

# Methanol- und wasserlösliche Polyfluoren - Copolymere



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

**Monique Bötzer**

aus Wuppertal

Wuppertal, 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160920-101219-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20160920-101219-7>]

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2011 bis März 2013 an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften in der Arbeitsgruppe Funktionspolymere unter Leitung von Dr. Elisabeth Holder und anschließend im Zeitraum von Mai 2013 bis September 2014 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael W. Tausch

Dissertation eingereicht am: 26.07.2016

Mündliche Prüfung am: 08.09.2016



# **Meiner Familie in Dankbarkeit**



# Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden sind zunehmend bedeutender werdende elektronische Bauteile in der heutigen Zeit. Durch Mehrschicht-Systeme konnte in den vergangenen Jahren die OLED-Technologie soweit verbessert werden, dass diese kommerziell in Form von Beleuchtungsmitteln und Displays erhältlich sind. Jedoch ist die Prozessierung von OLEDs, basierend auf niedermolekularen Verbindungen, aufgrund der dafür verwendeten Aufdampfmethode, im Verhältnis sehr teuer.

Weitaus günstiger ist die Darstellung organischer Mehrschicht-Leuchtdioden auf Polymerbasis. Diese werden z. B. mittels Aufschleudern (engl. *spin-coating*) oder durch Drucktechnologien dargestellt. Da die entsprechenden Polymere für die einzelnen Schichten zumeist in den gleichen organischen Lösungsmitteln löslich sind, können beim Auftragen der verschiedenen Schichten die darunter befindlichen Schichten mit abgetragen werden, so dass es zu Materialverlusten und zu Phasendurchmischungen kommen kann. Eine Möglichkeit, diese Problematik zu umgehen, ist die Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln. Um diese Vorgehensweise zu realisieren, ist es zwingend erforderlich, geeignete (konjugierte) Polymere mit entsprechender Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol darzustellen. Jedoch ist die Verfügbarkeit dieser konjugierten Polymere derzeit noch sehr gering.

Die vorliegende Arbeit hat sich im Rahmen dieser Problematik mit der Darstellung von Methanol- und wasserlöslichen Polymeren für potentielle Elektronikanwendungen beschäftigt. Dazu wurden konjugierte Polyelektrolyte (CPEs) auf Basis von anionischen Fluoren-Monomeren hergestellt, welche durch Sulfonat-Gruppen die entsprechende Löslichkeit in die resultierenden Copolymere einbringen.

Neben der Darstellung eines neuen anionischen Monomers, welches durch eine Ringöffnungsreaktion von 2,7-Dibrom-9,9-bis(propan-3-ol)fluoren mit 1,4-Butansulton leicht zugänglich gemacht werden konnte, sind zudem die für die Suzuki-Kreuzkupplung verwendeten Reaktionsbedingungen für die Darstellung von CPEs optimiert worden. Hierbei ist unter anderem ein wasserlöslicher Palladium-Katalysator zum Einsatz gekommen, so dass durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittelgemisches (H<sub>2</sub>O/THF) gänzlich auf ein Phasentransferreagenz verzichtet werden konnte. Zudem wurde die gesamte Reaktion der Polykondensation unter Mikrowellenheizung durchgeführt, wodurch eine erhebliche Zeitersparnis erzielt werden konnte.



# Abstract

Organic light emitting diodes (OLED) are at the present time electronic devices of increasing importance.

In the last few years the OLED technology could be improved by the introduction of multi-layer systems and it is now commercially available in the form of lighting devices and displays. However the processing of OLEDs based on low molecular weight compounds is comparatively expensive based on the vacuum techniques that are used for OLED manufacturing.

The synthesis of polymer-based multi-layer OLEDs could be by far cheaper. These can be fabricated by solution-based techniques as spin-coating. However, during the generation of the different layers, the respective layers underneath are often eroded because the corresponding polymers are usually soluble in the same solvents. Therefore material loss and phase mixing could occur. One way to avoid this problem is the use of orthogonal solvents. To realize this method, it is necessary to prepare polymers that are soluble in polar solvents such as water or methanol. However the availability of such (conjugated) polymers is still very low to this day. As part of this problem this thesis focuses on the synthesis of methanol- and water-soluble polymers. To accomplish this, conjugated polyelectrolytes (CPEs) were prepared based on anionic fluorene-monomers which introduce the corresponding solubility in the resulting copolymers through sulfonate groups.

As a result of this work, a new anionic monomer could be made easily accessible by a ring-opening reaction of 2,7-dibromo-9,9-bis(propyl)fluorene with 1,4-butanediol. In addition, the reaction conditions of the following Suzuki-coupling could be improved for the synthesis of CPEs. Due to the use of a water soluble palladium-catalyst and an appropriate solvent (H<sub>2</sub>O/THF) it was possible to carry out the reactions without any phase transfer. Furthermore the entire reaction was carried out in a microwave-reactor, through which the reaction-time could be reduced substantially.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Organische Leuchtdioden</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer OLED .....	2
1.1.2 Verwendete Materialien für PLEDs .....	4
<b>1.2 Polyfluorene</b> .....	<b>6</b>
1.2.1 Darstellung von Polyfluorenen .....	7
<b>2. Motivation</b> .....	<b>11</b>
<b>3. Allgemeiner Teil</b> .....	<b>13</b>
<b>3.1 Löslichkeit über Endgruppenfunktionalisierung</b> .....	<b>13</b>
3.1.1 Synthese der Monomere .....	15
3.1.1.1 3,6-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren .....	17
3.1.1.2 3,6-Dibrom-9,9-bis[( <i>N,N</i> -diphenylamino-4,4'-phenyl)]fluoren .....	18
3.1.1.3 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{2-[2-(2-chlor-ethoxy)ethoxy] ethyl} fluoren .....	19
3.1.2 Copolymersynthesen .....	20
3.1.2.1 $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenylmethanol)-poly{9,9-bis[( <i>N,N</i> -diphenyl)-anilin-4,4'-diyl]fluoren-3,6-diyl]- <i>alt</i> -bis(9,9-octyl)fluoren-2,7-diyl} .....	20
3.1.2.2 $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenylmethanol)-poly{[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-3,6-diyl]- <i>alt</i> -{9,9-bis{2-[2-(2-chlorethoxy)ethoxy]ethyl} fluoren-2,7-diyl} } .....	21
3.1.3 Zusammenfassung .....	22
<b>3.2 Polyelektrolyte</b> .....	<b>23</b>
3.2.1 Konjugierte Polyelektrolyte (CPE) .....	25
3.2.2 Synthese der Monomere .....	28
3.2.2.1 2,7-Dibrom-9,9-bis(-3-sulfonato-propyl)fluoren Natriumsalz .....	28
3.2.2.2 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz .....	31
3.2.2.3 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyl)oxy)propyl)fluoren Natriumsalz .....	32
3.2.2.4 Comonomere mit Boronsäureester-Funktionalitäten .....	34
3.2.3 Synthesen der Polymere .....	35
3.2.3.1 Alternierende Copolymere mit 22 .....	37
3.2.3.2 NMR-Spektren der alternierenden Copolymere mit 22 .....	38
3.2.3.3 Optische Eigenschaften .....	40
3.2.3.4 Alternierende Copolymere mit 26 .....	44

3.2.3.5 NMR-Spektren der alternierenden Copolymere mit 26 .....	45
3.2.3.6 Optische Eigenschaften .....	47
3.2.4 Molmassenbestimmungen .....	51
3.2.5 Zusammenfassung .....	53
<b>4. Ausblick.....</b>	<b>54</b>
<b>5. Experimenteller Teil .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1 Verwendete Geräte.....</b>	<b>55</b>
<b>5.2 Synthesevorschriften .....</b>	<b>57</b>
5.2.1 Synthese des Endcapping-Reagenzes.....	57
5.2.1.1 1-(6-Isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urea ...	57
5.2.2 Synthese der Monomere.....	58
5.2.2.1 3,6-Dibromphenanthren-9,10-dichinon.....	58
5.2.2.2 3,6-Dibromfluoren-9-on .....	59
5.2.2.4 3,6-Dibrom-9-chlor-fluoren .....	61
5.2.2.5 3,6-Dibromfluoren.....	62
5.2.2.6 3,6-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren .....	63
5.2.2.7 3,6-Dibrom-9,9-bis[( <i>N,N</i> -diphenylamino-4,4'-phenyl)]fluoren.....	64
5.2.2.8 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{2-[2-(2-chlor-ethoxy)ethoxy] ethyl} fluoren .....	65
5.2.3 Synthese der Polymere .....	66
5.2.3.1 $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenylmethanol)-poly{[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-3,6-diyl]-alt-{9,9-bis{2-[2-(2-chlorethoxy)ethoxy]ethyl}fluoren-2,7-diyl} } .....	66
5.2.3.2 $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenylmethanol)-poly{9,9-bis[( <i>N,N</i> -diphenyl)-anilin-4,4'-diyl]fluoren-3,6-diyl]-alt-bis(9,9-octyl)fluoren-2,7-diyl}.....	67
5.2.4 Polyelektrolyte: Synthese der Monomere .....	68
5.2.4.1 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-hydroxypropyl)fluoren.....	68
5.2.4.2 2,7-Dibrom-9,9-bis(3- <i>p</i> -toluolsulfonato-propyl)fluoren .....	69
5.2.4.3 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-iodpropyl)fluoren.....	70
5.2.4.4 2,7-Dibrom-9,9-bis(-3-sulfonato-propyl)fluoren Natriumsalz.....	72
5.2.4.5 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-sulfonato-propyl)fluoren Kaliumsalz .....	73
5.2.4.6 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-hydroxyhexyl)fluoren .....	74
5.2.4.7 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-iodhexyl)fluoren .....	75
5.2.4.8 2,7-Dibrom-9,9-bis(-6-sulfonato-hexyl)fluoren Natriumsalz .....	76
5.2.4.9 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz.....	77

5.2.4.10	1,4-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,5-dihexylphenylen...	78
5.2.4.11	2,7-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluoren.....	79
5.2.4.12	2,7-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{2-[2-(2-methoxy)-ethoxy]ethyl}fluoren.....	80
5.2.4.13	2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyloxy)propyl)fluoren Natriumsalz.....	81
5.2.5	Synthese des Palladium-Katalysators.....	82
5.2.5.1	3-(Diphenylphosphanyl)phenylensulfonat Natriumsalz (LSS-3).....	82
5.2.5.2	Pd(II) 3-(Diphenylphosphino)phenylensulfonatdichlorid Natriumsalz .....	83
5.2.6	Polyelektrolyte: Synthese der Polymere.....	84
5.2.6.1	Poly{[9,9-di(4-sulfonatobutyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[2,5-dihexylphenylen-1,4-diyl]} Natriumsalz .....	85
5.2.6.2	Poly{[9,9-di(4-sulfonatobutyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> {2-[2-(2-methoxy)ethoxy]-ethyl}fluoren-2,7-diyl} Natriumsalz .....	86
5.2.6.3	Poly{[9,9-di(4-sulfonato-butyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -phenylen-1,4-diyl} Natrium-salz .....	87
5.2.6.4	Poly{[9,9-di(-4-sulfonato-butyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)} Natriumsalz .....	88
5.2.6.5	Poly{[9,9-di(-4-sulfonato-butyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -(thiophen-2,5-diyl)} Natriumsalz .....	89
5.2.6.6	Poly{[9,9-di(3(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -(2,5-dihexylphenylen)} Natriumsalz .....	90
5.2.6.7	Poly{[9,9-di(3-(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -{2-[2-(2-methoxy)ethoxy]ethyl}fluoren-2,7-diyl} Natriumsalz.....	91
5.2.6.8	Poly{[9,9-di(3-(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)} Natriumsalz.....	92
5.2.6.9	Poly{[9,9-di(3-(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -(phenylen-1,4-diyl)} Natriumsalz .....	93
5.2.6.10	Poly{[9,9-di(3-(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -(thiophen-2,5-diyl)} Natriumsalz.....	94
<b>6.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>95</b>
<b>6.1</b>	<b>Danksagungen.....</b>	<b>95</b>
<b>6.2</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>97</b>
<b>6.3</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>99</b>
<b>6.4</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>104</b>



# 1. Einleitung

## 1.1 Organische Leuchtdioden

Die Geschichte der organischen Leuchtdioden (OLEDs; engl. *organic light emitting diodes*) beginnt schon in der Mitte des 20. Jahrhunderts. Vor mehr als 50 Jahren wurde von der Elektrolumineszenz kleiner organischer Moleküle berichtet<sup>1,2</sup>, und vor mehr als 30 Jahren auch über Elektrolumineszenz bei Polymeren<sup>3</sup>. Doch erst die Entwicklung der Dünnschicht-OLEDs auf Basis halbleitender organischer Materialien<sup>4</sup> konnte das Interesse an diesem Feld wirklich wecken. Ein Meilenstein war die Entwicklung einer OLED unter Verwendung eines konjugierten Polymers als Emitterschicht<sup>5</sup>. Bei der Darstellung dieser sogenannten Polymer-LEDs oder kurz PLEDs (engl. *polymeric light emitting diodes*) konzentrierte sich die Forschung zunächst nur auf Poly(*p*-phenylenvinyl)- (PPV)<sup>5</sup> und Poly(*p*-phenylen) (PPP)-Systeme<sup>6</sup>. In den nachfolgenden Jahren wurde durch intensive Forschung und Weiterentwicklung die Effizienz und Lebensdauer von OLEDs soweit verbessert, dass heute OLED-Beleuchtungsmittel<sup>7,8</sup> oder auch OLED-Fernseher<sup>9</sup> kommerziell erhältlich sind (Abbildung 1).



Abbildung 1: OLEDs in kommerziell erhältlichen Produkten. „Rollercoaster“ Leuchte von Osram<sup>7</sup> (links), 3D OLED Scheinwerfer für die Automobilindustrie von Philips<sup>8</sup> (Mitte), LG OLED TV<sup>9</sup>, (rechts).

Obwohl die Effizienz von organischen Leuchtdioden bis heute geringer im Vergleich zu ihren anorganischen Pendanten ist, bietet die OLED Technologie viele Vorteile, besonders auch dadurch, dass in einer OLED die lichtemittierende Schicht und die Elektroden nur ein paar Nanometer dick sind und somit die Gesamtdicke nur durch das Substrat und die Verkapselung limitiert wird. Dies bietet die Möglichkeit sehr dünne OLEDs herzustellen, die z.B. als großflächige Lichtquellen in Wände und Decken integriert werden können<sup>10</sup>. Vor allem im

Anwendungsfeld der Displays hat die OLED-Technologie gegenüber der LCD-Technologie (engl. *liquid crystal displays*) klare Vorzüge. Diese sind unter anderem eine schnellere Schaltgeschwindigkeit, ein sehr hoher Kontrast, ein größerer Betrachtungswinkel, sowie eine bessere Farbsättigung und ein potentiell geringerer Stromverbrauch<sup>11</sup>. Im Gegensatz zu OLED-Displays benötigen LCD-Bildschirme neben den Elektroden und der Flüssigkristallschicht noch Polarisationsfilter, eine Hintergrundbeleuchtung und Farbfilter. Gerade für Smartphones, Tablets und Notebooks sind ultradünne und flexible OLED-Displays besonders attraktiv.

### 1.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer OLED

Der einfachste Aufbau einer OLED ist eine organische, elektrolumineszente Schicht zwischen zwei Elektroden. Durch Anlegen einer Spannung werden Elektronen in das LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) der Kathode injiziert, während an der Anode Elektronen abgeleitet und damit „Löcher“ in das HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) der elektrolumineszenten Schicht injiziert werden. Diese Ladungsträger bewegen sich nun auf die entgegengesetzte Elektrode zu. Bei einer Rekombination der beiden Ladungsträger bildet sich dann ein Elektron-Loch-Paar (Exciton). Durch den Übergang in den Grundzustand kann die Energie in Form von Photonen mit der Wellenlänge entsprechend der Bandlücke abgegeben werden. Zur Verbesserung der Effizienz werden heutzutage Mehrschicht-OLEDs<sup>12</sup> (engl. *multilayer OLEDs*) verwendet (Abbildung 2). Dabei werden verschiedene Schichten übereinander aufgetragen, welche für ihre Funktion optimiert wurden. Die wichtigsten drei Schichten sind: die Elektronentransportschicht, die Emitterschicht und die Lochtransport-schicht.

