung in ein schwaches Triplet (137 ppm) aufgespalten.

Abbildung 19:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **P16** in MeOD

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

Nach der Einführung der Imidazolium-Gruppen weist **P16** sehr gute Lösungseigenschaften in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol auf. In Wasser hingegen lässt sich der Feststoff, selbst unter Erwärmung, kaum lösen.

In Abbildung 20 sind die AFM-Bilder von durch *drop casting* abgeschiedenem **P16** dargestellt (aus einer methanolischen Lösung von **P16** mit  $c = 0,08$  mg/ml). Die Aufnahmen zeigen fraktale Gebilde,<sup>228,258</sup> wie sie auch für PF2/6-*b*-P3TMAHT aus wässriger Lösung beobachtet wurden.<sup>49</sup>

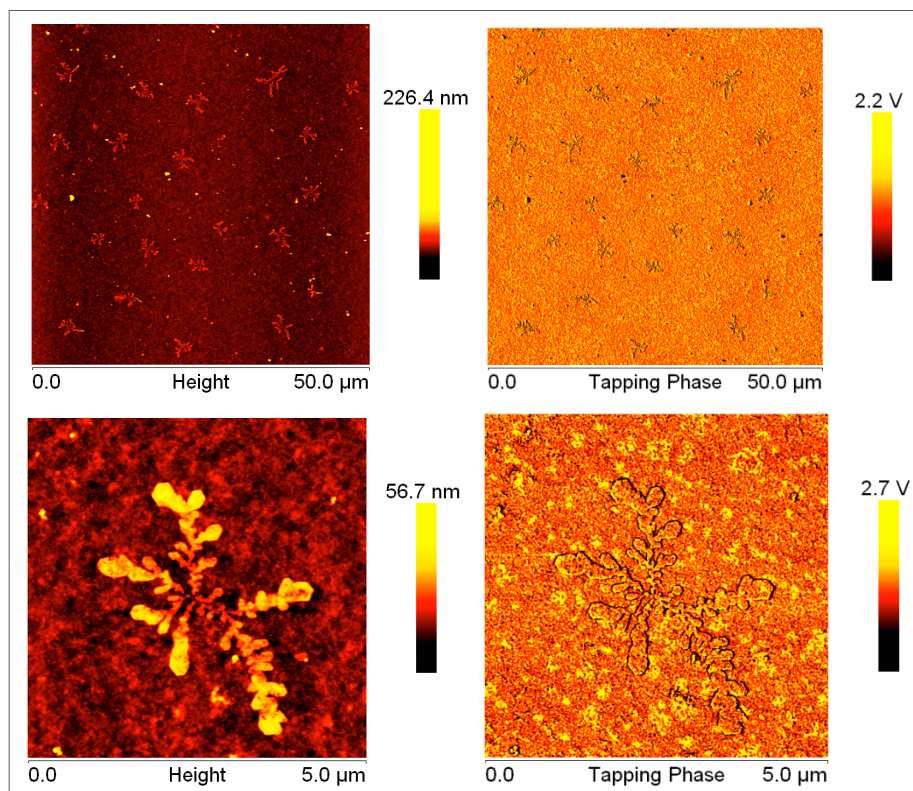


Abbildung 20: AFM-Aufnahmen von **P16** nach *drop casting* einer methanolischen Polymerlösung auf Glimmer ( $c = 0,08$  mg/ml); topographische Bilder (links); Phasenbilder (rechts)

Laut DSC-Messung bleibt der dem nicht ionischen Block zugeordnete Phasenübergang auch nach der Einführung der kationischen Gruppen erhalten (von ca. 30 – 65 °C). Dieses deutet darauf hin, dass die Packung des **P12**-Blocks in fester Phase durch den kationischen Block nur wenig gestört wird. Im entsprechenden Absorptionsspektrum des Filmes wird die Bildung der  $\beta$ -Phase durch die schwache Schulter bei 433 nm angedeutet (Abb. 21). In methanolischer Lösung wird aufgrund der erhöhten Löslichkeit des kationischen Diblockcopolymer keine Aggregation und  $\beta$ -Phasenbildung beobachtet. Die Absorptions- sowie Fluoreszenzspektren von **P15** in  $\text{CHCl}_3$  und **P16** in MeOH weisen nur geringe Unterschiede auf. Nur in fester Phase zeigt **P16** gegenüber **P15** sowohl in der Absorption als auch in der Emission eine

bathochrome Verschiebung von ca. 10 nm. Das intensive Fluoreszenzmaximum bei 435 nm spricht für eine Ausbildung eines  $\beta$ -Phasen-Anteils.

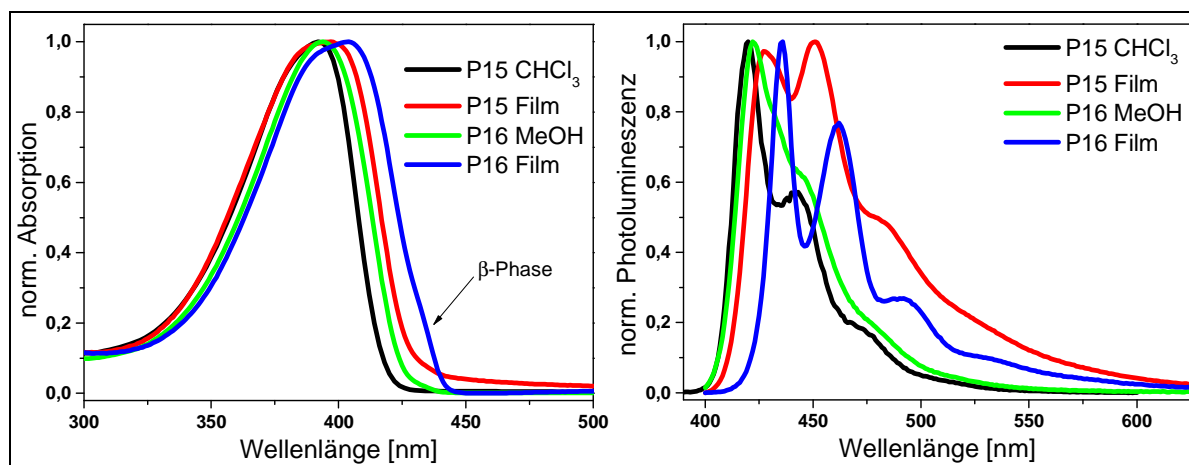


Abbildung 21: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von P15 und P16; Anregung bei 330 nm

## 12.4. Polyfluoren-Polythiophen-Diblockcopolymer

Aufgrund des charakteristischen FRET-Verhaltens in PF-PT-Diblockcopolymeren lässt sich das Lösemittel-abhängige Aggregationsverhalten, insbesondere für amphiphile PF-PT-Diblockcopolymer, über UV-VIS- und Photolumineszenzmessungen sehr gut untersuchen.<sup>171</sup> Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, die Synthese der doppelt hydrophilen Diblockcopolymer auch auf ein PF-PT-System auszuweiten. Zunächst werden Synthese und Charakterisierung des entsprechenden neutralen PE-substituierten PF-PT-Diblockcopolymer-Vorläufers **P17** beschrieben.

### 12.4.1. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-bromhexyl)thiophen]

#### 12.4.1.1. Synthese

In Abbildung 22 wird die Syntheseroute des neutralen PF-PT-Diblockcopolymer **P17** dargestellt. Im Vergleich zur Darstellung von **P15** wurde das Fluoren-Monomer **5** gegen das Thiophen-Monomer **11** ausgetauscht. Somit findet der entscheidende Katalysator-Übergang vom  $\pi$ -elektronenarmen PF-System zum  $\pi$ -elektronenreicheren PT-System statt, was nach der Literatur eine effektive Fortführung der Polykondensation mit dem zweiten Monomer

gewährleistet.<sup>237</sup> Ansonsten blieben die Reaktionsbedingungen unverändert. Während des ersten Polymerisationsschrittes bildete sich erwartungsgemäß eine golden klare Lösung. Diese geht nach der Zugabe von Monomer **11** (zweiter Polymerisationsschritt) innerhalb von einer Minute in eine rötlich klare Lösung über. Nach weiteren 15 Minuten bildet sich eine tief rote, trübe Lösung. Der schnelle Farbwechsel von gold nach rot während des zweiten Polykondensationsschrittes deutet auf einen effizienten Katalysator-Kettentransfer zur wachsenden Polythiophen-Kette hin. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen, in Methanol gefällt und im Anschluss analysiert. Zur weiteren Reinigung wurde es einer fraktionierenden Soxhlet-Extraktion (Methanol, Hexan und Chloroform) unterzogen.

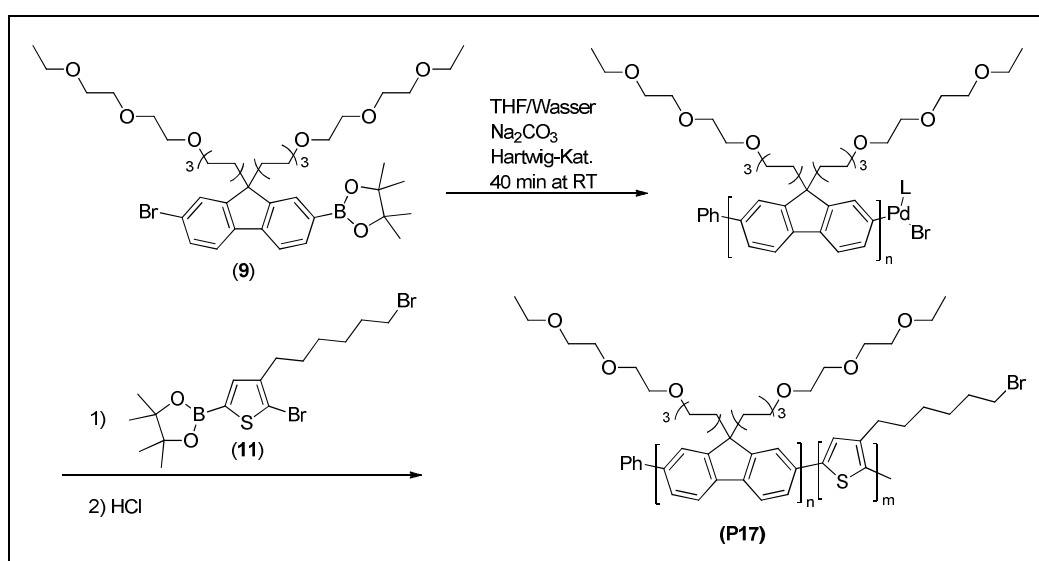


Abbildung 22: Syntheseroute für das neutrale Diblockcopolymer

Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] P17

#### 12.4.1.2. Charakterisierung

##### Rohprodukt

In Abbildung 23 werden Ausschnitte der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Rohprodukts von **P17 A** dargestellt. Aus den  $^1\text{H}$ -Integralen lässt sich ein Stoffmengenverhältnis  $n/m$  der beiden Blöcke von ungefähr 1 : 1,5 abschätzen, was mit den eingesetzten Mengen (0,17 mmol **9**/0,27 mmol **11**; 1 : 1,6) nahezu übereinstimmt. Auch das Intensitätsverhältnis zwischen den Signalen der Phenylendgruppen und dem PF-Block stimmt mit dem eingesetzten Stoffmengenverhältnis von Katalysator und Monomer **9** überein ( $\text{9/Kat.} \approx 1 : 0,05$ ). Laut NMR-Spektren wurden somit nahezu alle eingesetzten Komponenten

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

in das Polymer eingebaut. Neben den  $^1\text{H}$ -Signalen können auch alle  $^{13}\text{C}$ -Signale eindeutig zugeordnet werden.

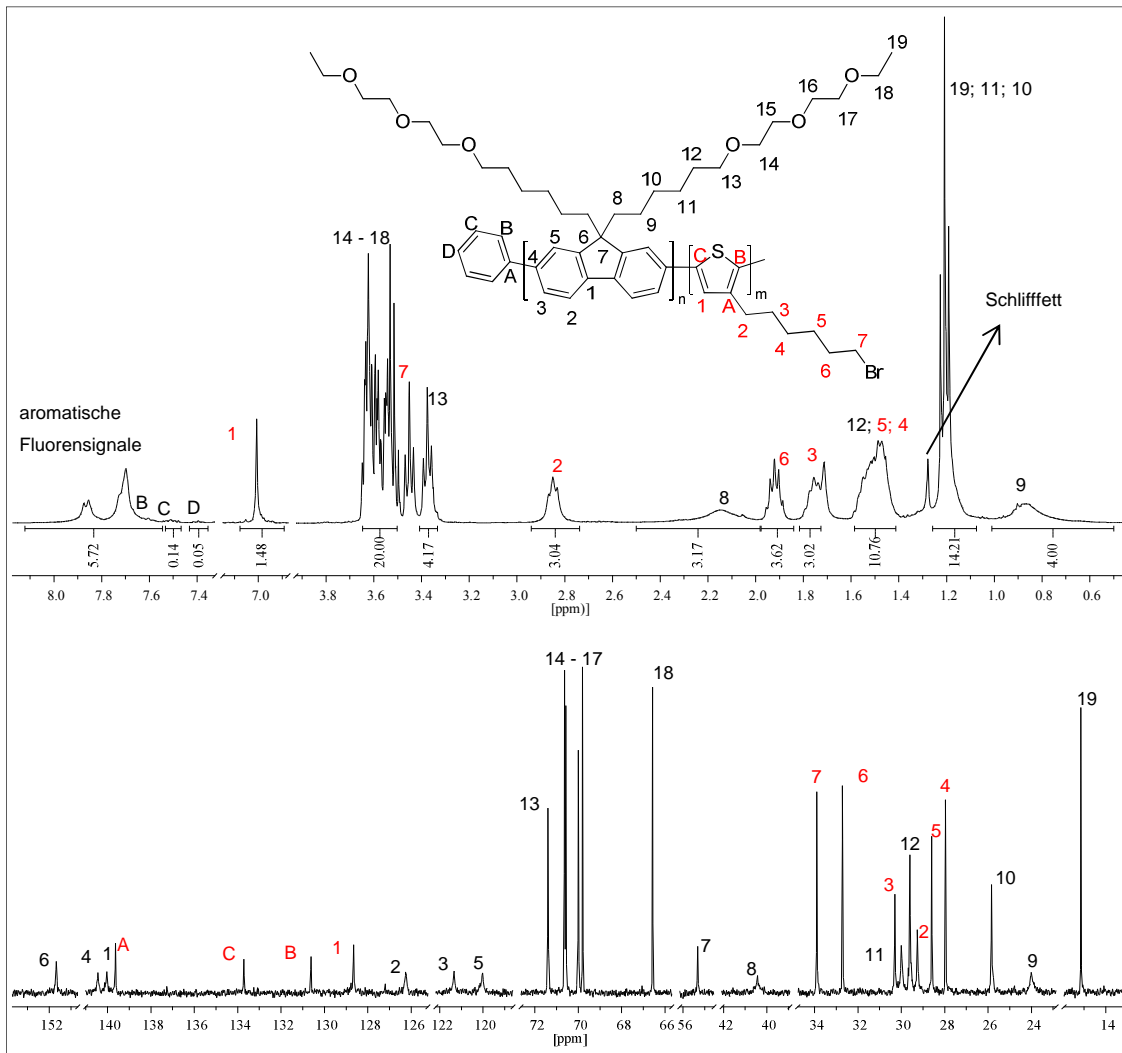


Abbildung 23: Ausschnitte der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von P17 A in  $\text{CDCl}_3$

Im Mittel werden bei den eingesetzten Mengen 18 Wiederholungs-Einheiten für den Fluoren- (N) und 28 Wiederholungs-Einheiten für den Thiophenblock (M) erwartet. Zusammen ergibt dies ein Molekulargewicht von  $M_n = 17.500 \text{ g/mol}$ . Mit Hilfe der GPC-Messungen lässt sich dieser Größenbereich bestätigen. Es wird ein mittleres Molekulargewicht von  $M_n = 22.800 \text{ g/mol}$  mit einer Polydispersität von 1,5 gemessen, zu beachten ist wiederum die Überbestimmung der Molekulargewichtswerte kettensteifer Polymere in der GPC-Analyse unter PS-Eichung.<sup>256</sup> Die Messung wird bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen des Detektors (254 und 330 nm) durchgeführt. Beide Verteilungskurven liegen exakt übereinander, was für eine erfolgreiche Synthese des Diblockcopolymeren spricht. Verunreinigungen durch Homopolymere können ausgeschlossen werden.<sup>171</sup>

**Endprodukt**

Die optischen Messungen der aus der Soxhlet-Extraktion erhaltenen Fraktionen zeigen, dass mit Hilfe von Methanol und Hexan, also im niedermolekularen Bereich, bevorzugt Diblockcopolymerer mit höheren Fluoren- und geringeren Thiophen-Anteilen extrahiert werden.

Nach der GPC-Analyse beträgt  $M_n$  der Chloroform-Fraktion 30.000 g/mol (PD = 1,5). Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geht hervor, dass der Stoffmengenanteil des Thiophens von ca. 1,5 auf ca. 2 gestiegen ist. Demzufolge sind die Thiophen-Ketten doppelt so lang wie die Fluoren-Ketten. Die Ausbeute der Chloroform-Fraktion liegt bei 74 %. Insgesamt wurden zwei Ansätze (**P17 A** und **P17 B**) durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Aus den Werten geht hervor, dass Molekulargewicht und Blocklängenverhältnis von **P17** über die angewendete Methode recht gut kontrolliert werden können, auch wenn der Stoffmengenanteil des Thiophens nach der Aufarbeitung in der höhermolekularen Chloroform-Fraktion erhöht ist (**P17 A**: äq.  $\approx 2$  anstatt 1,6; **P17 B**: äq.  $\approx 3,5$  anstatt 2,1). Wie bereits erwähnt wurde, setzte während des zweiten Polymerisationsschrittes eine Trübung der Lösung ein. Möglicherweise werden die Ketten mit längeren PF-Blöcken länger in Lösung gehalten, so dass der PT-Block überproportional wachsen kann.

Ansatz	Kat. [ $\mu\text{mol}$ ]	Monomere <b>9</b> ; <b>11</b> [mmol]	$M_n$ (berechnet) [g/mol]	$M_n$ (GPC) [g/mol]	(PF/PT)* $^1\text{H-NMR}$	Ausbeute [%]
<b>P17 A</b>	9,66	0,17; 0,27 (1/1,6)	17.500 (PD = 1,0)	30.000 (PD = 1,5)	1/2	74
<b>P17 B</b>	5,00	0,07; 0,15 (1/2,1)	16.000 (PD = 1,0)	22.800 (PD = 1,5)	1/3,5	71

Tabelle 2: Synthese von **P17**; die letzten drei Spalten beziehen sich auf die Chloroform-Fraktion der Soxhlet-Extraktion; \* = Blocklängenverhältnis

In Abbildung 24 werden AFM-Bilder von **P17 A**-Filmen auf Glimmer dargestellt, die durch *drop casting* aus einer Methanol/THF-Lösung 1 : 1 hergestellt wurden. Ansatzweise lassen sich Vesikel-artige Überstrukturen beobachten (Abb. 24 A + B), die einen Durchmesser von 600 bis 700 nm besitzen. Allerdings überwiegen sehr deutlich die für Poly(3-alkylthiophen)e charakteristischen *ribbon*-Strukturen (Abb. 24 C + D), ein typisches Verhalten für Diblockcopolymerer mit kristallinen Blöcken, bei denen im Normalfall die Kristallisation über die Mikrophasenseparation dominiert.<sup>247,259,260</sup>

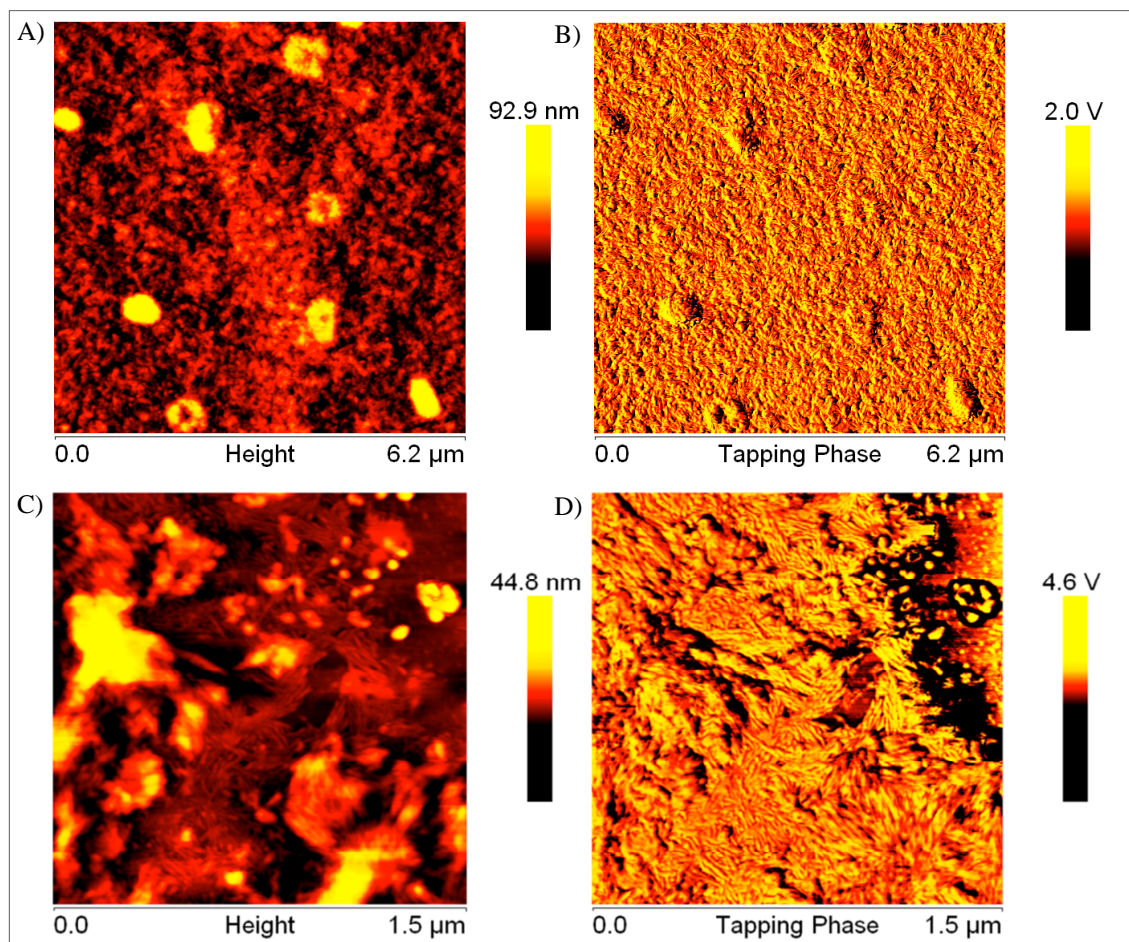


Abbildung 24: AFM-Messung von P17 A; A) + C) Topographische Bilder; B) + D) Phasenbilder; *drop casting* einer P17-Lösung in MeOH/THF 1 : 1 ( $c = 0,04$  mg/ml) auf Glimmer

In Abbildung 25 sind die optischen Spektren von **P17** für verschiedene Lösemittelzusammensetzungen dargestellt. In THF wird keine  $\beta$ -Phasenbildung und ein PT-Absorptionsmaximum bei 443 nm beobachtet, was auf eine gute Löslichkeit von **P17** in THF hindeutet. Die Absorptions- sowie Fluoreszenzbanden liegen in den typischen Wellenlängenbereichen für Polyfluorene ( $\lambda_{\text{abs.}} = 393$  nm;  $\lambda_{\text{fluor.}} = 417 + 439$  nm) und Polythiophene ( $\lambda_{\text{abs.}} = 443$  nm;  $\lambda_{\text{fluor.}} = 573$  nm + Schulter bei 609 nm). Die Emissions-Intensitätsverhältnisse von PF- zu PT-Bande deuten auf einen ausgeprägten Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) hin (Anregung bei 330 nm). Mit Erhöhung der Polarität des Lösemittels findet eine Aggregation, zuerst der Thiophen-Blöcke statt, was sich ab einem Lösemittelverhältnis von 4 : 6 (THF/MeOH) in einer signifikanten Rotverschiebung des PT-Absorptionsmaximums von 443 nach  $> 500$  nm (Schulter bei ca. 600 nm) bemerkbar macht. Gleichzeitig nimmt die Fluoreszenzintensität der PT-Bande stark ab. Bei weiterer Polaritätserhöhung zu 3 : 7 (THF/MeOH) macht sich eine beginnende Aggregation des PF-Blockes bemerkbar, da bei 434 nm die Signatur der Absorptions-Bande der  $\beta$ -Phase auftritt.



Beim Übergang zum Film fällt die starke Rotverschiebung (ca. 60 nm) der PT-Emissionsbande auf, deren Lage und Struktur nun mit der des P3BrHT-Homopolymers ähnlich ist und mit den in Abbildung 24 beobachteten *ribbon*-Strukturen im Einklang steht.<sup>154</sup> Im Absorptionsspektrum ist die  $\beta$ -Phasen-Bande nur ansatzweise zu erkennen. Möglicherweise wirkt sich die starke Kristallisationstendenz des PT-Blockes negativ auf die  $\beta$ -Phasen-Bildung des PF-Blockes aus.<sup>261</sup>

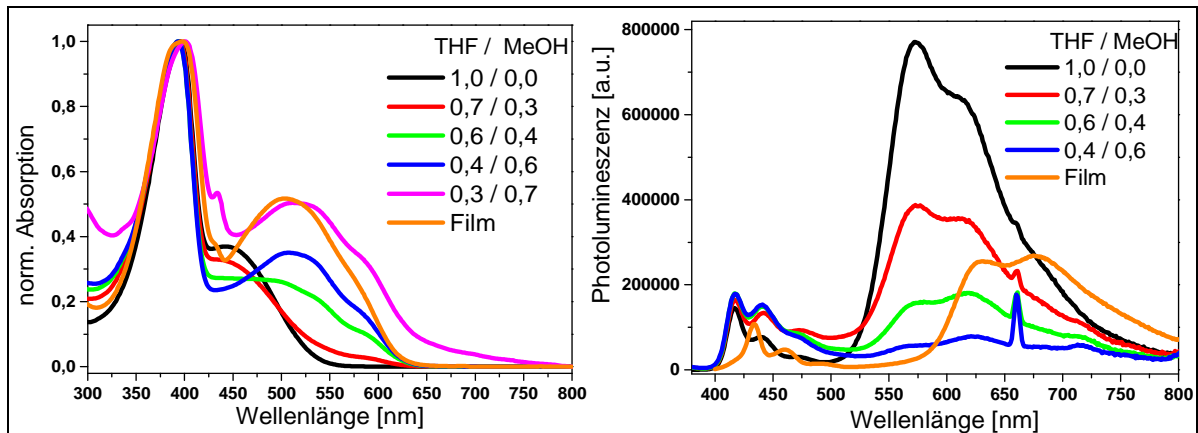


Abbildung 25: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von P17 A in Lösung ( $c = 0,06$  mg/ml) und fester Phase (Die Emissionsbande bei 660 nm ist ein Artefakt bei der doppelten Anregungswellenlänge, Anregung: 330 nm)

Eine DSC-Analyse zeigt sowohl einen schwach ausgeprägten Glasübergang bei  $T_g = 37$  °C als auch einen Schmelzübergang bei  $T_m = 71$  °C. Letzterer lässt sich vermutlich auf die Kristallisation des Polythiophen-Blocks zurückführen. Das Homopolymer (**P1**) mit einer vergleichbaren Kettenlänge besitzt unter anderem einen Schmelzübergang bei 76 °C (Teil IV., Kapitel 16.3.1.).

### 12.4.2. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen]

#### 12.4.2.1. Synthese

Das Diblockcopolymer **P17 B** wird mit Trimethylamin polymeranalog zum kationischen **P18** unter Standardreaktionsbedingungen umgesetzt (Abb. 26).<sup>120</sup> Laut NMR-Messungen verläuft die polymeranaloge Funktionalisierung nahezu quantitativ ab.

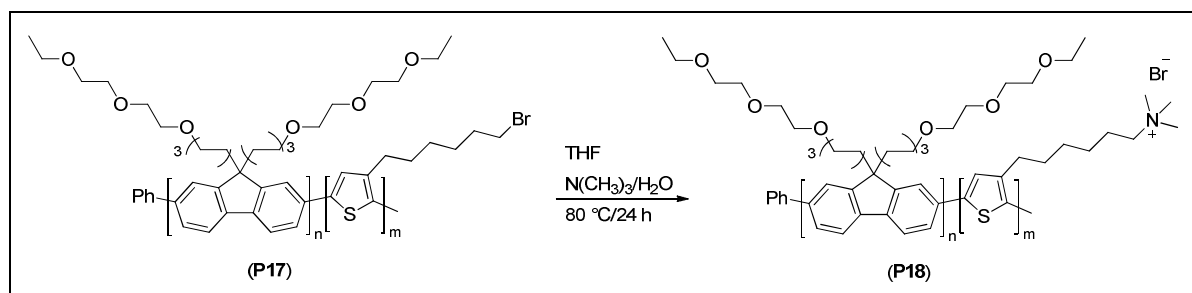


Abbildung 26: Polymeranaloge Darstellung des kationischen Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] **P18**

#### 12.4.2.2. Charakterisierung

Erwartungsgemäß weist **P18** analog zum kationischen PF-PF-Diblockcopolymer **P16** eine sehr gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln auf. Im Vergleich zu dem amphiphilen PF-PT-Diblockcopolymer PF2/6-*b*-P3TMAHT (Teil IV., Kapitel 16.4.7.) zeigt **P18** eine weitaus erhöhte Löslichkeit und lässt sich erstaunlicherweise nicht nur in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser, sondern auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform vollständig lösen.

Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 27 zeigen eine eindeutige Vesikel-Bildung, wenn eine Lösung von **P18** in Methanol (0,08 mg/ml) durch *drop casting* auf Glimmer aufgebracht wird. Die Vesikel besitzen im Durchschnitt einen Durchmesser von 500 nm. Die Höhenanalysen macht die doppelwandige Struktur der „geplatzen“ Vesikel deutlich.

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

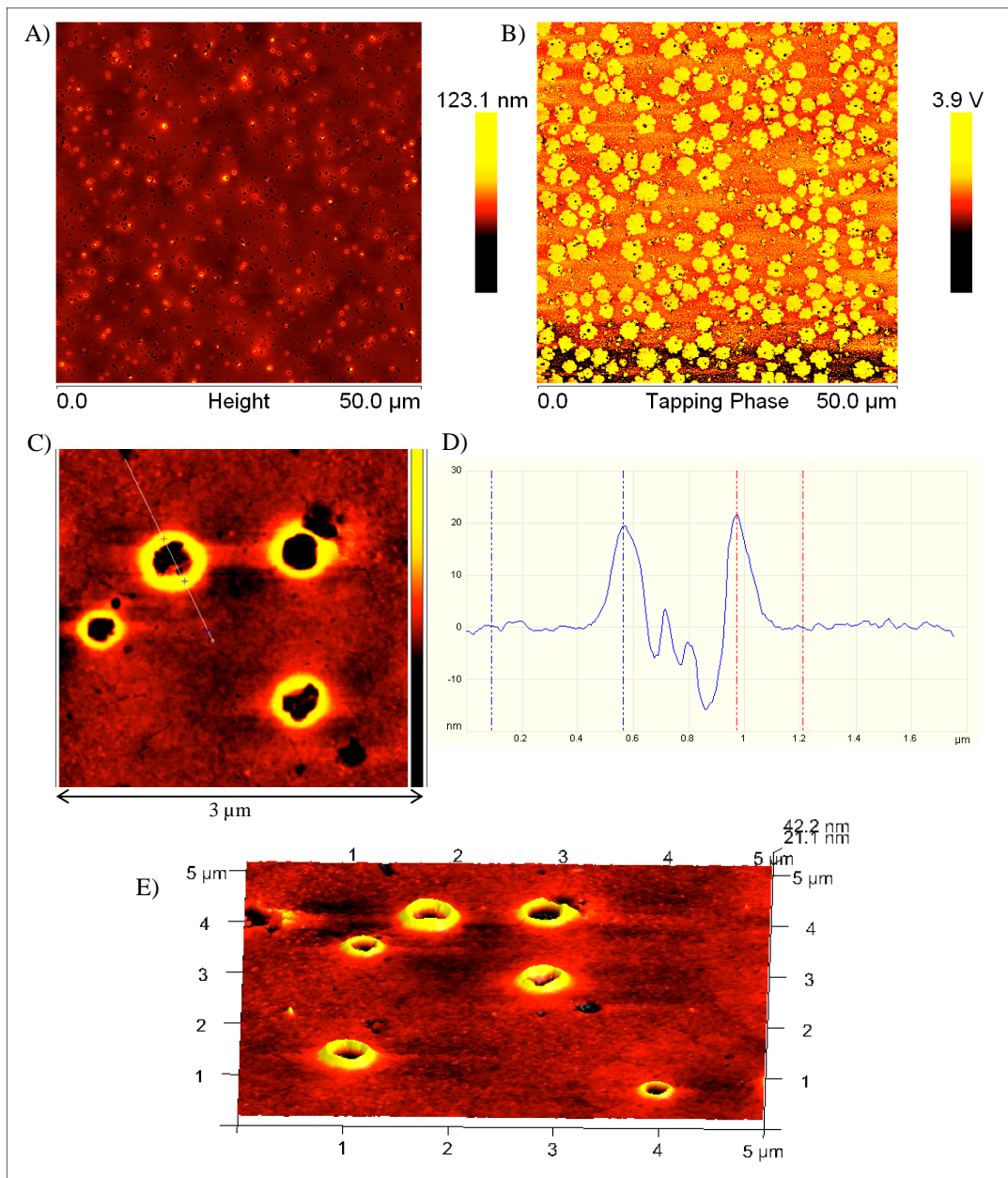


Abbildung 27: AFM-Aufnahmen von P18; Vorbereitungsmethode: *drop casting* einer methanolischen P18-Lösung ( $c = 0,08 \text{ mg/ml}$ ) auf Glimmer; A) + C) Topographische Bilder; B) Phasenbild; D) Höhenanalyse eines Vesikels; E) Dreidimensionales Höhenbild

Wie bereits erwähnt, lässt sich der Feststoff von **P18** mühelos in destilliertem Wasser lösen. Im Gegensatz zum amphiphilen PF2/6-*b*-P3TMAHT bildet **P18** auch in wässriger Lösung Vesikel aus, deren Durchmesser nach AFM-Messungen eines durch *drop casting* hergestellten Filmes ca. 1  $\mu\text{m}$  betragen (Abb. 28).

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

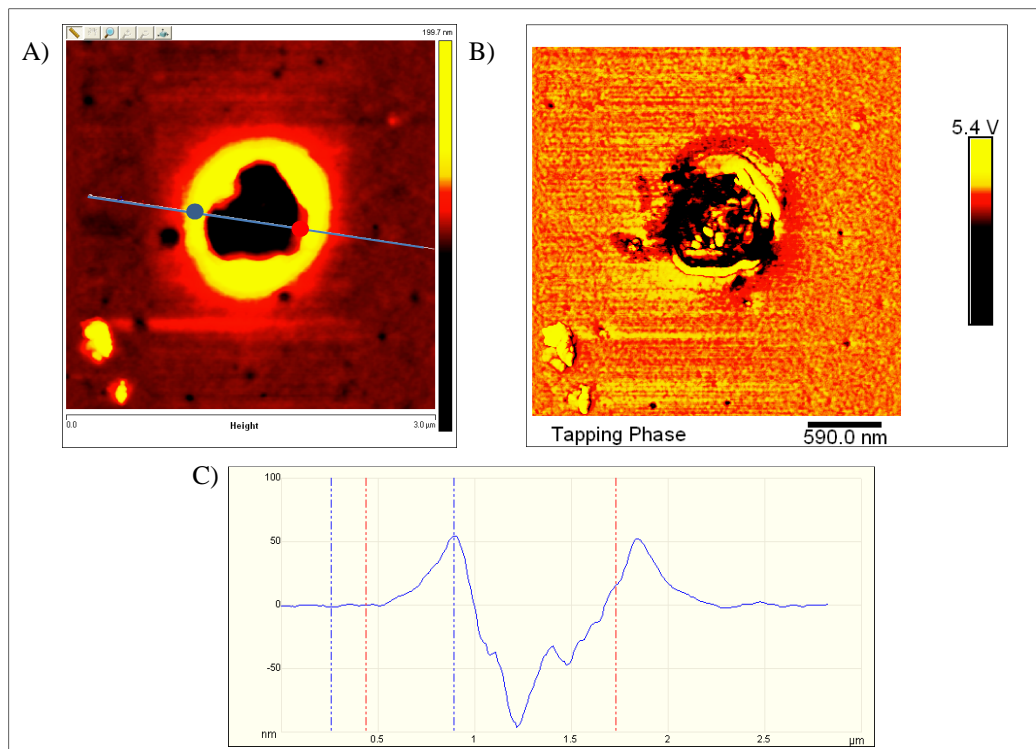


Abbildung 28: AFM-Aufnahmen von P18; Vorbereitungsmethode: *drop casting* einer wässrigen P18-Lösung ( $c = 0,08$  mg/ml) auf Glimmer; A) Topographisches Bild; B) Phasenbild; C) Höhenanalyse

Durch die Einführung der kationischen Gruppen verändern sich auch die vom Lösemittel abhängigen optischen Eigenschaften von **P18** im Vergleich zum neutralen Vorpolymer **P17** (Abb. 29). In 100 % Methanol liegen die Absorptionsmaxima von Fluoren- und Thiophenblock bei ca. 400 bzw. 440 nm. Das PT-Maximum bei 440 nm deutet erwartungsgemäß auf eine gute Löslichkeit des PT-Blocks in MeOH hin. Das PF-Maximum ist hingegen leicht rotverschoben, was auf eine beginnende Aggregation hindeutet, ohne allerdings zu einer Ausbildung einer  $\beta$ -Phase zu führen (auch bei Temperaturen um  $-30$  °C (Trockeneis) wird keine  $\beta$ -Phase beobachtet). Wie das entsprechende Emissionsspektrum (Anregung bei 330 nm) zeigt, findet unter diesen Bedingungen ein nahezu kompletter FRET vom Fluoren- zum Thiophen-Block statt. Diese Beobachtung deutet bereits auf die Bildung aggregierter Partikel (z.B. Vesikel) hin. Mit abnehmender Polarität wird der FRET reduziert, während die typischen Fluoreszenzbanden des PF-Blockes intensiver werden. Beim Übergang vom THF/MeOH-Gemisch 7 : 3 zu 100 % THF werden eine signifikante Erniedrigung der Fluoreszenzintensität sowie starke Rotverschiebungen der PT-Fluoreszenzbande beobachtet, als Folge einer Aggregation der ionischen PT-Blöcke. Im Festkörper liegen beide Blöcke aggregiert vor, wobei auch die  $\beta$ -Phasensignatur in der Absorption zu beobachten ist. Dieses Phänomen wurde bei **P17** oder dem kationischen PF-PF-Diblockcopolymer **P16** nicht beobachtet. Wahrscheinlich wird die  $\beta$ -Phasenbildung durch eine Phasensegregation (siehe

Vesikel-Bildung in Methanol, Abb. 27) begünstigt. Laut Scharsich *et. al* hat das Aggregationsverhalten in Lösung generell einen Einfluss auf die Festkörpermorphologie.<sup>154</sup> Analog zur Methanol-Lösung wird auch im festen Zustand ein nahezu vollständiger FRET beobachtet. Der Unterschied im Festkörper ist jedoch, dass die PT-Emission zusätzlich stark rotverschoben ( $\lambda_{\max} \approx 673$  nm) ist, in Analogie zu den typischen Emissionsspektren von Poly(3-alkylthiophen)en im Festkörper.

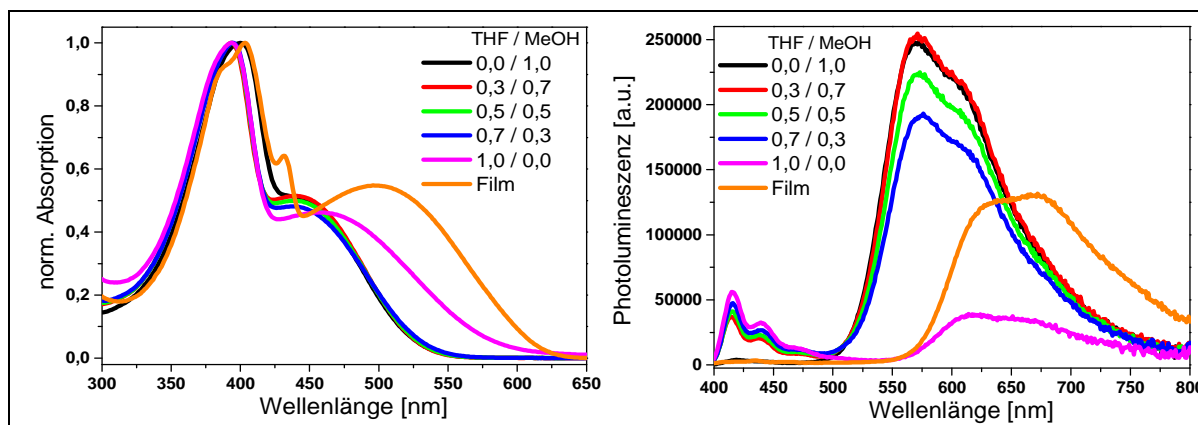


Abbildung 29: Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Anregung: 330 nm) von P18 in Lösung ( $c = 0,05$  mg/ml) und in fester Phase (*spin coating* einer MeOH-Lösung)

In der DSC-Analyse wird ein schwach ausgeprägter Schmelzübergang bei  $52$  °C beobachtet, der nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

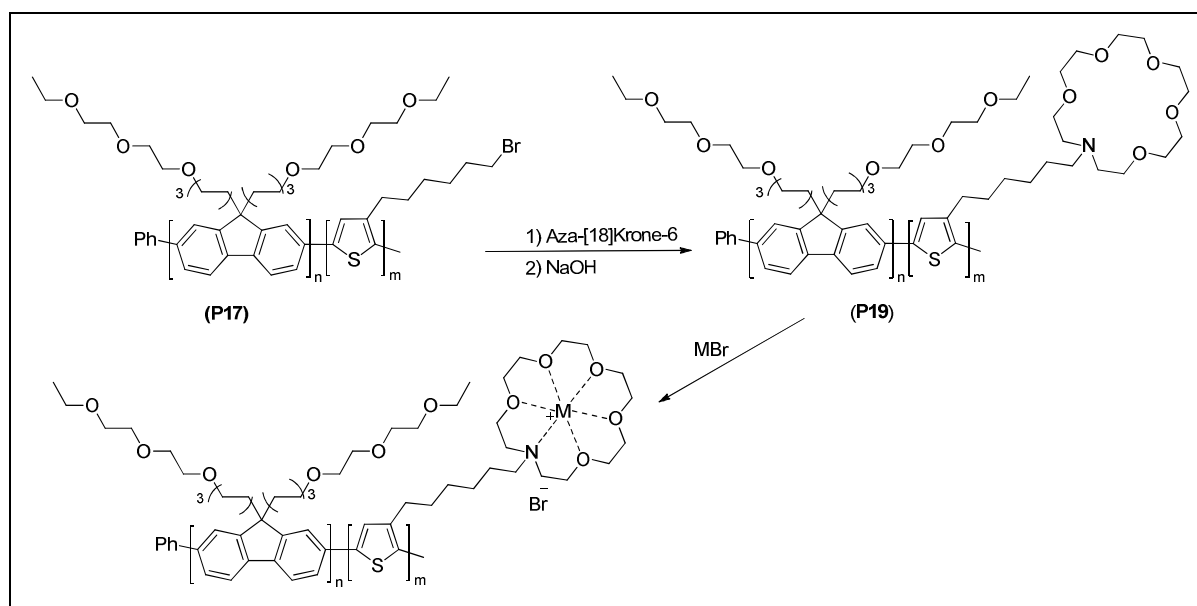
#### 12.4.3. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen]

In Teil II., Kapitel 10. wurde die erfolgreiche Synthese des Aza-Kronenether-substituierten Homopolythiophens Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (**P7**) und dessen Komplexierungsverhalten gegenüber Alkalimetall-Ionen beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass verschiedene Kationen das Aggregationsverhalten beeinflussen können. Allerdings sind Empfindlichkeit und Selektivität der fluorometrischen Antwort sehr gering. Beispielsweise unterscheiden sich die Differenzen der hypsochromen Verschiebungen der Absorptions- und Emissionsbanden durch  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{K}^+$  lediglich um ca. 5 nm. Deshalb soll der Aza-[18]Krone-6-Ether-Substituent auch in das Diblockcopolymer **P17** eingebaut werden. Zu untersuchen ist, ob dabei möglicherweise Empfindlichkeit und Selektivität verbessert werden können. Ein derartiges Prinzip wurde von van Lee *et al.* beschrieben.<sup>215</sup> Sie

stellten ein kationisches [15]Krone-5-Ether-substituiertes Poly(fluoren-*co*-phenylen) her, das zusätzlich ein Benzothiadiazol (BT)-Anteil von 5 % besitzt. Es wurde gezeigt, dass bereits kleine Mengen von Kalium-Ionen ( $\approx 10^{-9}$  mol/l) zu einer signifikanten FRET-Erhöhung zu den Benzothiadiazol-Einheiten führt. Die Kalium-Ionen werden von den Kronenether-Gruppen in Form von „Sandwich“-Komplexen koordiniert, die für eine erhöhte intermolekulare Aggregation der Polymerketten verantwortlich sind.

### 12.4.3.1. Synthese

Die Aza-Kronenether-Gruppe Aza-[18]Krone-6 wurde nach der in Teil II., Kapitel 10. beschriebenen Vorschrift polymeranalog in das neutrale Diblockcopolymer **P17** eingeführt (Abb. 30). Als Precursor-Polymer wurde die Probe **P17 A** ( $M_n = 30.000$  g/mol; PF/PT 1/2) verwendet. Im Anschluss an die Synthese wurde das doppelt hydrophile Diblockcopolymer mit verschiedenen Metall-Ionen komplexiert und analysiert.



**Abbildung 30: Darstellung des Kronenether-substituierten Diblockcopolymers Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluorene]-*b*-poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (P19) sowie die Veranschaulichung der Einlagerungsreaktion von Metallkationen**

#### 12.4.3.2. Charakterisierung

**P19** ist gut in wenig polaren Lösemitteln wie Chloroform löslich. In polaren Lösungsmitteln wie Methanol besitzt **P19** hingegen eine nur moderate Löslichkeit, die durch die Zugabe von Alkalisalzen jedoch erhöht werden kann. Beispielweise lassen sich durch die Zugabe von Kaliumacetat **P19**-Lösungen in MeOH/Wasser 1 : 1 herstellen.

Die erfolgreiche Funktionalisierung der Seitenketten mit Aza-[18]Krone-6 kann anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegt werden. In der DSC-Analyse wird ein Schmelzübergang bei ca. 61 °C gefunden.

In Abbildung 31 sind die optischen Spektren von **P19** in verschiedenen Lösemitteln sowie in fester Phase dargestellt. Sehr auffällig sind die im Vergleich zu **P17** und **P18** sehr geringen Emissionsintensitäten der PT-Banden in allen Lösemittel-Gemischen (Anregung bei 360 nm). In unpolarer Lösung liegt das Fluoreszenzmaximum des PT-Blockes bei ca. 573 nm (Schulter bei 620 nm), vergleichbar mit dem Vorläuferpolymer **P17**. Mit Erhöhung der Polarität wird eine leichte bathochrome Verschiebung mit geringer werdender Emissionsintensität beobachtet, was auf eine zunehmende Aggregation des PT-Blockes hindeutet. Im Falle des PF-Blockes führt die Aggregation zu einer Ausbildung einer  $\beta$ -Phase. Das Absorptionsspektren zeigt bei einem Lösemittelverhältnis von 1 : 9 ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ) sehr deutlich die für die  $\beta$ -Phase typische Bande bei 430 nm. Gleichzeitig nimmt die Absorptionsintensität des PT-Blockes ungewöhnlich stark ab. Auch im Feststoff kann die Absorptionsbande der  $\beta$ -Phase weiterhin beobachtet werden. Interessanterweise erfährt die Emissionsbande des PT-Blocks beim Übergang von der Lösung ( $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ ; MeOH) zur festen Phase ( $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ ) im Gegensatz zu den Polymeren **P17** und **P18** eine signifikante Blauverschiebung. Und auch das Emissionsmaximum der festen Phase des entsprechenden Aza-Kronenether-substituierten Homopolythiophens **P7** ( $\lambda_{\text{max}} = 601 \text{ nm}$ ) ist im Vergleich zu **P19** rotverschoben (vgl. Teil II., Kapitel 10.2.2.).

### III. Doppelt-hydrophile konjugierte Diblock-Copolyelektrolyte

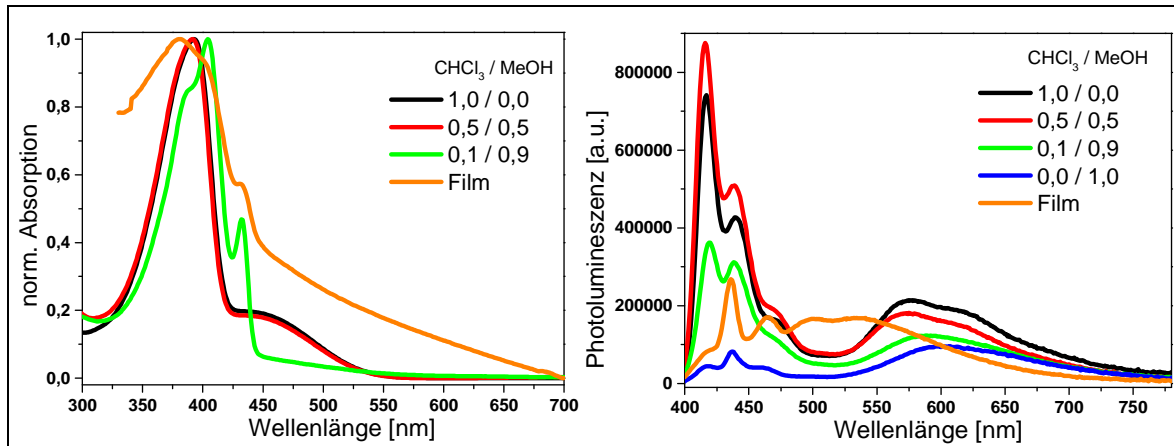


Abbildung 31: Optische Spektren von P19 in Lösung ( $c = 0,04 \text{ mg/ml}$ ) und in fester Phase; Anregung bei 360 nm

In Abbildung 32 ist die Temperaturabhängigkeit der Absorptions- sowie Fluoreszenzspektren in einem Methanol/Chloroform-Gemisch (19 : 1) dargestellt. Die Absorptionsspektren zeigen eine reversible Bildung der  $\beta$ -Phase unterhalb von ca.  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Oberhalb von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  verschwindet die  $\beta$ -Phase durch De-Aggregation. Nach wenigen Minuten Abkühlung bei RT wird die  $\beta$ -Phase wieder regeneriert. In den Fluoreszenzspektren wird mit zunehmender Temperatur eine Abnahme der PT-Emission beobachtet, wahrscheinlich hervorgerufen durch einen geringen FRET, als Folge der De-Aggregation. Bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die Emission des PT-Blockes nur noch von geringer Intensität.

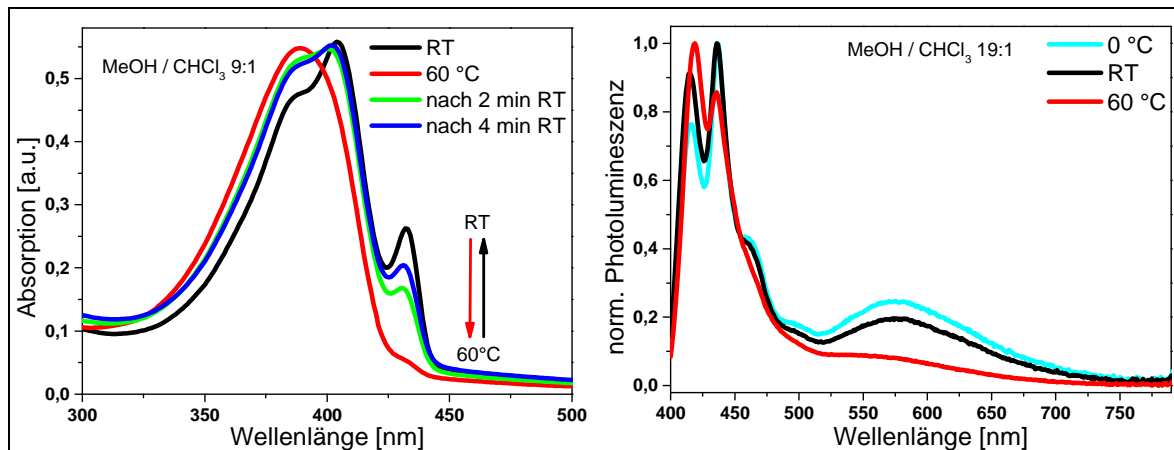


Abbildung 32: Temperaturabhängige Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Anregung: 360 nm) von P19 ( $c = 0,03 \text{ mg/ml}$ ) in MeOH/CHCl<sub>3</sub> (9:1)



### 12.4.3.3. Einfluss von Alkali- und Erdalkalimetallen auf die optischen Spektren

Im Allgemeinen hängen die Absorptions- und Emissionsbanden und insbesondere deren relatives Intensitätsverhältnis von der Aggregation der jeweiligen Blöcke ab (siehe auch Abb. 31 + 32).<sup>171</sup> Somit sollte sich auch ein Metallion-induziertes Aggregationsverhalten darauf auswirken. Im ersten Schritt wird der Einfluss von Kalium-Salzen in unterschiedlichen Lösungszusammensetzungen untersucht. Dafür werden zwei Polymerlösungen in MeOH/CHCl<sub>3</sub> (17 : 3) und reinem MeOH mit der Polymer-Konzentration von 0,04 mg/ml (ca. 0,04 μmol/ml WE) hergestellt. Das Emissionsverhalten der Lösungen unter Zugabe von 0,02 mg/ml Kaliumacetat (234 μmol/ml) ist in Abbildung 33 dargestellt. Für beide Lösemittel wird eine leichte Erhöhung der relativen Intensität der PT-Bande beobachtet, dabei erfährt das Maximum der Thiophenbande in beiden Fällen eine geringe Blauverschiebung von ungefähr 10 nm.

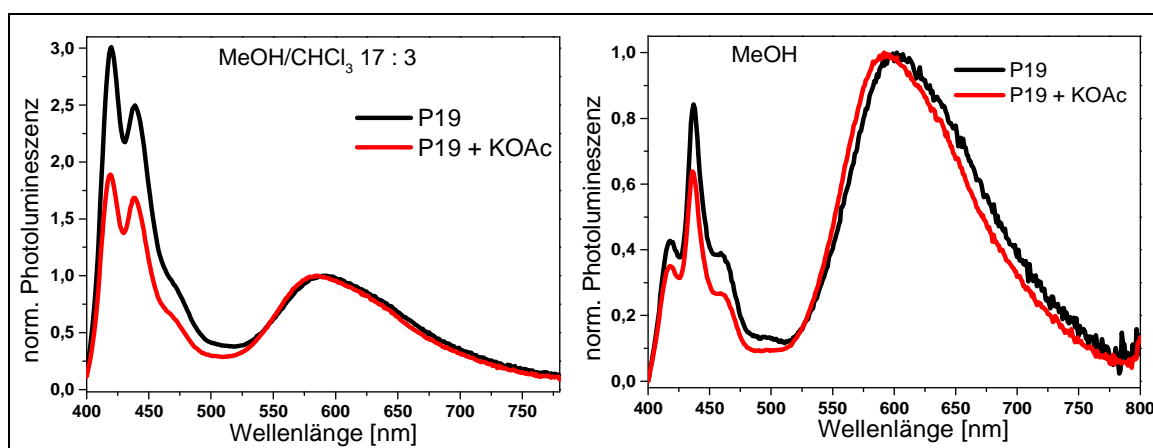


Abbildung 33: Emissionsspektren von P19 in Lösung ( $c = 0,04$  mg/ml); rote Linie: Zugabe von 0,02 mg/ml KOAc (Anregung bei 360 nm)

Im nächsten Schritt werden die Messungen auf weitere Alkali- bzw. Erdalkalimetall-Ionen ausgeweitet, um die Selektivität zu testen (Abb. 34). Insgesamt wird eine nur geringe Selektivität gefunden, analog zu **P7** bewirken Protonen (Essigsäure) den größeren Effekt auf die normierte Emissionsintensität der PT-Bande.

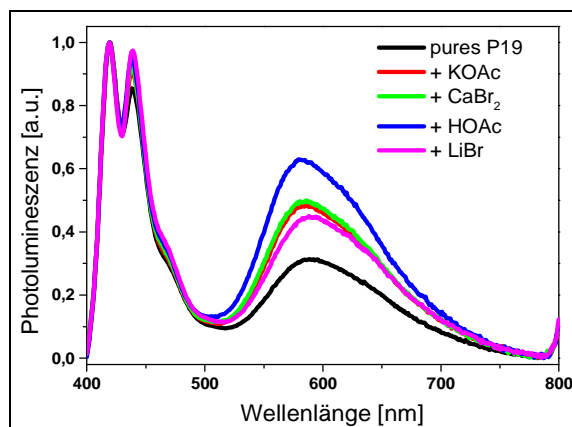


Abbildung 34: Photolumineszenz von P19 ( $c = 0,04$  mg/ml) unter Einfluss verschiedener Kationen ( $c = 0,2$   $\mu\text{mol/ml}$ ) (Anregung bei 360 nm)

### 13. Zusammenfassung und Ausblick

Eine sequentielle Monomerzugabe bei der CTCP erlaubt die erfolgreiche Synthese von doppelt hydrophilen Diblockcopolymeren auf Polyfluoren- und Polythiophen-Basis. Die neutralen Precursor-Diblockcopolymeren (PF-PF bzw. PF-PT) wurden polymeranalog mit ionischen Gruppen bzw. Kronenether-Funktionen versehen. Das Ethylenoxy-modifizierte Fluorenmonomer **9** hat sich als geeigneter Kandidat für den ersten Polymerisationsschritt herausgestellt. Trotz der langen Seitenketten wird eine  $\beta$ -Phasen-Bildung des entsprechenden PF-Blocks beobachtet, sowohl in Homopolymeren als auch in den entsprechenden Diblockcopolymeren. Neben kationischen Diblockcopolymeren wurde ein Kronenether-substituiertes Diblockcopolymer (**P19**) hergestellt.

Die doppelt-hydrophilen Diblock-Copolyelektrolyte **P16** und **P18** zeigen eine stark verbesserte Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln. Insbesondere das doppelt hydrophile PF-PT-Diblockcopolymer **P18** weist eine gute Wasserlöslichkeit auf und bildet im Gegensatz zu amphiphilen PF-PT-Diblockcopolymeren, wie beispielsweise PF2/6-*b*-P3TMAHT, auch in wässriger Lösung Vesikel aus.

## IV. Experimenteller Teil

### 14. Probenvorbereitung

#### Polymerlösungen

Stoffmengen- und Stoffmengenkonzentrations-Angaben von Polymeren beziehen sich auf die Stoffmengen der entsprechenden Wiederholungseinheiten.

#### Rotationsbeschichtung (*spin coating*)

LabSpin 6 TT der Firma Süss Microtec; eine Polymerlösung mit einer Konzentration von  $c = 0,03$  mmol/ml wird auf einen ruhenden Objektträger aus Quarz oder ITO getropft. Im Anschluss wird dieser in Rotation versetzt, wobei die Rotationsgeschwindigkeit stufenweise bis auf 3000 rpm (5 s 500 rpm; 5 s 1000 rpm; 5 s 2000 rpm; 5 s 3000 rpm) erhöht wird.

#### drop casting

Eine Polymerlösung der Konzentration von  $c = 0,4$   $\mu\text{mol/ml}$  wird auf einen Quarzträger getropft und an der Luft getrocknet.

### 15. Messgeräte und Einstellungen

#### NMR-Spektroskopie

ARX 400 bzw. Avance III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker; als interne Standards werden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der deuterierten Lösemittel verwendet. Die chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten werden in ppm und Hz angegeben. Die Messwerte stehen in folgender Reihenfolge:

Experiment-NMR (Messfrequenz, Lösemittel, Temperatur):  $\delta$  [ppm] =  $\delta$ -Wert (Spinmultiplizität; ggf. Anzahl der Kerne; ggf. Kopplungskonstante), wobei die Spinmultiplizitäten wie folgt abgekürzt werden: d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett.

#### Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GCMS)

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

**MS:** Varian MAT 311A Spektrometer; Ionisierungsmethode: Elektronenstoßionisation (EI) bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV.

### **Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LCMS)**

**LC:** Agilent 1100 Series.

**MS:** MICROTOF der Firma Bruker Daltonik.

(ESI) Gradient: 90 % Wasser / 10 % ACN.

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

**Absorptionsspektroskopie (AS):** V-670 Spektrometer der Firma Jasco; Absorptionsspektren der Polymerlösungen und Polymerfilmen werden über die relative Transmission gemessen.

**Reflexions-Absorptionsspektroskopie (RAS):** Deuterium-Halogen-Lampe DH-2000-BAL 800  $\mu\text{W cm}^{-2}$  (Ocean Optics); Spektrometer (186 – 1041 nm) USB 2000+XR1-ES.

### **Photolumineszenz-Spektroskopie**

CARY Eclipse F2500 Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian oder Fluoromax-4 Fluoreszenzspektrometer der Firma Horiba.

### **IR-Spektroskopie**

JASCO FT/IR-4200 Fourier-Transform Spektrometer.

### **Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)**

PSS/Agilent SECurity GPC System; Detektoren: ALS G1329A (DAD), RID G1362A (RI); Säulen: MZ Gel SDplus linear 5  $\mu\text{m}$ , zwei Säulen 8 x 300 mm + Vorsäule 8 x 50 mm; Laufmittel: THF,  $\text{CHCl}_3$  oder Toluol; die Kalibrierung erfolgt mit Polystyren-Standards der Firma PSS.

### **Rasterkraftmikroskopie (AFM)**

Topometrix TMX 2000 Explorer Scanning Probe Microscope; die Spitze (Länge 15  $\mu\text{m}$  – 20  $\mu\text{m}$ ) weist eine Resonanzfrequenz von 6 – 21 kHz und eine Kraftkonstante von 0,02/0,77 N/m auf.

Zusätzlich werden auch Messungen mit einem DiInnova Mikroskop von der Firma Bruker im Tapping-Mode durchgeführt; die Resonanzfrequenz der Silikonspitze (Länge ca. 215 – 235  $\mu\text{m}$ ) beträgt 84 kHz.

Die untersuchten Polymerfilme werden per *drop casting* einer Polymerlösung ( $c = 0,04$  bis  $0,1$  mg/ml) auf Glimmer hergestellt.

### **Polarisationsmikroskopie**

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

### **Atmosphärische Photoelektronenspektroskopie**

Photoelektronen-Spektrometer der Firma Riken Keiki, Modell AC-2; Ionisationspotentiale werden sowohl für die metallischen als auch organischen Oberflächen mit einer „powernumber“ von 0,33 gemessen. Wenn nicht anders erwähnt, werden ausschließlich frisch hergestellte oder frisch gereinigte Präparate vermessen. Metallsubstrate werden unmittelbar vor der AC2-Messung für mindestens 24 Stunden unter Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Die Polymerfilme werden per *spin coating* auf ITO hergestellt.

### **Kelvin-Sonde („Kelvin probe“ KP)**

McAllister KP6500 KProbe System; Messungen der Austrittsarbeit (WF) werden unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Als Referenz wird pyrolytisches Graphit mit einer WF von 4,5 eV verwendet.

### **Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)**

ESCALABB II System von VG.

### **Elementaranalyse**

Perkin Elmer 240 B.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

Perkin Elmer DSC 7 (Heiz-/Kühlgeschwindigkeit 10 K/min).

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

Mettler/Toledo TGA/DSC1 STAR System mit SDTA Sensor.

### Profilometrie

Veeco Dektat 150 Profilometer; für die Bestimmung der *sa*-Polymerschichtdicke auf Gold und Silber werden die Metallschicht stellenweise vom Objektträger abgezogen und die Kantenhöhe mechanisch gemessen. Die organische Schichtdicke ergibt sich aus der Differenz der gemessenen Gesamtdicke (Polymer + Metall) und der bekannten Schichtdicke des Metalls.

## 16. Synthese

### 16.1. Allgemeine Bedingungen

#### Chemikalien

Die Ausgangschemikalien wurden kommerziell von den Firmen Fisher Scientific GmbH, ABCR GmbH & Co. KG und Sigma-Aldrich Chemie GmbH erhalten und wenn nicht anders erwähnt, ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

#### Schutzgas

Sofern notwendig, werden die Reaktionen mit Hilfe der Schlenktechnik unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

#### Präparative Säulenchromatographie

Für die manuelle Säulenchromatographie wird das Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 40 - 63  $\mu\text{m}$  bzw. 63 - 200  $\mu\text{m}$ ) oder Aluminiumoxid (Korngröße 3 - 20  $\mu\text{m}$ ; + 10 Gew %  $\text{H}_2\text{O}$ ) der Firma Merck verwendet. Des Weiteren kommen Flash-Chromatographie-Systeme der Firma Biotage, Modell „One-Flash Purification System“, bzw. der Firma Grace, Modell „Reveleris-X2“, mit vorgefertigten Säulen („Resolv Silica Cartridges“) der Firma Grace zum Einsatz.

#### Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

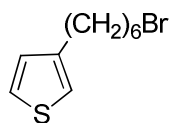
HPLC-Anlage: Aufgabepumpe Jasco PU2080 Intelligente HPLC Pumpe, Lösemittelpumpen Jasco PU-2087Plus Intelligente HPLC Pumpe, In-Line Entgaser Jasco DG-2080-54 (4-Wege), Säulenofen Jasco CO-2060Plus, Detektor Jasco MD2015Plus Intelligenter UV/Vis Multiwellenlängen-Detektor.

Säule: MZ Orbit 100 C18 (RP-18-Säule; Porengröße 5  $\mu\text{m}$ ); für die Trennungen über die RP-Phase werden eine RP-18-Vorsäule (50 x 20 mm) und eine RP-18-Hauptsäule (250 x 20 mm) verwendet.

Eluent: ACN/Wasser 95 : 5.

## 16.2. Synthese der niedermolekularen Substanzen

### 16.2.1. 3-(6-Bromhexyl)thiophen (1)



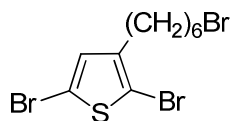
25,80 g (158,24 mmol) 3-Bromthiophen werden in 550 ml trockenem Hexan gelöst. Nach Abkühlung auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden 57 ml einer 2,8 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan zugegeben. Innerhalb von 10 min werden 50 ml trockenes THF portionsweise hinzugefügt. Die Lösung wird für eine Stunde bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und langsam auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt, dann werden 60 ml (390 mmol) 1,6-Dibromhexan zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, anschließend mit Wasser gewaschen und mit Diethylether extrahiert. Das Lösemittel wird abgezogen und das überschüssige 1,6-Dibromhexan über eine einfache Vakuumdestillation bei  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-3}$  mbar entfernt. Der Destillationssumpf wird säulenchromatographisch (Kieselgel, EE/*n*-Hexan, 1:10) gereinigt. 11,15 g (45,11 mmol) einer farblosen Flüssigkeit werden erhalten.

Ausbeute: 29 %

**GC-MS:**  $t_r = 6,6$  min;  $m/z = 248/246$  ( $\text{M}^+$ ), 167 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ ), 98 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br} + \text{H}$ ), 97 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,27 (dd,  $J = 3,0; 4,9$  Hz, 1 H), 6,99 – 6,93 (m, 2 H), 3,44 (t,  $J = 6,9$  Hz, 2 H), 2,70 – 2,65 (m, 2 H), 1,94 – 1,86 (m, 2 H), 1,70 – 1,64 (m, 2 H), 1,55 – 1,46 (m, 2 H), 1,43 – 1,36 (m, 2 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142,9; 128,2; 125,1; 119,9; 33,9; 32,7; 30,3; 30,1; 28,4; 28,0.

**16.2.2. 2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen (2)**

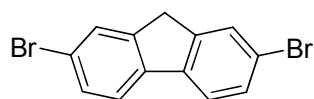
7,58 g (30,68 mmol) 3-(6-Bromhexyl)thiophen werden in 75 ml DMF vorgelegt und die Lösung auf - 20 °C heruntergekühlt. 10,0 g (56,18 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 40 ml DMF werden innerhalb von 30 min zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch für 30 min bei - 20 °C und weitere 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wird auf Eiswasser gegossen und fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent gereinigt. 9,96 g (24,59 mmol) einer leicht gelblichen Flüssigkeit werden erhalten.

Ausbeute: 80 %

**GC-MS:**  $t_r = 9,3$  min;  $m/z = 408/ 406/ 404/ 402$  ( $M^+$ ),  $327/ 325/ 323$  ( $M^+ - Br$ ),  $257/ 255/ 253$  ( $M^+ - C_5H_{10}Br$ ),  $177/ 175$  ( $M^+ - C_5H_9Br - Br$ )

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  6,79 (s, 1 H), 3,43 (t,  $J = 6,8$  Hz, 1 H), 2,57 – 2,51 (m, 2 H), 1,93 – 1,83 (m, 2 H), 1,63 – 1,54 (m, 2 H), 1,52 – 1,44 (m, 2 H), 1,41 – 1,33 (m, 2 H).

**$^{13}C\{H\}$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  142,6; 130,9; 110,4; 108,1; 33,8; 32,6; 29,3; 29,3; 28,1; 27,8.

**16.2.3. 2,7-Dibromfluoren (3)**

350,50 g (2,11 mol) Fluoren und 2,23 g (13,75 mmol)  $FeCl_3$  werden in 2,5 l Chloroform vorgelegt. Unter Schutzgasatmosphäre werden 237 ml (4,62 mol) Brom hinzugegeben. Entstehendes gasförmiges HBr wird in eine NaOH-Lösung geleitet. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Um Bromreste zu reduzieren, wird die Lösung zunächst mit gesättigter  $Na_2SO_3$ -Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird vom Lösemittel befreit, in einem Liter Toluol aufgenommen, zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Der auskristallisierende beige Feststoff wird in Ethanol umkristallisiert (26,0 g in 1,2 l EtOH). 300 g (0,93 mol) eines hellgelblichen Feststoffs werden erhalten.



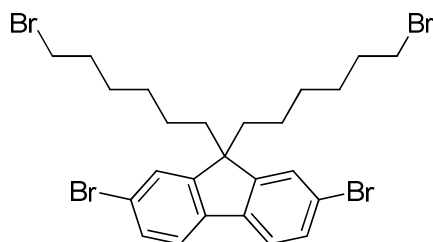
Ausbeute: 44 %

**GC-MS:**  $t_r = 9,6$  min;  $m/z = 326/ 324/ 322$  ( $M^+$ ),  $245/ 243$  ( $M^+ - Br$ ),  $164$  ( $M^+ - 2 Br$ ).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,73 – 7,68 (m, 2 H), 7,61 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2 H), 7,52 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2 H), 3,88 (s, 2 H).

**$^{13}C\{H\}$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  144,8; 139,7; 130,2; 128,3; 121,2; 120,9; 36,6.

#### 16.2.4. 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren (4)



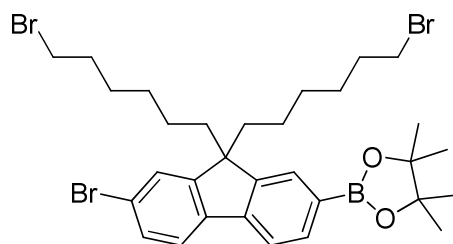
15,0 g (46,29 mmol) 2,7-Dibromfluoren werden in DMSO suspendiert und mit 71,2 ml (463 mmol) 1,6-Dibromhexan vermengt. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C erwärmt und mit 10,0 g (178 mmol) gemörsertem KOH versetzt. Die Lösung wird bei 90 °C über Nacht gerührt, anschließend auf Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Das Rohprodukt wird vom Lösemittel befreit und säulenchromatographisch (Eluent: Hexan), sowie durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. 18,06 g (27,78 mmol) eines weißen Feststoffes werden erhalten.

Ausbeute: 60 %

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7,55 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2 H), 7,49 (dd,  $J = 8,0; 1,8$  Hz, 2 H), 7,46 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2 H), 3,32 (t,  $J = 6,8$  Hz, 4 H), 2,00 – 1,89 (m, 4 H), 1,75 – 1,63 (m, 4 H), 1,29 – 1,19 (m, 4 H), 1,14 – 1,07 (m, 4 H), 0,70 – 0,54 (m, 4 H).

**$^{13}C\{H\}$ -NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  152,2; 139,1; 130,3; 126,1; 121,6; 121,2; 55,5; 40,0; 33,8; 32,6; 28,9; 27,7; 23,4.

### 16.2.5. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren (5)

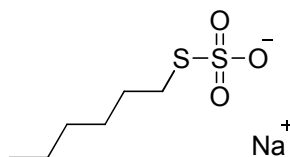


2,0 g (3,08 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren werden in frisch getrocknetem Diethylether aufgenommen und die Lösung auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. 1,2 ml (3,36 mmol) einer 2,8 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan werden tropfenweise hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit einer Lösung aus 1,28 g (6,86 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in 200 ml Diethylether versetzt. Nachdem die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt wurde, wird mit Wasser gequench, mit Chloroform extrahiert und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Abdampfen des Lösemittels, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , Hexan/EE) bei einem Laufmittel-Gradienten von 0 – 5 % EE gereinigt. 928 mg (1,33 mmol) eines farblosen Öls werden isoliert.

Ausbeute: 43 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,83 (dd,  $J = 7,6; 0,9$  Hz, 1 H), 7,75 – 7,72 (s, 1 H), 7,69 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1 H), 7,62 – 7,58 (m, 1 H), 7,51 – 7,46 (m, 2 H), 3,30 (t,  $J = 6,8$  Hz, 4 H), 2,09 – 1,89 (m, 4 H), 1,71 – 1,62 (m, 4 H), 1,41 (s, 12 H), 1,25 – 1,15 (m, 4 H), 1,13 – 1,03 (m, 4 H), 0,65 – 0,53 (m, 4 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  149,1; 142,6; 140,3; 140,0; 134,1; 130,1; 128,7; 126,1; 121,5; 119,1; 117,7; 116,6; 83,8; 55,3; 40,0; 33,9; 32,6; 29,0; 27,7; 25,0; 23,4.

**16.2.6. Natrium-S-hexylthiosulfat (6)**

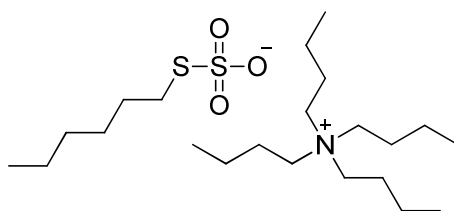
1,0 g (6,32 mmol) Natriumthiosulfat, 0,7 ml (5 mmol) Bromhexan werden in 0,5 ml destilliertem Wasser und 5 ml Methanol aufgenommen. Die weiße Suspension wird bei 80 °C unter Rückfluss über Nacht gerührt. Nach der Reaktion wird die klare Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingedampft und der weiße kristalline Feststoff (1,40 g) in wenig Methanol gelöst und erneut filtriert. Das Produkt wird vom Methanol befreit und es werden 1,095 g (4,97 mmol) eines weiß kristallinen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 99 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$  2,68 (t,  $J = 7,3$  Hz, 2 H), 1,64 – 1,57 (m, 2 H), 1,41 – 1,21 (m, 6 H), 0,86 (t,  $J = 6,9$  Hz, 3 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz, DMSO)  $\delta$  37,9; 30,8; 28,5; 27,4; 21,9; 13,8.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 143 °C (6 %); zweite Zerfallsstufe 174 °C (23 %); dritte Zerfallsstufe 198 °C (18 %).

**16.2.7. Tetrabutylammonium-S-hexylthiosulfat (7)**

0,58 g (1,80 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) und 0,39 g (1,77 mmol) Natrium-S-hexylthiosulfat werden in 6 ml THF und 1,8 ml destilliertem Wasser für fünf Minuten gerührt. Chloroform und Wasser werden zur Reaktionslösung gegeben und das Zweiphasensystem für 10 min stehen gelassen. Die organische Phase wird separiert, mit Wasser gewaschen und eingedampft. 660 mg (1,50 mmol) einer viskosen, klaren Flüssigkeit werden erhalten.

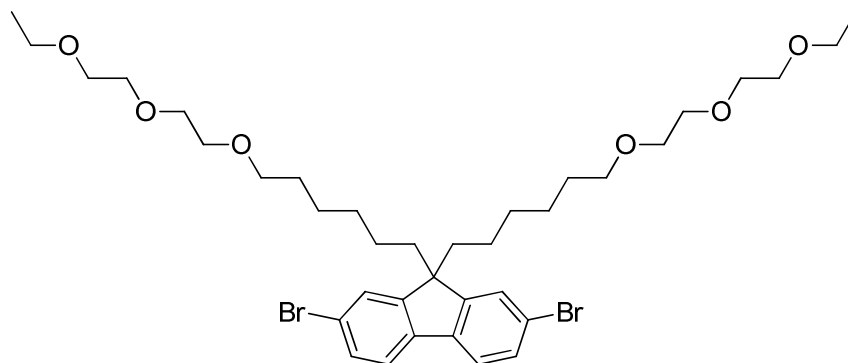
Ausbeute: 85 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, DMSO)  $\delta$  3,18 (t,  $J = 8,5$  Hz, 8 H), 2,85 – 2,78 (m, 2 H), 1,66 – 1,52 (m, 10 H), 1,38 – 1,22 (m, 14 H), 0,94 (t,  $J = 7,3$  Hz, 12 H), 0,87 (t,  $J = 6,9$  Hz, 3 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz, DMSO)  $\delta$  57,5; 34,0; 30,8; 29,2; 28,0; 23,0; 22,0; 19,2; 13,8; 13,4.

**TGA:** erste Zerfallstufe 218 °C (14 %); zweite Zerfallstufe 225 °C (50 %); dritte Zerfallsstufe 293 °C (31 %).

### 16.2.8. 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren (8)



4,0 g (6,15 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren (**4**) und 9 ml (66 mmol) Diethylenglycolmonoethylether werden in 150 ml DMF unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Eine Suspension aus 2,70 g (62 mmol) NaH in 55 ml DMF wird über zwei Stunden portionsweise injiziert, wobei der entstehende Wasserstoff über einen Blasenähler abgeleitet wird. Im Anschluss wird die Lösung für weitere 30 min bei 0 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die rot bräunliche Lösung wird mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit 2M-HCl-, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Alox, EE/*n*-Hexan, 1 : 4) gereinigt. Neben 2,88 g (3,81 mmol) Produkt, welches als farbloses Öl isoliert wird, werden 1,43 g (2,30 mmol, 37 % Ausbeute) 2,7-Dibrom-9-(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)-9-(hex-5-en-1-yl)fluoren (**8a**) (vgl. Teil III., Kapitel 12.1.) erhalten.

Ausbeute: 62 %

**LC-MS:**  $t_r = 18,3$  min;  $m/z = 776/774/772$  ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,54 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2 H), 7,47 (dd,  $J = 8,0; 1,8$  Hz, 2 H), 7,45 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2 H), 3,68 – 3,50 (m, 20 H), 3,36 (t,  $J = 6,8$  Hz, 4 H), 1,96 – 1,89 (m, 4 H), 1,46 – 1,38 (m, 4 H), 1,22 (t,  $J = 7,0$  Hz, 6 H), 1,15 – 1,06 (m, 8 H), 0,65 – 0,57 (m, 4 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152,4; 139,1; 130,2; 126,1; 121,5; 121,1; 71,3; 70,6; 70,6; 70,0; 69,8; 66,6; 55,6; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,6; 15,1.

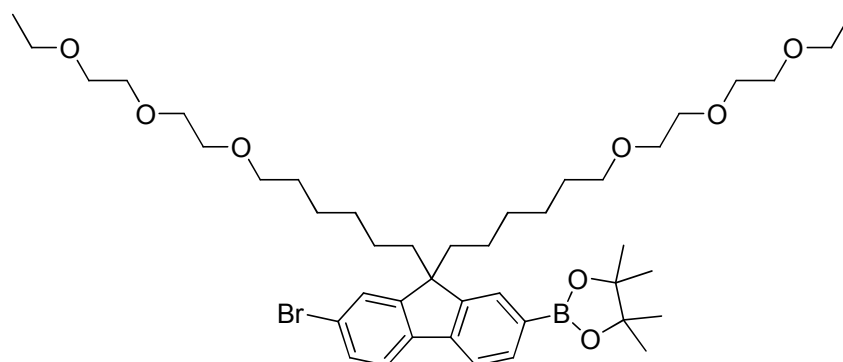
**8a:**

**LC-MS:** (ESI) Gradient: 90 % Wasser / 10 % ACN,  $m/z = 640$  ( $\text{M} + \text{NH}_4^+$ )

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,54 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2 H), 7,47 (dd,  $J = 8,0$ ; 1,8 Hz, 2 H), 7,45 (d,  $J = 1,5$  Hz, 2 H), 5,65 (ddt,  $J = 16,9$ ; 10,2; 6,7 Hz, 1 H), 4,93 – 4,84 (m, 2 H), 3,67 – 3,50 (m, 10 H), 3,36 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2 H), 1,99 – 1,90 (m, 4 H), 1,88 – 1,83 (m, 2 H), 1,46 – 1,38 (m, 2 H), 1,22 (t,  $J = 7,0$  Hz, 4 H), 1,19 – 1,04 (m, 6 H), 0,69 – 0,56 (m, 4 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152,4; 139,1; 138,6; 130,2; 126,2; 121,5; 121,2; 114,2; 71,3; 70,7; 70,6; 70,0; 69,8; 66,6; 55,6; 40,2; 39,9; 33,2; 29,7; 29,5; 29,0; 25,7; 23,6; 23,1; 15,2.

**16.2.9. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren (9)**



Die Synthese folgt der Vorschrift des Kapitels 16.2.5., wobei 1,09 g (1,44 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren (**8**) mit 0,7 ml (1,96 mmol) einer 2,8 M *n*-BuLi-Lösung und 0,54 g (2,90 mmol) Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in 200 ml trockenem THF umgesetzt werden. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , EE/*n*-Hexan) gereinigt, wobei ein Laufmittelgradient von 10 – 50 % EE gefahren wird. Im Anschluss wird eine HPLC-Trennung (ACN/Wasser, 95 : 5) über eine RP-Phase durchgeführt. Es werden 0,28 g (0,35 mmol) einer farblosen, gelartigen Substanz erhalten.

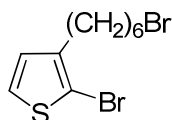
Ausbeute: 24 %

**MS:** (ESI, Flowinjection)  $m/z = 827/ 825 (M + Na^+)$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, DMSO)  $\delta$  7,83 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1 H), 7,80 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1 H), 7,70 – 7,66 (m, 3 H), 7,52 (dd,  $J = 8,1; 1,8$  Hz, 1 H), 3,49 – 3,36 (m, 20 H), 3,22 (t,  $J = 6,6$  Hz, 4 H), 2,04 – 1,96 (m, 4 H), 1,33 (s, 12 H), 1,27 – 1,22 (m, 4 H), 1,07 (t,  $J = 7,0$  Hz, 6 H), 1,03 – 0,96 (m, 8 H), 0,50 – 0,39 (m, 4 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz, DMSO)  $\delta$  153,2; 148,9; 142,6; 139,4; 133,6; 129,9; 128,3; 126,0; 122,1; 121,1; 119,5; 83,6; 70,0; 69,8; 69,7; 69,3; 69,2; 65,5; 55,0; 38,9; 28,9; 28,9; 25,1; 24,7; 23,3; 15,0.

### 16.2.10. 2-Brom-3-(6-bromhexyl)thiophen (10)



3,75 g (15,24 mmol) 3-(6-Bromhexyl)thiophen werden in 50 ml DMF gelöst. Unter inerten Bedingungen wird eine Lösung aus 2,77 g (15,56 mmol) NBS in 50 mL DMF bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 30 min bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung auf Eiswasser geschüttet, mit Dichlormethan extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand in wenig Hexan gelöst und filtriert. Das Rohprodukt wird per Säulenchromatographie (Eluent: Hexan) gereinigt. 2,29 g (7,02 mmol) eines weißen Feststoffs werden erhalten.

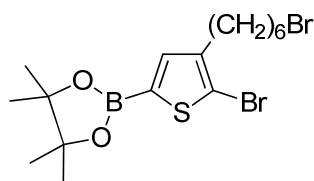
Ausbeute: 46 %

**GCMS:**  $t_r = 7,4$  min;  $m/z = 328/ 326/ 324 (M^+)$ ,  $247/ 245 (M^+ - \text{Br})$ ,  $177/ 175 (M^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br})$   $97 (M^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{Br} - \text{Br})$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,21 (d,  $J = 5$ , Hz, 1 H), 6,81 (d,  $J = 5,6$  Hz, 1 H), 3,43 (t,  $J = 6,8$ , 2 H), 2,63 – 2,56 (m, 2 H), 1,94 – 1,83 (m, 2 H), 1,68 – 1,55 (m, 2 H), 1,53 – 1,44 (m, 2 H), 1,43 – 1,33 (m, 2 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141,6; 128,2; 125,3; 108,9; 33,9; 32,7; 29,5; 29,2; 28,2; 27,9.

### 16.2.11. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-(6-bromhexyl)-5-bromthiophen (11)



1,70 g (5,21 mmol) 2-Brom-3-(6-bromhexyl)thiophen werden unter Inertgas in 32 ml THF gelöst und mit 7,8 ml (7,80 mmol) einer 1M Tetramethylpiperidinylmagnesiumchlorid (TMPMgCl)-LiCl-Lösung vermengt. Es wird bei RT über Nacht gerührt. Anschließend werden 2,1 ml (10,29 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hinzugegeben und die Lösung für weitere fünf Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 250 ml Wasser gequenchet, mit Chloroform extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abdampfen des Lösemittels wird das Rohprodukt in Form einer bräunlichen Flüssigkeit erhalten, welche säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , Hexan/EE) mit einem Laufmittel-Gradienten von 0 – 10 % EE gereinigt wird. 682 mg (1,51 mmol) einer farblosen hoch viskosen Flüssigkeit werden erhalten.

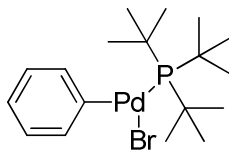
Ausbeute: 29 %

**GCMS:**  $t_r = 9,8$  min;  $m/z = 454/452/450$  ( $\text{M}^+$ ), 303/301 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}$ ), 223 ( $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{Br} - \text{Br}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,33 (s, 1H), 3,42 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2 H), 2,62 – 2,56 (m, 2 H), 1,92 – 1,83 (m, 2 H), 1,67 – 1,57 (m, 2 H), 1,52 – 1,43 (m, 2 H), 1,41 – 1,34 (m, 14 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143,1; 138,0; 116,6; 84,2; 33,8; 32,7; 29,5; 29,1; 28,3; 27,9; 24,7.

### 16.2.12. Hartwig-Katalysator



0,29 g (0,57 mmol) Bis(tri-*tert*-butylphosphin)palladium(0) werden in einer *glovebox* in einem Schlenkgefäß vorgelegt und in 2,9 ml Brombenzol gelöst. Das Schlenkgefäß wird verschlossen und außerhalb der *glovebox* auf 70 °C für 2,5 Stunden erhitzt. Danach wird das

Gefäß unter Ar auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend werden 10 ml trockenes Hexan injiziert und die Lösung für 10 min gerührt. Das Septum wird im Ar-Gegenstrom gegen eine Umkehrfritte ausgetauscht und die Lösung filtriert. Der Kolben mit dem Filtrat wird unter Ar-Atmosphäre verschlossen und über Nacht im Tiefkühlschrank (-20 °C) stehen gelassen. Die goldenen nadelförmigen Kristalle werden abgesaugt und für vier Stunden im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet. 86,0 mg (0,18 mmol) kristalliner Feststoff werden erhalten und in einer *glovebox* aufbewahrt.