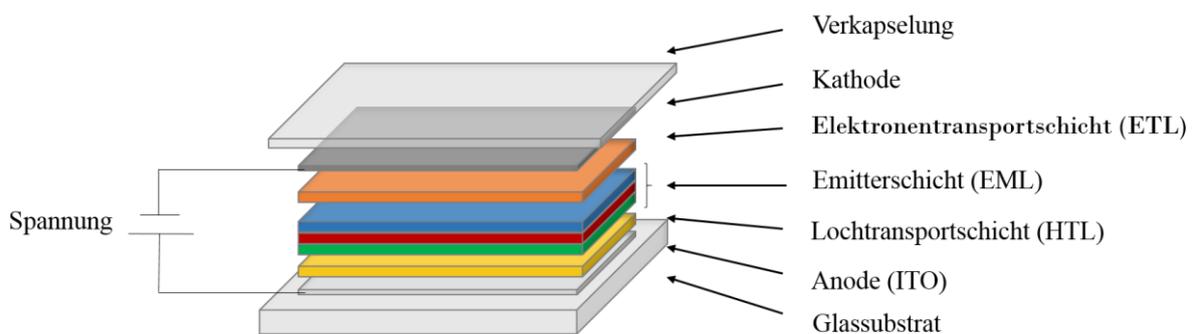


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Mehrschicht-OLED.<sup>18</sup>

Der in Abbildung 2 dargestellte, schematische Querschnitt einer Mehrschicht-OLED zeigt die verschiedenen Lagen und ihre Funktion. Für die Lichtemission muss dazu eine Seite der Elektroden transparent sein. Hierfür wird zumeist als Anoden-Material Indiumzinnoxid (ITO, engl. *indium tin oxide*) verwendet, da es zum einen im sichtbaren Bereich (des elektromagnetischen Spektrums) transparent ist und zum anderen eine hohe Austrittsarbeit, sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt<sup>13</sup>. Aufgetragen auf Glas oder auf einem Polymersubstrat folgt anschließend, in Abhängigkeit der Architektur der OLED, eine Schicht aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS). Obwohl PEDOT:PSS auch als Anoden-Material oder Lochtransportschicht verwendet werden kann<sup>14</sup>, dient es hauptsächlich zur Absenkung der Injektionsbarriere der Löcher und als Schutzschicht gegen ein Eindiffundieren von Indiumionen in die daran angrenzenden Schichten<sup>15,16</sup>. Danach folgt eine Lochtransportschicht (HTL; engl. *hole transport layer*), dessen Material über ein hohes Ionisationspotential und eine gute Mobilität für Löcher verfügen sollte. Anschließend wird eine Emitterschicht (EML; engl. *emission layer*) aufgebracht. Diese Schicht emittiert je nach Material in verschiedenen Farben des Spektralbereichs des sichtbaren Lichtes, wie beispielsweise Tris(8-hydroxychinolin)aluminium (Alq3), welches als Emmitter gelben Lichts verwendet wird<sup>4,17</sup>. Als Elektronentransportschicht (ETL; *electron transport layer*) bieten sich entsprechend Materialien an, welche eine hohe Elektronenaffinität besitzen. Die abschließende, durch Aufdampfen aufgetragene Kathodenschicht sollte eine möglichst geringe Elektronenaustrittsarbeit (engl. *work function*) besitzen. Sie besteht oft aus unedlen Metallen wie Calcium, Aluminium oder Magnesium bzw. Legierungen aus diesen. Zum Schluss wird die gesamte OLED verkapselt, um diese vor Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu schützen.

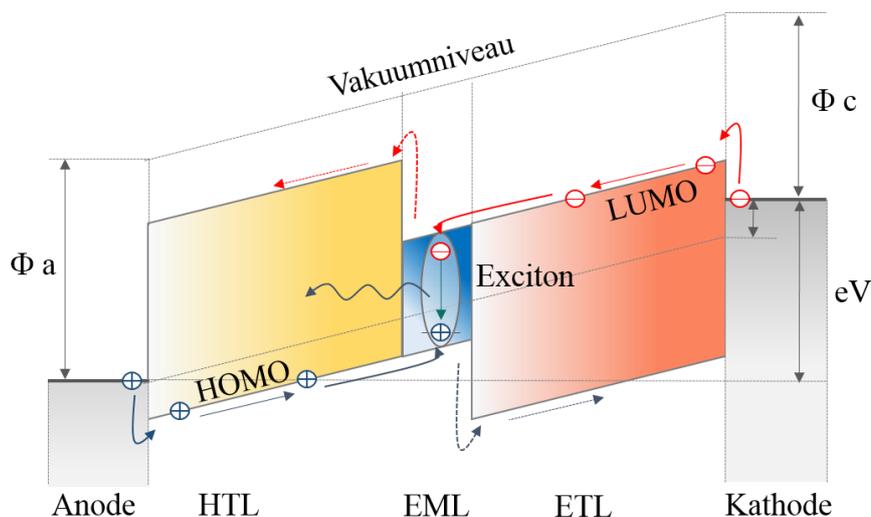


Abbildung 3: Schematisches Energie-Diagramm zur Emission von Licht durch Rekombination in einer Mehrschicht-OLED.<sup>18</sup>

In Abbildung 3 ist der schematische Prozess innerhalb einer Mehrschicht-OLED bei Anlegen einer Gleichspannung dargestellt. Wie bereits erwähnt, werden dabei von der Anode Löcher in das HOMO der Lochtransportschicht und Elektronen in das LUMO der Elektronentransportschicht injiziert. Durch das angelegte Feld „wandern“ die Ladungsträger in die entgegengesetzte Richtung. Dabei erfolgt die Fortbewegung der Ladungsträger über eine Art Hüpfen (engl. *hopping*). Treffen die beiden gegensätzlichen Ladungsträger aufeinander, können sie zu einem angeregten Elektronen-Loch-Paar, einem sogenannten Frenkel-Exziton<sup>19</sup>, rekombinieren, wobei, gemäß der Quantenmechanik, etwa 25 % Singulett-Exzitonen und 75 % Triplett-Exzitonen entstehen<sup>20</sup>. Dieser angeregte Zustand kann dann entweder strahlend oder strahlungslos in den Grundzustand übergehen<sup>19</sup>.

Aufgrund der Auswahlregeln der Quantenmechanik ist der strahlende Übergang nur unter Spinerhalt erlaubt, so dass nur Singulett-Exzitonen unter Aussendung von Licht übergehen können. Der strahlende Zerfall von Triplett-Exzitonen ist durch die notwendige Spinumkehr, eigentlich verboten. Dadurch liegt die interne Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz bei maximal 25 %, welche jedoch, wegen des auch stattfindenden, strahlungslosen Übergangs von Singulett-Exzitonen zumeist nicht erreicht werden kann<sup>21</sup>.

Um auch angeregten Triplett-Zustände nutzen zu können, kann die Emitterschicht mit (schwer)metall-organischen Komplexen dotiert werden, die z.B. Pt(II) und Ir(III) enthalten. Hierbei kann bis zu 100 % interne Quanteneffizienz (ca. 20 % externe Quanteneffizienz) erreicht werden, da die Übergänge bei schweren Metallkernen aufgrund der effektiven Spin-Bahn-Kopplung und dem daraus ermöglichten *intersystem crossing* aus dem niedrigsten angeregten Triplett-Zustand erfolgen<sup>22,23</sup>. Als Matrixmaterialien, welche mit Triplett-Emittern, wie z.B. Iridium-Komplexen dotiert werden<sup>24, 25</sup>, dienen neben niedermolekularen Verbindungen oder nicht-konjugierten Polymeren, auch konjugierte Polymere, wie z.B. Polyfluoren<sup>26</sup>.

### 1.1.2 Verwendete Materialien für PLEDs

Zurzeit werden kommerziell nur durch Vakuumabscheidung hergestellte, niedermolekulare Verbindungen (engl. *small molecules*) für organische Leuchtdioden eingesetzt. Alternativ gibt es aber auch polymere Verbindungen, die sich z.B. mittels eines Aufschleuderprozesses (engl. *spin-coating*) aus Lösung zu dünnen Filmen verarbeiten lassen. Im Vergleich zu

---

niedermolekularen Verbindungen weisen konjugierte Polymere oft eine geringere Kristallisationstendenz und höhere Glasübergangstemperaturen auf.<sup>27</sup>

Wie zuvor schon erwähnt, wurde als erstes elektroluminiszendes Polymer in einer PLED als aktive Schicht Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV)<sup>6,28</sup> verwendet. Unsubstituiertes PPV wurde, aufgrund der schlechten Löslichkeit, durch Derivate<sup>29,30,31,32</sup> mit besseren Löslichkeitseigenschaften, wie z.B. das Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl] (MEH-PPV), ersetzt. Ein weiteres in PLEDs eingesetztes wichtiges konjugiertes Polymer ist das Poly(*p*-phenylen) (PPP). Leising *et al.* beschrieben als erste das PPP als blauen Emittler.<sup>33,34</sup> Ebenso wie bei PPV wurden auch für PPP löslichere Derivate<sup>35</sup> hergestellt und verwendet. In Abbildung 4 sind die entsprechenden Strukturen der verwendeten Polymere für PLEDs dargestellt.

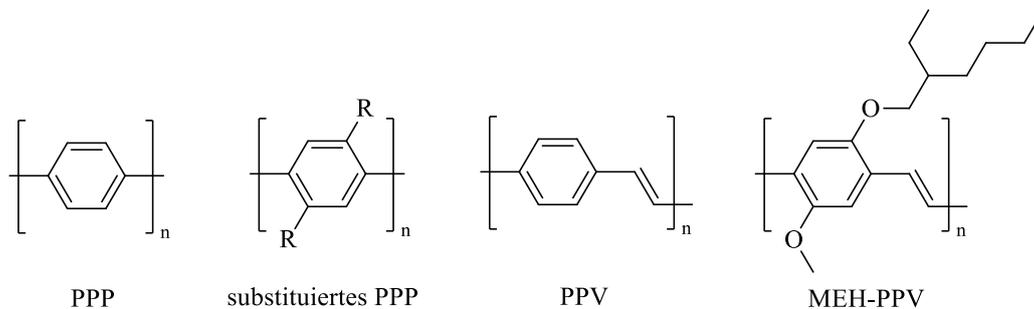


Abbildung 4: Strukturen von Poly(*p*-phenylen), substituiertem Poly(*p*-phenylen), Poly(*p*-phenylenvinyl) und Poly[(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-*p*-phenylen)vinyl].

Von dem PPP-Grundgerüst leitet sich eine weitere interessante Klasse von Emittern mit großen Bandlücken ab, die „Stufen-Leiter“-Polymere bzw. Leiterpolymere (Abbildung 5). Hierzu zählen Poly(9,9-dialkylfluoren) (PF) und das leiterartige Poly(*p*-phenylen) (LPPP)<sup>36</sup>. Strukturell unterscheiden sich beide konjugierten Polymere durch die Art der Verknüpfung der Phenylringe. Während beim PF nur zwischen jedem zweiten Paar von Phenyl-Ring eine Methylenbrücke eingebaut ist, sind beim LPPP alle Phenylringe paarweise überbrückt. Aufgrund des starren Gerüsts der Leiterpolymere wird die mikroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber den bisher beschriebenen konjugierten Polymeren drastisch erhöht<sup>37</sup>.

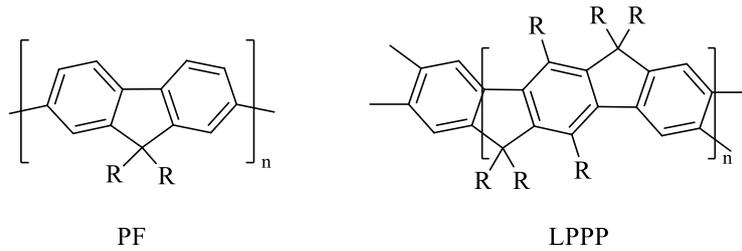


Abbildung 5: Strukturen von Poly(9,9-dialkylfluoren) (PF), und dem leiterartigen Poly(*p*-phenylen)s (LPPP).

## 1.2 Polyfluorene

Wie bereits in Kapitel 1.1.3 erwähnt, gehören Polyfluorene (PFs) und deren Derivate zur Klasse der „Stufenleiter“ – Poly(*p*-phenylene) und stellen „starre Stäbchen“ (engl. *rigid rods*) dar. Die blau emittierenden Polyfluorene weisen in jeder zweiten Aryl-Aryl-Verknüpfung zusätzlich eine Methylenbrücke auf. Durch die Substitution der aciden Protonen dieser Methylenbrücke (9-Position), beispielweise mit langkettigen Alkylresten, kann Einfluss auf die Löslichkeit genommen werden. Polymere mit entsprechend langen Substituenten werden als „haarige Stäbchen“ (engl. *hairy rods*) bezeichnet. Variationsmöglichkeiten der Substituenten und des dadurch beeinflusste Löslichkeitsverhalten, ohne signifikante Änderungen der optischen und elektronischen Eigenschaften, machen Polyfluorene für die akademische Forschung besonders attraktiv und haben in den letzten Jahren zu einer Vielzahl von Veröffentlichungen geführt<sup>38,39,40,105</sup>.

Die strukturbedingte, partielle Planarisierung benachbarter Phenylringe verstärkt die Konjugation über das gesamte Polymerrückgrat, während das Einführen von Substituenten die Prozessierbarkeit wesentlich vereinfacht. So können z.B. aus Polymerlösungen mittels „spin-coating“ dünne, homogene Polymerfilme hergestellt werden<sup>41</sup>.

Des Weiteren weisen Polyfluorene, sowohl in fester, als auch in flüssiger Form eine hohe Photolumineszenzquantenausbeute, sowie eine hohe intrinsische Ladungsträgerbeweglichkeit auf<sup>41,42</sup>. Dies macht sie für elektronische Bauteile, wie z.B. OLEDs besonders attraktiv.

Durch die außergewöhnliche Struktur und die besonderen optischen und elektronischen Eigenschaften sind Polyfluorene noch immer eine intensiv untersuchte Materialklasse<sup>43,44</sup>. So finden sie bereits in vielen elektronischen Bauteilen wie (OLEDs) und photovoltaischen Zellen (OPVs) Anwendung<sup>45, 46</sup>. Dieser Trend wird zudem durch die vergleichsweise leichte synthetische Zugänglichkeit der Polyfluorene verstärkt.

## 1.2.1 Darstellung von Polyfluorenen

Eine erste Synthese von Polyfluorenen wurde zunächst 1989 von Yoshio *et al.* mittels  $\text{FeCl}_3$  als oxidatives Kupplungsreagenz durchgeführt. Dabei entstanden jedoch viele Fehlverknüpfungen und Strukturdefekte<sup>47,48</sup>, so dass sich diese Synthesemethode nicht durchsetzen konnte.

Heutzutage erfolgt die Synthese meist durch Übergangsmetall-katalysierte und Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktionen. Dabei kommt der Palladium(0)-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung eine besondere Rolle zu, da hierüber auch alternierende Copolymere und auch gezielt Oligomere mit spezifischen Anzahl an Monomereinheiten hergestellt werden können. Wohingegen die Nickel(0)-vermittelte Polykondensation nach Yamamoto zu Homopolymeren oder statistischen Copolymeren führt.

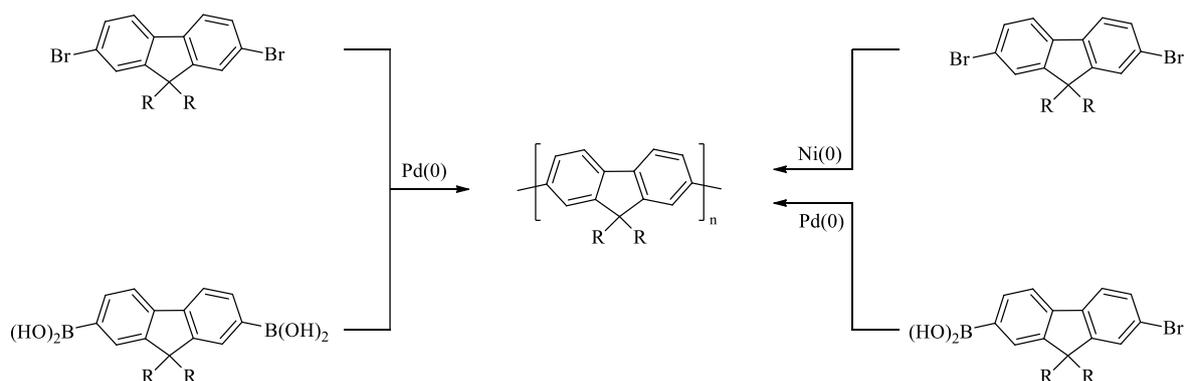


Abbildung 6: Darstellung von Polyfluorenen über Übergangsmetall-katalysierte und Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktionen nach Suzuki und Yamamoto.

### 1.2.1.1 Suzuki-Kreuzkupplungen

Suzuki-C-C-Kupplungsreaktionen gehören zur Basis der organischen Chemie und werden zur Aryl-Aryl-Verknüpfung verwendet. Zur Bildung der entsprechenden Polymere werden Halogen- und Boronsäure/-ester-Funktionalitäten bzw. geeignete Analoga benötigt. Die entsprechenden Funktionalitäten können an den Monomeren sowohl im AA/BB- oder aber auch als AB-Muster vorliegen (Abbildung 7). Zusammen mit einer Palladium(0)-Spezies als Katalysator, wie beispielsweise Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, und katalytischen

## Einleitung

Mengen eines Phasentransfer-Reagenzes werden die Monomere in einem Zweiphasensystem polykondensiert<sup>49,50,51</sup>.

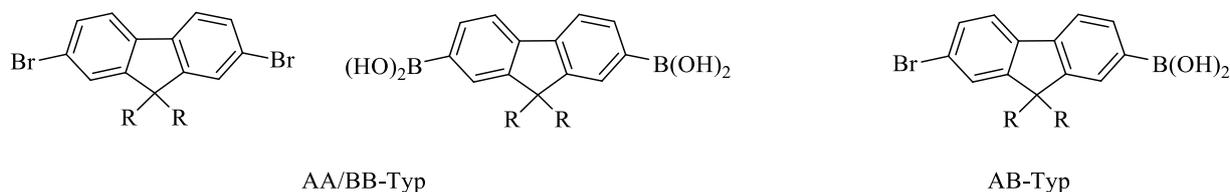


Abbildung 7: Monomere des AA/BB- und AB-Typs.

Durch die Anwesenheit eines Palladium(0) Katalysators erfolgt die Reaktion nach folgendem Mechanismus (Abbildung 8).

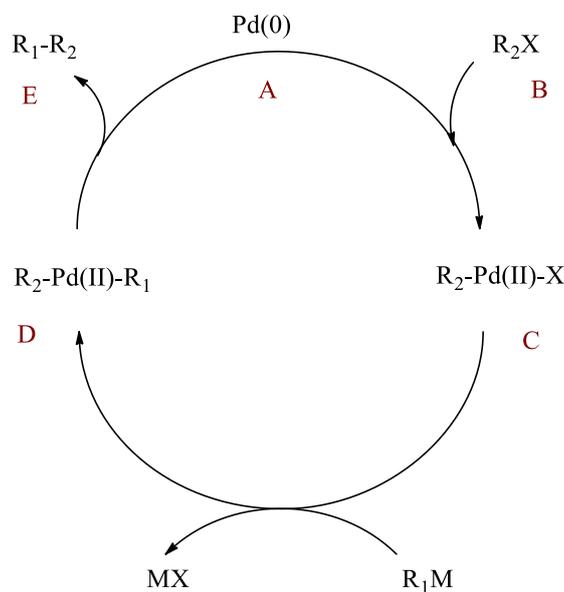


Abbildung 8: Reaktionsmechanismus der Palladium-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung<sup>49</sup>.

(R<sub>1,2</sub> = Aryl; X = Br; M = B(OR)<sub>2</sub>).

Dabei findet zunächst eine oxidative Addition der Palladium(0)-Spezies (A) an das Arylhalogenid (B) statt, wodurch die Palladium(II)-Spezies (C) gebildet wird. Anschließend kommt es bei Anwesenheit einer Base zur Transmetallierung, wobei der Palladium-Komplex aktiviert und die Nucleophilie der Boronsäure bez. des -esters erhöht wird. Im Einzelnen entsteht dadurch eine elektrophile Organopalladium-Hydroxid-Spezies, deren Pd-O-Bindung polarer als die Pd-X-Bindung ist und damit die Transmetallierung begünstigt. Der dabei gebildete Palladium(II)-Komplex (D) reagiert dann unter einer reduktiven Eliminierung zum gewünschten Aryl-Aryl-Produkt (E), während der Katalysator regeneriert wird.

### 1.2.1.2 Kupplungsreaktionen nach Yamamoto

Eine weitere C-C-Bindungsreaktion, die zur Darstellung von Polyfluorenen verwendet wird, ist die Kupplungsreaktion nach Yamamoto. Die Übergangsmetall-vermittelte Synthese benötigt nur Arylhalogenide oder -tosylate als Monomere. Hauptsächlich werden hierzu Dibrommonomere eingesetzt. Die Synthese von Polyfluorenen nach Yamamoto wurde erstmals 1996 von Pei und Yang veröffentlicht.<sup>52</sup> Dabei wird Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und als Hilfsligand 2,2'-Bipyridyl (bpy) eingesetzt.<sup>53,54,55</sup> Die benötigten stöchiometrischen Mengen der Nickel(0)-Verbindung sind zum einen ein Nachteil dieser Synthesemethode und zum anderen der Grund, weshalb man hier nicht von einer Katalyse sprechen kann. Jedoch könnte das entstehende Ni(II), durch die Zugabe von aktiviertem Zink, wieder reduziert und somit dem „Katalyse“-Prozess erneut zugeführt werden<sup>56</sup>.

Mechanistisch ist diese Reaktion noch nicht vollständig geklärt, aber grundsätzlich lässt sich die Synthese in vier Teilschritten einteilen (Abbildung 9).

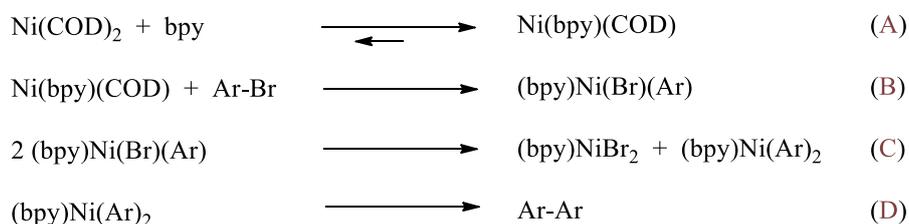


Abbildung 9: Reaktionsmechanismus der Kreuzkupplung nach Yamamoto.

Im ersten Schritt kommt es zunächst zu einem Ligandenaustausch, bei dem COD durch bpy ersetzt wird (A). Bei diesem Teilschritt handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Dabei liegt das Gleichgewicht auf Seiten des Ni(bpy)(COD)-Komplexes<sup>57</sup>. Der zweite Schritt ist eine oxidative Addition des Arylhalogenids an den Ni(bpy)(COD)-Komplex (B), welcher im Vergleich zu Ni(COD)<sub>2</sub> begünstigt ist. Anschließend kommt es zur Disproportionierung des gebildeten (bpy)Ni(Br)(Ar)-Komplexes zu (bpy)NiBr<sub>2</sub> und (bpy)Ni(Ar)<sub>2</sub> (C). Zuletzt findet eine reduktive Eliminierung unter Bildung des Aryl-Aryl-Kupplungsproduktes (D) statt<sup>57</sup>.

Untersuchungen haben gezeigt, dass Komponenten wie Lösungsmittel<sup>58</sup> und die Konzentrationen an Monomer nur bedingt Einfluss auf die Synthese haben. Während die Erhöhung der Konzentration des Arylhalogenids keinen erkennbaren Erfolg zeigte, hat das Lösungsmittel durchaus einen Einfluss, besonders hinsichtlich des Umsatzes, bei Polymeren

führt das zu einer Erhöhung der Molmasse. Als Lösungsmittel wurde zunächst ausschließlich DMF verwendet. Da DMF nicht in der Lage ist hochmolekulare Polymere wie Polyfluorene zu lösen, kommt es zu einem Ausfallen des Polymes. Um dem entgegenzuwirken, ist man dazu übergegangen, Lösemittelgemische wie z.B. DMF/Toluol zu verwenden.

Bei dieser Synthesemethode können für Polyfluorene hohe Molekulargewichte von  $> 200.000 \text{ g/mol}$ <sup>59</sup> erreicht werden<sup>60, 61</sup>. Im Gegensatz dazu konnten bei der Suzuki-Kreuzkupplung nicht so hohe Molekulargewichte erzielt werden. Dennoch bietet die Suzuki-Kreuzkupplung Vorteile. Zum Beispiel werden für die Reaktion nur katalytische Mengen des Kupplungskatalysators benötigt, es besteht eine größere Kompatibilität mit weiteren, im Monomer vorhandenen, funktionellen Gruppen und die Reaktion ist nicht nur unempfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit, sondern kann sogar in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

## 2. Motivation

Die Herstellung von Mehrschicht-Leuchtdioden auf Polymerbasis bietet im Vergleich zur Verwendung von kleinen Molekülen im Bereich der Prozessierbarkeit einen erheblichen Vorteil. Aufgrund der Möglichkeit von Aufschleuderprozessen und Druckverfahren<sup>62</sup> sind die Kosten potentiell geringer als die von kostenintensiven und anspruchsvollen Aufdampfmethoden, welche für niedermolekulare Verbindungen standardmäßig verwendet werden. Nachteilig ist jedoch, dass die meisten der verwendeten Polymere in den gleichen Lösungsmitteln löslich sind. Dies hat zur Folge, dass bei lösungsprozessierten Mehrschicht-Bauelementen ein Anlösen der ersten aufgetragenen Schicht durch die darauffolgende Schicht erfolgen kann, was zum Ablösen der Unterschicht und zur Phasendurchmischung führen kann. Ebenso kann dadurch nur bedingt eine definierte Schichtdicke realisiert werden.

Um dieses Problem zu umgehen, gibt es in der Literatur viele Ansätze. Neben Pufferschichten, welche zwischen zwei Polymerschichten aufgetragen und durch kurzes Erhitzen wieder verdampft werden<sup>63</sup>, ist die Vernetzung durch UV-Licht induzierte post-Funktionalisierung eine der vielversprechendsten Methoden<sup>64,65,66</sup>. Bei der ersten Methode ist jedoch von Nachteil, dass z.B. trotz des Erwärmens noch Rückstände der Pufferschichten in der PLED verbleiben können, welche sich dann negativ auf die Effizienz auswirken können. So kann es an den entsprechenden Stellen zur Beeinträchtigung des Ladungsträgertransports kommen. Bei der post-Funktionalisierung mittels UV-Licht sind hingegen reaktive Gruppen notwendig. Dadurch können jedoch ebenfalls Nebenreaktionen stattfinden, welche eine schnelle Degradation der PLED zur Folge haben könnten. Eine weitere Methode ist die Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln<sup>67</sup>. Das bedeutet, dass die entsprechenden Polymere der einzelnen aufeinanderfolgenden Schichten in unterschiedlichen Lösungsmitteln, wie polaren und unpolaren Lösungsmitteln löslich sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es konjugierte Polymere mit entsprechender Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Wasser oder Methanol herzustellen, um so die Prozessierung von Mehrschicht-PLEDs durch einen Aufschleuderprozess zu ermöglichen.

Hierzu gibt es mehrere Herangehensweisen: Einerseits können polare Endgruppen, andererseits polare Seitenketten bzw. polare funktionelle Gruppen an den Seitenketten eingeführt werden. In beiden Fällen ließe sich die Löslichkeit über die entsprechenden Gruppen steuern. Als

Stammgerüst für die Darstellung der Monomere wurde Polyfluoren verwendet, da es neben der vergleichsweise einfachen Derivatisierungsmöglichkeit auch für die notwendigen, thermischen, optischen und elektronischen Eigenschaften der resultierenden Polymere gut geeignet erschien.

### 3. Allgemeiner Teil

#### 3.1 Löslichkeit über Endgruppenfunktionalisierung

Zur Darstellung von Polymeren mit einem guten Lösungsverhalten in polaren Lösungsmitteln wie THF, DMF oder Ethanol bietet sich neben der Seitenkettenfunktionalisierung eine Endgruppenfunktionalisierung am Polymerrückgrat an. Hierbei werden zunächst die entsprechenden Polymere dargestellt und die löslichkeitsvermittelnden Gruppen am Ende der Polymerkette eingefügt.

E. W. Meijer *et al.* haben hierzu funktionelle Gruppen verwendet, die neben der gewünschten Löslichkeit, befähigt sind, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden<sup>68</sup>. In der Gegenwart von unpolaren Lösungsmitteln kommt es dadurch zur linearen Vernetzung einzelner Polymerstränge (Abbildung 10).

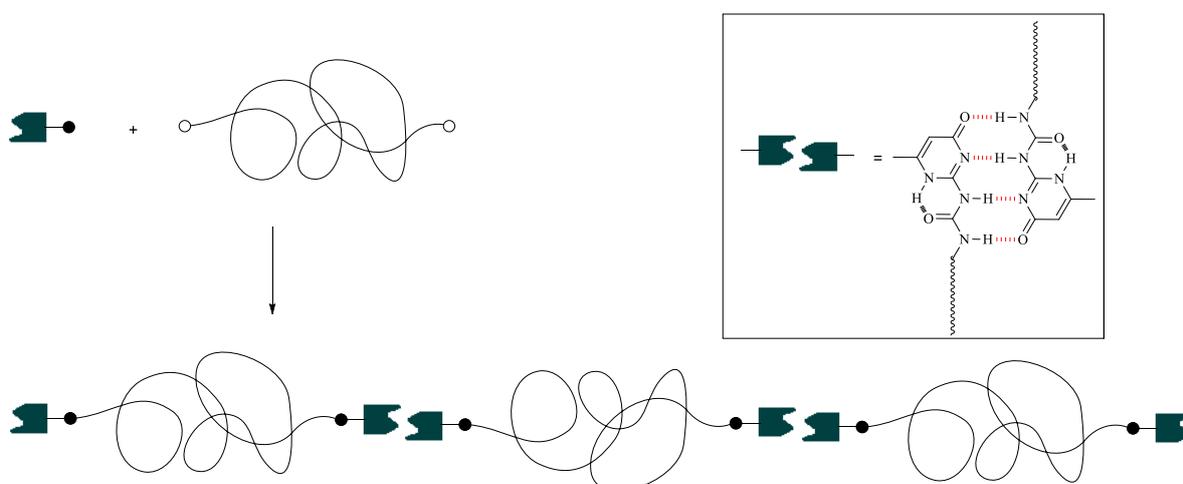


Abbildung 10: Schematische Darstellung von endgruppenfunktionalisierten Polymeren, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit einander verknüpft sind<sup>68</sup>.

Das verwendete 2-Ureid-4-pyrimidon (UPy) kann dabei bis zu vier intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden.

Bei der Polymersynthese wird während der Polykondensation *p*-Bromphenol oder *p*-Benzylalkohol als geeignetes Abbruchreagenz zugesetzt, so dass endständige phenolische oder aliphatische Hydroxylgruppen für die Verknüpfung mit dem UPy-Baustein entstehen.

Der abschließende Schritt ist dann die kovalente Bindung der UPy-Einheiten an die endständigen Hydroxylgruppen des Polymers (Abbildung 11). Durch Einführung solcher Gruppen soll die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, aufgrund der hohen Polarität der UPy-Gruppen, verringert werden, bzw. die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln erhöht werden.

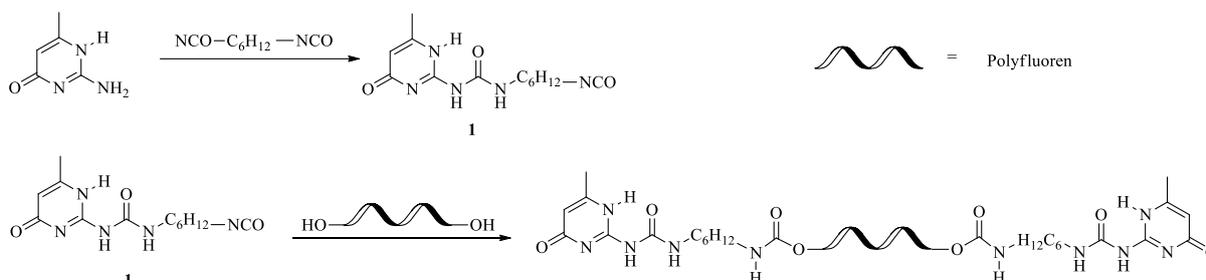


Abbildung 11: Synthese der UPy-Endcapper-Monomere und deren Verknüpfung an die Enden der Polyfluorenketten.

Die Synthese des Endcappers erfolgte unter einfachen Reaktionsbedingungen und mit hoher Ausbeute (94%). Dabei wird 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin mit 1,6-Diisocyanatohexan umgesetzt. Das dabei entstehende farblose, kristalline 1-(6-Isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urea (**1**) wird mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

Dabei ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** sowohl das Proton des Amins der Pyrimidin-Einheit bei  $\delta = 13,08$  ppm als auch die Protonen des Diamids bei  $\delta = 11,83$  ppm und  $\delta = 10,05$  ppm als Singulett zu sehen. Erwartungsgemäß ist auch das Proton der Pyrimidin-Einheit als Singulett bei  $\delta = 5,82$  ppm zu erkennen. Die Methylgruppe ist als Dublett bei  $\delta = 2,26$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 33,1$  Hz zu sehen. Im Aliphatenbereich zeichnet sich die Hexylkette durch ein Multipllett bei  $\delta = 3,47 - 3,09$  ppm, sowie ein Dublett von Dubletts bei  $\delta = 1,65$  ppm mit den Kopplungskonstanten  $J = 13,7$  Hz und  $J = 6,8$  Hz sowie ein Triplet bei  $\delta = 1,45$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 13,2$  Hz aus. Im <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum sind sechs Signale tieffeldverschoben, welche sich den Kohlenstoffatomen des Pyrimidins, dem carbonylischen Kohlenstoffatom des Diamins, sowie dem Kohlenstoffatom der Cyanogruppe zuordnen lassen. Im Aliphatenbereich sind die Signale der Alkylkette sowie die Methylgruppe erkennbar. Die gesuchte Masse kann im LC-MS (ESI) mit einem Masse/Ladungsverhältnis von  $m/z = 294,0$  gefunden werden.

Im nächsten Schritt kann die funktionelle Gruppe dann an ein entsprechendes, endfunktionalisiertes Polymer über deren endständige Hydroxylgruppe gebunden werden.

### 3.1.1 Synthese der Monomere

Wie bereits in Kapitel 1.1.2 erwähnt, dienen Polyfluorene auch als Matrixmaterialien für Triplett-Emitter. Die am häufigsten verwendeten konjugierten Polymermatrizen für fluoreszente Triplett-Emitter sind Poly-2,7-fluorene und deren Derivate, da sie sowohl eine große Bandlücke, eine hohe Photolumineszenzquantenausbeute, sowie eine hervorragende Ladungsträgermobilität besitzen<sup>41,42</sup>. Jedoch zeigen Studien, dass sie, aufgrund ihrer niedrig liegenden Triplett-Energieniveaus (2.15–2.3 eV)<sup>72</sup>, keine gute Matrix für blau- oder grünlichtemittierende Triplett-Komplexe sind<sup>69,70,71</sup>.

3,6-verknüpfte Polyfluorene sind im Gegensatz dazu besonders gut als Matrixmaterial geeignet, da sie neben ihrer großen Bandlücken auch höherliegende Triplett-Energieniveaus (2.6 eV)<sup>72</sup> aufweisen.

Im Gegensatz zu dem gängigen 2,7-Dibromfluoren ist die Darstellung von 3,6-Dibromfluoren mittels elektrophiler/radikalischer Substitution von Fluoren, durch die *meta*-Position zur Methylenbrücken zwischen beiden Phenylringen, nicht begünstigt. Eine Bromierung des Fluorens führt also zu einer Substitution in den Positionen 2 und 7. Eine Möglichkeit zur Darstellung des gewünschten 3,6-Derivates ist eine fünfstufige Synthese, ausgehend von 9,10-Phenanthrenchinon (**2**)<sup>73</sup>.

Im ersten Schritt wird das Edukt zunächst bromiert. Anschließend kann durch eine Decarboxylierung mit Kaliumpermanganat das 3,6-Dibromfluoren-9-on (**4**) gewonnen werden. Durch eine nachfolgende Reduktion mit Natriumborhydrid, wird zunächst das entsprechende 3,6-Dibromfluoren-9-ol (**5**) und durch anschließende Substitution mit konzentrierter Salzsäure das 3,6-Dibrom-9-chlor-fluoren-Derivat (**6**) erhalten. Der letzte Schritt ist eine Reduktion in Gegenwart von Zink und Essigsäure und führt zum gewünschten 3,6-Dibromfluoren (**7**) (Abbildung 12).