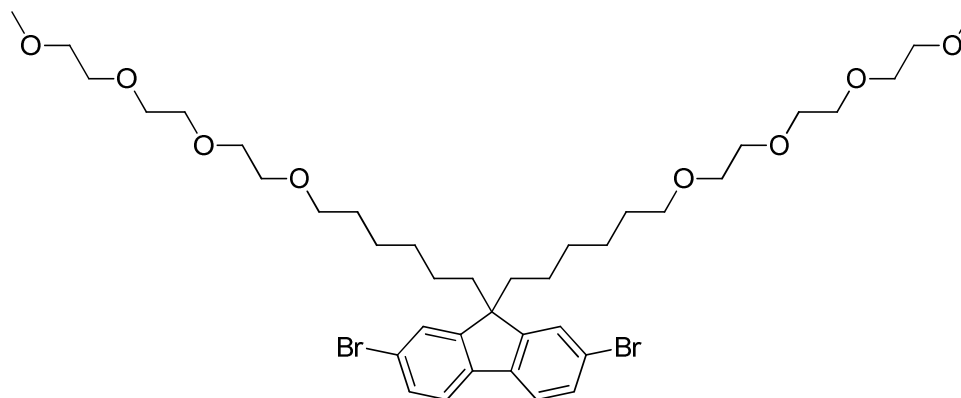
Ausbeute: 32 %

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 7,43 (dd, *J* = 8,1; 1,9 Hz, 2 H), 6,83 (t, *J* = 7,7 Hz, 2 H), 6,78 – 6,73 (m, 1 H), 1,06 (d, *J* = 12,5 Hz, 28 H).

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 136,9; 128,3; 127,3; 124,0; 32,0.

<sup>31</sup>P-NMR (243 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 63,8.

**16.2.13. 2,7-Dibrom-9,9-bis[6-(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy)hexyl]fluoren**



Die Synthese folgt dem Protokoll von Kapitel 16.2.8., wobei 4,0 g (6,15 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren mit jeweils der zehnfachen Stoffmenge an Triethylglycolmonomethylether und NaH umgesetzt werden. Nach chromatographischer Reinigung werden 2,65 g (3,24 mmol) Produkt erhalten.

Ausbeute: 53 %

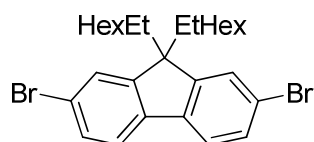
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,54 (d, *J* = 8,0 Hz, 2 H), 7,47 (dd, *J* = 8,0; 1,8 Hz, 2 H), 7,45 (d, *J* = 1,8 Hz, 2 H), 3,65 – 3,60 (m, 16 H), 3,56 – 3,52 (m, 8 H), 3,39 (s, 6 H), 3,35 (t, *J* = 6,8



Hz, 4 H), 1,96 – 1,89 (m, 4 H), 1,46 – 1,38 (m, 4 H), 1,14 – 1,04 (m, 8 H), 0,65 – 0,57 (m, 4 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152,4; 139,1; 130,2; 126,1; 121,5; 121,1; 71,9; 71,3; 70,6; 70,6; 70,5; 70,5; 70,0; 59,0; 55,61; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,6.

#### 16.2.14. 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren



Die Synthese folgt der Vorschrift von Kapitel 16.2.4., wobei 103,50 g (319,44 mmol) 2,7-Dibromfluoren in 500 ml DMSO gelöst werden und mit 116 ml (648,70 mmol) racemischen 2-Ethylhexylbromid und 70,0 g (1,25 mol) KOH umgesetzt werden. Bei der säulenchromatographischen Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ) wird *n*-Hexan als Eluent verwendet. Nach der Umkristallisation aus Ethanol werden 149,0 g (271,68 mmol) weiße Kristalle erhalten.

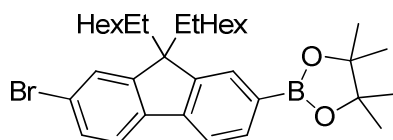
Ausbeute: 85 %

**GC-MS:**  $m/z = 550/ 548/ 546$  ( $\text{M}^+$ ).

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,54 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2 H), 7,52 (d,  $J = 1,5$  Hz, 2 H), 7,48 (dd,  $J = 7,9; 1,5$  Hz, 2 H), 2,00 – 1,93 (m, 4 H), 1,00 – 0,89 (m, 6 H), 0,89 – 0,79 (m, 6 H), 0,79 – 0,70 (m, 10 H), 0,59 – 0,56 (td,  $J = 7,3; 2,7$  Hz, 6 H), 0,54 – 0,49 (m, 2 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152,4; 139,2; 130,1; 127,4; 121,0; 120,9; 55,4; 44,4; 34,7; 33,6; 28,1; 27,1; 22,7; 14,0; 10,3.

#### 16.2.15. 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren



Die Synthese folgt der Vorschrift des Kapitels 16.2.5., wobei 18,75 g (34,19 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren in 500 ml trockenem Diethylether mit 13,3 ml (33,25 mmol) einer 2,5 molaren *n*-BuLi-Lösung in Hexan und 9,58 g (51,47 mmol) 2-

Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan umgesetzt werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, EE/*n*-Hexan, 1 : 49) werden 8,14 g (13,67 mmol) Produkt in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten.

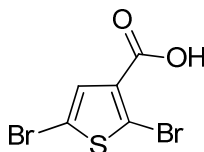
Ausbeute: 40 %

**GC-MS:**  $m/z = 596/ 595/ 594 (M^+)$ , 483/ 482/ 481 ( $M^+ - C_8H_{17}$ ).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,87 – 7,83 (m, 1 H), 7,81 (dd,  $J = 7,5; 1,0$  Hz, 1 H), 7,68 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1 H), 7,60 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1 H), 7,55 – 7,52 (m, 1 H), 7,47 (dd,  $J = 8,1; 1,8$  Hz, 1 H), 2,08 – 2,04 (m, 2 H), 1,97 – 1,92 (m, 2 H), 1,39 (s, 12 H), 0,98 – 0,50 (m, 30 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  153,4; 149,2; 143,0; 140,1; 133,8; 130,4; 130,4; 129,8; 127,5; 121,3; 120,9; 118,9; 83,7; 55,1; 44,3; 44,1; 34,7; 33,7; 33,6; 28,1; 27,8; 27,3; 27,0; 24,9; 24,9; 24,8; 22,8; 22,7; 14,1; 14,0; 10,4; 10,2.

### 16.2.16. 2,5-Dibromthiophen-3-carbonsäure



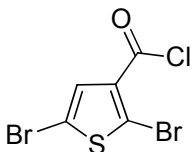
13,90 g (78,07 mmol) NBS werden in 50 ml DMF vorgelegt. Unter inerten Bedingungen wird eine Lösung aus 4,80 g (37,46 mmol) Thiophen-3-carbonsäure in 20 ml DMF über einen Zeitraum von 10 min hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird bei 50 °C über Nacht gerührt, auf 800 ml gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegeben und für weitere 20 min gerührt. Die milchig trübe Lösung wird filtriert und das Filtrat mit konzentrierter HCl-Lösung auf einen leicht sauren pH-Wert eingestellt. Der entstehende Niederschlag wird anschließend abfiltriert. 7,21 g (24,90 mmol) eines weißen Feststoffes werden erhalten.

Ausbeute: 66 %

**MS:** (ESI)  $m/z = 284,8 (M - H^+)$

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO)  $\delta$  7,42 (s, 1 H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, DMSO)  $\delta$  161,6; 133,1; 132,1; 118,3; 111,1.

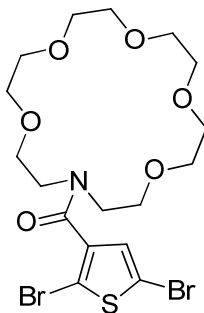
**16.2.17. 2,5-Dibromthiophen-3-carbonsäurechlorid**

3,12 g (10,91 mmol) 2,5-Dibromthiophen-3-carbonsäure und 2 ml (233,20 mmol) Oxalylchlorid werden in 35 ml Dichlormethan unter Inertgas vorgelegt. 1 ml DMF wird tropfenweise injiziert und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Nach Abdampfen des Lösemittels wird der Rückstand in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird vom Lösemittel befreit und der kristalline Rückstand getrocknet. 3,20 g (10,51 mmol) eines gelb grünlichen, kristallinen Feststoffs werden erhalten und unter Schutzgas gelagert.

Ausbeute: 96 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,54 (s, 1 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158,5; 134,4; 133,4; 122,6; 112,0.

**16.2.18. 2,5-Dibromthiophen-3-(Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid**

1,19 g (4,52 mmol) Aza-[18]Krone-6 werden in 10 ml Dichlormethan unter Schutzatmosphäre vorgelegt. Eine Lösung aus 0,84 g (2,76 mmol) 2,5-Dibromthiophen-3-carbonsäurechlorid in 15 ml Dichlormethan wird injiziert und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und das Rohprodukt vom Lösemittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Alox mit Ethylacetat als Eluent werden 1,04 g (1,95 mmol) eines farblosen Öls erhalten.

Ausbeute: 71 %

#### IV. Experimenteller Teil

**LC-MS:** (ESI) Gradient: 90 % Wasser / 10 % ACN,  $m/z = 534/ 532/ 530 (M + H^+)$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,95 – 6,92 (m, 1 H), 3,84 – 3,80 (m, 2 H), 3,79 – 3,76 (m, 2 H), 3,71 – 3,61 (m, 16 H), 3,60 – 3,56 (m, 4 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,7; 138,5; 129,7; 112,2; 109,3; 70,9; 70,7; 70,6; 70,5; 70,5; 70,4; 70,2; 69,4; 69,2; 49,6; 45,8.

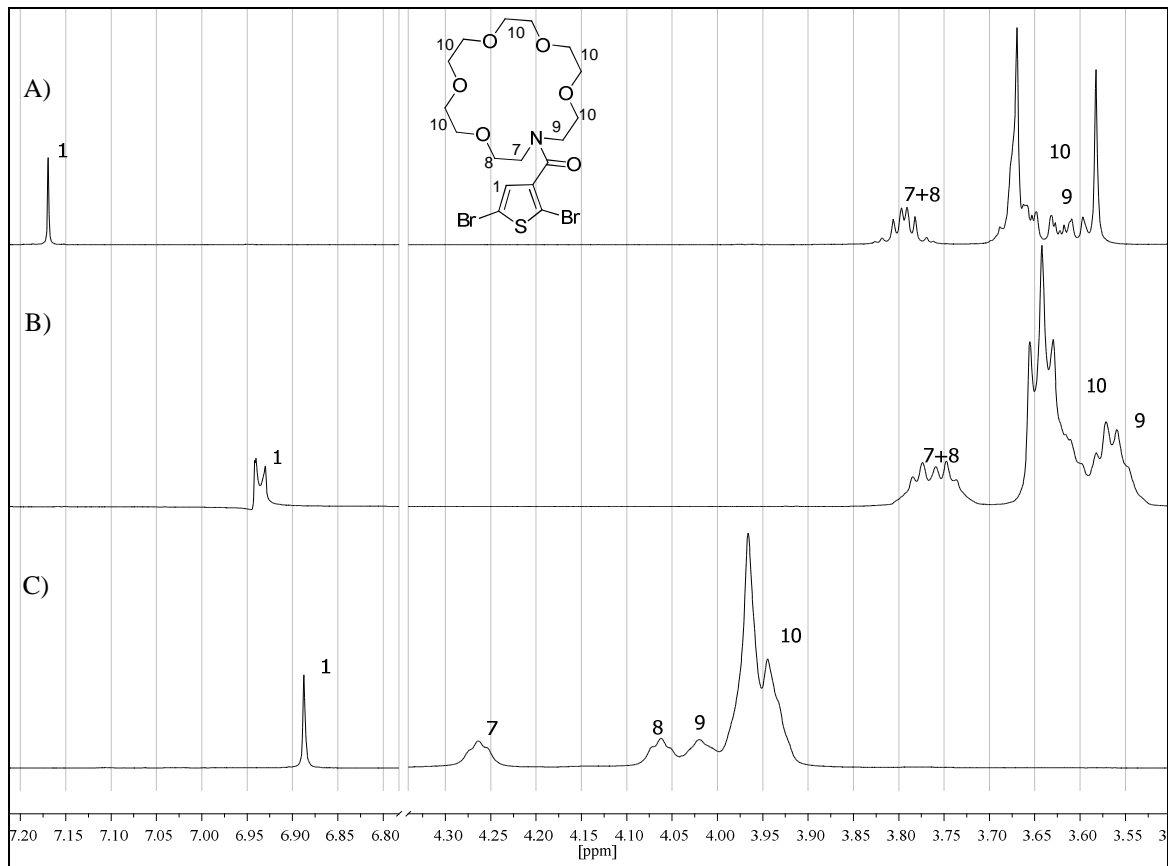
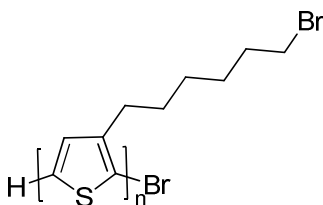


Abbildung 1:  $^1\text{H-NMR}$  von 2,5-Dibromthiophen-3-(Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid in A) MeOD, B)  $\text{CDCl}_3$  und C)  $\text{CDCl}_3 + \text{CaBr}_2$

## 16.3. Homopolymer-Synthesen

### 16.3.1. Monobrom-endfunktionalisiertes Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (Br-P3BrHT) (P1)



Allgemeine Synthesevorschrift:

2,5-Dibrom-3-(6-bromhexyl)thiophen wird unter inerten Bedingungen in trockenem THF gelöst (ca. 20 ml THF pro 1 g Monomer). Unter Lichtausschluss wird ein Äquivalent *tert.*-BuMgCl-Lösung injiziert, der Schlenkkolben verschlossen und die Lösung für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> hinzugegeben. Für 30 min wird die Lösung bei Raumtemperatur gerührt, bevor ca. 10 ml 2 M HCl-Lösung hinzugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird für weitere zwei Stunden gerührt und anschließend in kaltem MeOH ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird abfiltriert und jeweils einen Tag mit MeOH, Hexan und Ethylacetat sowie vier Stunden mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die Ethylacetat- und Dichlormethan-Fractionen werden in MeOH gefällt und anschließend unter Hochvakuum getrocknet.

Das Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] wurde mit zahlenmittleren Molmassen  $M_n$  von ca. 4.000 (A), 8.000 (B), 11.000 (C) und 14.000 g/mol (D) synthetisiert. Die Parameter der verschiedenen Ansätze sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die Molekulargewichte wurden durch GPC (PS-Eichung) ermittelt, wobei THF als Eluent verwendet wurde.

	Monomer g (mmol)	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> mg (mmol)	Kat.-äq. %	$M_n$ g/mol	$M_w$ g/mol	PD $M_w/M_n$	Ausbeute g (%)
<b>A</b> (EE)	1,04 (2,57)	55 (0,10)	3,9	3.700	4.200	1,1	0,05 (8)
<b>A1</b> (EE)	2,02 (4,99)	90 (0,17)	3,4	4.000	4.500	1,1	0,26 (21)
<b>A2</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1,04 (2,57)	55 (0,10)	3,9	4.700	5.400	1,1	0,17 (27)
<b>A3</b> (EE)	2,02 (4,99)	90 (0,17)	3,4	5.400	6.000	1,1	0,26 (21)
<b>B</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1,60 (3,95)	30 (0,06)	1,5	7.900	8.500	1,1	0,21 (22)
<b>C</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	3,00 (7,41))	48 (0,09)	1,2	11.500	12.700	1,1	0,71 (39)
<b>C1</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1,80 (4,44)	25 (0,05)	1,1	11.600	12.300	1,1	0,31 (28)
<b>C2</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	4,02 (9,93)	61 (0,11)	1,1	12.000	13.000	1,1	1,02 (42)
<b>C3</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	4,00 (9,88)	62 (0,11)	1,1	13.200	14.900	1,1	1,09 (45)
<b>D</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	4,01 (9,91)	73 (0,13)	1,3	15.400	18.400	1,2	1,48 (61)
<b>D1</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	4,03 (9,95)	64 (0,12)	1,2	13.800	15.400	1,1	1,32 (54)

**$^1\text{H-NMR}$  (Ansatz C3)** (400 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )  $\delta$  7,00 (s, 1 H), 3,45 (t,  $J = 6,7$  Hz, 2 H), 2,90 – 2,70 (m, 2 H), 1,97 – 1,83 (m, 2 H), 1,80 – 1,67 (m, 2 H), 1,56 – 1,37 (m, 4 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (Ansatz C3)** (101 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )  $\delta$  140,0; 133,9; 130,7; 128,9; 34,8; 33,0; 30,6; 29,6; 28,9; 28,3.

**Elementaranalyse (Ansatz C):** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrS}$ )<sub>n</sub>; Berechnet (%): C 48,99; S 13,08; H 5,34; Gefunden (%): C 48,89; S 13,15; H 5,43.

**TGA (Ansatz C):** erste Zerfallsstufe 384 °C (41 %); zweite Zerfallsstufe 468 °C (34 %).

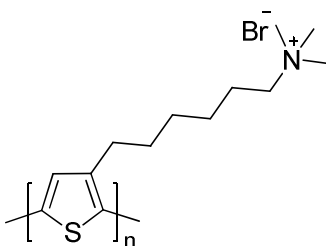
**DSC:** (Ansatz A3)  $T_g = 9$  °C,  $T_{\text{rekr}} = 48$  °C,  $T_{m1} = 76$  °C,  $T_{m2} = 93$  °C; (Ansatz C)  $T_{m1} = 143$  °C,  $T_{m2} = 149$  °C; (Ansatz D)  $T_{\text{rekr}} = 51,8$  °C,  $T_{m1} = 86$  °C,  $T_{m2} = 139$  °C.

**Absorption (Ansatz C):**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 446 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 518 nm.

**Emission (Ansatz C):**  $\lambda_{\text{exc}} = 440$  nm;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 573 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 649 nm.

**Ionisationspotential (Ansatz C):**  $E_i$  (AC2): 5,12 eV

### 16.3.2. Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (P3TMAHT) (P2)



296 mg (1,21 mmol WE) Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**P1 C**) werden unter Inertgas in 18 ml trockenem THF gelöst. Bei 45 °C werden 2 ml (12,94 mmol) einer 45%igen, wässrigen Trimethylamin-Lösung portionsweise injiziert. Während der Zugabe ist darauf zu achten, dass keine Trübung der Reaktionslösung auftritt (in den ersten zehn Minuten der Reaktionszeit sollte das Reaktionsgemisch rötlich klar verbleiben). Das Schlenkgefäß wird geschlossen und das Reaktionsgemisch bei 80 °C über Nacht gerührt. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert, mit THF gewaschen, in MeOH gelöst und mittels Dialyse („outoff-limit“ der Dialysemembran: 3.500 g/mol, MeOH/H<sub>2</sub>O, 1 : 1) gereinigt. Im Anschluss wird das Produkt aus einer konzentrierten MeOH-Lösung in kaltem Dichlormethan gefällt. 309 mg (1,02 mmol WE) eines rötlich-braun schimmernden Feststoffs werden isoliert.

Ausbeute: 84 %

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, MeOD)  $\delta$  7,15 (s, 1 H), 3,50 – 3,40 (m, 2 H), 3,19 (s, 9 H), 2,94 – 2,80 (m, 2 H), 1,90 – 1,70 (m, 4 H), 1,64 – 1,46 (m, 4 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, MeOD)  $\delta$  141,5; 134,9; 131,8; 130,4; 67,9; 53,7; 31,5; 30,2; 30,1; 27,2; 24,0.

**Elementaranalyse:**  $(\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{BrNS})_n$ ; Berechnet (%): C 51,31; H 7,29; N 4,60; S 10,54; Gefunden (%): C 47,94; H 7,06; N 4,26; S 10,35.

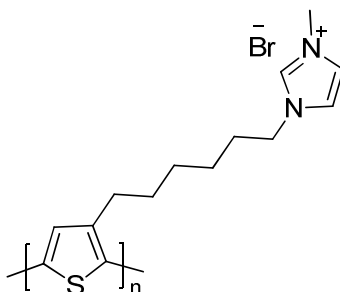
**TGA:** erste Zerfallstufe 273 °C (39,4 %); zweite Zerfallstufe 479 °C (42,0 %).

**Absorption:**  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) = 436 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 462 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 400 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) = 564 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 615 nm.

**Ionisationspotential:**  $E_i$  (AC2): 4,96 eV.

### 16.3.3. Poly[3-(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)thiophen] (P3ImHT) (P3)



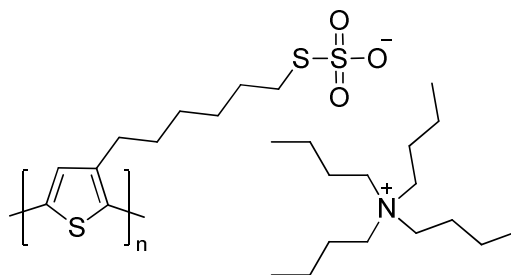
Entsprechend der Vorschrift von Kapitel 16.3.2. werden 300 mg (1,22 mmol WE) Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**P1 C**) in 17 ml THF mit 1 ml (12,55 mmol) *N*-Methylimidazol umgesetzt. Nach der Reaktion wird das Produkt abfiltriert, durch Dialyse gereinigt, in Dichlormethan gefällt und filtriert. Der Feststoff wird aus dem Filter mit Methanol herausgelöst und nochmals in Toluol gefällt. 248 mg (0,76 mmol WE) eines schwarz-violett schimmernden Feststoffs werden erhalten.

Ausbeute: 62 %

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, MeOD)  $\delta$  7,69 (s, 1 H), 7,59 (s, 1 H), 7,13 (s, 1 H), 4,28 (t,  $J = 7,2$  Hz, 2 H), 3,96 (s, 3 H), 2,99 – 2,74 (m, 2 H), 2,01 – 1,90 (m, 2 H), 1,80 – 1,70 (m, 2 H), 1,58 – 1,42 (m, 4 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  143,9; 140,2 (t,  $J = 32,9$  Hz), 137,4; 134,2; 132,6; 127,5; 126,2; 53,4; 39,2; 34,0; 33,8; 33,0; 32,6; 29,8.

**Ionisationspotential:**  $E_i$  (AC2): 4,95 eV.

**16.3.4. Poly[3-(6-thiosulfathexyl)thiophen] (P3HTST) (P4)**

160 mg (0,65 mmol WE) Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] **P1 A** bzw. **P1 B**, 1,40 g (4,34 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid (TBAB) und 1,40 g (8,85 mmol) Natriumthiosulfat werden in 15 ml THF und 2 ml Wasser unter Inertgas gelöst. Das Zweiphasensystem wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Die organische Phase wird durch Dialyse jeweils einen Tag in MeOH/Wasser 1 : 1 und MeOH gereinigt. Im nächsten Schritt wird das Polymer in Diethylether gefällt und das weiche, noch Methanol haltige, Material in einem Plastikgefäß im HV getrocknet. 324 mg (0,62 mmol WE, **P4 A**) bzw. 230 mg (0,44 mmol WE, **P4 B**) eines hygroskopischen, porösen Feststoffs werden erhalten und unter inerten Bedingungen aufbewahrt.

Ausbeute: 95 % (**P4 A**); 68 % (**P4 B**)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOD) δ 7,20 – 6,80 (s, 1 H), 3,30 – 3,20 (m, 8 H), 3,16 – 2,98 (m, 2 H), 2,95 – 2,68 (m, 2 H), 1,83 – 1,75 (m, 4 H), 1,71 – 1,60 (m, 8 H), 1,59 – 1,49 (m, 4 H), 1,48 – 1,33 (m, 8 H), 1,03 (t, *J* = 7,3 Hz, 12 H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (400 MHz, MeOD) δ 141,0; 134,9; 131,6; 129,5; 59,6; 36,2; 31,7; 31,0; 31,0; 30,6; 30,1; 30,0; 24,9; 20,8; 14,2.

**Elementaranalyse:** (C<sub>26</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>3</sub>)<sub>n</sub>; Berechnet (%): C 60,07; H 9,50; N 2,69; S 18,50; Gefunden (%): C 56,52; H 9,01; N 2,17; S 18,08.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 222°C (15 %); zweite Zerfallsstufe 290°C (39 %).

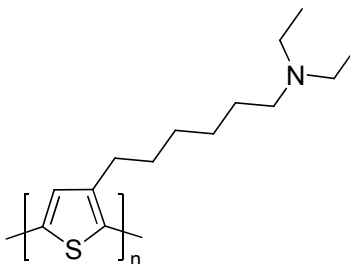
**DSC:** T<sub>g</sub> (**P4 A**) = 18 °C; T<sub>g</sub> (**P4 B**) = 25 °C

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (MeOH) = 444 nm; λ<sub>max</sub> (Film **P4 A**) = 466 nm; λ<sub>max</sub> (Film **P4 B**) = 515 nm.

**Emission:** λ<sub>exc</sub> = 400 nm; λ<sub>max</sub> (MeOH) = 574 nm; λ<sub>max</sub> (Film **P4 A**) = 610 nm; λ<sub>max</sub> (Film **P4 B**) = 633 nm.

**Ionisationspotential:** E<sub>i</sub> (AC2): 4,93 eV



**16.3.5. Poly[3-(6-(*N,N*-diethylamin)hexyl)thiophen] (P3DEAHT) (P5)**

Entsprechend der Vorschrift von Kapitel 16.3.2. werden 200 mg (0,82 mmol WE) Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**P1 C**) in 6 ml THF gelöst. Bei 50 °C werden 5 ml DMF und 4 ml (38 mmol) Diethylamin hinzugefügt und der Schlenkkolben verschlossen. Nach beendeter Reaktion (80 °C über Nacht) wird die Lösung zunächst durch Dialyse in THF/MeOH 1 : 1 gereinigt und anschließend der Dialyseschlauch für zwei Tage mit 0,4 molarer NaOH-Lösung umspült. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung wird der Feststoff aus dem Filter mit Chloroform herausgewaschen und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. 186 mg (0,78 mmol WE) eines schwarz rötlichen Feststoffs werden erhalten.

Ausbeute: 95 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,00 (s, 1 H), 2,89 – 2,75 (m, 2 H), 2,54 (q, *J* = 7,1 Hz, 4 H), 2,48 – 2,36 (m, 2 H), 1,78 – 1,70 (m, 2 H), 1,54 – 1,44 (m, 4 H), 1,42 – 1,34 (m, 2 H), 1,03 (t, *J* = 7,0 Hz, 6 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139,8; 133,7; 130,6; 128,7; 53,0; 46,9; 30,6; 29,6; 29,4; 27,6; 27,0; 11,7.

**Elementaranalyse:** (C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NS)<sub>n</sub>; Berechnet (%): C 70,83; H 9,77; N 5,90; S 13,51; Gefunden (%): C 70,10; H 9,58; N 5,59; S 13,45.

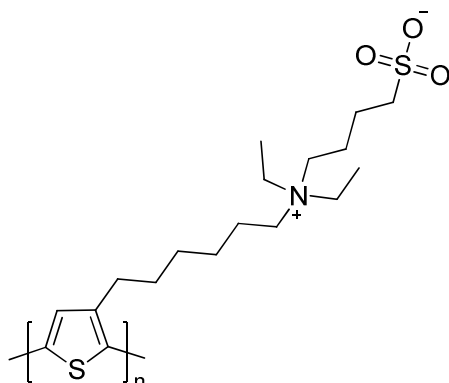
**TGA:** erste Zerfallsstufe 414 °C (30 %); zweite Zerfallsstufe 472 °C (42 %); dritte Zerfallsstufe 794 °C (16%).

**DSC:** T<sub>rekr</sub> = 0,5 °C; T<sub>m</sub> = 67 °C.

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 441 nm.

**Emission:** λ<sub>exc</sub> = 400 nm; λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 572 nm.

### 16.3.6. Poly[3-(*N*-(4-sulfonato-1-butyl)-*N,N*-diethylammonium)hexyl-2,5-thiophen] (P3SBDEAHT) (P6)



136 mg (0,57 mmol WE) Poly[3-(6-(*N,N*-diethylamin)hexyl)thiophen] (**P5 C**) werden in einem Schlenkgefäß unter Argon auf 110 °C erhitzt. In die Polymerschmelze werden 8 ml (78 mmol) 1,4-Butansulton injiziert und das Reaktionsgemisch bei 90 °C für drei Tage gerührt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung vom Feststoff dekantiert. Der Feststoff wird mit THF gewaschen und schließlich in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird durch Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3500 g/mol, MeOH/H<sub>2</sub>O, 1 : 1) gereinigt. Zum Schluss wird der Dialyse-Schlauch für zwei Tage mit 100 % Methanol umspült und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Des Weiteren wird der Feststoff für sechs Stunden mit Methanol und einen Tag mit Chloroform per Soxhlet-Extraktion gewaschen. Der verbliebene Feststoff wird mit Wasser herausgewaschen, die wässrige Lösung eingeengt, bis zur Trockne in einem Plastikgefäß eingedampft und unter Hochvakuum getrocknet. 104 mg (0,28 mmol WE) eines roten Feststoffs werden erhalten.

Ausbeute: 49 %

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO) δ 7,15 (s, 1 H), 3,36 – 2,89 (m, 8 H), 2,90 – 2,64 (m, 2 H), 2,56 (s, 2 H), 1,82 – 1,23 (m, 12 H), 1,13 (s, 6 H).

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, DMSO) δ 140,9; 133,3; 130,0; 129,8; 57,3; 57,1; 53,3; 50,6; 30,2; 29,1; 28,8; 26,1; 22,3; 21,4; 20,5; 7,6.

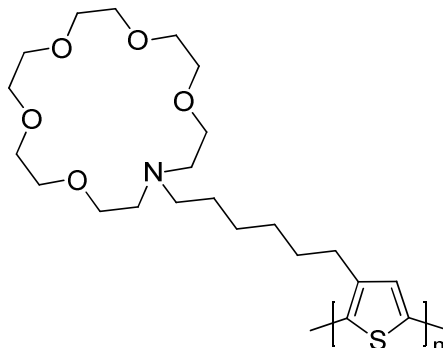
**Elementaranalyse:** (C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; Berechnet (%): C 57,87; H 8,36; N 3,75; S 17,17; Gefunden (%): C 56,48; H 10,68; N 3,67; S 17,44.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 284 °C (13 %); zweite Zerfallsstufe 364 °C (35 %); dritte Zerfallsstufe 468 °C (29%).