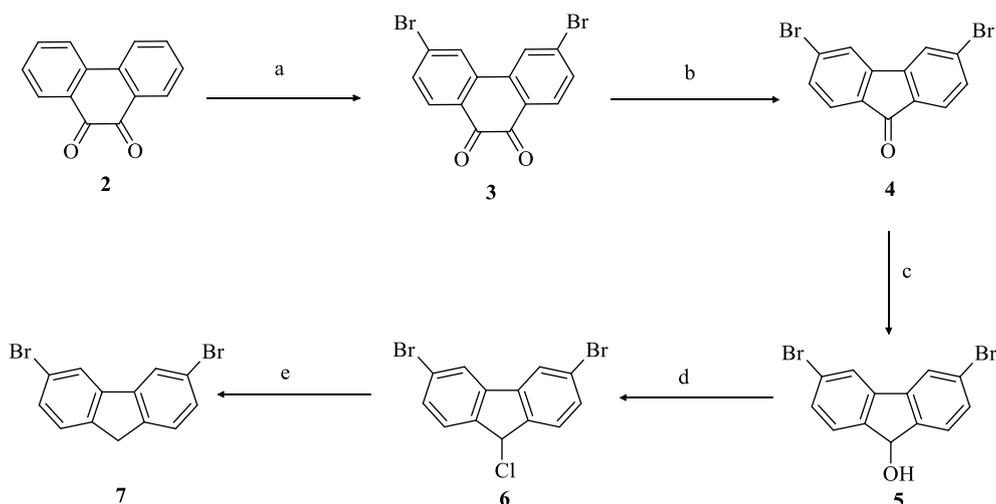


Abbildung 12: Synthese von 3,6-Dibromfluoren. a) Br<sub>2</sub>, DIBZ (5 mol%); b) KOH, KMnO<sub>4</sub>; c) NaBH<sub>4</sub>; d) konz. HCl; e) Zn/CH<sub>3</sub>COOH

Zunächst findet eine Umsetzung von **2** mit Brom in Gegenwart eines Radikalstarters statt, dabei kann das gewünschte Produkt **3** in 77 %iger Ausbeute gewonnen werden. Der gelbe Feststoff wird mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind, aufgrund der Symmetrie der Verbindung, die drei Protonen der Aromaten äquivalent. Hierbei kann das Dublettsignal bei  $\delta = 8,66$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 1,8$  Hz den beiden Protonen in den Positionen 4 und 5 zugeordnet werden. Diese *meta*-Kopplung findet sich auch bei dem Dublett von Dubletts-Signal bei  $\delta = 7,76$  ppm mit den Kopplungskonstanten  $J = 8,3$  Hz und  $1,8$  Hz wieder, welches den Protonen in den Positionen 2 und 7 zugeschrieben werden kann. Die anderen beiden Protonen ergeben ein Dublett bei  $\delta = 7,93$  ppm mit der entsprechenden Kopplungskonstante von  $J = 8,3$  Hz. Auch im <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum sind, aufgrund der Symmetrie der Verbindung, nur sieben Signale erkennbar. Im DEPT-Spektrum erkennt man, im Vergleich zum Edukt, statt vier, nur noch drei nicht-quaternären Kohlenstoffatome. Auch im LC-MS wird die gesuchte Masse durch das Masse/Ladungsverhältnis  $m/z = 366,9$  gefunden.

Im nächsten Schritt der Synthese findet eine Decarboxylierung mittels Kaliumpermanganat statt. Anschließend wird das Rohprodukt gereinigt, so dass 64 % des hellgelben 3,6-Dibromfluoren-9-on (**4**) erhalten werden. Eine Charakterisierung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigt erwartungsgemäß keine signifikante Veränderung. Jedoch ist im <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum eine Verschiebung der Signale zu höherem Feld zu beobachten. Auch durch das GC-MS kann der Erfolg der Reaktion, durch die gefundene Masse mit einem Masse/Ladungsverhältnis von  $m/z = 388,0$ , bestätigt werden. Die Reduktion von **4** in Gegenwart von Natriumborhydrid führt

---

zum 3,6-Dibromfluoren-9-ol (**5**). Das hellgraue Produkt kann in hohen Ausbeuten (97 %) gewonnen werden und wird ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung kann nun, neben den für Fluoren typischen Signalen im Aromatenbereich, auch das Proton in 9-Position bei  $\delta = 5,40$  ppm als Dublett, mit einer Kopplungskonstante von  $J = 9,3$  Hz, sowie das Proton der Hydroxylgruppe bei  $\delta = 4,86$  ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $J = 9,3$  Hz beobachtet werden. Auch im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und im DEPT-Spektrum ist nun ein Signal im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 74,6$  ppm sichtbar, so dass damit bestätigt wird, dass die Carbonylgruppe vollständig reduziert wurde. Der vorletzte Schritt ist die Substitution der Hydroxylgruppe durch Chlor. Diese Reaktion findet in Gegenwart von konz. Salzsäure statt. Das hellgraue Produkt **6** wird ebenfalls in hohen Ausbeuten gewonnen (98 %). Die erfolgreiche Reaktion wird mittels des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt, da hierbei das Proton in 9-Position, aufgrund der Chlorsubstitution, tieffeldverschoben bei  $\delta = 6,20$  ppm liegt. Auch im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** ist das Signal des Kohlenstoffatoms in 9-Position zu höherem Feld ( $\delta = 56,3$  ppm) verschoben. Im GC-MS lässt sich eine gelungene Synthese durch die gefundene Masse mit dem Masse/Ladungsverhältnis  $m/z = 357,9$  bestätigen. Im letzten Schritt findet die Reduzierung zum 3,6-Dibromfluoren (**7**) in Gegenwart von Zink und Essigsäure statt. Durch eine Hochfeldverschiebung der Protonen in 9-Position zu  $\delta = 3,78$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, sowie der des Methylenbrückenkohlenstoffs zu  $\delta = 36,2$  ppm im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, kann die vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt bestätigt werden. Das farblose Produkt wird in 85 %iger Ausbeute erhalten und lässt sich mittels GC-MS Analyse durch die gefundene Masse mit einem Masse/Ladungsverhältnis  $m/z = 323,9$  eindeutig bestimmen.

### 3.1.1.1 3,6-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (**8**)

Die Darstellung der 3,6-Dibrom-9,9-alkylfluorene erfolgt durch den Umsatz mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und den entsprechenden Alkylhalogeniden (Abbildung 13). Der Einsatz der starken und sterisch-gehinderten Base ist, aufgrund der ungünstigen Positionen der Halogenidsubstituenten notwendig. Die Protonen der Methylenbrücke von 3,6-Dibromfluoren sind weniger acide als bei 2,7-Dibromfluoren, wo eine weniger sterisch-gehinderte Base wie z.B. NaOH verwendet werden kann. Dies kann durch den +M-Effekt des Halogenids erklärt werden. Der +M-Effekt erhöht die Elektronendichte in *ortho*- und *para*-

Position, die erhöhte Elektronendichte neben dem resultierenden Benzylanion führt wiederum dazu, dass es nicht gut stabilisiert werden kann und dadurch die Acidität der Protonen abnimmt.

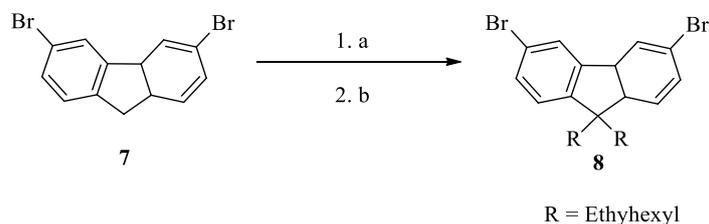


Abbildung 13: Alkylierung von 3,6-Dibromfluoren mit a) LDA und b) Alkylhalogenid.

Das gewünschte farblose, kristalline Produkt **8** wird in einer Ausbeute von 58 % erhalten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind, neben den für Fluoren typischen Signalen im Aromatenbereich, nun auch die Signale für die Alkylketten als Multipletts im Aliphatenbereich zu sehen. Ebenso verhält sich dies im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, auch hier sind die üblichen Signale der Kohlenstoffatome des Fluorens, sowie die entsprechenden Signale im Aliphatenbereich für die Alkylkette zu sehen. Bestätigt wird die Synthese auch durch die gefundene Masse im GC-MS mit einem Masse/Ladungsverhältnis von  $m/z = 548,2$ .

### 3.1.1.2 3,6-Dibrom-9,9-bis[(*N,N*-diphenylamino-4,4'-phenyl)]fluoren (**9**)

Die Verwendung von Arylamin-Verbindungen hat sich besonders für den Einsatz als Injektionsschicht für Löcher in OLEDs bewährt<sup>74</sup>. Dies basiert auf dem Ionisierungspotential des Triphenylamins, welches bei 5,3 eV liegt. Müllen *et al.* stellten ein Polyfluoren mit Triphenylamin-Substituten in den Seitenketten her, welches potentiell als Lochinjektionsschicht in PLEDs eingesetzt werden kann<sup>75</sup>. In Anlehnung an diese Arbeiten wurde ein 3,6-Dibromfluoren-Derivat hergestellt, welches als Monomer für eine spätere Polykondensation dient, so dass die eingebauten Triaryl-Einheiten den möglichen Einsatz als Lochinjektionsschicht gewährleisten sollen.

Ausgehend von **4** erfolgt die Umsetzung mit Triphenylamin in Gegenwart von Methansulfonsäure (Abbildung 14).

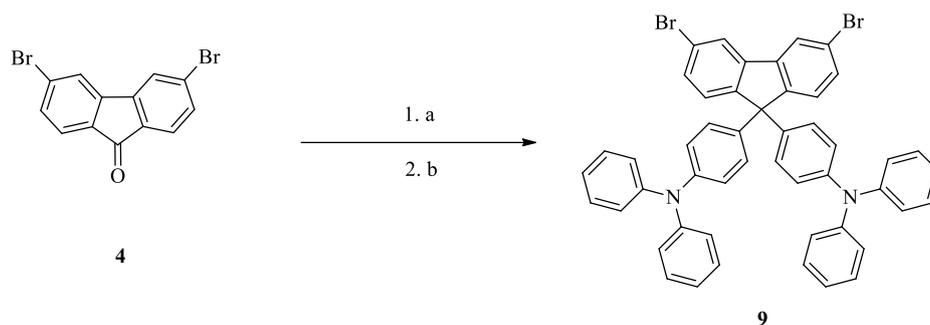


Abbildung 14: Synthese des Triarylammin-Derivates mit a) Methansulfonsäure und b) Triphenylamin.

Die Zielverbindung **9** wird in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie bestätigt die erfolgreiche Synthese. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lassen sich neben den für Fluoren typischen Signalen, noch weitere Multiplettsignale den Triphenyl-einheiten zuordnen. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt dabei deutlich, dass das Kohlenstoffatom in Position 9, im Vergleich zum Edukt, stark hochfeldverschoben ist und nun bei  $\delta = 64,0$  ppm liegt.

### 3.1.1.3 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{2-[2-(2-chlor-ethoxy)ethoxy] ethyl}fluoren (**11**)

Zur Synthese von Copolymeren aus den Comonomeren **8** oder **9** über eine Suzuki-Kreuzkupplung werden, wie bereits in Kapitel 1.2.1.1 erwähnt, entsprechende Comonomere mit Boronsäure/-ester-Funktionalitäten benötigt.

Dabei wird zunächst ein Comonomer gewählt, welches ein gutes Löslichkeitsverhalten in polaren Lösungsmitteln aufweisen sollte. Hierzu wird das von Daniel Lenkeit, M.Sc. bereitgestellte, 2,7-Dibrom-9,9-bis{2-[2-(2-chlorethoxy)-ethoxy]ethyl}fluoren (**10**) mit Bis(pinakol)diboran in Gegenwart von katalytischen Mengen [1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]dichlor-Palladium(II) und Kaliumacetat in 1,4-Dioxan umgesetzt<sup>76</sup> (Abbildung 15).

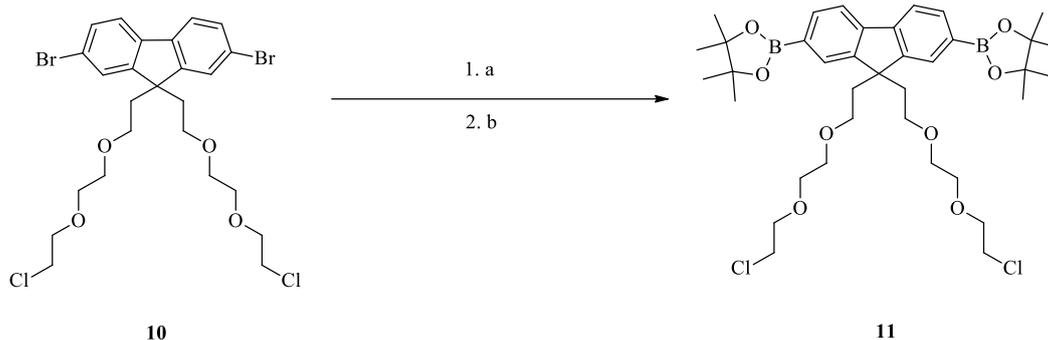


Abbildung 15: Synthese des Comonomers **11** für die Suzuki-Kreuzkupplung mit a) Bis(pinakol)diboran; b) kat. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, KOAc, in 1,4-Dioxan.

Das Produkt **11** wird in einer Ausbeute von 49 % erhalten. Im Vergleich zum Edukt sind nun im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Protonen der Methylgruppen der Boronsäureester-Funktionalitäten bei  $\delta = 1,40$  ppm zu erkennen. Auch im Massenspektrum kann der Molekülpeak bei  $m/z = 718,3$  gefunden werden.

### 3.1.2 Copolymersynthesen

Auf Basis der geschilderten Monomere sollen nun zwei Copolymere hergestellt werden. Dabei wird zunächst das Comonomer **9** mit käuflich erworbenen 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-dihexylfluoren (**12**) umgesetzt. In einer weiteren Polykondensation soll zudem **11** als Comonomer eingesetzt werden, um die Löslichkeit des resultierenden Copolymers in polaren Lösungsmittel wie z.B. Ethanol zu begünstigen.

#### 3.1.2.1 $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenylmethanol)-poly{9,9-bis[(*N,N*-diphenyl)-anilin-4,4'-diyl]fluoren-3,6-diyl]-*alt*-bis(9,9-octyl)fluoren-2,7-diyl} (P1)

Die Darstellung der Copolymere erfolgt mittels Suzuki-Kreuzkupplung. Dabei wird zunächst **9** mit **12** in Gegenwart von Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in einer Mischung aus wässriger 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Toluol für drei Tage umgesetzt. Anschließend werden *p*-Brombenzylalkohol und *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)phenylmethanol als Endcapper hinzugegeben (Abbildung 16).

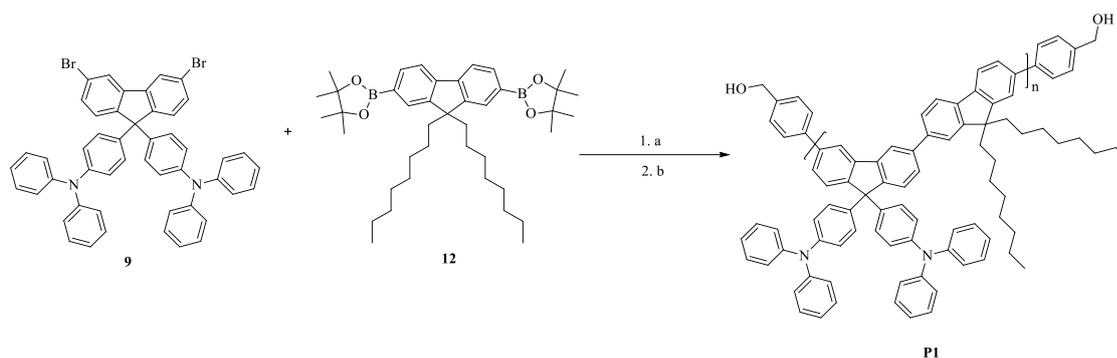


Abbildung 16: Synthese des Copolymers **P1**; a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Toluol; b) *p*-Brombenzylalkohol, *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)benzylalkohol.

Die Untersuchung der Verbindung mittels GPC ergaben, dass mit dem gefunden mittleren Molekulargewicht ( $M_n = 2100$  g/mol;  $M_w = 6200$  g/mol; PDI = 2,97), davon ausgegangen werden kann, dass nur eine geringe Umsetzung stattgefunden hat.

### 3.1.2.2 $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenylmethanol)-poly{[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-3,6-diyl]-alt-[9,9-bis{2-[2-(2-chloretoxy)ethoxy]ethyl}fluoren-2,7-diyl]} (**P2**)

Wie zuvor, wird dieses Copolymer ebenfalls über eine Suzuki-Kreuzkupplung hergestellt. Das eingesetzte Comonomer **8** wird mit **11** in Gegenwart von Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in einer Mischung aus wässriger 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Toluol für drei Tage umgesetzt. Anschließend werden *p*-Brombenzylalkohol und *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)phenylmethanol als Endcapper hinzugegeben (Abbildung 17).

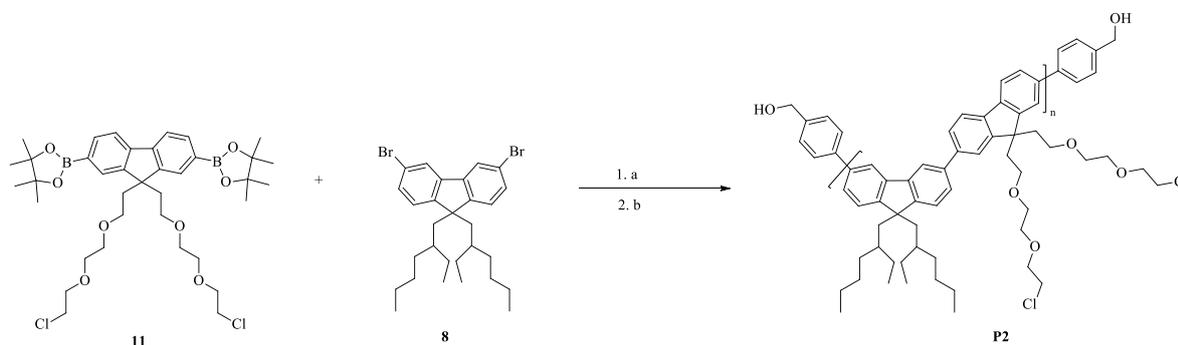


Abbildung 17: Synthese des Copolymers; a) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Toluol; b) *p*-Brombenzylalkohol, *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)benzylalkohol.

Die GPC-Untersuchung des dargestellten Copolymers **P2** ergaben ein deutlich höheres Molekulargewicht mit einem  $M_n = 14.700$  g/mol und einem  $M_w = 21.000$  g/mol (PDI von 14,1).

### 3.1.3 Zusammenfassung

Es konnten erfolgreich zwei 3,6-Dibromfluorenmonomere synthetisiert werden. Ausgehend von 9,10-Penanthrenchinon (**2**) wurde über 3,6-Dibromfluoren-9-on (**4**) zunächst erfolgreich 3,6-Dibrom-9,9-bis[(*N,N*-diphenylamino-4,4'-phenyl)]fluoren (**9**) hergestellt. Das zweite Monomer, 3,6-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (**8**) konnte durch die Umsetzung von 3,6-Dibromfluoren (**7**) mit dem entsprechenden Alkylhalogenid gewonnen werden.

Die weitere Umsetzung der Monomere in einer Polykondensation nach Suzuki mit entsprechenden Boronsäureester-funktionalisierten Comonomeren war nur teilweise erfolgreich. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse und in Anbetracht des voraussichtlich nur geringen Einflusses der einzuführenden löslichkeitsvermittelnden Endgruppen auf die Löslichkeit in polaren Lösemitteln wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt und dazu übergegangen, wasserlösliche Polyelektrolyte auf Basis von 2,7-Dibromfluoren darzustellen.

### 3.2 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte (PE, engl. *polyelectrolytes*) sind definiert als „Polymere aus Makromolekülen, in denen ein wesentlicher Teil der Baueinheiten ionische oder ionisierbare Gruppen oder beide enthält“<sup>77,78</sup>.

Diese Kombination von Eigenschaften klassischer Polymere und Elektrolyten, macht sie zu einer wichtigen Substanzklasse für viele industrielle Anwendungen.

In polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Wasser, dissoziieren PEs in hochgeladene Polyionen und eine identische Anzahl an niedermolekularen Gegenionen. Je nachdem, ob die ionische Gruppe an der Polymerkette negativ oder positiv geladen ist, unterscheidet man zwischen anionischen und kationischen Polyelektrolyten (Abbildung 18). PEs, die sowohl kationische, als auch anionische Gruppen, oder die entsprechenden ionisierbare Gruppen tragen und am sogenannten isoelektronischen Punkt keine freie Nettoladung besitzen, bezeichnet man als ampholytische Polymere oder auch Polyampholyte<sup>77,79,80</sup>.

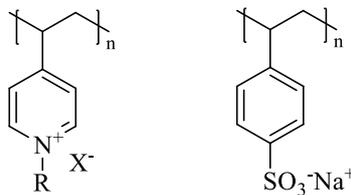


Abbildung 18: Quarternäres Poly(4-vinylpyridin) und Natrium-Polystyrolsulfonat (PSS).

Während die meisten neutralen Polymere nur in unpolaren, organischen Lösungsmitteln löslich sind, lassen sich Polyelektrolyte in polaren Solvenzien, wie Wasser oder Methanol lösen. Vergleichbar mit den niedermolekularen Elektrolyten können auch PEs in starke und schwache Typen unterteilt werden. Die in Abbildung 18 dargestellten starken PEs dissoziieren unabhängig vom pH-Wert vollständig in Wasser. Dahingegen dissoziieren schwache PEs, wie z.B. Polyethylenimin oder Polyacrylsäure nur teilweise, da das Dissoziationsgleichgewicht vom pH Wert abhängt.

Unter der Vielzahl an Eigenschaften, die PEs von neutralen Polymeren unterscheiden<sup>81,82</sup>, stellt die Ladungsdichte der Polymerkette die bedeutendste Eigenschaft dar. Trotz des wesentlichen Einflusses auf das Verhalten der Polyelektrolyte und zahlreichen wissenschaftlichen

Untersuchungen<sup>83,84,85,86,87,88,89</sup>, gibt es bis heute jedoch nur geringe Erkenntnisse, die allgemeingültige theoretische Modelle möglich machen<sup>90,91,92,93,94,95</sup>.

Ein Grund dafür sind die komplexen Wechselwirkungen von Polyelektrolyten in Lösungen. Neben der Ladungsdichte spielen hier auch osmotische und konformative Effekte, sowie intra- und intermolekulare Coulomb-Wechselwirkungen eine Rolle. Diese können sich gegenseitig beeinflussen, so dass sich somit nur schwer Aussagen über ihre jeweilige Intensität treffen lassen.

Ähnlich wie viele ungeladene lineare Polymere, bilden Polyelektrolyte knäuelartige Strukturen. Vor allem in Lösungen mit hoher Ionenstärke (z.B. durch Zugabe von Fremdsalzen) werden die weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen abgeschirmt und die PEs verhalten sich wie ungeladene Polymere. Durch eine Abnahme der Ionenstärke, nimmt die elektrostatische Abstoßung zwischen den einzelnen Kettenelementen zu, so dass es zu einer Ausweitung der Polymerknäuel kommt (Abbildung 19)<sup>79,96</sup>.

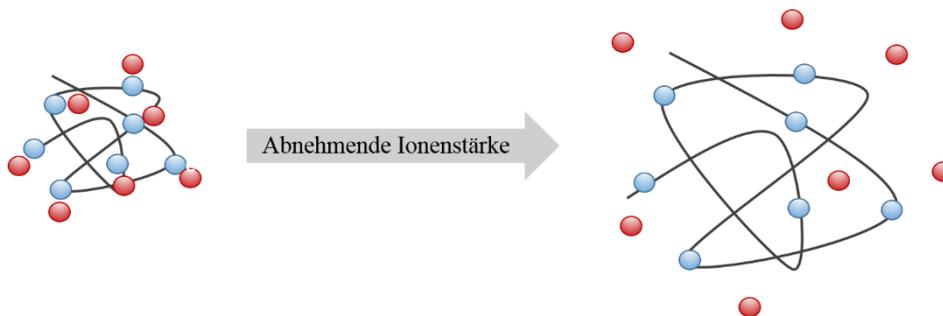


Abbildung 19: Ausweitung eines PE-Knäuels bei Absenkung der Ionenstärke.

Wie bereits erwähnt, spielen PEs aufgrund ihrer Eigenschaften eine wichtige Rolle in biologischen Systemen und industriellen Anwendungen. Prominente Vertreter natürlicher Polyelektrolyte sind u.a. Nukleinsäuren (DNA, RNA) als Träger der Erbinformationen, Proteine oder Polysaccharide wie Pektin, das z.B. strukturbildende Funktionen in Zellwänden übernimmt<sup>97</sup>.

Für wasserlösliche Polyelektrolyte, natürliche sowie synthetische, besteht ein breites Anwendungsspektrum in diversen industriellen Bereichen<sup>98,99</sup>. Vor allem die Adsorption auf Feststoffen und Nanopartikeln bietet zahlreiche Einsatzmöglichkeiten<sup>80</sup>. Unter anderem werden PEs in der Textilindustrie als Fixierungsmittel, in der Kosmetik für die Reduzierung von elektrostatischen Effekten, in der Medizin zur „Umhüllung“ von Wirkstoffen oder auch in der Wasseraufbereitung als Flockungsmittel eingesetzt<sup>100</sup>.

### 3.2.1 Konjugierte Polyelektrolyte (CPE)

Ein weiteres Anwendungsgebiet für Polyelektrolyte ist die Herstellung von opto-elektronischen Bauelementen, wie beispielsweise organische Solarzellen (OSC, engl. *Organic solar cells*) oder organische Leuchtdioden<sup>101,102</sup>. Hier kommt eine spezielle Klasse von PEs zum Einsatz, sogenannte konjugierte Polyelektrolyte (CPEs, engl. *conjugated polyelectrolytes*). CPEs sind Polymermaterialien mit elektronisch delokalisiertem Rückgrat und definierten Substituenten mit ionischen Funktionalitäten<sup>103,104</sup>. Sie kombinieren die Charakteristika von halbleitenden Polymeren und die einzigartigen Eigenschaften von Polyelektrolyten, was sie zu optimalen Materialien für die Anwendung in der organischen (Opto-)Elektronik macht<sup>105,106,107,108,109</sup>.

Ein entscheidender Vorteil von CPE gegenüber den bisher vorrangig verwendeten neutralen konjugierten Polymeren liegt in der Möglichkeit der lösungsbasierten Prozessierung als Teil im Herstellungsprozess für elektronische Bauteile<sup>110,111</sup>.

Mit dem Hinzufügen von ionischen Seitengruppen wird die Löslichkeit in polaren und/oder protischen Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser erhöht und ermöglicht dadurch ein orthogonales Prozessieren von Mehrschichtsystemen. Durch einen Aufschleuderprozess aus Lösungen lassen sich präzise dünne CPE-Filme mit optimierter Oberflächenmorphologie und Schichtdicke herstellen<sup>112,113,114</sup>.

Zudem kann der Herstellungsprozess durch die Verwendung von CPE-Lösungen, in polaren Lösungsmitteln wie Wasser umweltfreundlicher werden<sup>115</sup>.

Ein weiterer positiver Effekt der Integration von CPE-Schichten ist die Optimierung der Leistungsfähigkeit von optoelektronischen Bauteilen wie organischen Feldeffekttransistoren (OFETs, engl. *organic field-effect transistors*)<sup>116</sup>, OSCs<sup>117,118,119</sup>, OLEDs<sup>120,121,122,123,124</sup> und licht-emittierenden elektrochemischen Zellen (LEC, engl. *light-emitting electrochemical cells*)<sup>125</sup>.

Im Folgenden werden exemplarisch zwei Mehrschicht-PLEDs mit CPE-Schichten (kationische und anionische CPE) diskutiert und die jeweiligen Effekte auf die opto-elektronischen Bauteile dargestellt.

Eine Studie von Hoven *et al.* mit einer kationischen CPE-Schicht brachte weitreichende Erkenntnisse, wie Ionen-Bewegungen und Energielevel-Ausrichtung von PLED-Schichten an der Verbesserung der Leistung dieser Bauteile beteiligt sind<sup>126</sup>.

Der Aufbau der PLED-Schichten ist in Abbildung 20 dargestellt. Als Anode diente ITO, mit einer Schicht aus Poly(3,4-ethyldioxythiophen) als HTL. Die Emitterschicht basierte auf MEH-PPV. Als Elektronen-Injektions-/Transportschicht (Lochsperrschicht) fungiert Poly[9,9'-bis[6''-(*N,N,N*-trimethylammonium)-hexyl]fluoren-*alt-co*-phenylen] (PFN) mit Tetrakis(imidazol)borat ( $\text{Bim}_4$ ) als Gegenion. Als Kathode wurde Gold bzw. Aluminium verwendet. Der Mehrschicht-Aufbau ist aufgrund der orthogonalen Löslichkeit des MEH-PPV (löslich in unpolaren Lösungsmitteln) und PFN- $\text{Bim}_4$  (löslich in polaren Lösungsmitteln) leicht realisierbar.

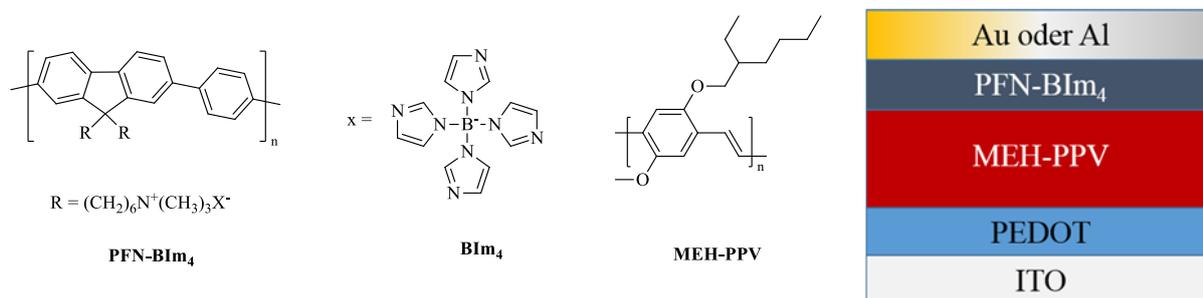


Abbildung 20: Schematische Struktur von MEH-PPV und PFN-Bim<sub>4</sub> (links). PLED Bauteil (rechts)<sup>127,126</sup>.

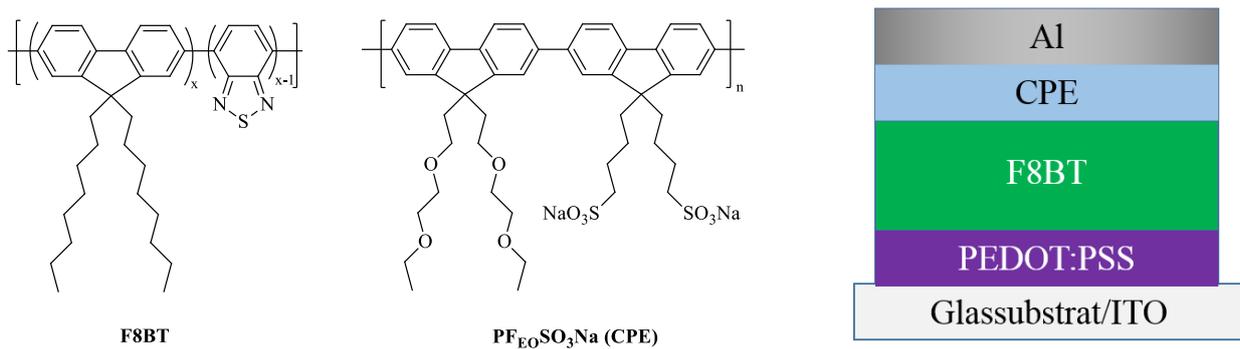
Die verbesserte Elektroneninjektion ergibt sich aus der Kombination von besserer Loch-Akkumulation an der internen Grenzfläche von Emissionsschicht und Injektions-/Transportschicht sowie der Abschirmung des elektrischen Felds innerhalb der Injektions-/Transportschicht durch mobile Gegenionen. Dabei konnte die Ansprechzeit des Bauteils durch die Reduzierung der Schichtdicke der ETL und durch die Verwendung kleinerer, mobilerer Gegenionen verbessert werden, was einen wichtigen Aspekt für PLEDs in Video-Anwendungen darstellt<sup>126</sup>.

Jedoch stellt die Bewegung der Gegenionen zur Oberfläche der Emissionsschicht oder sogar eine Diffusion in die aktive Schicht auch einen Nachteil kationischer CPEs dar. Dies kann zu einem Effizienzverluste zur Folge haben und führt zum anderen zu einer kürzeren Lebensdauer beim Langzeitbetrieb des optoelektronischen Bauteils<sup>128</sup>.

In PLEDs, bei der anionische CPEs als Elektroneninjektions/-transportschichten verwendet werden, bewegen sich die mobilen Gegenionen zur Kathode und bilden einen starken, entgegengesetzt ausgerichteten Dipol, während sich das anionische Polymer nicht bewegen

kann. Dadurch wird eine Doppelschicht zwischen freien Gegenionen und Kathode gebildet, die eine Verbesserung der Elektroneninjektion zur Folge hat.

Zhu *et al.* verwendeten in ihrer Arbeit eine anionische CPE-Schicht<sup>129</sup>. Der Aufbau der untersuchten PLED ist in Abbildung 21 beschrieben. Die ITO-Anode wurde mit PEDOT:PSS beschichtet, als Emitterschicht diente Poly(9,9-dioctylfluoren-*alt*-benzothiadiazol) (F8BT), als CPE-Schicht wurde unter anderem Poly(9,9-bis(4-(sulfonatbutyl)-2,7-fluoren)-*alt*-2,7-(9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-fluoren) (PF<sub>EO</sub>SO<sub>3</sub>Na) verwendet.



**Abbildung 21:** Schematische Struktur von P8BT und PF<sub>EO</sub>SO<sub>3</sub>Na (links). PLED Bauteil (rechts)<sup>129</sup>.

Die PLED mit CPE-beschichteter Kathode zeigte deutliche Vorteile gegenüber der Referenz-LED (Ca/Al Kathode). Zum einen konnten durch den Einsatz der hydrophilen PF<sub>EO</sub>SO<sub>3</sub>Na-Schicht hervorragende Benetzungseigenschaften auf der hydrophoben Emitterschicht erzielt werden. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Polyethylenglykol-Derivat-Seitenketten eine zentrale Rolle in der Ionenmigration der CPE-Schicht spielen, was die Leistung der PLED wesentlich beeinflusst.

Die Leistungsfähigkeit wird zudem wesentlich durch die PF<sub>EO</sub>SO<sub>3</sub>Na-Schichtdicke, aufgrund ihrer isolierenden Eigenschaften, bestimmt. Die Elektronen-Injektions- und Loch-Blockaden-Funktionen des PF<sub>EO</sub>SO<sub>3</sub>Na führen bei optimierter Schichtdicke (ca. 3 – 7 nm) zu einer Verbesserung der Stromeffizienz von ca. 35% gegenüber einer Referenz-LED<sup>129</sup>.

### 3.2.2 Synthese der Monomere

#### 3.2.2.1 2,7-Dibrom-9,9-bis(-3-sulfonato-propyl)fluoren Natriumsalz(17)

Die Synthese des 2,7-Dibrom-9,9-bis(-3-sulfonato-propyl)fluoren Natriumsalzes (**17**) erfolgte zunächst über vier Syntheseschritte<sup>130</sup>, konnte aber anschließend auf drei Schritte verkürzt werden.