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (H<sub>2</sub>O) = 442 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{max}} (\text{H}_2\text{O}) = 592 \text{ nm}$ .

### 16.3.7. Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (P3AKHT) (P7)



100,8 mg (0,41 mmol WE) Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**P1 C**) und 386 mg (1,47 mmol) Aza-[18]Krone-6 werden in 5 ml THF/DMF (7 : 3) unter inerten Bedingungen gelöst. Bei 40 °C wird der Kolben geschlossen und die Reaktionslösung für vier Tage bei 80 °C gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung in einen Dialyseschlauch überführt und jeweils einen Tag mit MeOH/H<sub>2</sub>O (1 : 1), 0,4 M NaOH-Lösung, H<sub>2</sub>O und schließlich MeOH umspült. Das Polymer wird vom Lösemittel befreit, in Hexan gefällt und einen Tag mit Hexan sowie zwei Stunden mit Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanfraktion wird bis zur Trockne eingedampft und unter Hochvakuum getrocknet. 148 mg (0,35 mmol WE) eines wachsartigen roten Feststoffs werden erhalten.

Ausbeute: 85 %

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  6,99 (s, 1 H), 3,77 – 3,54 (m, 20 H), 2,85 – 2,73 (m, 6 H), 2,55 – 2,48 (m, 2 H), 1,75 – 1,66 (m, 2 H), 1,54 – 1,30 (m, 6 H).

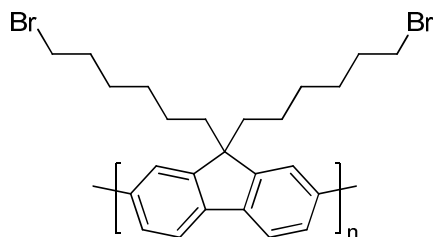
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  139,8; 133,7; 130,5; 128,7; 70,8; 70,8; 70,4; 69,9; 56,0; 54,0; 30,6; 29,6; 29,4; 27,4; 27,3.

**Elementaranalyse:** (C<sub>22</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>5</sub>S)<sub>n</sub>; Berechnet (%): C 61,80; H 8,72; N 3,82; S 7,50; Gefunden (%): C 60,22; H 8,61; N 3,07; S 8,06.

**DSC:** keine Signale

**Absorption:**  $\lambda_{\text{max}} (\text{CHCl}_3) = 446 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{max}} (\text{Film}) = 461 \text{ nm}$ .

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{max}} (\text{CHCl}_3) = 576 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{max}} (\text{Film}) = 601 \text{ nm}$  (Schulter: 632 nm).

**16.3.8. Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] (PFB6) (P8)**

1,0 g (1,43 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren und 30 mg Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,13 mmol) werden in 5 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und 7 ml Toluol gelöst und das Reaktionsgemisch für 12 Stunden bei 60 °C gerührt. Im Anschluss wird das Polymer in Methanol gefällt und per Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Dichlormethan gereinigt. Einengen des Lösemittels und Fällung der Dichlormethanfraktion in Methanol ergeben 421 mg (0,86 mmol WE) eines hellgelben Feststoffes.

Ausbeute: 60 %

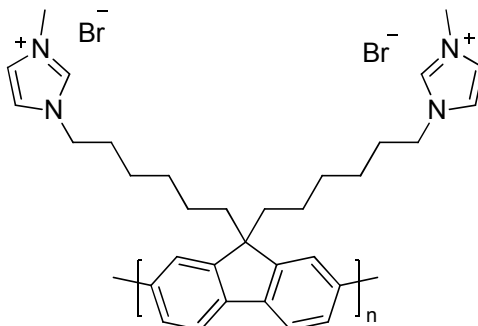
**GPC:** (THF) M<sub>n</sub> [g/mol] = 14.300; M<sub>w</sub> [g/mol] = 28.500; PD = 2,0.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 7,87 – 7,39 (m, 6 H), 3,33 (t, *J* = 6,2 Hz, 4 H), 2,60 – 1,8 (m, 4H), 1,78 – 1,62 (m, 4 H), 1,29 – 1,19 (m, 8 H), 1,00 – 0,46 (m, 4 H).

**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 151,8; 140,4; 140,3; 126,4; 121,6; 120,5; 55,5; 40,3; 34,8; 32,9; 29,4; 28,1; 24,1.

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 378 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 382 nm.

**Emission:** λ<sub>exc</sub> = 330 nm; λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 417/ 441 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 426/ 450 nm.

16.3.9. Poly[9,9-bis(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)fluoren] (P9)

30 mg (0,06 mmol WE) Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] werden unter Ar-Atmosphäre in 3 ml THF gelöst. Bei 40 °C werden 0,15 ml (1,88 mmol) *N*-Methylimidazol hinzugegeben. Das Schlenkgefäß wird verschlossen und die Reaktionslösung bei 80 °C über Nacht gerührt. Der entstandene grün gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit THF gewaschen und mit wenig MeOH aus dem Filter herausgelöst. Das Filtrat wird per Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3500 g/mol, MeOH, MeOH/H<sub>2</sub>O) gereinigt. Nach Entfernen des Lösemittels werden 30 mg (0,046 mmol WE) eines gelben Feststoffs erhalten.

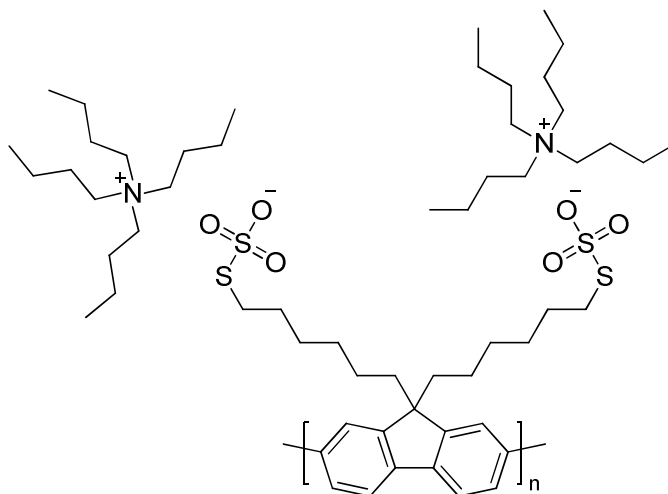
Ausbeute: 75 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeOD) δ 8,11 – 7,65 (m, 6 H), 7,64 – 7,48 (m, 4 H), 4,23 – 4,05 (m, 4 H), 3,92 (s, 6 H), 2,72 – 1,94 (m, 4 H), 1,86 – 1,60 (m, 4 H), 1,42 – 1,04 (m, 8 H), 1,01 – 0,33 (m, 4 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, MeOD) δ 152,9; 141,8; 141,7; 137,5 (t, *J* = 33 Hz), 127,4; 124,8; 123,6; 122,2; 121,4; 56,7; 50,8; 41,4; 36,5; 31,1; 30,5; 27,1; 25,2.

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (MeOH) = 389 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 397/ 410 nm.

**Emission:** λ<sub>exc</sub> = 330 nm; λ<sub>max</sub> (MeOH) = 414/ 437 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 434/ 459 nm.

**16.3.10. Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren] (PBTHF) (P10)**

200 mg (0,41 mmol WE) Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren], 2,20 g (6,82 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) und 2,30 g (14,55 mmol) Natriumthiosulfat werden in 20 ml THF und 6 ml destilliertem Wasser gelöst. Das Zweiphasensystem wird bei 80 °C über Nacht unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Die organische Phase wird isoliert und vom Lösungsmittel befreit. Der schleimige Rückstand wird in 200 ml Wasser aufgenommen und für zehn Minuten gerührt. Der entstehende weiße Feststoff wird filtriert, getrocknet und durch Soxhlet-Extraktion mit Hexan und Dichlormethan gereinigt. Die organische Phase wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand erneut in Wasser aufgenommen. Nach Filtration und Trocknung des Feststoffes, ergeben sich 227 mg (0,22 mmol WE) eines leicht gelblichen Feststoffes.

Ausbeute: 54 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 7,97 – 7,37 (m, 6 H), 3,27 – 3,19 (m, 16 H), 3,06 – 2,91 (m, 4 H), 2,43 – 1,99 (m, 4 H), 1,71 – 1,53 (m, 20 H), 1,45 – 1,13 (m, 28 H), 1,01 (t, *J* = 7,4 Hz, 12 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 152,9; 142,0; 141,6; 127,6; 122,5; 121,4; 59,6; 56,6; 41,4; 36,0; 31,9; 30,5; 29,7; 25,3; 24,9; 20,7; 14,1.

**Elementaranalyse:** (C<sub>57</sub>H<sub>102</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>)<sub>n</sub>; Berechnet (%): C 65,85; H 9,89; N 2,69; S 12,34; Gefunden (%): C 65,42; H 10,27; N 2,60; S 12,13.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 250 °C (9 %); zweite Zerfallsstufe 282 °C (44 %).

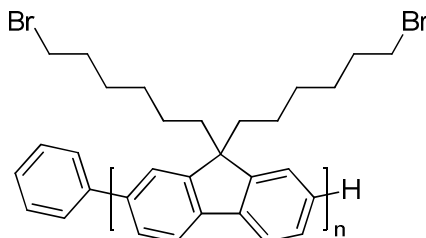
**DSC:** T<sub>g</sub> = 58 °C.

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (MeOH) = 382 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 386 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{max}} (\text{MeOH}) = 416/440 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{max}} (\text{Film}) = 428/450 \text{ nm}$ .

**Ionisationspotential:**  $E_i (\text{AC2}) = 5,6 \text{ eV}$

### 16.3.11. Monophenyl-endfunktionalisiertes Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] (P11)



340 mg (0,49 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-hexylfluoren werden in 16 ml trockenem Tetrahydrofuran und 8 ml entgaster 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung unter Schutzgas vorgelegt. Eine Lösung aus 10 mg (0,02 mmol) Hartwig-Katalysator in 4 ml Tetrahydrofuran wird in einer Portion hinzugegeben und das Zweiphasensystem für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktion mit 5 ml 4 M HCl-Lösung versetzt. Die saure Lösung wird für weitere 30 min gerührt und mit Chloroform verdünnt. Die organische Phase wird separiert und mit 4 M HCl, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ , gesättigter EDTA-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase vom Lösemittel befreit und das Polymer aus wenig Chloroform in Methanol ausgefällt. Abschließend wird das Polymer per Soxhlet-Extraktion jeweils einen Tag mit Methanol und Chloroform gereinigt. Die Chloroformfraktion wird eingeeengt und das Polymer in Methanol gefällt. 184 mg (0,38 mmol WE) eines gelblich weißen Feststoffes werden erhalten.

Ausbeute: 30 %

**GPC:** (THF)  $M_n [\text{g/mol}] = 8.200$ ;  $M_w [\text{g/mol}] = 14.000$ ;  $\text{PD} = 1,7$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,01 – 7,60 (m, 6 H), 7,55 – 7,50 (m, 0,24 H), 7,44 – 7,39 (m, 0,12 H), 3,34 (t,  $J = 6,7 \text{ Hz}$ , 4 H), 2,44 – 1,92 (m, 4 H), 1,81 – 1,66 (m, 4 H), 1,35 – 1,16 (m, 8 H), 1,03 – 0,60 (m, 4 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151,5; 140,5; 140,1; 128,3 + 127,2 (Ph-Endgruppe); 126,4; 121,3; 120,2; 55,3; 40,3; 34,0; 32,6; 29,1; 27,8; 23,7.

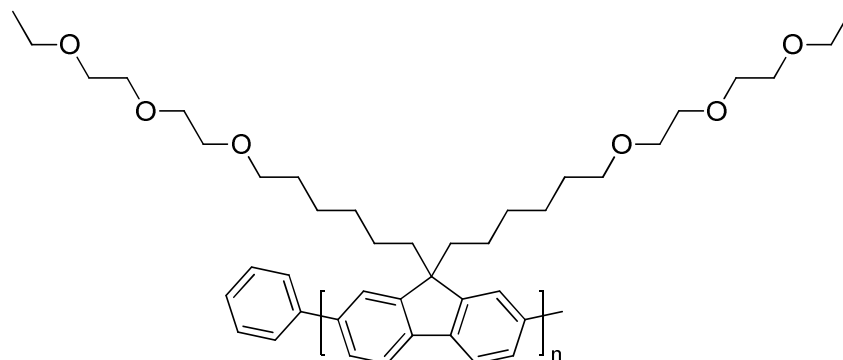
**TGA:** erste Zerfallsstufe 349 °C (12 %); zweite Zerfallsstufe 379 °C (40 %); dritte Zerfallsstufe 443 °C (10 %).

**DSC:** keine Übergänge.

**Absorption:**  $\lambda_{\max}$  (THF) = 388 nm;  $\lambda_{\max}$  (Film) = 386 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 330 nm;  $\lambda_{\max}$  (THF) = 417/ 440 nm;  $\lambda_{\max}$  (Film) = 425/ 450 nm.

### 16.3.12. Monophenyl-endfunktionalisiertes Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren] (P12)



Die Synthese folgt der Vorschrift von Kapitel 16.3.11., wobei 100 mg (0,12 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren und 11 mg (0,02 mmol) Hartwig-Katalysator eingesetzt werden. Im Anschluss an die allgemeine Aufarbeitung wird das Polymer in THF gelöst und durch Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3500 g/mol, MeOH/Toluol 1:1) gereinigt. Die Lösung aus dem Dialyseschlauch wird filtriert und das Polymer vom Lösungsmittel befreit. 73 mg (0,12 mmol WE) eines weichen gelb-bräunlichen Feststoffes werden erhalten.

Ausbeute: 98 %

**GPC:** (THF)  $M_n$  [g/mol] = 5.600;  $M_w$  [g/mol] = 8.200; PD = 1,5.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,96 – 7,57 (m, 6 H), 7,51 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 0,4 H), 7,39 (t,  $J$  = 7,3 Hz, 0,2 H), 3,68 – 3,47 (m, 20 H), 3,41 – 3,30 (m, 4 H), 2,30 – 1,94 (m, 4 H), 1,51 – 1,40 (m, 4 H), 1,24 – 1,14 (m, 14 H), 0,92 – 0,79 (m, 4 H).

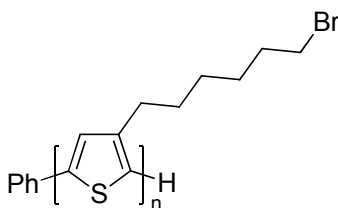
**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151,7; 140,4; 140,0; 128,8 + 127,2 (Ph-Endgruppe); 126,2; 121,3; 120,0; 71,4; 70,6; 70,6; 70,0; 69,8; 66,6; 55,3; 40,4; 30,0; 29,6; 25,8; 24,0; 15,1.

**Absorption:**  $\lambda_{\max}$  (THF oder MeOH) = 381 nm;  $\lambda_{\max}$  (Film) = 381 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 330 nm;  $\lambda_{\max}$  (THF oder MeOH) = 415/ 438 nm;  $\lambda_{\max}$  (Film) = 421/ 446 nm.



### 16.3.13. Monophenyl-endfunktionalisiertes HT-Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (Ph-P3BrHT) (P13)



Die Synthese folgt der Vorschrift von Kapitel 16.3.11., wobei 0,15 g (0,33 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-(6-bromhexyl)-5-bromthiophen in 9 ml THF, 5 ml einer 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und 4,5 mg (9,7 μmol) Hartwig-Katalysator in 4 ml THF eingesetzt werden. Nach Fällung in MeOH wird der Feststoff jeweils einen Tag mit MeOH und Hexan sowie zwei Stunden mit Dichlormethan extrahiert. Aus der Fällung der Dichlormethanfraktion in MeOH werden 50 mg (0,20 mmol WE) eines roten Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 61 %

**GPC:** (THF) Rohprodukt:  $M_n$  [g/mol] = 10.600;  $M_w$  [g/mol] = 14.600; PD = 1,4;  
Dichlormethanfraktion:  $M_n$  [g/mol] = 12.700;  $M_w$  [g/mol] = 19.700; PD = 1,5.

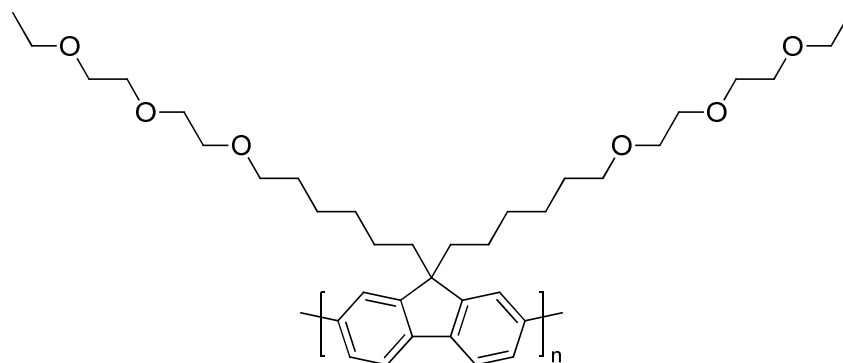
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,63 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 0,06 H), 7,43 – 7,39 (m, 0,06 H), 7,33 – 7,30 (m, 0,03 H), 7,01 (s, 1 H), 3,46 (t,  $J$  = 6,7 Hz, 2 H), 2,91 – 2,76 (m, 2 H), 1,95 – 1,90 (m, 2 H), 1,77 – 1,71 (m, 2 H), 1,59 – 1,43 (m, 4 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 141,4 (Ph-Endgruppe); 139,6; 133,7; 130,6; 128,9 (Ph-Endgruppe); 128,7; 125,5 + 117,7 (Ph-Endgruppe); 33,9; 32,7; 30,3; 29,3; 28,6; 28,0.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 380 °C (9 %); zweite Zerfallsstufe 336 °C (7 %); dritte Zerfallsstufe 384 °C (25 %); vierte Zerfallsstufe 468 °C (34 %).

**DSC:**  $T_{m1}$  = 123 °C,  $T_{m2}$  = 144 °C.

### 16.3.14. Hochmolekulares Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren] (P14)



1,07 g (1,41 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren (**8**) werden in der *glovebox* mit 1,08 g (3,93 mmol) Bis(cyclooctadien)nickel ( $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ) und 0,61 g (3,91 mmol) 2,2-Bipyridin vermengt. Außerhalb der *glovebox* werden unter inerten Bedingungen 50 ml THF, 0,46 ml (3,74 mmol) 1,5-Cyclooctadien und 1,6 ml (0,02 mmol) einer 0,01 molaren Lösung aus Brombenzol in THF hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 °C erhitzt und nochmals 1 ml der 0,01 M Brombenzol-Lösung zugespritzt. Der Kolben wird verschlossen und das Reaktionsgemisch bei 80 °C über Nacht gerührt. Nachdem die Reaktion mit 20 ml 4 M HCl-Lösung endgültig gequenchet wurde, wird die organische Phase mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -, EDTA-Lösung und Wasser gewaschen. Die aufkonzentrierte, organische Lösung wird in einen Dialyseschlauch überführt, der für mehrere Tage mit einem MeOH/Toluol-Gemisch (3 : 4) umspült wird. Das Produkt wird vom Lösemittel befreit und per Soxhlet-Extraktion (4 h MeOH, 24 h Hexan und 3 h Dichlormethan) gereinigt. Aus der Dichlormethan-Fraktion werden 714 mg (1,12 mmol WE) eines hellgelblichen Feststoffs erhalten.

Ausbeute: 79 %

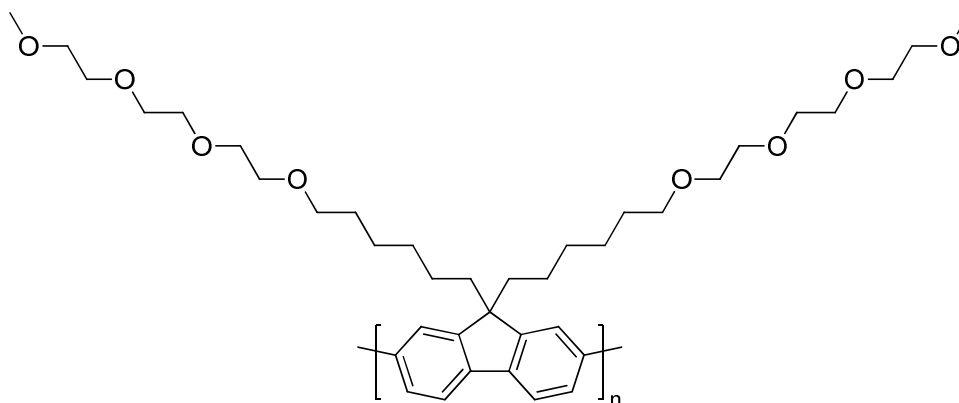
**GPC:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $M_n$  [g/mol] = 30.600;  $M_w$  [g/mol] = 50.400; PD = 1,7.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 428 °C (68 %).

**DSC:**  $T_g$  = 57 °C,  $T_m$  = 90 °C.

**Absorption:**  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH/ $\text{CHCl}_3$  5 : 1) = 404/ 434 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 401/ 430 nm (Schulter).

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 330 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH/ $\text{CHCl}_3$  5 : 1) = 438/ 466 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 435/ 463/ 492 nm.

**16.3.15. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]**

Die Synthese folgt dem Protokoll von Kapitel 16.3.14., wobei 1,40 g (1,71 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-[2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren, 1,32 g (4,80 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub>, 0,74 g (4,74 mmol) 2,2-Bipyridin, 0,6 ml (4,88 mmol) 1,5-Cyclooctadien und 0,8 ml einer 0,01 M Brombenzol-Lösung in THF eingesetzt werden. Das Produkt wurde durch Soxhlet-Extraktion (1 h MeOH, 24 h Hexan und 2 h THF) gereinigt. Aus den MeOH- und THF-Fractionen werden 94 mg (0,14 mmol WE) und 672 mg (1,02 mmol WE) eines hellgelblichen Feststoffs erhalten.

Ausbeute (MeOH- + THF-Fraktion): 68 %

**GPC:** (MeOH)  $M_n$  [g/mol] = 15.800;  $M_w$  [g/mol] = 38.600; PD = 2,4; (THF)  $M_n$  [g/mol] = 43.300;  $M_w$  [g/mol] = 96.700; PD = 2,2.

Folgende Messwerte stammen von der THF-Fraktion:

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,00 – 7,50 (m, 6 H), 3,70 – 3,60 (m, 16 H), 3,56 – 3,52 (m, 8 H), 3,40 – 3,30 (m, 10 H), 2,6 – 1,90 (m, 3 H), 1,55 – 1,39 (m, 4 H), 1,30 – 0,7 (m, 12 H).

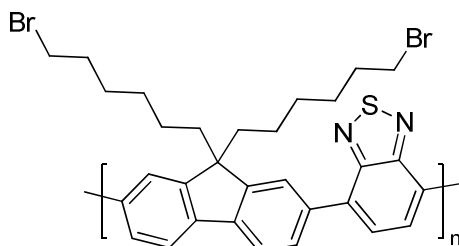
**<sup>13</sup>C{H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 151,7; 140,4; 140,0; 126,3; 121,3; 120,0; 71,9; 71,4; 70,6; 70,6; 70,5; 70,5; 70,0; 59,0; 55,3; 40,4; 30,0; 29,6; 25,8; 24,0.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 427 °C (70 %).

**DSC:**  $T_{m1}$  = 43 °C,  $T_{m2}$  = 83 °C.

**Absorption:**  $\lambda_{max}$  (MeOH/CHCl<sub>3</sub> 7 : 1) = 407/ 432 nm;  $\lambda_{max}$  (Film) = 386/ 399/ 430 nm (Schulter).

**Emission:**  $\lambda_{exc}$  = 330 nm;  $\lambda_{max}$  (MeOH/CHCl<sub>3</sub> 7 : 1) = 437/ 461 nm;  $\lambda_{max}$  (Film) = 435/ 463/ 492 nm.

**16.3.16. Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren-*alt*-1,4-benzothiadiazol] (PFB6-BT)**

755 mg (1,95 mmol) 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol und 1,23 g (1,89 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren werden unter inerten Bedingungen mit 45 ml Toluol, 5 ml entgastem Butanol und 5 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung vermischt. Bei 70 °C werden 80 mg (0,07 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 10 ml Toluol hinzugegeben. Das Schlenkgefäß wird verschlossen und bei 100 °C über zwei Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform verdünnt und gründlich mit einer 2 M HCl-, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-, gesättigter EDTA- und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird eingengt und in Methanol ausgefällt. Der Feststoff wird abfiltriert und per Soxhlet-Extraktion jeweils zwei Tage mit Methanol, *n*-Hexan, Diethylether, Aceton und Ethylacetat gereinigt. Im Anschluss wird über zwei Stunden mit Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanfraktion wird eingengt und das Polymer in Methanol ausgefällt. Die komplette Soxhlet-Extraktion einschließlich der Fällung in Methanol wird ein weiteres Mal wiederholt. Nach Trocknen des Polymers unter Hochvakuum werden 345 mg (0,55 mmol WE) eines hellbräunlichen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 29 %

**GPC:** (TCB, 135 °C)  $M_n$  [g/mol] = 2.800;  $M_w$  [g/mol] = 5.100; PD = 1,8.

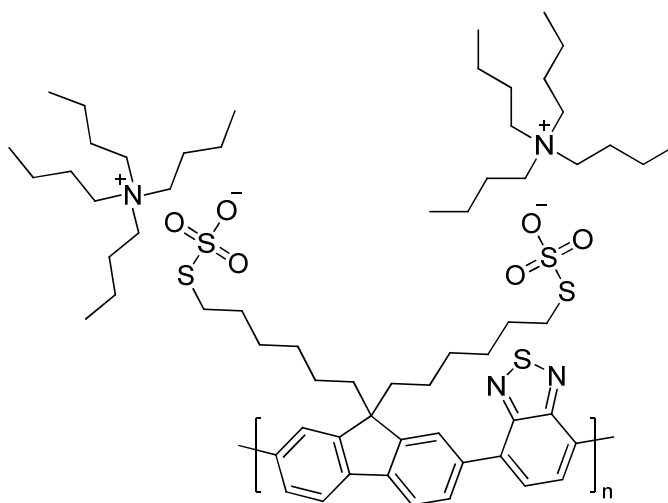
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 8,17 – 7,93 (m, 8 H), 3,39 – 3,27 (m, 4 H), 2,31 – 2,04 (m, 4 H), 1,79 – 1,67 (m, 4 H), 1,38 – 1,15 (m, 8 H), 1,04 – 0,80 (m, 4 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 154,6; 151,7; 141,0; 136,8; 133,7; 128,8; 128,4; 124,3; 120,5; 55,5; 40,2; 35,0; 33,0; 29,5; 28,1; 24,2.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 294 °C (23 %); zweite Zerfallsstufe 360 °C (10 %); dritte Zerfallsstufe 438 °C (13 %); vierte Zerfallstufe 620 °C (7 %).

**DSC:**  $T_g$  = 59 °C.

**16.3.17. Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren-*alt*-1,4-benzothiadiazol]**  
**(PBTHF-BT)**



65 mg (0,104 mmol WE) Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren-*alt*-1,4-benzothiadiazol], 0,40 g (1,24 mmol) TBAB und 0,54 g (3,24 mmol) Natriumthiosulfat werden in 13 ml THF sowie 1,4 ml tridestilliertem Wasser unter Schutzgasatmosphäre gelöst und bei 80 °C über Nacht gerührt. Die braun gelbliche organische Phase wird von der wässrigen Phase abgetrennt, filtriert und in einen Dialyseschlauch (outoff der Dialysemembran: 3.500 g/mol) gefüllt. Die Dialyse wird für einen Tag in einer Lösung aus 0,40 g TBAB in 1,2 l MeOH/Toluol 1 : 1 und dreimal jeweils einen Tag in MeOH durchgeführt. Die goldfarbene Lösung aus dem Dialyseschlauch wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und der orange rote Rückstand im direkten Anschluss in 250 ml Wasser aufgenommen und für 10 min gerührt. Der orange Feststoff wird filtriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Der Filter wird an der Luft getrocknet und das Polymer mit Methanol herausgewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer werden 93 mg (0,079 mmol WE) Polymer in Form eines orangen klaren Films erhalten. Der Kolben wird unter inerten Bedingungen verschlossen und aufbewahrt.

Ausbeute: 76 %

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, MeOD)  $\delta$  8,72 – 7,11 (m, 8 H), 3,30 – 3,09 (m, 16 H), 3,09 – 2,88 (m, 4 H), 1,85 – 1,45 (m, 20 H), 1,44 – 1,34 (m, 16 H), 1,32 – 1,27 (m, 4 H), 1,18 – 1,08 (m, 4 H), 1,07 – 0,89 (m, 24 H), 0,86 – 0,67 (m, 4 H).

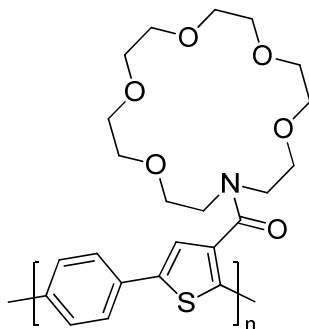
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  153,6; 151,1; 140,2; 136,1; 132,4; 128,5; 128,4; 123,7; 120,2; 57,5; 34,0; 29,2; 29,0; 28,4; 28,1; 23,6; 23,0; 19,1; 13,4.

**Absorption:**  $\lambda_{\max}$  (MeOH) = 321/ 447 nm;  $\lambda_{\max}$  (Film) = 324/ 461 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 300 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH) = 568 nm;  $\lambda_{\max}$  (Film) = 560 nm.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 214 °C (3 %); zweite Zerfallsstufe 290 °C (23 %); dritte Zerfallsstufe 360 °C (8 %); vierte Zerfallstufe 422 °C (12 %); fünfte Zerfallsstufe 619 °C (6 %).