Dabei wird im ersten Schritt 2,7-Dibromfluoren durch 3-Brompropan-1-ol dialkyliert. Danach werden die Hydroxylgruppen zunächst in Tosylgruppen überführt, um diese durch eine nachfolgende Substitution mit Iod zu ersetzen. Der Einsatz der sogenannten Appel-Reaktion<sup>131</sup> verkürzt die Syntheseroute um einen Schritt, da hierüber die direkte Darstellung des Iod-Derivates aus den Hydroxylgruppen erfolgen kann. Der letzte Schritt dieser Synthese ist die Substitution des Iods durch Sulfonat (Abbildung 22).

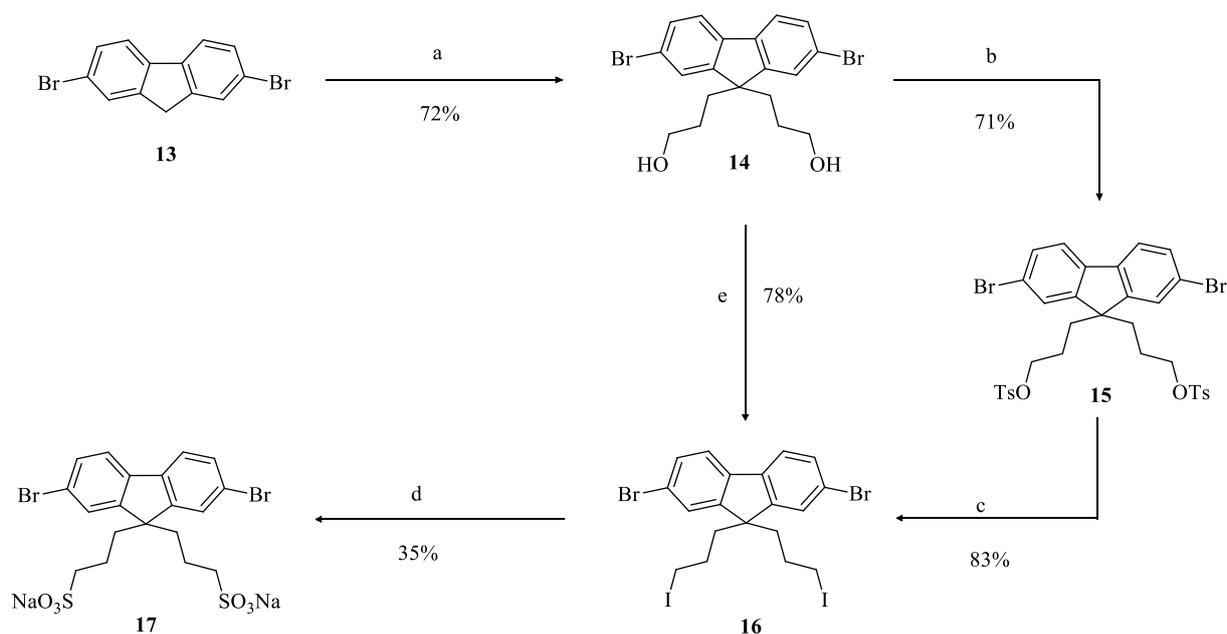


Abbildung 22: Syntheseroute für 2,7-dibrom-9,9-bis(propan-3-sulfon)fluoren Natriumsalz. a) 3-Brompropan-1-ol; b) *p*-Toluolsulfonsäure; c) NaI; d) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; e) PPh<sub>3</sub>, Imidazol, Iod.

Die Alkylierung des 2,7-Dibromfluorens mittels 3-Brompropan-1-ol in DMSO und NaOH (50 Gew%) mit katalytischen Mengen TBAB (Tetrabutylammoniumbromid) wird bei 85 °C durchgeführt. Dabei kann das Produkt **14** in 72 %iger Ausbeute als gelber, kristalliner Feststoff

erhalten werden. Charakterisiert wird das Produkt mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** lassen sich die Protonen des Fluorens als Dubletts bei  $\delta = 7,82$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 8,1$  Hz (Position 4 und 5) und bei  $\delta = 7,69$  ppm für die Protonen in Position 1 und 8 mit einer Kopplungskonstante von  $J = 1,8$  Hz für die *meta*-Kopplung zu den Protonen in Position 3 und 6, welche als Dublett von Dubletts bei  $\delta = 7,55$  ppm mit den Kopplungskonstanten  $J = 8,1$  Hz und  $J = 1,8$  Hz zu sehen sind, zuordnen. Das Proton der Hydroxylgruppe ist als Triplett bei  $\delta = 4,21$  ppm mit einer Kopplungskonstante von  $J = 5,3$  Hz zu erkennen. Die restlichen Protonen der Propylkette sind, wie zu erwarten, im Aliphatenbereich als Dublett von Dubletts bei  $\delta = 3,13$  ppm mit den Kopplungskonstanten  $J = 12,1$  Hz und  $J = 6,6$  Hz und bei  $\delta = 2,07 - 1,98$  und  $0,70 - 0,57$  als Multipletts zu sehen. Das  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist, aufgrund der Symmetrie der Verbindung, nur zehn Resonanzen auf. Im Aromatenbereich sind die sechs typischen Signale für die Kohlenstoffatome des Fluorens zu finden. Das Signal der Kohlenstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\alpha$ -Position zu den Hydroxylgruppen ist bei  $\delta = 60,8$  ppm, das des Kohlenstoffatoms der Position 9 bei  $\delta = 55,0$  ppm zu erkennen. Die restlichen Signale bei  $\delta = 35,4$  ppm kann den zur Methylenbrücke  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatomen und bei  $\delta = 27,2$  ppm den letzten verbliebenen Kohlenstoffatomen der Propylkette zugeordnet werden. Auch die Untersuchung mittels GC-MS zeigt den Erfolg der Synthese. Der gefundene Molekülpeak bei  $m/z = 440$  entspricht der Masse des Produkts.

Die anschließende Umsetzung von **14** zum Iod-Derivat **16** kann in zwei Varianten geschehen. Die erste Variante der Syntheseroute ist zunächst die Überführung der Hydroxylgruppe zu einer Tosylatgruppe, welche als bessere Abgangsgruppe dient. Hierzu wird das zuvor beschriebene Edukt mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Das Produkt **15** wird in 71 %iger Ausbeute erhalten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind hierbei, verglichen zum Edukt, die Signale der Tosylatgruppen im Aromatenbereich, sowie ein Singulett für die Methylgruppen bei  $\delta = 2,47$  ppm hinzugekommen. Auch im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15** sind ebenfalls in Bezug auf das Edukt im Aromatenbereich neue Signale hinzugekommen. Ein Unterschied kann bei dem Signal der Kohlenstoffatomen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in  $\alpha$ -Position zu den Tosylatgruppen beobachtet werden, welches nun im Vergleich zum Edukt **14** tieffeldverschoben nach  $\delta = 70,1$  ppm ist. Die nachfolgende Substitution der Tosylatgruppen durch Iod wird bei Raumtemperatur in Gegenwart von Natriumiodid durchgeführt, wobei hier eine Umsetzung zum farblosen, kristallinen Feststoff von 83 %iger Ausbeute verzeichnet werden kann. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird die erfolgreiche Reaktion von **16** erkennbar, da die

Signale der Tosylatgruppen hier nicht mehr vorhanden sind. Zudem kann im Massenspektrum der GC-MS Untersuchung ein Molekülpeak bei  $m/z = 659,9$  gefunden werden.

Die zweite Variante zur direkten Darstellung **16** erfolgt über die sogenannte Appel-Reaktion<sup>131</sup>, wobei ausgehend von **14** die Umsetzung mit Triphenylphosphin, Imidazol und Iod durchgeführt wird. Die erfolgreiche Synthese kann auch hier mittels NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie bestätigt werden. Das Protonensignal der OH-Gruppe ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht mehr zu beobachten. Im Massenspektrum findet sich, wie zu erwarten, ein Molekülpeak von  $m/z = 659,9$ .

Der letzte Schritt dieser Syntheseroute ist die Einführung der ionischen Sulfonat-Gruppen durch Substitution des Iods. Die Umsetzung zu **17** erfolgt über drei Tage und wird in Gegenwart von Natriumsulfit durchgeführt. Der farblose, kristalline Feststoff kann in 35 %iger Ausbeute gewonnen werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17** zeigt die erwarteten Fluorensignale im aromatischen Bereich. Im Aliphatenbereich ist das Signal der zu den Sulfonat-Gruppen  $\alpha$ -ständigen Methylengruppen im Vergleich zum Edukt geringfügig tieffeldverschoben. Das Massenspektrum von **17** zeigt zudem ein Molekülpeak von  $m/z = 282$ , wobei hier  $z = 2$  ist, da eine zweifach negative Ladung vorhanden ist.

Die Gesamtausbeute beträgt bei dieser Reaktion, selbst über den verkürzten Syntheseweg der Appel-Reaktion, nur 19 %. Dabei ist die letzte Substitution des Iods durch die Sulfonat-Gruppe der limitierende Schritt. Darüber hinaus benötigt dieser Schritt noch über 72 Stunden Reaktionszeit. Da erst in diesem Schritt die ionischen Funktionalitäten eingeführt werden, wurde auch eine polymeranaloge Reaktion in Betracht gezogen, bei der die anionischen Gruppen erst nach der Polykondensation eingeführt werden. Von Vorteil wäre, dass herkömmliche Reaktionsbedingungen für die Polykondensationen genutzt werden können und keine unerwünschten Nebeneffekte durch die vorhandenen, ionischen Gruppen auftreten würden. Dazu müsste jedoch der letzte Reaktionsschritt hinsichtlich der Ausbeuten optimiert werden, da anderenfalls nicht genügend Gruppen substituiert werden, d.h. funktionalisiert würden. Versuche der Optimierung des letzten Reaktionsschrittes zu **17** sollen im Folgenden diskutiert werden

Als mögliche Ursache für die vergleichsweise geringe Ausbeute und die lange Reaktionszeit des letzten Schritts, wurden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen. Dazu wurde zum einen vermutet, dass die Nähe zum Fluorenkern die Substitution negativ beeinflussen könnte. Zum

anderen wurde der Einfluss des als Nebenprodukt entstehenden Salzes untersucht. Um zu prüfen, was die geringen Ausbeuten bewirken, wurden folgende zwei unterschiedliche Ansätze gemacht:

1. Die Alkylkette wurde verlängert, um den Abstand der funktionellen Gruppe zum Fluorenkern zu vergrößern, und
2. Natriumsulfit wurde durch Kaliumsulfit ersetzt, um das Iodid durch Kaliumionen eventuell besser abzufangen.

Bei dem ersten Versuch der Optimierung des Einführens der Sulfonat-Gruppen wurde demnach der Einfluss der Kettenlänge untersucht. Hierzu wurde anstelle der Propylkette eine Hexylkette verwendet. Die Syntheseroute entspricht der bereits vorgestellten (vgl. Abbildung 22, Syntheseweg: a, e, d). Hierbei konnten jedoch im letzten Schritt nur Ausbeuten von 17 % erzielt werden. Die geringen Ausbeuten dieser Synthese zeigen deutlich, dass die Nähe zum Fluorengrundgerüst die Substitution nicht negativ beeinflusst.

Als zweite Optimierungsmöglichkeit wurde untersucht, ob ein Wechsel des Alkaligelegions einen positiven Einfluss auf Reaktion hat. Dazu wurde im letzten Reaktionsschritt der Monomersynthese Kaliumsulfit verwendet. Die Ausbeuten waren jedoch ähnlich, so dass auch diese Variante keine Optimierung erbrachte.

Die Umsetzung vom Iod zum Sulfonat muss somit noch genauer untersucht werden, um eine polymeranaloge Reaktion, bei der die ionischen Gruppen erst nach der Polykondensation eingeführt werden, zu ermöglichen.

### **3.2.2.2 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz (22)**

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung eines Fluoren-Derivates mit ionischen Sulfonat-Seitengruppen ist die direkte Alkylierung von 2,7-Dibromfluoren mit 1,4-Butansulton<sup>132,133</sup>. Die Reaktion zum 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz (**22**), sowie die entsprechenden Reaktionsbedingungen sind in Abbildung 23 dargestellt.

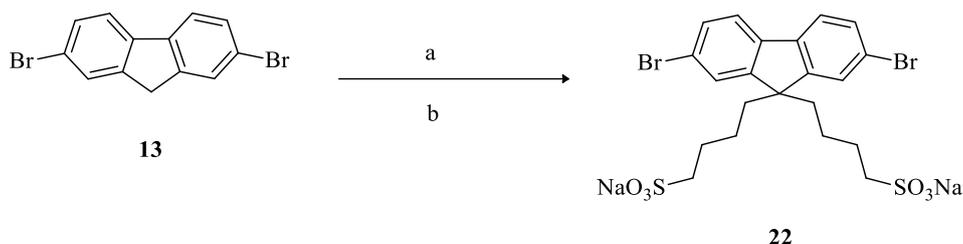


Abbildung 23: Synthese des 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalzes **22**. a) 1,4-Butansulton; b) kat. TBAB, NaOH (50 Gew%).

Vorteile dieser Reaktion gegenüber der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Synthese sind, neben einer höheren Ausbeute (38 %), die vergleichsweise leichtere Darstellungsmethode, sowie eine erheblich verkürzte Reaktionsdauer.

Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung **22** zeigt neben den Protonensignalen des Fluorengerüsts die vier Signale der Butylkette im Aliphatenbereich. Im Einzelnen können hier die Multipletts bei  $\delta = 2,26 - 2,12$  ppm den Protonen der zur Methylenbrücke des Fluorens (9-Position)  $\alpha$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe und bei  $\delta = 2,07 - 1,93$  ppm der zur Sulfonat-Gruppe benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Die restlichen beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind als Dublett von Triplets bei  $\delta = 1,37$  ppm mit den Kopplungskonstanten  $J = 15,5$  Hz und  $J = 7,7$  Hz und als Multiplett bei  $\delta = 0,55 - 0,38$  ppm zu erkennen. Auch das  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **22** zeigt die typischen Fluorensignale im aromatischen Bereich, sowie das Kohlenstoffatom der Methylenbrücke bei  $\delta = 55,4$  ppm und das Kohlenstoffatom  $\alpha$ -ständig zur Sulfonat-Gruppe bei  $\delta = 51,1$  ppm. Die restlichen Kohlenstoffatome sind bei  $\delta = 38,8; 25,2$  und  $22,8$  ppm zu sehen. Im Massenspektrum kann ein Molekülpeak von  $m/z = 297$  gefunden, wobei wiederum  $z = 2$  ist.

### 3.2.2.3 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyl)oxy)propyl)fluoren Natriumsalz (**26**)

Neben den vorgestellten Reaktionen, bei denen die ionische Gruppe durch Substitutionen oder direkt durch Alkylierung eingeführt wurden, konnte zudem ein Monomer mit ionischen Funktionalitäten mittels einer Ringöffnungsreaktion von 1,4-Butansulton mit **14** dargestellt werden. In Abbildung 24 ist eine schematische Darstellung des 2,7-Dibrom-9,9-bis(4-(sulfonato-butyl)oxy)propyl)fluoren Natriumsalzes (**26**) gezeigt.

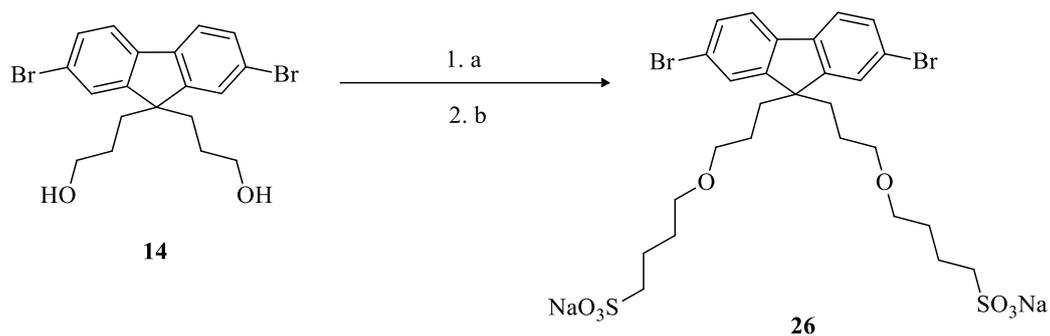


Abbildung 24: Synthese des 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyl)oxy)propylfluoren Natriumsalzes **26**.

a) NaH; b) 1,4-Butansulton.

Das gewünschte Produkt konnte dabei in 40 %iger Ausbeute gewonnen werden. Abbildung 25 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes **26**.

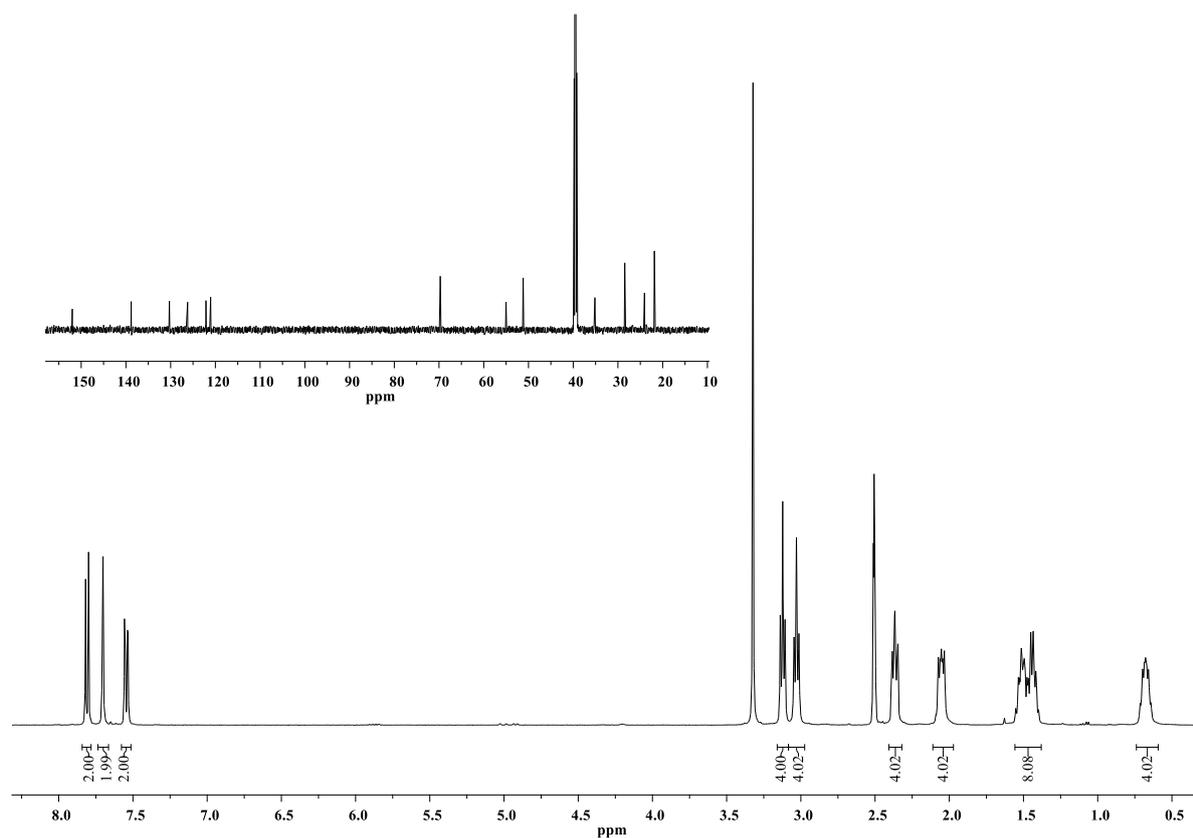


Abbildung 25:  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **26** aufgenommen in  $\text{DMSO-d}_6$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Fluoren-typischen Signale bei  $\delta = 7,81$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J = 8,1$  Hz, sowie bei  $\delta = 7,70$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 1,6$  Hz jeweils als Dubletts und bei  $\delta = 7,54$  ppm mit Kopplungskonstanten von

$J = 8,1$  Hz und  $J = 1,6$  Hz als Dublett von Dubletts zu erkennen. Die Signale der aliphatischen Seitenketten sind erwartungsgemäß hochfeldverschoben. Im Einzelnen lassen sich die beiden Triplets bei  $\delta = 3,12$  ppm mit der Kopplungskonstante von  $J = 6,4$  Hz und bei  $\delta = 3,03$  ppm mit der Kopplungskonstante von  $J = 6,6$  Hz den Protonen der Methylen-Ethergruppen zuordnen. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Nachbarschaft zu den Sulfonat-Gruppen erscheinen als Multipllett und liegen zwischen  $\delta = 2,41 - 2,33$  ppm, während die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Nachbarschaft zur Methylenbrücke des Fluorens (9-Position) bei  $\delta = 2,10 - 1,99$  ppm ebenfalls als Multipllett zu erkennen sind. Die restlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Alkylkette sind durch Überlagerung als Multipletts im Bereich von  $\delta = 1,56 - 1,37$  ppm ( $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen Etherfunktion und Sulfonat-Gruppe), sowie bei  $\delta = 0,68$  ppm ( $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen Etherfunktion und Methylenbrücken) zu sehen. Im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann man die erwarteten sechs Kohlenstoff-Signale des Fluorens im aromatischen Bereich erkennen. Zudem sind die Signale der beiden Kohlenstoffatome der Etherfunktionalität bei  $\delta = 69,7$  und  $69,6$  ppm zu sehen. Das Signal bei  $\delta = 51,1$  ppm kann den zu den Sulfonat-Gruppen  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatomen, das Signal bei  $\delta = 35,1$  ppm denen zur Methylenbrücke des Fluorens  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatomen und die restlichen Signale im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 28,4$  und bei  $24,0$  ppm den Kohlenstoffen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen den Ether- und den Sulfonat-Gruppen, sowie bei  $\delta = 21,8$  ppm den Kohlenstoffatom zwischen den Etherfunktionalitäten und denen zur Methylenbrücke des Fluorens  $\alpha$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen zugeschrieben werden. Zudem kann die Synthese durch den im Massenspektrum gefundenen Molekülpeak bei  $m/z = 355$  ( $z = 2$ ) verifiziert werden.

### 3.2.2.4 Comonomere mit Boronsäureester-Funktionalitäten

Zur Synthese von Copolymeren aus **22** und **26** mittels einer Suzuki-Kreuzkupplung werden, wie bereits in Kapitel 1.2.1.1 erwähnt, entsprechende Comonomere mit Boronsäure/-ester-Funktionalitäten benötigt. Dabei wurden jeweils Dibrom-funktionalisierte Monomere zu den entsprechenden Diboronsäureestern umgesetzt. Als Edukte dienten dazu 1,4-Dibrom-2,5-dihexylphenylen, 2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren und das von Daniel Lenkeit, M. Sc. bereitgestellte 2,7-Dibrom-9,9-bis{2-[2-(2-methoxy)ethoxy]ethyl}fluoren. Die Synthesen der Comonomere erfolgten alle mittels einer Übergangsmetall-katalysierten Substitutionsreaktion

(Suzuki-Miyaura-Borylierung). Hierbei werden die entsprechenden Dibromverbindungen mit Bis(pinakol)diboran und katalytischen Mengen Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> in 1,4-Dioxan umgesetzt (Abbildung 26).

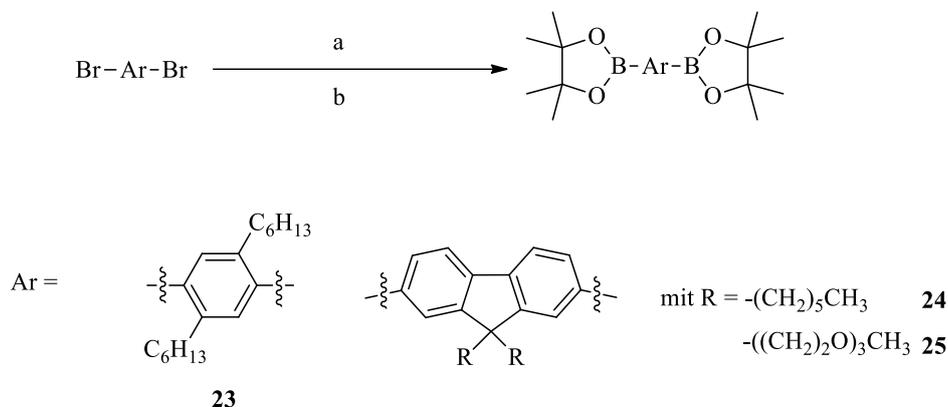


Abbildung 26: Synthese der Comonomere mit Boronsäureester-Funktionalitäten. a) Bis(pinakol)diboran; b) kat. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, KOAc.

Alle Umsetzungen erfolgen mit guten Ausbeuten von 53 % bis 72 %. Verifiziert wird der Syntheserfolg durch die in den <sup>1</sup>H-NMR Spektren zu erkennenden typischen Singulett-Signalen bei  $\delta = 1,41$  ppm für die Methylgruppen des Pinakolesters. Auch die <sup>13</sup>C{H}-NMR Spektren der Verbindungen zeigen die erwarteten Signale der Methylgruppen bei  $\delta = 24,9$  ppm.

### 3.2.3 Synthesen der Polymere

Für die Polymersynthesen bieten sich zwei mögliche Polykondensationen an, hierfür kann zum einen eine Suzuki-Kreuzkupplung oder zum anderen eine Übergangsmetall-vermittelte Polykondensation nach Yamamoto verwendet werden.

Bei der Polykondensation nach Yamamoto wird ein Monomer des Typ AA verwendet, so dass hierbei ein Homopolymer gebildet wird. In der vorliegenden Arbeit wurden erste Ansätze mit 2,7-Dibrom-9,9-bis(-3-sulfonato-propyl)fluoren Natriumsalz (**17**) gemacht. Dazu wurde das entsprechende Monomer mit Ni(COD)<sub>2</sub> und bpy unter Inertgas vorgelegt und anschließend mit einem DMF/THF-Gemisch versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Trotz mehrmaliger Wiederholungen konnte das gewünschte Polymer nicht generiert werden. Dies ist möglicherweise auf die ionischen Gruppen des Monomers zurückzuführen. Es ist zu vermuten, dass das bei der

Homokupplungsreaktion nach Yamamoto angewendete Katalysatorsystem keine ausreichende Toleranz gegenüber den Alkylsulfonat-Seitenketten besitzt.

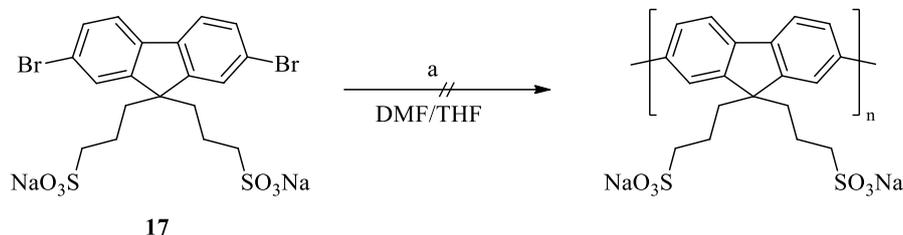


Abbildung 27: Reaktionsversuche nach Yamamoto. a) Ni(COD)<sub>2</sub> und bpy.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Polymeren ist die Kreuzkupplung nach Suzuki. Dabei werden die Monomer-Typen A/B oder AA/BB in Gegenwart eines Palladium-Katalysators gekuppelt. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, das standardmäßig bei diesem Polykondensationstyp verwendet wird, eignet sich bei diesen Monomeren, aufgrund der stark polaren Natur des ionischen Comonomers nur bedingt, da Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> nur in organischen Lösungsmitteln gut löslich und somit für die Kupplung ionischer Monomere wenig geeignet ist. Die Gruppe von Cheng *et al.* hat einen wasserlöslichen Palladium-Katalysator entwickelt, wodurch der Zusatz eines Phasentransfer-Reagenzes nicht notwendig wird.<sup>134</sup> In Zusammenarbeit mit Martin Fritsch, M.Sc. wurde der wasserlöslicher Palladium-Katalysator (PdCl<sub>2</sub>(LSS-3)<sub>2</sub>) dargestellt. Dieser hat eine ionische Natriumsulfonat-Gruppe am Triphenylphosphin-Liganden (Abbildung 28), was ihm die wasserlösliche Eigenschaft verleiht.

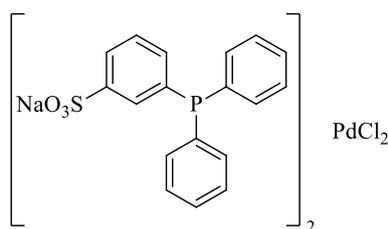


Abbildung 28: Palladium Katalysator PdCl<sub>2</sub>(LSS-3)<sub>2</sub>.

Zur Darstellung des Katalysators wurde zunächst der Ligand durch die Umsetzung von Triphenylphosphin mit rauchender Schwefelsäure (30 %) hergestellt (Abbildung 29)<sup>135</sup>.

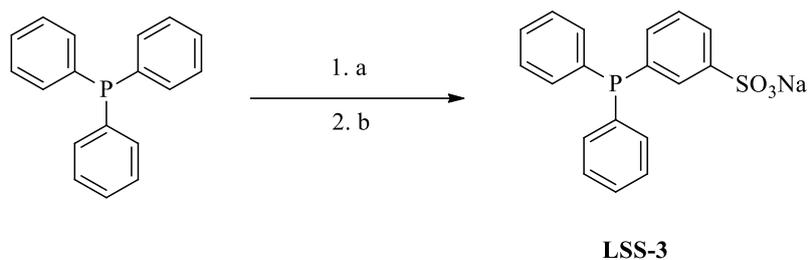


Abbildung 29: Synthese des LSS-3 Liganden; a) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 %); b) NaOH/H<sub>2</sub>O.

Die Synthese des Katalysators erfolgt anschließend durch die Umsetzung von Palladium(II)chlorid mit dem Liganden **LSS-3** im Verhältnis 1:2<sup>136</sup>.

### 3.2.3.1 Alternierende Copolymere mit 22

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Polyelektrolyte wurden alle mittels einer Suzuki-Kreuzkupplung hergestellt. Hierzu wird der wasserlösliche Palladium-Katalysator PdCl<sub>2</sub>(LSS-3)<sub>2</sub> verwendet. Von Vorteil ist dabei, dass kein Phasentransfer-Katalysator wie Aliquat® oder Butanol verwendet werden muss. Da die verwendeten Comonomere in THF löslich sind, kann eine homogene Reaktionsmischung in H<sub>2</sub>O/THF hergestellt werden. In den letzten Jahren hat sich neben der konventionellen Reaktionsführung auch die Reaktionsführung in einem Mikrowellenreaktor etabliert. Der dadurch resultierende Vorteil einer Reaktionszeitverkürzung wurde auch bei dieser Polykondensation genutzt. Mittels anschließender Dialyse in einem Methanol/Wasser-Gemisch (2:8) wurden die erhaltenen Copolymere gereinigt und von etwaigen Verunreinigungen befreit. In Abbildung 30 ist eine schematische Darstellung der hergestellten Copolymere gezeigt. Die dabei verwendeten Comonomere 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)phenylen bzw. 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)thiophen wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

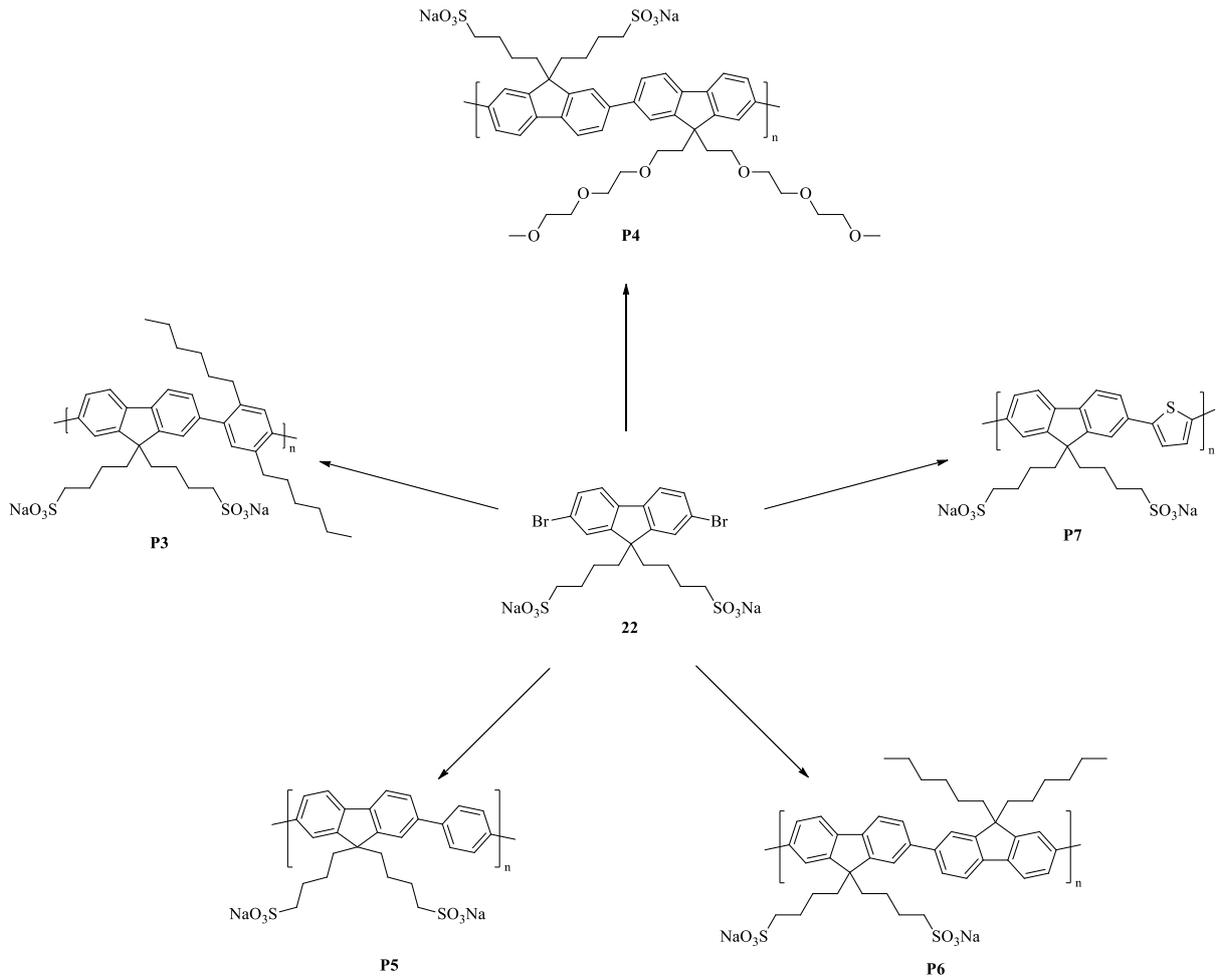


Abbildung 30: Schematische Darstellung der hergestellten Copolymere ausgehend von Comonomer **22**.