### 16.3.18. Poly[3-((Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid)thiophen-*alt*-1,4-phenylen]



563 mg (1,06 mmol) 2,5-Dibromthiophen-3-(Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid und 175 mg (1,06 mmol) frisch umkristallisiertes 1,4-Diboronsäurebenzol werden unter inerten Bedingungen in 35 ml DMF gelöst. 10 ml einer 1,3 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung werden hinzugegeben und die Lösung erwärmt. Bei 65 °C wird die Polykondensation durch die Injektion von 30 mg (0,13 mmol)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  in 10 ml DMF gestartet. Das Reaktionsgefäß wird geschlossen und das Reaktionsgemisch bei 90 °C für drei Tage gerührt. Die tiefgrüne Suspension wird mit Chloroform verdünnt und gründlich mit gesättigter EDTA-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird eingeeengt und per Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3.500 g/mol, MeOH) gereinigt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel entfernt, der Feststoff in wenig Chloroform gelöst und das Polymer in Diethylether ausgefällt. Das grün-schwarze Produkt wird abfiltriert und mit Hexan, Toluol und Chloroform jeweils einen Tag extrahiert. Die Toluol- sowie Chloroformfraktion werden eingeeengt und aus wenig Chloroform in Diethylether gefällt. 290 mg (0,65 mmol WE) eines hellgelben und 116 mg (0,26 mmol WE) eines grün schwarzen Feststoffes werden aus den Toluol- und Chloroformfraktionen erhalten. Für weitere Untersuchungen wird das Polymer aus der Toluolfraktion verwendet.

Ausbeute: 61 % (Toluolfraktion)

**GPC:** (THF)  $M_n$  [g/mol] = 9.700;  $M_w$  [g/mol] = 28.000; PD = 2,9.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,89 – 7,54 (m, 4 H), 7,50 – 7,31 (m, 1 H), 3,98 – 3,76 (m, 4 H), 3,72 – 3,35 (m, 20 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168,2; 143,3; 140,0; 138,9; (m, 1H), 134,6; 133,1; 128,2; 128,0; 127,4; 127,3; 126,2; 126,1; 124,4; 70,8; 70,7; 70,6; 70,4; 70,2; 69,3; 69,2; 49,5; 45,8.

**Elementaranalyse:** (C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>6</sub>S)<sub>n</sub>; Berechnet (%): C 61,72; H 6,53; N 3,13; S 7,16; Gefunden (%): C 60,35; H 6,86; N 3,03; S 7,16.

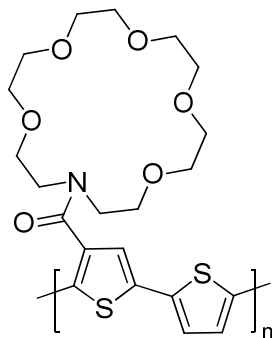
**DSC:** T<sub>g</sub> = 81,5 °C

**TGA:** erste Zerfallsstufe 422 °C (51 %).

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 406 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 419 nm.

**Emission:** λ<sub>exc</sub> = 330 nm; λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 486 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 526 nm.

### 16.3.19. Poly[3-((Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid)thiophen-*alt*-2,5-thiophen]



236 mg (0,44 mmol) 2,5-Dibromthiophen-3-(Aza-[18]Krone-6)carbonsäureamid und 75 mg (0,44 mmol) frisch umkristallisiertes Thiophen-2,5-diboronsäure (Umkristallisation aus H<sub>2</sub>O) werden unter inerten Bedingungen in 15 ml DMF gelöst. Bei 50 °C werden 2,5 ml einer 1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und 12,7 mg (0,06 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub> in 5 ml DMF hinzugegeben und das Reaktionsgefäß geschlossen. Das Reaktionsgemisch wird bei 90 °C für zwei Tage gerührt. Anschließend wird filtriert und mit Chloroform nachgespült. Das Filtrat wird mit Wasser und gesättigter EDTA gewaschen. Die organische Phase wird vom Lösemittel befreit und das resultierende schwarz-rot gefärbte schleimige Produkt in 30 ml Toluol gelöst. Die Suspension wird ein weiteres Mal filtriert und das Filtrat per Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3.500 g/mol, MeOH/THF 1:1) gereinigt. Das Rohprodukt wird vom Lösemittel befreit und ein weiteres Mal in Toluol gelöst und für 30 min bei 80 °C gerührt. Im Anschluss wird filtriert, das Filtrat eingengt, der Feststoff getrocknet und aus wenig Chloroform in Diethylether ausgefällt. Der Feststoff wird einen Tag mit *n*-Hexan und zwei Stunden mit Dichlormethan

per Soxhlet-Extraktion gereinigt. Die Dichlormethanfraktion wird eingengt und das Polymer in *n*-Hexan ausgefällt. 50 mg (0,11 mmol WE) eines roten Feststoffs werden erhalten.

Ausbeute: 25 %

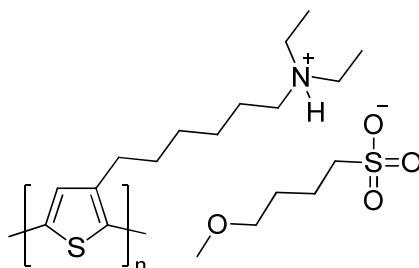
**GPC:** (CHCl<sub>3</sub>) M<sub>n</sub> [g/mol] = 2.700; M<sub>w</sub> [g/mol] = 4.100; PD = 1,5.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,28 – 7,06 (m, 3 H), 3,95 – 3,78 (m, 4 H), 3,70 – 3,50 (m, 20 H).

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 462 nm; λ<sub>max</sub> (MeOH) = 455 nm.

**Emission:** λ<sub>exc</sub> = 360 nm; λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 564 nm; λ<sub>max</sub> (MeOH) = 564 nm.

### 16.3.20. Poly[3-(6-(*N,N*-diethylammonium)hexyl)thiophen]-4-Methoxybutan-1-sulfonat (P3DEAHT · MBS)



58 mg Rohprodukt **P5** (vor der Basen-Behandlung) werden in 18 ml eines MeOH/THF-Gemisches (2 : 1) gelöst und mit 2,5 ml Butansulfon bei 75 °C für zwei Tage gerührt. Das Lösemittel wird destillativ abgetrennt und das resultierende Öl mit Diethylether vermengt, bis sich ein Niederschlag bildet. Die Lösung wird abdekantiert und der Prozess zweimal wiederholt. Der Niederschlag wird in wenig Methanol gelöst und für 24 h per Dialyse (Lösemittel MeOH) gereinigt. Die Lösung wird aufkonzentriert ( $c \approx 150$  mg/ml) und langsam mit Diethylether verdünnt (ca. 20 ml) bis sich ein dunkler Niederschlag absetzt. Die noch trübe Lösung wird abdekantiert und der Prozess zwei weitere Male wiederholt. Trocknen unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) ergeben MBS-P3DEAHT in Form eines dunkelroten Feststoffs.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 10,08 (s, 1 H), 7,22 (s, 1 H), 3,28 (t,  $J = 6,2$  Hz, MBS), 3,20 (s, MBS), 3,16 – 3,06 (m, 4 H), 3,05 – 2,96 (m, 2 H), 2,88 – 2,75 (m, 2 H), 2,50 – 2,45 (m, MBS), 1,78 – 1,63 (m, 4 H), 1,62 – 1,58 (m, MBS), 1,56 – 1,51 (m, MBS), 1,46 – 1,32 (m, 4 H), 1,22 – 1,13 (m, 6 H).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeOD) δ 7,14 (s, 1 H), 3,41 (t,  $J = 6,3$  Hz, MBS), 3,31 (s, MBS), 3,28 – 3,18 (m, 4 H), 3,17 – 3,10 (m, 2 H), 2,95 – 2,85 (m, 2 H), 2,84 – 2,79 (m, MBS), 1,90 – 1,82

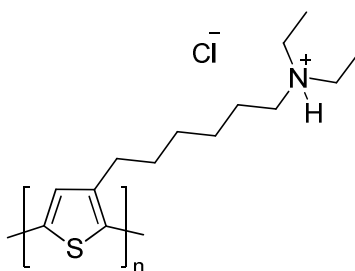


(m, MBS), 1,80 – 1,72 (m, 4 H), 1,71 – 1,65 (m, MBS), 1,60 – 1,43 (m, 4 H), 1,37 – 1,27 (m, 6 H).

**Absorption:**  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O) = 440 nm;  $\lambda_{\max}$  (MeOH) = 437 nm;  $\lambda_{\max}$  (DMSO) = 449 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 370 nm;  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O) = 597 nm (breite Bande);  $\lambda_{\max}$  (MeOH) = 562 nm;  $\lambda_{\max}$  (DMSO) = 578 nm.

### 16.3.21. Poly[3-(6-(*N,N*-diethylammomium)hexyl)thiophen] (P3DEAHT HCl)



Zu einer Lösung aus 39,5 mg (0,17 mmol WE) Poly[3-(6-(*N,N*-diethylamin)hexyl)thiophen] (**P5**) in 5 ml THF werden 5 ml 5 M HCl-Lösung gegeben und das Gemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung in eine Dialyse-Membran gegeben und zunächst mit Wasser und danach mit Methanol umspült. Im Anschluss wird die Lösung eingengt und das Polymer in Diethylether gefällt. Nach Trocknen im Hochvakuum werden 45 mg (0,16 mmol) Produkt erhalten.

Ausbeute: 97 %

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeOD)  $\delta$  7,14 (s, 1 H), 3,29 – 3,19 (m, 4 H), 3,17 – 3,08 (m, 2), 2,95 – 2,84 (m, 2 H), 1,88 – 1,69 (m, 4 H), 1,62 – 1,44 (m, 4 H), 1,40 – 1,26 (m, 6 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, MeOD)  $\delta$  141,5; 134,9; 131,7; 130,3; 53,2; 48,4; 31,5; 30,2; 30,1; 27,6; 25,0; 9,3.

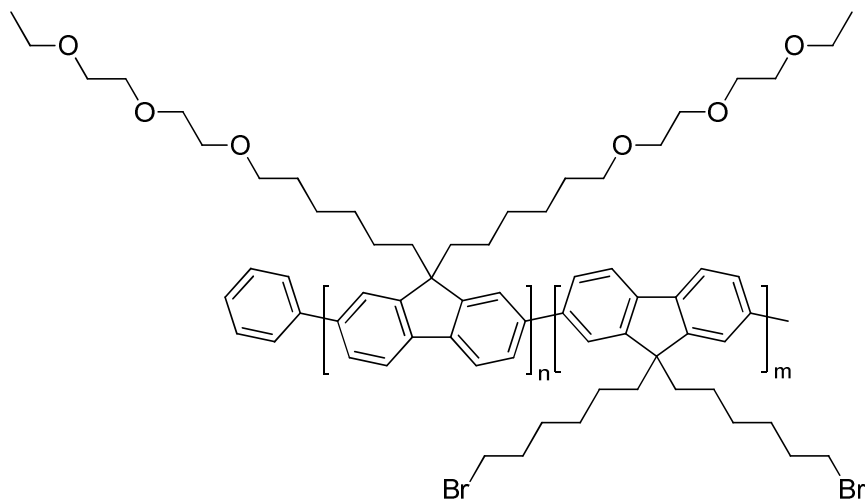
**TGA:** erste Zerfallsstufe 285 °C (24 %); zweite Zerfallsstufe 425 °C (10 %); dritte Zerfallsstufe 478 °C (36 %).

**DSC:** keine Übergänge.

**Elementaranalyse:** (C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>ClNS)<sub>n</sub>; Berechnet (%): C 61,40; H 8,83; N 5,11; S 11,71; Gefunden (%): C 56,87; H 8,54; N 4,70; S 11,73.

## 16.4. Diblockcopolymer-Synthesen

### 16.4.1. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] (P15)



130 mg (0,16 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren werden unter Inertgas in 10 ml THF und 5 ml entgaster 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung vorgelegt. 6 mg (0,013 mmol) Hartwig-Katalysator in 5 ml THF werden in einer Portion hinzugegeben und die Lösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden 110 mg (0,158 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren in 5 ml THF in die leicht gelblich klare Reaktionslösung injiziert. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird die Reaktion mit 10 ml 4 M HCl-Lösung abgebrochen und das Reaktionsgemisch für weitere 30 min gerührt. Die Lösung wird mit Chloroform verdünnt und mit 4 M HCl-, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-, gesättigter EDTA-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird separiert, eingengt und durch Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3.500 g/mol, 24 h Toluol/MeOH 1 : 1, 24 h Toluol) gereinigt. Im Anschluss an die Dialyse wird das Polymer vom Lösemittel befreit, aus Chloroform in Methanol gefällt und abfiltriert. 150 mg eines leicht bräunlichen Feststoffs werden erhalten. Zur weiteren Reinigung wird das Polymer in einem Gemisch aus 200 ml Chloroform und 300 ml einer wässrigen Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung für zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und eingengt. Das Polymer wird in Methanol gefällt und per Soxhlet-Extraktion für einen Tag mit Methanol und eine Stunde mit Chloroform gereinigt. Einengen der Chloroformfraktion und Fällung des Polymers in Methanol ergeben 90 mg eines leicht gelblichen Feststoffes.

**GPC:** (THF) Rohprodukt:  $M_n$  [g/mol] = 21.500;  $M_w$  [g/mol] = 41.000; PD = 1,9; (THF) Chloroformfraktion:  $M_n$  [g/mol] = 32.400;  $M_w$  [g/mol] = 82.700; PD = 2,6.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,98 – 7,60 (m, 10 H), 7,55 – 7,49 (m, 0,13 H), 7,40 (t,  $J$  = 6,2; 0,13 H), 3,68 – 3,48 (m, 20 H), 3,38 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 4 H), 3,33 (t,  $J$  = 6,7 Hz, 3 H), 2,56 – 1,92 (m, 7 H), 1,80 – 1,70 (m, 3 H), 1,53 – 1,42 (m, 4 H), 1,38 – 1,12 (m, 20 H), 1,01 – 0,64 (m, 7 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151,7; 151,5; 140,5; 140,1; 128,8 + 127,2 (Ph-Engruppe); 126,3; 126,2; 121,3; 120,2; 120,0; 71,4; 70,7; 70,6; 70,0; 69,8; 66,6; 55,3; 40,5; 40,3; 34,0; 32,6; 30,0; 29,6; 29,1; 27,8; 25,9; 24,0; 23,7; 15,2.

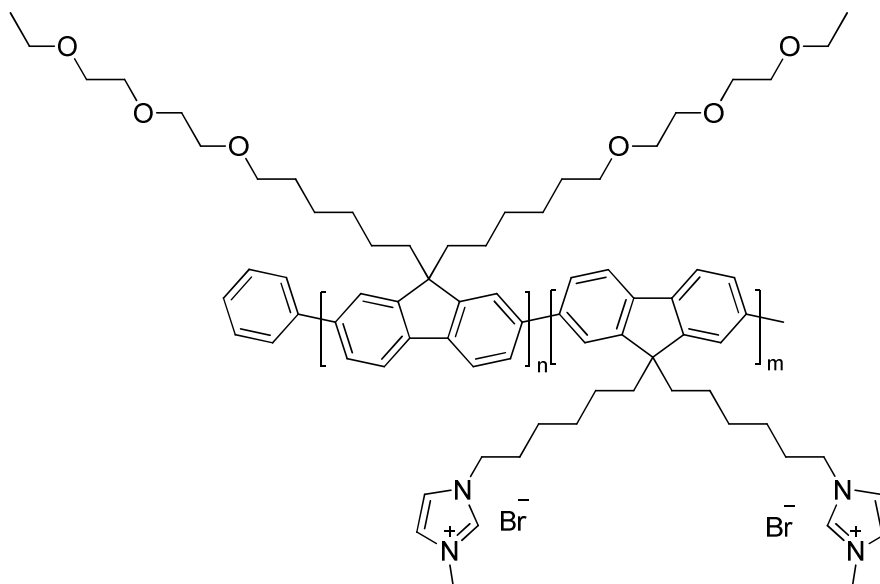
**TGA:** erste Zerfallsstufe 400 °C (53 %); zweite Zerfallsstufe 435 °C (13 %); dritte Zerfallsstufe 539 °C (13 %).

**DSC:**  $T_m$  = 62 °C

**Absorption:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 392 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 397 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 330 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 420 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 428/ 451/ 482 nm (Schulter).

#### 16.4.2. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[9,9-bis(6-(*N*-methylimidazolium)hexyl)fluoren] (P16)



53,4 mg (0,097 mmol WE) Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren] werden unter Schutzgas in 5 ml THF gelöst. Bei 50 °C werden 0,1 ml (1,25 mmol) *N*-Methylimidazol injiziert und die Reaktionslösung bei 80 °C über Nacht gerührt. Die klar gelbliche Lösung wird per Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3.500 g/mol, Methanol) gereinigt und das Polymer vom Lösemittel befreit. Der gold-gelbe

Rückstand wird in wenig Chloroform/Methanol 1 : 1 aufgenommen, in Diethylether gefällt und abfiltriert. Der feine Niederschlag wird aus dem Filter herausgelöst und die Lösung bis zur Trockne eingedampft und unter Vakuum getrocknet, wobei 50 mg Feststoff erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, MeOD)  $\delta$  8,16 – 7,60 (m, 10 H), 7,52 – 7,43 (m, 3 H), 4,26 – 4,04 (m, 3 H), 3,92 (s, 4), 3,66 – 3,44 (m, 20 H), 3,37 (t,  $J = 6,4$  Hz, 4 H), 2,65 – 1,91 (m, 4 H), 1,88 – 1,63 (m, 3 H), 1,52 – 0,73 (m, 31 H).

**$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz, MeOD)  $\delta$  152,5; 152,3; 141,4; 141,1; 129,5 + 127,8 (Ph-Endgruppe); 127,1; 124,5; 123,3; 122,1; 121,7; 120,9; 72,0; 71,2; 71,2; 70,7; 70,5; 67,3; 56,2; 50,5; 41,2; 36,5; 30,9; 30,5; 30,4; 30,1; 26,8; 26,5; 24,7; 15,4.

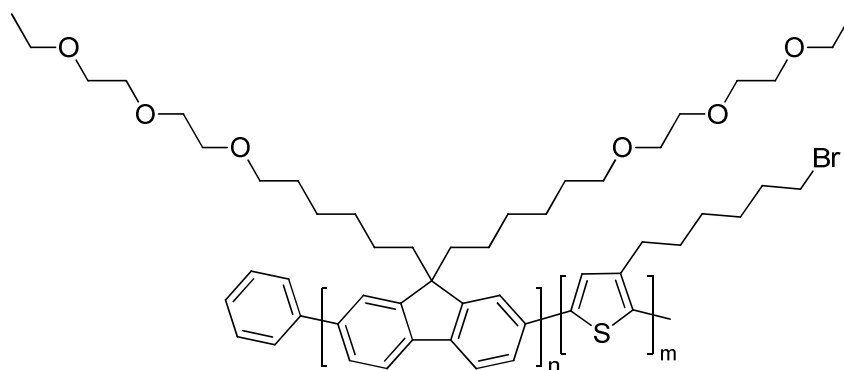
**TGA:** erste Zerfallsstufe 304 °C (12 %); zweite Zerfallsstufe 330 °C (17 %); dritte Zerfallsstufe 383 °C (10 %); vierte Zerfallsstufe 435 °C (30 %).

**DSC:**  $T_m = 53$  °C

**Absorption:**  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) = 394 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 404 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}} = 330$  nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) = 423 nm;  $\lambda_{\text{max}}$  (Film) = 436/ 462/ 490 nm.

### 16.4.3. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (P17)



#### Ansatz: P17 A

Die Reaktionsdurchführung folgt der Vorschrift von Kapitel 16.4.1., wobei 58 mg (0,07 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren für den ersten Polykondensationsschritt und 56 mg (0,12 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-(6-bromhexyl)-5-bromthiophen für den zweiten Polykondensationsschritt eingesetzt werden. Die Menge des Hartwig-Katalysators beträgt 2,7 mg (5,8  $\mu\text{mol}$ ). Zur Aufarbeitung wird mit Chloroform verdünnt und mit 4 M

#### IV. Experimenteller Teil

---

HCl-, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-, EDTA-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird eingengt und das Polymer in Methanol gefällt. Der Feststoff wird im nächsten Schritt jeweils einen Tag mit Methanol und Hexan sowie zwei Stunden mit Chloroform durch Soxhlet-Extraktion gereinigt. Die Chloroformfraktion wird vom Lösemittel befreit und das Polymer in Methanol ausgefällt. Nach Vakuumtrocknen werden 52 mg eines roten Feststoffs erhalten.

Ausbeute: Chloroformfraktion 71 %; Hexanfraktion (20 mg) 27 %.

**GPC:** (THF) Chloroformfraktion:  $M_n$  [g/mol] = 21.800;  $M_w$  [g/mol] = 31.900; PD = 1,5; (THF) Hexan:  $M_n$  [g/mol] = 15.800;  $M_w$  [g/mol] = 22.600; PD = 1,4.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,95 – 7,61 (m, 6 H), 7,01 (s, 2 H), 3,66 – 3,50 (m, 20 H), 3,46 (t,  $J$  = 6,8 Hz, 4 H), 3,38 (t,  $J$  = 6,5 Hz, 4 H), 2,93 – 2,75 (m, 4 H), 2,40 – 1,98 (m, 4 H), 1,96 – 1,88 (m, 4 H), 1,81 – 1,71 (m, 4 H), 1,57 – 1,45 (m, 14 H), 1,24 – 1,15 (m, 14 H), 0,92 – 0,84 (m, 4 H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  151,7; 140,4; 140,0; 139,6; 133,7; 130,6; 128,7; 126,2; 121,3; 120,0; 71,4; 70,6; 70,6; 70,0; 69,8; 66,6; 55,3; 40,4; 33,9; 32,7; 30,3; 30,0; 29,6; 29,3; 28,6; 28,0; 25,8; 24,0; 15,1.

**Absorption:**  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 393/ 442 nm;  $\lambda_{\max}$  (Film) = 398/ 503 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 330 nm;  $\lambda_{\max}$  (THF) = 416/ 441/ 574/ 611 nm;  $\lambda_{\text{exc}}$  = 360 nm;  $\lambda_{\max}$  (Film) = 434/ 460/ 633/ 677 nm.

#### **Ansatz: P17 B**

138 mg (0,17 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren, 123 mg (0,27 mmol) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3-(6-bromhexyl)-5-bromthiophen und 4,5 mg (9,7  $\mu$ mol) Katalysator werden eingesetzt.

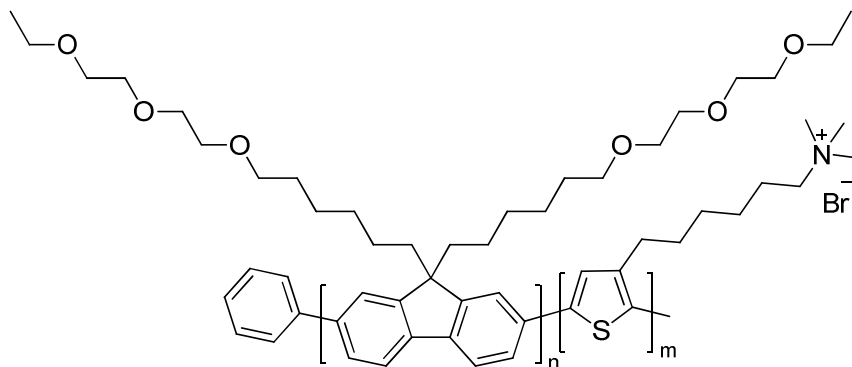
Ausbeute: Chloroformfraktion (129 mg) 76 %

**GPC:** (THF) Rohprodukt:  $M_n$  [g/mol] = 22.800;  $M_w$  [g/mol] = 34.100; PD = 1,5; (THF) Chloroformfraktion:  $M_n$  [g/mol] = 29.900;  $M_w$  [g/mol] = 44.600; PD = 1,5.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7,95 – 7,61 (m, 6 H), 7,01 (s, 3,5 H), 3,66 – 3,50 (m, 20 H), 3,46 (t,  $J$  = 6,8 Hz, 7 H), 3,38 (t,  $J$  = 6,5 Hz, 4 H), 2,93 – 2,75 (m, 7 H), 2,40 – 1,98 (m, 4 H),

1,96 – 1,88 (m, 7 H), 1,81 – 1,71 (m, 7 H), 1,57 – 1,45 (m, 18 H), 1,24 – 1,15 (m, 14 H), 0,92 – 0,84 (m, 4 H).

#### 16.4.4. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (P18)



50 mg Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] (**P17 B**) werden unter Schutzgas in 10 ml THF vorgelegt. Bei 40 °C werden 2 ml (12,94 mmol) einer 45 %igen wässrigen Lösung hinzuge tropft. Der Kolben wird verschlossen und die klare rötliche Lösung bei 80 °C über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird eingengt, mit wenig Methanol verdünnt und durch Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3.500 g/mol) erst in Methanol, dann in einem Methanol-THF-Gemisch 3 : 1, gereinigt. Nach Entfernen des Lösemittels werden 55 mg eines roten Polymers erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, MeOD) δ 7,92 – 7,51 (m, 6 H), 7,02 (s, 3 H), 3,63 – 3,46 (m, 20 H), 3,45 – 3,39 (m, 6 H), 3,38 – 3,34 (m, 4 H), 3,18 (s, 27 H), 2,91 – 2,78 (m, 6 H), 2,32 – 1,92 (m, 4 H), 1,81 – 1,75 (m, 12 H), 1,62 – 1,37 (m, 20 H), 1,35 – 1,06 (m, 14 H), 0,97 – 0,67 (m, 4 H).

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, MeOD) δ 152,6; 141,5; 141,2; 140,9; 134,6; 131,5; 129,8; 127,2; 122,0; 121,0; 72,1; 71,4; 71,3; 70,8; 70,6; 67,6; 67,4; 56,3; 53,6; 41,2; 31,3; 30,5; 30,3; 30,1; 29,9; 27,0; 26,6; 24,9; 23,8; 15,5.

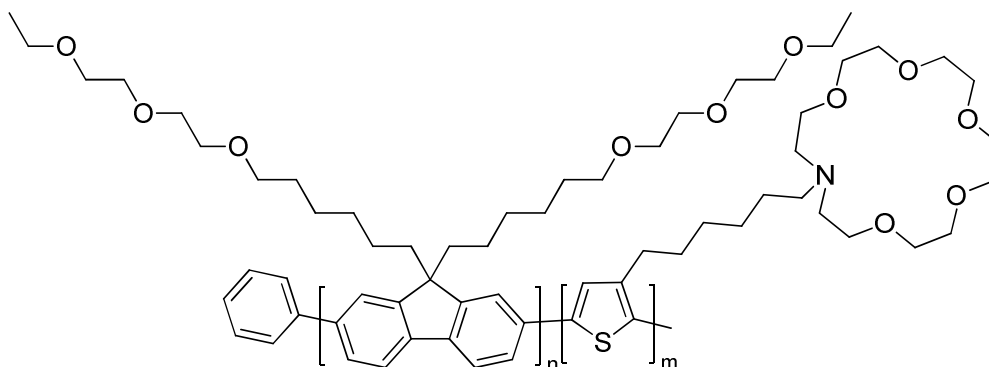
**Absorption:** λ<sub>max</sub> (MeOH/THF 1 : 1) = 393/ 439 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 403/ 498 nm.

**Emission:** λ<sub>exc</sub> = 330 nm; λ<sub>max</sub> (MeOH/THF 1 : 1) = 416/ 571 nm; λ<sub>max</sub> (Film) = 670 nm.

**TGA:** erste Zerfallsstufe 203 °C (3 %); zweite Zerfallsstufe 266 °C (22 %); dritte Zerfallsstufe 438 °C (35 %); vierte Zerfallsstufe 473 °C (6 %).

**DSC:** T<sub>m</sub> = 52 °C

### 16.4.5. Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen] (P19)



27 mg Poly[9,9-bis(6-[2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy]hexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] **P17 A** und 100 mg Aza-[18]Krone-6 werden unter Schutzgasatmosphäre in 3,5 ml THF und 1,5 ml DMF gelöst. Der Kolben wird verschlossen und die klar rötliche Lösung bei 80 °C für vier Tage gerührt. Nach der Reaktion wird das Polymer durch Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3.500 g/mol) acht Stunden mit Methanol, einen Tag mit 10,0 g NaOH in 1,2:1 eines Methanol-Toluol-Gemisches (1 : 1) und nochmals zwei Tage mit Methanol gereinigt. Das Polymer wird vom Lösemittel befreit und aus wenig Chloroform in Hexan ausgefällt. Der Feststoff wird durch Soxhlet-Extraktion einen Tag mit Hexan, zwei Stunden mit Dichlormethan und einen Tag mit einem Methanol/Chloroform-Gemisch extrahiert. Die Dichlormethan- und Methanol/Chloroform-Fractionen werden vom Lösemittel befreit, wobei ein roter Feststoff erhalten wird. Die Polymerproben werden in gelöster Form aufbewahrt, da eine längere Lagerung des Feststoffs zu Löslichkeitsproblemen führt.

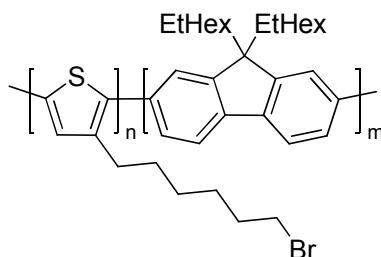
Ausbeute: Dichlormethanfraktion: 28 mg; Methanol/Chloroformfraktion: 18,7 mg

Folgende Angaben beziehen sich auf die Dichlormethanfraktion:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD 1 : 1) δ 7,98 – 7,54 (m, 6 H), 6,99 (s, 2 H), 3,70 – 3,48 (m, 60 H), 3,37 (t, *J* = 6,7 Hz, 4 H), 3,06 – 2,71 (m, 12 H), 2,69 – 2,38 (m, 4 H), 2,26 – 1,99 (m, 4 H), 1,88 – 1,63 (m, 4 H), 1,56 – 1,13 (m, 30 H), 0,97 – 0,71 (m, 4 H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>/MeOD 1 : 1) δ 151,7; 140,4; 140,0; 139,7; 133,1; 130,6; 128,8; 126,2; 121,3; 120,0; 71,4; 70,8; 70,7; 70,6; 70,6; 70,5; 70,4; 70,3; 70,0; 69,8; 69,8; 66,6; 55,8; 55,3; 53,8; 40,4; 30,6; 30,0; 29,6; 29,4; 28,7; 27,3; 26,7; 25,8; 24,0; 15,1.

DSC: T<sub>m1</sub> = 61 °C; T<sub>m2</sub> = 72 °C.

16.4.6. Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-bromhexyl)thiophen]

2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-dialkylfluoren (2,98 g, 5 mmol) und 110 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,1 mmol) werden in 8 ml Toluol unter inerten Bedingungen gelöst. Im Anschluss werden 10 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung hinzugegeben und die Reaktionslösung bei 85 °C für acht Stunden gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 230 mg (0,94 mmol) Br-P3BrHT in 2 ml Toluol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 40 h bei 85 °C gerührt. Das Polymer wird in Methanol gefällt, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser, NaCl-, NaHCO<sub>3</sub>- und EDTA-Lösung gewaschen. Nach Fällung in Methanol wird der Feststoff per Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Hexan und Chloroform gereinigt. Die Chloroformfraktion wird in Aceton gefällt und der Feststoff im Hochvakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet. Die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

	M <sub>n</sub> [g/mol] P3BrHT	PD P3BrHT	M <sub>n</sub> [g/mol] PF2/6- <i>b</i> -P3BrHT	PD PF2/6- <i>b</i> -P3BrHT	Errechnetes M <sub>n</sub> [g/mol] PF2/6 (Einheiten)	Ausbeute [%]
<b>1</b>	13.200 ( <b>P1 C3</b> )	1,1	20.700	1,6	7.500 (19)	14
<b>2</b>	13.200 ( <b>P1 C3</b> )	1,1	28.300	4,0	15.100 (39)	5
<b>3</b>	15.400 ( <b>P1 D</b> )	1,2	28.900	1,6	13.500 (35)	11
<b>4</b>	11.500 ( <b>P1 C</b> )	1,1	18.600	1,3	7.100 (18)	12

**GPC:** (THF) Chloroform: M<sub>n</sub> [g/mol] = 21.000; M<sub>w</sub> [g/mol] = 33.600; PD = 1,6.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 7,99 – 7,23 (m, 1,7 H), 6,98 (s, 1 H), 3,43 (t, *J* = 6,7 Hz, 2 H), 2,97 – 2,65 (m, 2 H), 2,28 – 1,95 (m, 1 H), 1,92 – 1,41 (m, 10 H), 1,37 – 0,23 (m, 9 H).

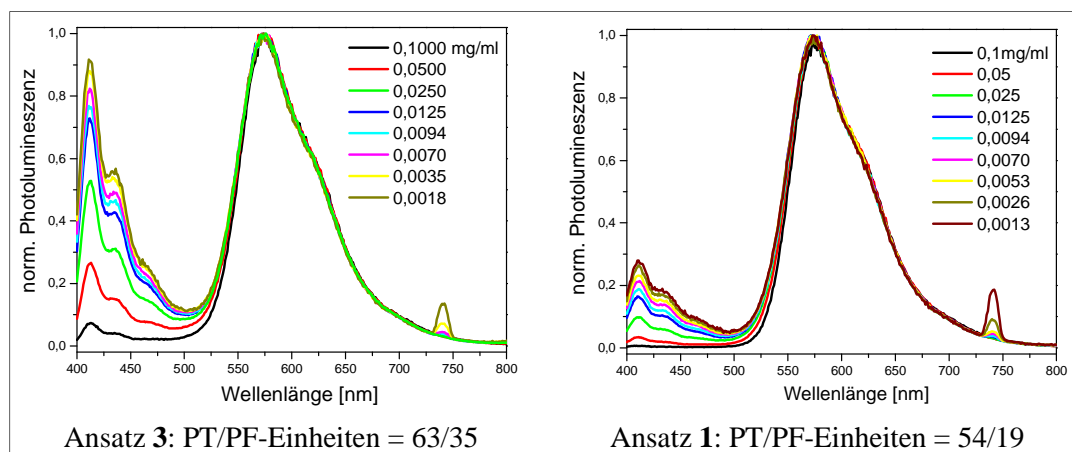
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 151,4; 140,4; 140,0; 133,9; 130,8; 128,9; 127,4; 126,4; 123,3; 120,1; 55,4; 44,6; 35,0; 34,8; 33,0; 30,6; 29,6; 28,9; 28,3; 27,5; 23,1; 14,4; 10,8.

**Absorption:** λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 375/ 441 nm.

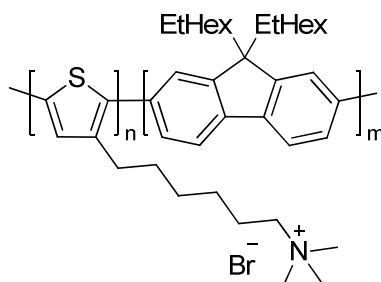
**Emission:** λ<sub>exc</sub> = 380 nm; λ<sub>max</sub> (CHCl<sub>3</sub>) = 412/ 575 nm.

**Abb. 2:** Normierte Emissionsspektren in Chloroform (Anregung: 370 nm) in Abhängigkeit von Konzentration und Blocklängenverhältnis PF/PT:



Abbildung 2: Normierte Fluoreszenzspektren von PF2/6-*b*-P3BrHT in Chloroform

### 16.4.7. Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-trimethylammonium hexyl)thiophen] (PF2/6-*b*-P3TMAHT)



210 mg Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-*b*-poly[3-(6-bromhexyl)thiophen] werden in 25 ml THF unter Inertgas gelöst und mit 3 ml (19,41 mmol) einer 45%igen, wässrigen Trimethylamin-Lösung versetzt. Die Lösung wird bei 80 °C über Nacht gerührt und im Anschluss durch Dialyse (outoff der Dialysemembran: 3.500 g/mol, Wasser/Methanol 1 : 1, Methanol) gereinigt. Nach der Polymerfällung in Diethylether und Trocknen des Feststoffes unter Vakuum werden 160 mg Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, MeOD)  $\delta$  8,75 – 7,29 (m, 1 H), 7,14 (s, 1 H), 3,47 – 3,37 (m, 2 H), 3,17 (s, 9 H), 2,97 – 2,82 (m, 2 H), 2,29 – 1,92 (m, 0,6), 1,90 – 1,69 (m, 4 H), 1,64 – 1,17 (m, 4 H), 1,13 – 0,20 (m, 5 H).

**Absorption:**  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) = 376/ 439 nm.

**Emission:**  $\lambda_{\text{exc}}$  = 360 nm:  $\lambda_{\text{max}}$  (MeOH) = 573 nm.

## 17. „Self-assembly“-Methode

**Methode A):** Frisch aufgedampfte Gold- oder Silberfilme auf Quarz werden in 10 ml einer methanolischen Polymerlösung ( $c = 0,1 \text{ mg/ml}$ ) eingelegt. Die Lösung wird mit  $20 \mu\text{l}$  konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach einer Einwirkzeit von 1–40 Stunden bei Raumtemperatur wird der Film gründlich mit MeOH gespült und unter Vakuum getrocknet. Unter diesen Bedingungen lassen sich sowohl P3HTST als auch PBTHF auf die Metalloberfläche abscheiden. Bei der säurekatalysierten Methode muss darauf geachtet werden, dass sich die aufgedampften Goldfilme (nach 20 Stunden in der angesäuerten Lösung) stellenweise von dem Quarzglas lösen und eine Art Wellenstruktur ausbilden.

**Methode B):** Im Falle von P3HTST funktioniert die Polymerschichtbildung auch unter neutralen Bedingungen. Bei der säurefreien Methode werden die Metallsubstrate in 20 ml einer  $0,2 \text{ mM}$  P3HTST-Lösung in Methanol/Wasser (v/v 3/1) eingelegt und für ca. 1–15 Stunden unter Rückfluss ( $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erhitzt.

### 17.1. UV-VIS-Spektroskopie der durch „self-assembly“ Polymer-modifizierten Metalloberflächen

Die Absorption der Gold- und Silberschichten wurde über die Transmission und Reflexion (senkrecht zu Metalloberfläche) gemessen.<sup>172</sup> Bei der Reflexion wird das reflektierte Licht über einen Strahlteiler in den Detektor gestrahlt. Als Referenz dient ein Aluminiumspiegel.

Während Ag in einem Wellenlängenbereich von 200–350 nm absorbiert, erstreckt sich die Absorptionsbande von Au über einen Bereich von 200–600 nm. Im Falle der dünnen Goldschicht (5 nm) tritt eine weitere Absorptionsbande im IR-Bereich auf, die der Resonanzfrequenz der Partikelplasmonen zugeschrieben wird.

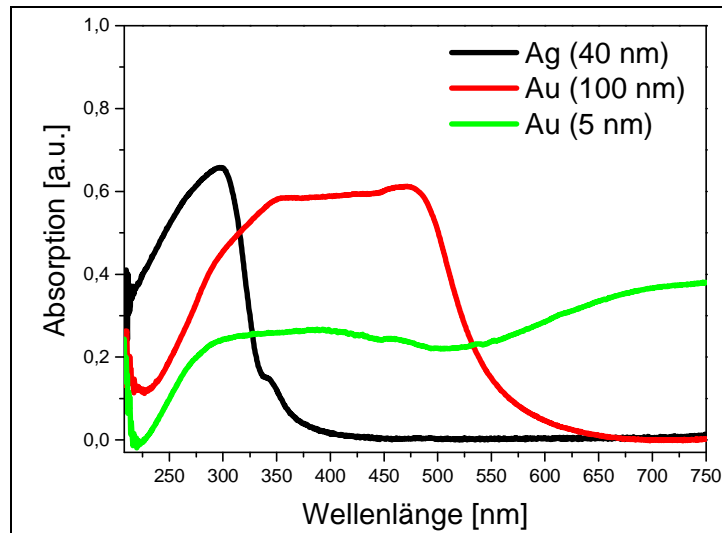


Abbildung 3: Absorptionsspektren von reinen Gold- und Silberschichten; bestimmt über die Transmissions- und Reflexionsmessung

## 17.2. Lochleiter

Die hergestellten Lochleiter-Bauteile (Fläche:  $3,14 \text{ nm}^2$ ) besitzen folgende Schichtsequenz: Glass/ Cr 2 nm/ Au 80 nm/ *sa*-PBTHF/ PCDTBT 120 nm/ MoO<sub>3</sub> 40 nm/Ag 150 nm. Cr und Au werden bei einem Druck von  $10^{-6}$  mbar auf das Glassubstrat aufgedampft. Chrom dient hierbei als Haftschrift und verhindert während der sauren *sa*-Behandlung das Ablösen der Goldschicht vom Glaspräparat. Die Au-Elektroden werden über die *sa*-Methode A bei einer Einwirkzeit zwischen 2 und 8 Stunden behandelt, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. PCDTBT wird unter inerten Bedingungen durch *spin coating* einer gefilterten ( $0,45 \mu\text{m}$  PTFE-Filter) Chlorbenzol-Lösung aufgetragen und im Anschluss bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 5 Minuten getrocknet. Zum Schluss werden MoO<sub>3</sub> und Ag per Vakuumdeposition aufgebracht.

## V. Anhang

### 18. Danksagung

Mein größter Dank gilt selbstverständlich *Prof. Dr. Ullrich Scherf*. Ich bin sehr froh darüber, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat. An seinem Lehrstuhl wurden mir alle Möglichkeiten geboten, und ich habe eine unglaubliche Unterstützung seinerseits erfahren. Ob im Urlaub oder am Wochenende, er war stets für anfallende Fragen und Probleme erreichbar. Mir hat die Arbeit sehr viel Freude bereitet, es war eine wunderbare Zeit.

Bei *Prof. Dr. Mukundan Thelakkat* vom Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Bayreuth bedanke ich mich recht herzlich für die Übernahme des Koreferats.

*Dr. Michael Forster, M.Sc. Anika Eckert* und *Dr. Sebastian Kowalski* danke ich für das Korrekturlesen meiner Dissertation. Ferner bedanke ich mich bei *Michael* für die Ratschläge im Laboralltag. Bei meinem Kumpel *Sebastian* bedanke ich mich für die jahrelange, reibungslose Zusammenarbeit und die unvergesslichen, lustigen Abende, die wir auf der einen oder anderen Konferenz erlebt haben. „Und glaub es mir, es war der Wein!“

Bei unseren Laboringenieurinnen *Dipl.-Ing. Anke Helfer* und *Dipl.-Ing. Sylwia Adamszyk* bedanke ich mich für die vielen analytischen Messungen, der großen Hilfsbereitschaft und absoluten Zuverlässigkeit. Ihr habt einen großen Teil zu dieser Arbeit beigetragen.

Für die Aufnahmen der NMR-Spektren sowie GCMS-Analysen danke ich *Andreas Siebert* und *Jürgen Dönecke*.

Für gemeinsame Experimente möchte ich mich bei *Prof. Dr. Thomas Riedl* (Bergische Universität Wuppertal), *Prof. Dr. Patrick Görrn* (Bergische Universität Wuppertal), *Prof. Dr. Rachel C. Evans* (Trinity College Dublin), *Prof. Dr. Matti Knaapila* (Universität Dänemark, Kopenhagen), *Prof. Dr. Hugh D. Burrows* (Universität Coimbra) und *Prof. Dr. Dieter Neher* (Universität Potsdam) sowie deren Arbeitsgruppen bedanken. Insbesondere danke ich *Judith Forster* (Rachel-Gruppe), *Dr. Telma Costa* (Burrows-Gruppe) und *Dr. Sahika Inal* (Neher-Gruppe) für die unkomplizierte und nette Zusammenarbeit. *M.Sc. Andreas Polywka* (Görrn-

Gruppe) danke ich für die Absorptionsmessungen an den Gold- und Silberpräparaten und *Dr. Kirill Zilberberg* (Riedl-Gruppe) für die Herstellung der elektronischen Bauelemente.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen damaligen Praktikanten *Swenja Schlempp* und *Phillip Biallas* für ihre Unterstützung bei der Synthese der doppelt hydrophilen Diblockcopolymeren.

Unserer Sekretärin *Kerstin Müller* danke ich für all die organisatorischen Dinge, die sie übernommen hat. *Kerstin* behält den „Überblick“.

Letztendlich bedanke ich mich bei dem gesamten Institut der BUW-Makro für die tolle Stimmung und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Schließlich will ich mich natürlich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Bei meinen *Eltern*, *Brüdern* und der *Eckbusch-Clique* bedanke ich mich für die immerwährende Unterstützung und den bedingungslosen Zusammenhalt. Zudem bedanke ich mich bei meinem *Vater* sowie *Meike* für hilfreiche Tipps bezüglich der Struktur dieser Arbeit. Bei meinen drei Mädels zu Hause *Sarah*, *Pauline* und *Charlotte* will ich mich für ihre Geduld, die sie während des Verfassens dieser Arbeit aufbringen mussten, bedanken. Meiner Freundin *Sarah* danke ich dafür, dass sie in den letzten Monaten den größten Teil der Betreuung unseres kleinen Zwerges *Lotte* übernommen hat. Meinen beiden Töchtern *Charlotte* und *Pauline* danke ich dafür, dass es sie gibt. Ihr beiden seid der Knüller!

## 19. Abkürzungsverzeichnis

### Allgemein

A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
AFM	atomic-force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
äq.	Äquivalent
AS	Absorptionsspektroskopie
BHJ	bulk hetero junction
bzw.	beziehungsweise
CMC	critical micelle concentration

CTCP	catalyst-transfer condensation polymerization (Katalysator-Transfer-Polykondensation)
D	Donor
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
d.h.	das heißt
DSC	differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
dt	Dublett vom Triplet
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	et alii („und andere“)
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
GC	Gaschromatographie
ges	Gesamt-
ges.	gesättigt
ggf.	gegebenenfalls
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GRIM	Grignard-Metathese
HOMO	highest occupied molecular orbital
HPLC	high performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HSAB	hard and soft acids and bases
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
KP	Kelvin probe
LbL	layer by layer
LC	liquid chromatography (Flüssigchromatographie)
LCST	lower critical solution temperature (untere kritische Lösungstemperatur)
Lsg.	Lösung
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplet

MO	molecular orbital
MS	Massenspektroskopie
NEXAFS	near-edge X-ray absorption fine structure (Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie)
NIR	Nah-Infrarot
NMR	nuclear magnetic resonanz (Kernspinresonanzspektroskopie)
n.b.	nicht bestimmt
o.g.	oben genannt
OFET	organic field effect transistor (organische Feldeffekttransistor)
OLED	organic light emitting diode (organische Leuchtdiode)
OPV	organic photovoltaic (organische Photovoltaik)
org.	organisch
OSC	organic solar cell (organische Solarzelle)
PCE	power conversion efficiency
pH	potentia hydrogenii
PL	Photolumineszenz
RAS	Reflexions-Absorptionsspektroskopie
RP	reversed phase (Umkehrphase)
RT	Raumtemperatur
<i>sa</i>	self-assembly
SAM	self-assembled monolayers
$S_N2$	bimolekulare nukleophile Substitution
t	Triplett
TGA	thermogravimetrische Analyse
u.a.	unter anderem
UV/VIS	ultravioletter/sichtbarer (Spektralbereich)
VB	valence-bond
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
vgl.	vergleiche
wäss.	wässrig
WW	Wechselwirkung
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Photoelektronenspektroskopie)
z.B.	zum Beispiel

**Einheiten**

A	Ampere
Å	Ångström
°C	Grad Celsius
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunden
Hz	Hertz
l	Liter
M	molar
m	Meter
min	Minuten
nm	Nanometer
%	Prozent
ppm	parts per million
rpm	revolution per minutes (Umdrehungen pro Minute)
S	Siemens

**Formelzeichen**

c	Konzentration
DK	Dielektrizitätskonstante
$E_i$	Ionisationspotential
$E_g$	Bandlückenenergie
$E_{\text{HOMO}}$	HOMO-Energieniveau
G	Gibbs-Energie (Freie Reaktionsenthalpie)
H	Reaktionsenthalpie
$K_a$	Komplexbildungskonstante
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{\text{max}}$	Absorptions-/Fluoreszenzmaximum
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Massenmittel der Molmasse
n	Stoffmenge (in mol oder Wiederholungseinheiten)
Ø	Durchmesser



PD	Polydispersität
S	Entropie
T	Temperatur
$\Phi_e$	Loch-Extraktions-Barriere
$\Phi_h$	Loch-Injektions-Barriere
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelzübergang
WE	Wiederholungseinheiten
WF	workfunction (Austrittsarbeit)

**Verbindungen + Verbindungsklassen**

Ac	Acetyl
AcO	Acetat
ACN	Acetonitril
Alox	Aluminiumoxid
<i>alt</i>	alternierend
<i>b</i>	block
Bu	Butyl
BS-CPE	conjugated Bunte-salt-polyelectrolyte (Bunte-Salz-CPE)
BT	Benzothiadiazol
CAPB	Cocamidpropylbetain
CBP	Biscarbazolylbiphenyl
$C_{12}E_5$	Dodecylpentaglycol
Cn6	18-Krone-6
CP	conjugated polymer
CPE	conjugated polyelectrolyte (konjugierte Polyelektrolyte)
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	deoxyribonucleic acid (Desoxyribonukleinsäure)
DTAC	Dodecyltrimethylammoniumchlorid
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EE	Ethylacetat
Et	Ethyl

---

ITO	Indiumzinnoxid
KCPE	konjugierte Kronenether-funktionalisierte Polyelektrolyte
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MBS	Methoxybutan-1-sulfonat
MEH-PPV	Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)- <i>p</i> -phenylen-vinylen)
Me	Methyl
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni(dppp)	Dichlor[1,3-bis(diphenylphosphin)propan]nickel
OTAB	Octadecyltrimethylammoniumbromid
P3AOT	Poly(3-alkoxythiophene)
P3AKHT	Poly[3-(6-(Aza-[18]Krone-6)hexyl)thiophen]
P3BrHT	Poly[3-(6-bromhexyl)thiophen]
PBTHF	Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren]
<i>h</i> -PBTHF	hydrolysiertes PBTHF
<i>sa</i> -PBTHF	self-assembled PBTHF
PBTHFBT	Poly[9,9-bis(6-thiosulfathexyl)fluoren- <i>alt</i> -1,4-benzothiadiazol]
PC <sub>71</sub> BM	[6,6]-Phenyl-C <sub>71</sub> Buttersäuremethylester
PCDTBT	Poly[ <i>N</i> -9-heptadecanyl-2,7-carbazole- <i>alt</i> -5,5-(4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazol)]
PCPDTBT	Poly(cyclopentadithiophen- <i>alt</i> -benzothiadiazol)
P3DEAHT	Poly[3-(6-( <i>N,N</i> -diethylamin)hexyl)thiophen]
P3DEAHT · HCl	Poly[3-(6-( <i>N,N</i> -diethylammomium)hexyl)thiophen] Chlorid
P3DEAHT · MBS	Poly[3-(6-( <i>N,N</i> -diethylammonium)hexyl)thiophen]-4-Methoxybutan-1-sulfonat
PEDOT : PSS	Poly-3,4-ethylendioxythiophen : Polystyrolsulfonat
PF	Polyfluoren
PF2/6	Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]
PFBr6	Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren]
PFBr6-BT	Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren- <i>alt</i> -1,4-benzothiadiazol]
PF2/6- <i>b</i> -P3TMAHT	Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]- <i>b</i> -poly[3-(6-trimethyl ammoniumhexyl)thiophen]
PF6Br- <i>b</i> -PF8	Poly[9,9-bis(6-bromhexyl)-2,7-fluoren]- <i>b</i> -poly(9,9-bisooctyl-2,7-fluoren)
PF- <i>b</i> -PAT	Poly[9,9-dialkylfluoren]- <i>b</i> -poly(3-alkylthiophen]

---

PFI <sub>m</sub> 6	Poly[9,9-bis(6-( <i>N</i> -methylimidazolium)hexyl)fluoren]
PF6NBr- <i>b</i> -PF8	Poly[9,9-bis(6-trimethylammoniumhexyl)-2,7-fluoren]- <i>b</i> -poly(9,9-dioctylfluoren)
PF(NSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Poly[9,9-( <i>N</i> -(4-sulfonat-1-butyl)- <i>N,N</i> -dimethylammonium)butylfluoren- <i>alt</i> -9,9-dioctylfluoren]
PFO	Poly(9,9-dioctylfluoren)
PFO-BT	Poly(9,9-dioctylfluoren- <i>alt</i> -benzothiadiazol)
Ph	Phenyl
P3HTST	Poly[3-(6-thiosulfathexyl)thiophen]
<i>h</i> -P3HTST	hydrolysiertes P3HTST
<i>k</i> -P3HTST	kondensiertes P3HTST
<i>ox</i> -P3HTST	oxidiertes P3HTST
<i>sa</i> -P3HTST	self-assembled P3HTST
P3ImHT	Poly[3-(6-imidazoliumhexyl)thiophen]
PP	Polyphenylen
PPE	Poly(phenylen-ethylen)
PPP	Poly- <i>para</i> -phenylen
P3SBDEAHT	Poly-[3-(6-( <i>N</i> -(4-sulfonato-1-butyl)- <i>N,N</i> -diethylammonium)hexyl)-2,5-thiophen]
PSS	Polystyrolsulfonat
PT	Polythiophen
PTB7	[3,4- <i>b</i> ]-Thienothiophen- <i>alt</i> -benzodithiophen
PTBTBSB	Poly[3-( <i>N</i> -(4-sulfonato-1-propyl)- <i>N,N</i> -dimethylammonium)alkylthiophen- <i>alt</i> -benzothiadiazol]
PTHS	Poly(6-(thiophen-3-yl)hexan-1-sulfonat)
P3TMAHT	Poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophen]
PTPD	Poly(tetraphenylbenzidin)
PTSB	Poly[3-( <i>N</i> -(4-sulfonato-1-propyl)- <i>N,N</i> -dimethylammonium)alkylthiophen- <i>alt</i> -thiophen]
PTFE	Polytetrafluorethylen
rr-P3AT	regioregulares Poly(3-alkylthiophen)
rr-P3HT	regioregulares Poly(3-hexylthiophen)
SDS	Natriumdodecylsulfat
SOS	Natriumoctylsulfat

---

STS	Natriumtetradecylsulfat
<i>tert</i>	tertiär
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
THF	Tetrahydrofuran
TMPMgCl	Tetramethylpiperidinylmagnesiumchlorid
TSHP	6- <i>O</i> -(2,3-bis(thiosulfat)propyl-oxy-2-hydroxy-propyl)-Zellulose
ZCPE	zwitterionischer CPE

## 20. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> M. Hess, R. G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvíl, P. Kubisa, W. Mormann, R. F. T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, E. S. Wilks, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 2067.
- <sup>2</sup> A. D. Jenkins, P. Kratochvil, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287.
- <sup>3</sup> B. Liu, G. Bazan, *Conjugated Polyelectrolytes*, ISBN-9783527331437, Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- <sup>4</sup> H. Dautzenberg, *Polyelectrolytes*, ISBN-3446171274, Hanser Publishers, München **1994**.
- <sup>5</sup> J. Cesarano, I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**, 71, 250.
- <sup>6</sup> A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4177.
- <sup>7</sup> J. Yamanaka, H. Matsuoka, M. Hasegawa, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 587.
- <sup>8</sup> S. Förster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 120, 51.
- <sup>9</sup> G. Weill, *J. Phys. France* **1988**, 49, 1049.
- <sup>10</sup> L. Ghimici, S. Dragan, *Colloid. Polym. Sci.* **2002**, 280, 130.
- <sup>11</sup> F. Bordi, R. H. Colby, C. Cametti, L. De Lorenzo, T. Gili, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6887.
- <sup>12</sup> E. Riedel and C. Janiak, *Anorganische Chemie*, ISBN-3110174391, De Gruyter, Berlin **2002**.
- <sup>13</sup> U. Felcht, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2040.
- <sup>14</sup> G. W. Wheland, *Science* **1954**, 119, 481.

- 
- <sup>15</sup> H. Georg, O. Becker, R. Beckert, *Organikum*, ISBN-9783527311484, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- <sup>16</sup> N. L. Allinger *et al.*, *ORGANISCHE CHEMIE*, ISBN-311004594X, De Gruyter, Berlin **1980**.
- <sup>17</sup> H. Meier, *Die Photochemie der organischen Farbstoffe*, ISBN-9783642863363, Springer, Berlin **1963**.
- <sup>18</sup> J. Ma, S. Li, Y. Jiang, *Macromolecules* **2002**, 35, 1109.
- <sup>19</sup> A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 681.
- <sup>20</sup> A. Clark, Self Assembly of Amphiphilic Conjugated Polyelectrolytes and Nanostructured Composite Materials for Optoelectronic Applications, ISBN-9781109142969, ProQuest, Los Angeles **2009**.
- <sup>21</sup> J. Fang, B. H. Wallikewitz, F. Gao, G. Tu, C. Müller, G. Pace, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 683.
- <sup>22</sup> M. Zhang, X. Guo, Y. Yang, J. Zhang, Z.-G. Zhang, Y. Li, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2900.
- <sup>23</sup> C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, ISBN-3486577239, Oldenbourg, München **2006**.
- <sup>24</sup> P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, ISBN-3527335684, Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- <sup>25</sup> M. Rehahn, *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37, 18.
- <sup>26</sup> P. Kar, *Doping in Conjugated Polymers*, ISBN- 9781118573808, Wiley, Hoboken, New Jersey **2013**.
- <sup>27</sup> M. S. Freund, B. A. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, ISBN- 9780470029695, West Sussex **2007**.
- <sup>28</sup> H. J. Mair, S. Roth, B. Broich, *Elektrisch leitende Kunststoffe*, ISBN-3446146083, C. Hanser, München **1986**.
- <sup>29</sup> Z. Wu, A. Petzold, T. Henze, T. Thurn-Albrecht, R. H. Lohwasser, M. Sommer, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2010**, 43, 4646.
- <sup>30</sup> C. R. Singh, G. Gupta, R. Lohwasser, S. Engmann, J. Balko, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, H. Hoppe, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2013**, 51, 943.

- 
- <sup>31</sup> S.-A. Chen, M.-Y. Hua, *Macromolecules* **1993**, 26, 7108.
- <sup>32</sup> G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1323.
- <sup>33</sup> J. Peet, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1700.
- <sup>34</sup> H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 359.
- <sup>35</sup> M. Ferreira, M. F. Rubner, *Macromolecules* **1995**, 28, 7107.
- <sup>36</sup> G. Decher, *Science* **1997**, 277, 1232.
- <sup>37</sup> S. S. Shiratori, M. F. Rubner, *Macromolecules* **2000**, 33, 4213.
- <sup>38</sup> M. J. Eslamibidgoli, J. B. Lagowski, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 10597.
- <sup>39</sup> P. Kaur, H. J. Yue, M. Y. Wu, M. Liu, J. Treece, D. H. Waldeck, C. H. Xue, H. Y. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 8589.
- <sup>40</sup> M. Y. Wu, P. Kaur, H. J. Yue, A. M. Clemmens, C. H. Xue, H. Y. Liu, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 3300.
- <sup>41</sup> H. Yue, M. Wu, C. Xue, S. Velayudham, H. Liu, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 8218.
- <sup>42</sup> A. F. Thunemann, M. Muller, H. Dautzenberg, J. F. O. Joanny, H. Lowne, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, 166, 113.
- <sup>43</sup> T. Radeva, *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*, ISBN-9780824704636, Marcel Dekker, Inc, New York/Basel **2001**.
- <sup>44</sup> S. Q. Zhou, B. Chu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 545.
- <sup>45</sup> J. Kotz, S. Kosmella, T. Beitz, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1199.
- <sup>46</sup> F. Huang, H. Wu, D. Wang, W. Yang, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 708.
- <sup>47</sup> J. C. Brendel, M. M. Schmidt, G. Hagen, R. Moos, M. Thelakkat, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1992.
- <sup>48</sup> R. C. Evans, M. Knaapila, N. Willis-Fox, M. Kraft, A. Terry, H. D. Burrows, U. Scherf, *Langmuir* **2012**, 28, 12348.
- <sup>49</sup> A. Gutacker, *Dissertation*, Universität Wuppertal **2011**.
- <sup>50</sup> U. Scherf, S. Adamczyk, A. Gutacker, N. Koenen, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1059.

- 
- <sup>51</sup> A. Eisenberg, J.-S. Kim, *Introduction to Ionomers*, ISBN-9780471246787, Wiley-Interscience, New York **1998**.
- <sup>52</sup> Z. Li, X. Zhang, G. Lu, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1205.
- <sup>53</sup> A. Garcia, R. Yang, Y. Jin, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 153502.
- <sup>54</sup> M. Chayer, K. Faid, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2902.
- <sup>55</sup> C.-K. Mai, H. Zhou, Y. Zhang, Z. B. Henson, T.-Q. Nguyen, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12874.
- <sup>56</sup> Y. Shen, A. R. Hosseini, M. H. Wong, G. G. Malliaras, *Chemphyschem* **2004**, 5, 16.
- <sup>57</sup> G. G. Malliaras, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 5399.
- <sup>58</sup> A. Facchetti, T. J. Marks, *Transparent electronics*, ISBN-9780470990773, Wiley, Chichester **2010**.
- <sup>59</sup> S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
- <sup>60</sup> K. D. M. Rao, C. Hunger, R. Gupta, G. U. Kulkarni, M. Thelakkat, *Phys. Chem Chem. Phys.* **2014**, 16, 15107.
- <sup>61</sup> D. Kabra, L. P. Lu, M. H. Song, H. J. Snaith, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3194.
- <sup>62</sup> J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, A. Kahn, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5408.
- <sup>63</sup> K. Zilberberg, *Dissertation*, Universität Wuppertal **2014**.
- <sup>64</sup> J. H. Seo, R. Yang, J. Z. Brzezinski, B. Walker, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1006.
- <sup>65</sup> H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 605.
- <sup>66</sup> J. Luo, H. Wu, C. He, A. Li, W. Yang, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 043301.
- <sup>67</sup> C. He, C. Zhong, H. Wu, R. Yang, W. Yang, F. Huang, G. C. Bazan, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2617.
- <sup>68</sup> S.-H. Oh, S.-I. Na, J. Jo, B. Lim, D. Vak, D.-Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1977.
- <sup>69</sup> J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8416.
- <sup>70</sup> H. Zhang, H. Azimi, Y. Hou, T. Ameri, T. Przybilla, E. Spiecker, M. Kraft, U. Scherf, C. J. Brabec, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5190.

- 
- <sup>71</sup> C. R. Singh, C. Li, C. J. Mueller, S. Hüttner, M. Thelakkat, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3, 1500422.
- <sup>72</sup> J. Min, H. Zhang, T. Stubhan, Y. N. Luponosov, M. Kraft, S. A. Ponomarenko, T. Ameri, U. Scherf, C. J. Brabec, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11306.
- <sup>73</sup> K. Zilberberg, A. Behrendt, M. Kraft, U. Scherf, T. Riedl, *Org. Electron.* **2013**, 14, 951.
- <sup>74</sup> C. Hoven, R. Yang, A. Garcia, A. J. Heeger, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10976.
- <sup>75</sup> J. M. Hodgkiss, G. Tu, S. Albert-Seifried, W. T. S. Huck, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8913.
- <sup>76</sup> U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5016.
- <sup>77</sup> R. Yang, Y. Xu, X.-D. Dang, T.-Q. Nguyen, Y. Cao, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3282.
- <sup>78</sup> H. Wu, F. Huang, J. Peng, Y. Cao, *Org. Electron.* **2005**, 6, 118.
- <sup>79</sup> F. Liu, Z. A. Page, V. V. Duzhko, T. P. Russell, T. Emrick, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 6868.
- <sup>80</sup> C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053.
- <sup>81</sup> C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16.
- <sup>82</sup> D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1041.
- <sup>83</sup> H.-H. Lu, Y.-S. Ma, N.-J. Yang, G.-H. Lin, Y.-C. Wu, S.-A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9634.
- <sup>84</sup> S.-H. Liao, Y.-L. Li, T.-H. Jen, Y.-S. Cheng, S.-A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14271.
- <sup>85</sup> A. De Girolamo Del Mauro, R. Diana, I. A. Grimaldi, F. Loffredo, P. Morvillo, F. Villani, C. Minarini, *Polym. Compos.* **2013**, 34, 1493.
- <sup>86</sup> D. Gupta, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 782.
- <sup>87</sup> W. Kim, N. Kim, J. K. Kim, I. Park, Y. S. Choi, D. H. Wang, H. Chae, J. H. Park, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1070.
- <sup>88</sup> E. Lim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, 585, 53.
- <sup>89</sup> K. Lim, S. Jung, J.-K. Kim, J.-W. Kang, J.-H. Kim, S.-H. Choa, D.-G. Kim, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2013**, 115, 71.



- 
- <sup>90</sup> K. Neumann, M. Thelakkat, *RSC Adv.* **2014**, 4, 43550.
- <sup>91</sup> K. Zilberberg, S. Trost, H. Schmidt T. Riedl, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 377.
- <sup>92</sup> K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices*, ISBN- 9783527607983, Wiley-VCH, Weinheim **2005**).
- <sup>93</sup> A. Banerji, *Dissertation*, Universität Wuppertal **2012**.
- <sup>94</sup> Y. Sato, S. Ichinosawa, H. Kanai, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1998**, 4, 40.
- <sup>95</sup> J. Shinar, *Organic light-emitting devices*, ISBN-9780387217208, Springer, New York **2004**.
- <sup>96</sup> R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121.
- <sup>97</sup> H. Jiang, P. Taraneekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4300.
- <sup>98</sup> B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, ISBN-9783527313792, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- <sup>99</sup> P. Pingel, A. Zen, D. Neher, I. Lieberwirth, G. Wegner, S. Allard, U. Scherf, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2009**, 95, 67.
- <sup>100</sup> Kathy Beckner Woody, „*Synthesis of All-Conjugated Block Copolymers by Controlled Chain-Growth Condensation Polymerizations*“, Essay zur Verleihung eines Nelson Leonard Fellowships, ACS, Division of Organic Chemistry, veröffentlicht im Internet: [https://www.organicdivision.org/ama/orig/Fellowship/2009\\_2010\\_Awardees/Essays/Woody.pdf](https://www.organicdivision.org/ama/orig/Fellowship/2009_2010_Awardees/Essays/Woody.pdf)
- <sup>101</sup> R. H. Lohwasser, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2011**, 44, 3388.
- <sup>102</sup> M. Verswyvel, C. Hoebbers, J. de Winter, P. Gerbaux, G. Koeckelberghs, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, 51, 5067.
- <sup>103</sup> T.-A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087.
- <sup>104</sup> I. Osaka, R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1202.
- <sup>105</sup> J. Sakamoto, M. Rehahn, G. Wegner, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 653.
- <sup>106</sup> J. M. Brown, N. A. Cooley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1345.
- <sup>107</sup> R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17542.

- 
- <sup>108</sup> J. Liu, R. S. Loewe, R. D. McCullough, *Macromolecules* **1999**, 32, 5777.
- <sup>109</sup> A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7236.
- <sup>110</sup> E. Elmalem, F. Biedermann, K. Johnson, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 17769.
- <sup>111</sup> A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287.
- <sup>112</sup> F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12441.
- <sup>113</sup> J. K. Park, J. Jo, J. H. Seo, J. S. Moon, Y. D. Park, K. Lee, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2430.
- <sup>114</sup> H. G. O. Becker *et al.*, *Organikum*, ISBN-3527299858, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- <sup>115</sup> L. Zhai, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 901.
- <sup>116</sup> G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehahn, *Macromolecules* **1996**, 29, 6962.
- <sup>117</sup> M. Kraft, S. Adamczyk, A. Polywka, K. Zilberberg, C. Weijtens, J. Meyer, P. Görrn, T. Riedl, U. Scherf, *Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 11758.
- <sup>118</sup> M. Knaapila, T. Costa, V. M. Garamus, M. Kraft, M. Drechsler, U. Scherf, H. D. Burrows, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 3231.
- <sup>119</sup> M. Knaapila, T. Costa, V. M. Garamus, M. Kraft, M. Drechsler, U. Scherf, H. D. Burrows, *Macromolecules* **2014**, 47, 4017.
- <sup>120</sup> M. Knaapila, R. C. Evans, V. M. Garamus, L. Almásy, N. K. Székely, A. Gutacker, U. Scherf, H. D. Burrows, *Langmuir* **2010**, 26, 15634.
- <sup>121</sup> S. Miyanishi, K. Tajima, K. Hashimoto, *Macromolecules* **2009**, 42, 1610.
- <sup>122</sup> L. Zhai, R. L. Pilston, K. L. Zaiger, K. K. Stokes, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2003**, 36, 61.
- <sup>123</sup> R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1663.
- <sup>124</sup> J. Liu, L. Chen, S. Shao, Z. Xie, Y. Cheng, Y. Geng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 319.
- <sup>125</sup> G. Saroja, Z. Pingzhu, N. P. Ernsting, J. Liebscher, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 987.
- <sup>126</sup> K. D. Belfield, K. J. Schafer, W. Mourad, B. A. Reinhardt, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4475.

- 
- <sup>127</sup> E. Lim, B.-J. Jung, H.-K. Shim, *Macromolecules* **2003**, 36, 4288.
- <sup>128</sup> A. Gutacker, C.-Y. Lin, L. Ying, T.-Q. Nguyen, U. Scherf, G. C. Bazan, *Macromolecules* **2012**, 45, 4441.
- <sup>129</sup> U. Scherf, D. Neher, *Polyfluorenes*, ISBN- 9783540687337, Springer, Berlin **2008**.
- <sup>130</sup> R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93.
- <sup>131</sup> M. J. Tapia, H. D. Burrows, A. J. M. Valente, S. Pradhan, U. Scherf, V. M. M. Lobo, J. Pina, J. Seixas de Melo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19108.
- <sup>132</sup> M. Monteserín, H. D. Burrows, A. J. M. Valente, V. M. M. Lobo, R. Mallavia, M. J. Tapia, I. X. García-Zubiri, R. E. Di Paolo, A. L. Maçanita, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 13560.
- <sup>133</sup> S. Inal, J. D. Kölsch, L. Chiappisi, M. Kraft, A. Gutacker, D. Janietz, U. Scherf, M. Gradzielski, A. Laschewsky, D. Neher, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 435.
- <sup>134</sup> H. Distler, *Angew. Chem. internat. Edit.* **1967**, 6, 544.
- <sup>135</sup> K. Murayama, Y. Kato, S. Morimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 2645.
- <sup>136</sup> J. M. Swan, *Nature* **1957**, 180, 643.
- <sup>137</sup> K. Schimmelschmidt, H. Hoffmann, E. Baier, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 975.
- <sup>138</sup> C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1805.
- <sup>139</sup> M.-T. Lee, C.-C. Hsueh, M. S. Freund, G. S. Ferguson, *Langmuir* **2003**, 19, 5246.
- <sup>140</sup> D. Roy, J. Fendler, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 479.
- <sup>141</sup> J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103.
- <sup>142</sup> P. C. Rusu, G. Brocks, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 22628.
- <sup>143</sup> M. Kind, C. Wöll, *Prog. Surf. Sci.* **2009**, 84, 230.
- <sup>144</sup> D. Otálvaro, T. Veening, G. Brocks, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 7826.
- <sup>145</sup> G. Zotti, B. Vercelli, A. Berlin, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1098.
- <sup>146</sup> B. Fabre, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **2003**, 19, 7145.
- <sup>147</sup> G. Zotti, B. Vercelli, A. Berlin, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 397.

- 
- <sup>148</sup> D. F. S. Petri, S. Choi, H. Beyer, T. Schimmel, M. Bruns, G. Wenz, *Polymer* **1999**, 40, 1593.
- <sup>149</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- <sup>150</sup> J. Tian, C.-C. Wu, M. E. Thompson, J. C. Sturm, R. A. Register, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2190.
- <sup>151</sup> R. Yang, A. Garcia, D. Korystov, A. Mikhailovsky, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16532.
- <sup>152</sup> G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2940.
- <sup>153</sup> S. A. Caldarelli, M. Hamel, J.-F. Duckert, M. Ouattara, M. Calas, M. Maynadier, S. Wein, C. P rigaud, A. Pellet, H. J. Vial, S. Peyrottes, *J. Med. Chem.* **2012**, 55, 4619.
- <sup>154</sup> C. Scharsich, R. H. Lohwasser, M. Sommer, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Thelakkat, D. Neher, A. K hler, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2012**, 50, 442.
- <sup>155</sup> M. Hesse, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, ISBN-9783135761077, Georg Thieme, Stuttgart **2005**.
- <sup>156</sup> G. Gattow, B. Hanewald, *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, 444, 112.
- <sup>157</sup> D. Kunath, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1963**, 96, 157.
- <sup>158</sup> U. Weiss, S. Sokol, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1687.
- <sup>159</sup> Z. El-Hewehi, E. Taeger, *J. Prakt. Chem.* **1958**, 7, 191.
- <sup>160</sup> H. Z. Lecher, E. M. Hardy, *J. Org. Chem.* **1955**, 20, 475.
- <sup>161</sup> J. C. Bolinger, M. C. Traub, T. Adachi, P. F. Barbara, *Science* **2011**, 331, 565.
- <sup>162</sup> J. D. McNeill, D. Y. Kim, Z. Yu, D. B. O'Conno, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11368.
- <sup>163</sup> H. Kirihata, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, 52, 68.
- <sup>164</sup> F. Huang, H.-L. Yip, Y. Cao, *Polymer photovoltaics*, ISBN-9781782622307, Royal Society of Chemistry, Cambridge **2016**.
- <sup>165</sup> U. Harten, *Physik*, ISBN-9783540891017, Springer, Berlin/Heidelberg **2009**.
- <sup>166</sup> I. Gurke, *Dissertation*, Universität Hamburg **1999**.
- <sup>167</sup> S. C. Myneni, S. J. Traina, G. A. Waychunas, T. J. Logan, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, 62, 3499.

- 
- <sup>168</sup> M. D. Lane, *Am. Mineral.* **2007**, 92, 1.
- <sup>169</sup> W. Hu, *Organic optoelectronics*, ISBN- 9783527653454, Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- <sup>170</sup> *Römpp kompakt Basislexikon Chemie*, ISBN-9783131157119, Thieme, Stuttgart/New York **1998**.
- <sup>171</sup> G. Tu, H. Li, M. Forster, R. Heiderhoff, L. J. Balk, R. Sigel, U. Scherf, *Small* **2007**, 3, 1001.
- <sup>172</sup> W.-L. Yu, B. Liu, J. Pei, G. Zeng, W. Huang, *Chin. J. Polym. Sci.* **2001**, 19, 603.
- <sup>173</sup> C. Duan, L. Wang, K. Zhang, X. Guan, F. Huang, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1665.
- <sup>174</sup> L. Sodomka, T. Chudoba, *Czech. J. Phys.* **1981**, 31, 895.
- <sup>175</sup> K. Aslan, Z. Leonenko, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *J. Fluoresc.* **2005**, 15, 643.
- <sup>176</sup> D. G. Castner, K. Hinds, D. W. Grainger, *Langmuir* **1996**, 12, 5083.
- <sup>177</sup> A. Polywka, A. Vereshchaeva, T. Riedl, P. Görrn, *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, 31, 342.
- <sup>178</sup> K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668.
- <sup>179</sup> M. Fox, *Optische Eigenschaften von Festkörpern*, ISBN-9783486712407, Oldenbourg Verlag, München **2012**.
- <sup>180</sup> C. J. Flaten, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 638.
- <sup>181</sup> P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370.
- <sup>182</sup> A. Duarte, K.-Y. Pu, B. Liu and G. C. Bazan, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 501.
- <sup>183</sup> C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3793.
- <sup>184</sup> W. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 274.
- <sup>185</sup> N. Blouin, A. Michaud M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2295.
- <sup>186</sup> S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nature Photon.* **2009**, 3, 297.
- <sup>187</sup> M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 123301.
- <sup>188</sup> N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 732.

- 
- <sup>189</sup> J. H. Seo, S. Cho, M. Leclerc, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 503, 101.
- <sup>190</sup> S. Inal, *Dissertation*, Universität Potsdam **2013**.
- <sup>191</sup> J. C. Bijleveld, M. Shahid, J. Gilot, M. M. Wienk and Janssen, René A. J., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3262.
- <sup>192</sup> A. Kumar, G. Pace, A. A. Bakulin, J. Fang, P. K. H. Ho, W. T. S. Huck, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 1589.
- <sup>193</sup> M. Knaapila, R. C. Evans, A. Gutacker, V. M. Garamus, N. K. Székely, U. Scherf, H. D. Burrows, *Soft Matter* **2011**, 7, 6863.
- <sup>194</sup> G. Spoto, R. Corradini, *Detection of Non-Amplified Genomic DNA*, ISBN-9789400712263, Springer, Dordrecht **2012**.
- <sup>195</sup> T. Costa, D. de Azevedo, B. Stewart, M. Knaapila, A. J. M. Valente, M. Kraft, U. Scherf, H. D. Burrows, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 8036.
- <sup>196</sup> E. Elmalem, F. Biedermann, M. R. J. Scherer, A. Koutsioubas, C. Toprakcioglu, G. Biffi, W. T. S. Huck, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8930.
- <sup>197</sup> J.-M. Lehn, *Angw. Chem.* **1988**, 100, 91.
- <sup>198</sup> J. H. Lee, J. H. Lee, Y. R. Choi, P. Kang, M.-G. Choi, K.-S. Jeong, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6403.
- <sup>199</sup> T. Takeuchi, L. W. Lim, *Anal. Sci.* **2011**, 27, 1019.
- <sup>200</sup> L. W. Lim, L. Rong and T. Takeuchi, *Anal. Sci.* **2012**, 28, 205.
- <sup>201</sup> T. Takeuchi, K. Tokunaga, L. W. Lim, *Anal. Sci.* **2013**, 29, 423.
- <sup>202</sup> L. W. Lim, K. Tokunaga, T. Takeuchi, *Chromatography* **2014**, 35, 95.
- <sup>203</sup> H. Sakamoto, K. Kimura, Y. Koseki, M. Matsuo, T. Shono, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4974.
- <sup>204</sup> M. J. Calverley, J. Dale, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1981**, 684.
- <sup>205</sup> J. P. Dix, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1978**, 11, 893.
- <sup>206</sup> V. Novakova, L. Lochman, I. Zajíčová, K. Kopecky, M. Miletin, K. Lang, K. Kirakci, P. Zimcik, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5025.
- <sup>207</sup> H. Warmke, W. Wieslaw, T. Ossowski, *Talanta* **2000**, 52, 449.
- <sup>208</sup> H. Sulowska, W. Wiczak, J. Młodzianowski, M. Przyborowska and T. Ossowski, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, 150, 249.

- 
- <sup>209</sup> J. P. Dix, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 638.
- <sup>210</sup> H. Zollinger, *Color chemistry*, ISBN-3906390233, Wiley-VCH, Zürich/Weinheim **2003**.
- <sup>211</sup> J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- <sup>212</sup> R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4910.
- <sup>213</sup> M. J. Marsella, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12214.
- <sup>214</sup> P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 848.
- <sup>215</sup> S. van Le, B. Kim, W. Lee, J.-E. Jeong, R. Yang, H. Y. Woo, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 772.
- <sup>216</sup> C.-S. Wu, H.-A. Lu, C.-P. Chen, T.-F. Guo, Y. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 1430.
- <sup>217</sup> R. R. Julian, J. L. Beauchamp, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2002**, 13, 493.
- <sup>218</sup> G. W. Gokel, B. J. Garcia, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 317.
- <sup>219</sup> F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, ISBN-9783519035022, B. G. Teubner, Stuttgart **1989**.
- <sup>220</sup> L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, 13, 1602.
- <sup>221</sup> K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, K. Almdal, R. H. Colby, *J. Phys. II France* **1992**, 2, 1941.
- <sup>222</sup> N. Koenen, *Dissertation*, Universität Wuppertal **2010**.
- <sup>223</sup> T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 437, 55.
- <sup>224</sup> H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 146.
- <sup>225</sup> H. Wang, M.-K. Ng, L. Wang, L. Yu, B. Lin, M. Meron, Y. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3246.
- <sup>226</sup> M. Monteserín, H. D. Burrows, A. J. M. Valente, R. Mallavia, R. E. Di Paolo, A. L. Maçanita, M. J. Tapia, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 1294.
- <sup>227</sup> S. M. Fonseca, R. P. Galvão, H. D. Burrows, A. Gutacker, U. Scherf, G. C. Bazan, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 717.
- <sup>228</sup> J. Peng, Y. Han, W. Knoll, D. H. Kim, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1422.
- <sup>229</sup> M. Jeffries-EL, G. Sauvé, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1017.

- 
- <sup>230</sup> L. Huang, S. Wu, Y. Qu, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2008**, 41, 8944.
- <sup>231</sup> U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 477.
- <sup>232</sup> C. Schmitt, H.-G. Nothofer, A. Falcou, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 624.
- <sup>233</sup> G. Tu, H. Li, M. Forster, R. Heiderhoff, L. J. Balk, U. Scherf, *Macromolecules* **2006**, 39, 4327.
- <sup>234</sup> Y. Zhang, K. Tajima, K. Hirota, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7812.
- <sup>235</sup> K. Ohshimizu, M. Ueda, *Macromolecules* **2008**, 41, 5289.
- <sup>236</sup> P.-T. Wu, G. Ren, C. Li, R. Mezzenga, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2009**, 42, 2317.
- <sup>237</sup> R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Chem. Lett.* **2008**, 37, 1022.
- <sup>238</sup> A. Yokoyama, A. Kato, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2008**, 41, 7271.
- <sup>239</sup> T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules* **2010**, 43, 7095.
- <sup>240</sup> T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 801.
- <sup>241</sup> S. Kang, R. J. Ono, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4984.
- <sup>242</sup> A. Karolewski, A. Neubig, M. Thelakkat, S. Kümmel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 20016.
- <sup>243</sup> D. W. Bright, F. B. Dias, F. Galbrecht, U. Scherf, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 67.
- <sup>244</sup> S. Gamerith, C. Gadermaier, U. Scherf, E. J. W. List, *Phys. Status Solidi A* **2004**, 201, 1132.
- <sup>245</sup> G. Lakhwani, S. C. J. Meskers, *Macromolecules* **2009**, 42, 4220.
- <sup>246</sup> F. Panzer, H. Bässler, R. Lohwasser, M. Thelakkat, A. Köhler, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 2742.
- <sup>247</sup> F. Panzer, M. Sommer, H. Bässler, M. Thelakkat, A. Köhler, *Macromolecules* **2015**, 48, 1543.
- <sup>248</sup> C. W. Cone, R. R. Cheng, D. E. Makarov, D. A. Vanden Bout, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 12380.
- <sup>249</sup> J. Jo, C. Chi, S. Hoger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2681.



- <sup>250</sup> S. H. Chen, A. C. Su, S. A. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 10067.
- <sup>251</sup> M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. S. Whitehead, *Macromolecules* **1999**, 32, 5810.
- <sup>252</sup> F. B. Dias, J. Morgado, A. L. Maçanita, F. P. da Costa, H. D. Burrows, A. P. Monkman, *Macromolecules* **2006**, 39, 5854.
- <sup>253</sup> P. E. Shaw, A. Ruseckas, J. Peet, G. C. Bazan, I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 155.
- <sup>254</sup> A. J. Cadby, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 15604.
- <sup>255</sup> B. S. Nehls, *Dissertation*, Universität Wuppertal **2005**.
- <sup>256</sup> A. Helfer, U. Scherf, *Gelpermeationschromatographie (GPC) von kettensteifen, aromatischen Polymeren*, GIT Labor-Fachzeitschrift, 3/2015, 20.
- <sup>257</sup> R. Giernoth, D. Bankmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2881.
- <sup>258</sup> M. Knaapila, V. M. Garamus, L. Almásy, J. S. Pang, M. Forster, A. Gutacker, U. Scherf, A. P. Monkman, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 16415.
- <sup>259</sup> G. Gupta, C. R. Singh, R. H. Lohwasser, M. Himmerlich, S. Krischok, P. Müller-Buschbaum, M. Thelakkat, H. Hoppe, T. Thurn-Albrecht, *Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 12309.
- <sup>260</sup> R. H. Lohwasser, G. Gupta, P. Kohn, M. Sommer, A. S. Lang, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2013**, 46, 4403.
- <sup>261</sup> R. Verduzco, I. Botiz, D. L. Pickel, S. M. Kilbey, K. Hong, E. Dimasi, S. B. Darling, *Macromolecules* **2011**, 44, 530.

## 21. Publikationen

Judith E. Houston, Mario Kraft, Ian Mooney, Ann E. Terry, Ullrich Scherf, Rachel C. Evans, „Charge-Mediated Localization of Conjugated Polythiophenes in Zwitterionic Model Cell Membranes“, *Langmuir* **2016**, DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01828.

Judith E. Houston, Mario Kraft, Ullrich Scherf, Rachel C. Evans, „Sequential detection of multiple phase transitions in model biological membranes using a red-emitting conjugated polyelectrolyte“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 12423.

Niamh Willis-Fox, Mario Kraft, Jochen Arlt, Ullrich Scherf, Rachel C. Evans, „Tunable White-Light Emission from Conjugated Polymer-Di-Ureasil Materials“, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 532.

Telma Costa, Diego de Azevedo, Beverly Stewart, Matti Knaapila, Artur J. M. Valente, Mario Kraft, Ullrich Scherf, Hugh D. Burrows, „Interactions of a zwitterionic thiophene-based conjugated polymer with surfactants“, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 8036-8046.

Matti Knaapila, Telma Costa, Vasil M. Garamus, Mario Kraft, Markus Drechsler, Ullrich Scherf, Hugh D. Burrows, „Polyelectrolyte Complexes of a Cationic All Conjugated Fluorene-Thiophene Diblock Copolymer with Aqueous DNA“, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 3231-3241.

Matti Knaapila, Telma Costa, Vasil M. Garamus, Mario Kraft, Markus Drechsler, Ullrich Scherf, Hugh D. Burrows, „Conjugated Polyelectrolyte (CPE) Poly{3-[6-(*N*-methylimidazolium)hexyl]-2,5-thiophene} Complexed with DNA: Relation between Colloidal Level Solution Structure and Chromic Effects“, *Macromolecules* **2014**, 47, 4017-4027.

Hong Zhang, Hamed Azimi, Yi Hou, Tayebbeh Ameri, Thomas Przybilla, Erdmann Spiecker, Mario Kraft, Ullrich Scherf, Christoph J. Brabec, „Improved High-Efficiency Perovskite Planar Heterojunction Solar Cells via Incorporation of a Polyelectrolyte Interlayer“, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5190-5193.

Mario Kraft, Sylwia Adamczyk, Andreas Polywka, Kirill Zilberberg, Christ Weijtens, Jens Meyer, Patrick Görrn, Thomas Riedl, Ullrich Scherf, „Polyanionic, Alkylthiosulfate-Based Thiol Precursors for Conjugated Polymer Self-Assembly onto Gold and Silver“, *Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 11758-11765.

Sahika Inal, Leonardo Chiappisi, Jonas D. Kölsch, Mario Kraft, Marie-Sousai Appavou, Ullrich Scherf, Manfred Wagner, Michael Ryan Hansen, Michael Gradzielski, André Laschewsky, Dieter Neher, „Temperature-Regulated Fluorescence and Association of an Oligo(ethyleneglycol)methacrylate-Based Copolymer with a Conjugated Polyelectrolyte - The Effect of Solution Ionic Strength“, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 14576-14587.

Jie Min, Hong Zhang, Tobias Stubhan, Yuriy N. Luponosov, Mario Kraft, Sergei A. Ponomarenko, Tayebah Ameri, Ullrich Scherf, Christoph J. Brabec, „A combination of Al-doped ZnO and a conjugated polyelectrolyte interlayer for small molecule solution-processed solar cells with an inverted structure“, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 11306-11311.

Sahika Inal, Jonas D. Kölsch, Leonardo Chiappisi, Mario Kraft, Andrea Gutacker, Dietmar Janietz, Ullrich Scherf, Michael Gradzielski, André Laschewsky, Dieter Neher, „Temperature-Regulated Fluorescence Characteristics of Supramolecular Assemblies Formed By a Smart Polymer and a Conjugated Polyelectrolyte“, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 435-445.

Kirill Zilberberg, Andreas Behrendt, Mario Kraft, Ullrich Scherf, Thomas Riedl, „Ultrathin interlayers of a conjugated polyelectrolyte for low work-function cathodes in efficient inverted organic solar cells“, *Org. Electron.* **2013**, 14, 951-957.

Rachel C. Evans, Matti Knaapila, Niamh Willis-Fox, Mario Kraft, Ann Terry, Hugh D. Burrows, Ullrich Scherf, „Cationic Polythiophene-Surfactant Self-Assembly Complexes: Phase Transition, Optical Response, and Sensing“ *Langmuir* **2012**, 28, 12348-12356.