### 3.2.3.2 NMR-Spektren der alternierenden Copolymere mit **22**

Die dargestellten Copolymere wurden alle mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P3** weist vier polymertypisch, verbreiterte Signale im aromatischen Bereich bei  $\delta = 7,22$ ;  $7,34$ ;  $7,45$  und  $7,92$  ppm auf. Dabei lässt sich das am weitesten tieffeldverschobene Signal bei  $\delta = 7,92$  den Protonen der 4- und 5-Position des Fluorens zuordnen. Im aliphatischen Bereich können das Signal der zur Sulfonat-Funktionalität  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe bei  $\delta = 2,04$  ppm sowie das Methyl-Protonensignal der Hexylkette des Dihexylphenylen-Bausteins bei  $\delta = 0,62$  ppm eindeutig zugeordnet werden. Die weiteren Signale der Alkylketten sind als Multipletts zu erkennen

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P5** führt die erfolgreiche Polykondensation zu einer typischen Signalverbreiterung der aromatischen und aliphatischen Protonensignale. Im aliphatischen

Bereich sind erwartungsgemäß die vier Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen der Seitenkette bei  $\delta = 2,30$ ; 2,09; 1,48 und 0,74 ppm zu erkennen. Die Protonensignale im aromatischen Bereich für die Fluoren- und Phenylen-Einheit sind als Multipletts zu erkennen und liegen zwischen 8,02 – 7,70 ppm. Im <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum sind alle zu erwartenden Kohlenstoff-Signale der Fluoren- und Phenylen-Einheit im aromatischen Bereich, sowie die vier Signale der Alkylketten im Aliphatenbereich zu erkennen.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Copolymers **P6** ist, neben einer Signalverbreiterung, das für Fluoren typische Signalverhältnis für die hier vorhandenen zwölf aromatischen Protonen der beiden Fluoren-Einheiten von 1:2 zu beobachten. Die Protonen im aliphatischen Bereich konnten jedoch aufgrund von Überlagerungen der Hexyl- mit denen der Butylsulfonat-Seitenkette nur bedingt zugeordnet werden. Die Gesamtanzahl der Protonen stimmt jedoch mit der erwarteten Anzahl überein. Im <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum entspricht die Anzahl an Kohlenstoffatomen für den aromatischen als auch für den aliphatischen Bereich der Erwartung.

Wie bereits für **P6** sind auch bei **P4** die für zwei Fluoren-Gerüste zu erwartenden zwölf Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu beobachten. Auch die bereits beschriebene Signalverbreiterung tritt auf. Im aliphatischen Bereich sind sowohl die Protonensignale der PEG-Seitenketten zwischen  $\delta = 3,41 - 2,49$  ppm, als auch die Signale der Butylsulfonat-Funktionalitäten zwischen  $\delta = 2,39 - 0,52$  ppm zu beobachten. Das <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum zeigt, dass die Methylenbrückenkohlenstoffatome (9-Position des Fluorens) nicht chemisch äquivalent sind und in zwei verschiedenen Signalen bei  $\delta = 51,4$  und 51,2 ppm resultieren. Durch das DEPT-Spektrum kann das Kohlenstoffsignal der Methoxygruppe bei  $\delta = 57,8$  ppm eindeutig zugeordnet werden. Die verbliebenen Signale lassen sich den Kohlenstoffatomen der Butylsulfonatkette zuordnen.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des **P7** zeigt im aromatischen neben denen für Fluoren typischen Signalen, auch die Protonensignale des Thiophens zwischen  $\delta = 7,28 - 7,13$  ppm. Die Protonensignale der Butylsulfonat-Seitenkette im aliphatischen Bereich unterschieden sich, mit Ausnahme der polymertypischen Verbreiterung nicht vom Signalmuster des eingesetzten Monomers.

### 3.2.3.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Spektren der Polyfluorene **P6** und **P4** sind in Abbildung 31 dargestellt. Das alternierende Polyfluoren **P4** zeigt dabei die für Polyfluoren typischen Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\max} = 390$  nm in Methanol-Lösung, bzw. als dünner Film um  $\Delta\lambda = 2$  nm hypsochrom verschoben zu  $\lambda_{\max} = 388$  nm. Die Emissionsmaxima in Lösung liegen bei  $\lambda_{\max} = 415$  nm für den 0-0-Übergang mit vibronischen Progressionen für den 0-1-Übergang bei 438 nm und einer zweiten sehr kleinen Schulter bei 466 nm für den 0-2-Übergang. Als dünner Film sind die Emissionsmaxima bathochrom verschoben um  $\Delta\lambda = 16$  nm zu  $\lambda_{\max} = 431$  nm (0-0-Übergang) und weisen vibronische Progressionen bei 456 nm (0-1-Übergang) und 491 nm (0-2-Übergang) auf.

Die Absorptionsspektren von **P6** weisen sowohl als Lösung und dünner Film ein Maximum bei  $\lambda_{\max} = 384$  nm auf. Das Emissionsmaximum der Polymer-Lösung liegt bei  $\lambda_{\max} = 414$  nm mit einer vibronischen Progression bei 434 nm für den 0-1-Übergang und ebenfalls bei 466 nm für den 0-2-Übergang. Als dünner Film ist das Emissionsmaximum bathochrom um  $\Delta\lambda = 14$  nm zu  $\lambda_{\max} = 428$  nm verschoben. Die vibronischen Progressionen für den 0-1- und 0-2-Übergang liegen jeweils bei 451 nm und 485 nm (Abbildung 31).

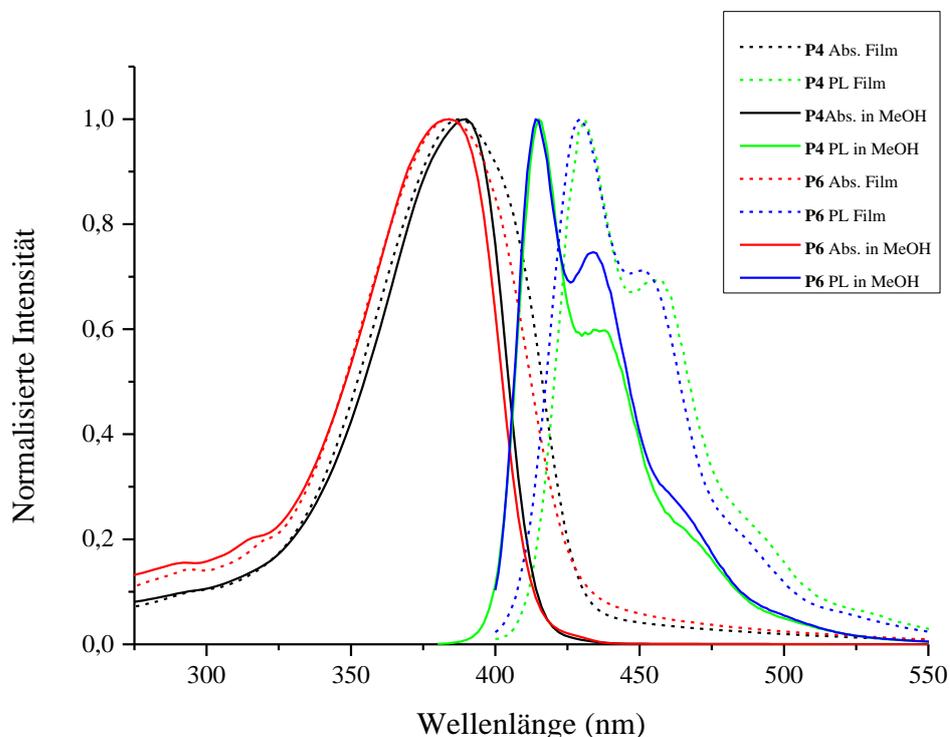


Abbildung 31: Absorptions- und Emissionsspektren von **P4** und **P6** im Film und in Methanol.

Die bathochrome Schulter im Absorptionsspektrum des Copolymers **P4** deutet hierbei auf Aggregation hin, was durch die Molmassenbestimmung (vgl. Kapitel 3.2.4.2) mit einer hohen Polydispersität ( $PDI = 30,8$ ) bestätigt wird. Auch die bathochrome Verschiebung der Emissionsbanden sollte eine Folge der Aggregatbildung sein.

Die beiden alternierenden Copolymere aus Fluoren- und Phenyleneinheiten hingegen zeigen unterschiedliche Absorptions- und Emissionseigenschaften (Abbildung 32). Während das Absorptionsspektrum von **P5** ähnlich zu dem der Polyfluorene ist, weist das von **P3** eine signifikante hypsochrome Verschiebung auf. Eine Erklärung dafür sind die Hexylseitenketten an der Phenylen-Einheit, welche eine sterische Hinderung verursachen, so dass sich die aromatischen Untereinheiten gegenseitig verdrehen und damit die Konjugation der Polymerhauptkette reduzieren<sup>137,138</sup>.

Das Absorptionsmaximum der Lösung von **P3** liegt bei  $\lambda_{\max} = 324$  nm, das des Films ist um  $\Delta\lambda = 4$  nm bathochrom zu  $\lambda_{\max} = 328$  nm verschoben. Das Emissionsmaximum der Lösung liegt bei 388 nm und im dünnen Film bei  $\lambda_{\max} = 421$  nm.

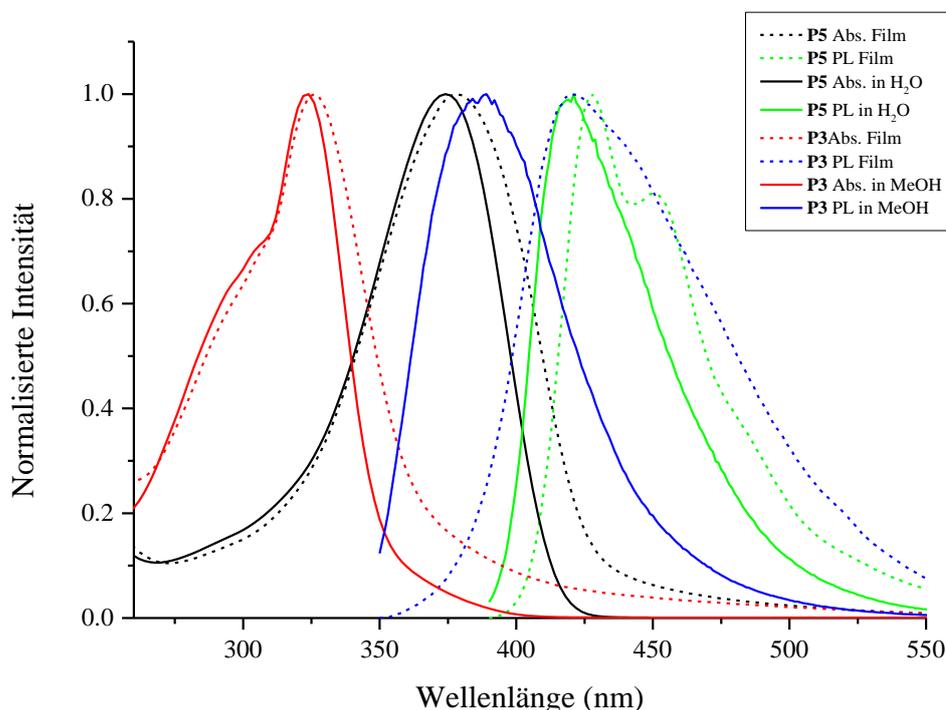


Abbildung 32: Absorptions- und Emissionsspektren von **P5** und **P3** als Film und in  $H_2O$  bzw. Methanol.

Die Absorptionsmaxima von **P5** liegen in Wasser bei  $\lambda_{\max} = 374$  nm bzw. als dünner Film rotverschoben um  $\Delta\lambda = 4$  nm zu  $\lambda_{\max} = 378$  nm. Das Emissionsmaximum der Lösung ist bei

$\lambda_{\max} = 419$  nm und als dünner Film bei  $\lambda_{\max} = 428$  nm ( $\Delta\lambda = 9$  nm) mit einer vibronischen Progression bei 451 nm (Abbildung 32).

Die Absorptions- und Emissionsspektren des alternierenden Copolymers aus Fluoren- und Thiopheneinheiten sind in Abbildung 33 gezeigt. **P7** zeigt dabei eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den Copolymeren mit Phenyl- oder Fluoren-Einheiten. In Lösung und als dünner Film sind die Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\max} = 438$  nm mit einer Schulter bei 462 nm (Film) bzw. 461 nm (in Lösung) zu sehen. Die Emissionsspektren zeigen als Film ein Maximum bei 515 nm<sup>139</sup>, während die Polymer-Lösung ein Maximum bei 484 nm für den 0-0-Übergang und eine vibronische Progression bei 503 nm zeigt, wobei der 0-0-Übergang intensitätsschwächer als der 0-1-Übergang ist.

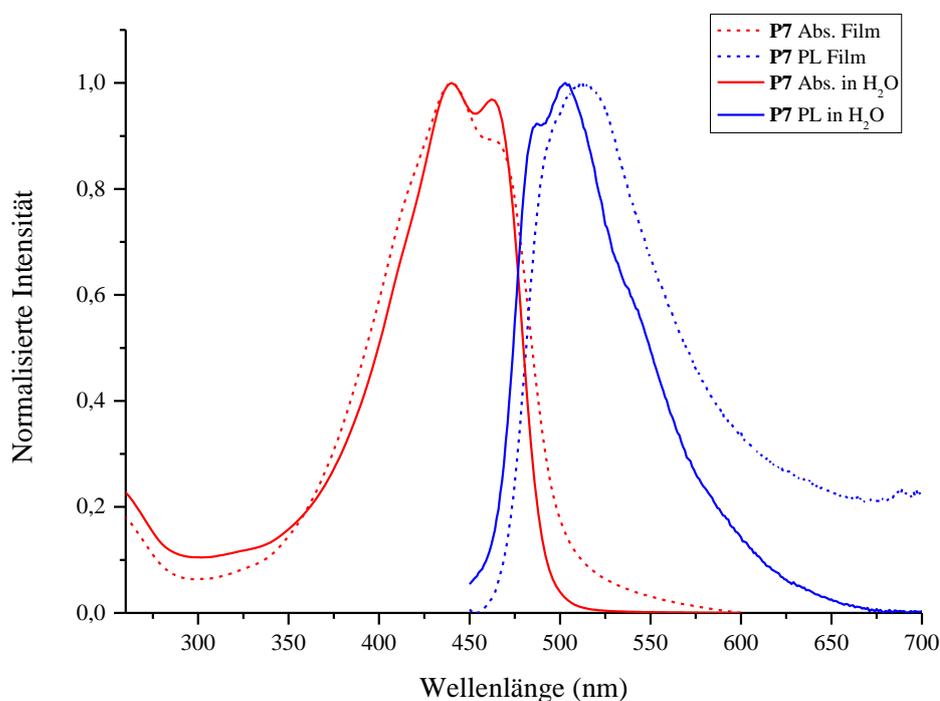


Abbildung 33: Absorptions- und Emissionsspektren von **P7** als Film und in H<sub>2</sub>O.

Es wurden zudem durch Messungen an einem AC-2-Photoelektronenspektrometer die Lagen der HOMO-Energieniveaus der Copolymere bestimmt. Die LUMO-Energieniveaus lassen sich dann durch Subtraktion der optischen Bandlücke bestimmen, da die Bandlücke ( $E_g$ ) dem Abstand zwischen dem HOMO- und LUMO- Energielevel entspricht (Abbildung 34).

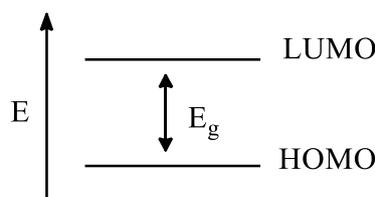


Abbildung 34: Definition Bandlücke ( $E_g$ ).

Die optische Bandlücke lässt sich dabei mit Hilfe des Festkörper-Absorptionsspektrums bestimmen. Durch Anlegen einer Tangente an die niederenergetische Flanke des langwelligen Absorptionsmaximums wird zunächst der Schnittpunkt mit der Wellenlängen-Achse  $\lambda_g$  ermittelt<sup>140</sup>.

Unter Zuhilfenahme der Photonenenergie, welche definiert ist als:

$$E = h \cdot \nu \quad \text{mit:} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{und} \quad h = 4,135667516 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$$

$$c = 299792458 \text{ m/s}$$

Formel 1: Photonenenergie  $E$  mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ .

Kann man durch Einsetzen der Konstanten und mittels eines Korrekturfaktors von 0,3 eV für die mittlere Exzitonenbindungsenergie die optische Bandlücke  $E_g^{opt141}$  abschätzen.

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

Formel 2: Bestimmung der optischen Bandlücke  $E_g^{opt}$ .

In Tabelle 1 sind die HOMO- und LUMO-Energieniveaus, sowie die dazugehörigen Bandlücken der unterschiedlichen Copolymere alle mit Comonomer **22**, zusammengefasst.

Im Vergleich zur für Polyfluorene typischen Bandlücke von etwa 3,2 eV fällt zunächst **P3** durch die sehr große Bandlücke von 3,66 eV auf, was die große Verdünnung der aromatischen Hauptkette durch die Einführung der Alkylsubstituten widerspiegelt. Die Bandlücke von **P7** weist einen verringerten Wert von 2,72 eV auf, was auf das Einführen der Thiophen-Bausteine zurückzuführen ist<sup>142,140</sup>.

---

---

Copolymer	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_g^{opt}$ [eV]
<b>P3</b>	-5,80	-2,14	3,66
<b>P4</b>	-5,45	-2,88	3,17
<b>P5</b>	-5,61	-2,40	3,21
<b>P6</b>	-5,51	-2,34	3,17
<b>P7</b>	-5,33	-2,61	2,72

Tabelle 1: HOMO- und LUMO-Energieniveaus, sowie daraus resultierenden Bandlücken der Copolymere mit Comonomer **22**.

Die synthetisierten Copolymere zeigen alle gute Löslichkeiten in polaren Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol.

### 3.2.3.4 Alternierende Copolymere mit **26**

Das in Kapitel 3.2.2.3 hergestellte 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyloxy)-propyl)fluoren Natriumsalz (**26**) dient einem ebenfalls als Monomer für verschiedene Polykondensationen nach Suzuki. Eine Übersicht der dargestellten alternierenden Copolymere ist in Abbildung 35 gezeigt. Die Bedingungen für die Suzuki-Kreuzkupplung wurden bereits in Kapitel 3.2.3.1 diskutiert.

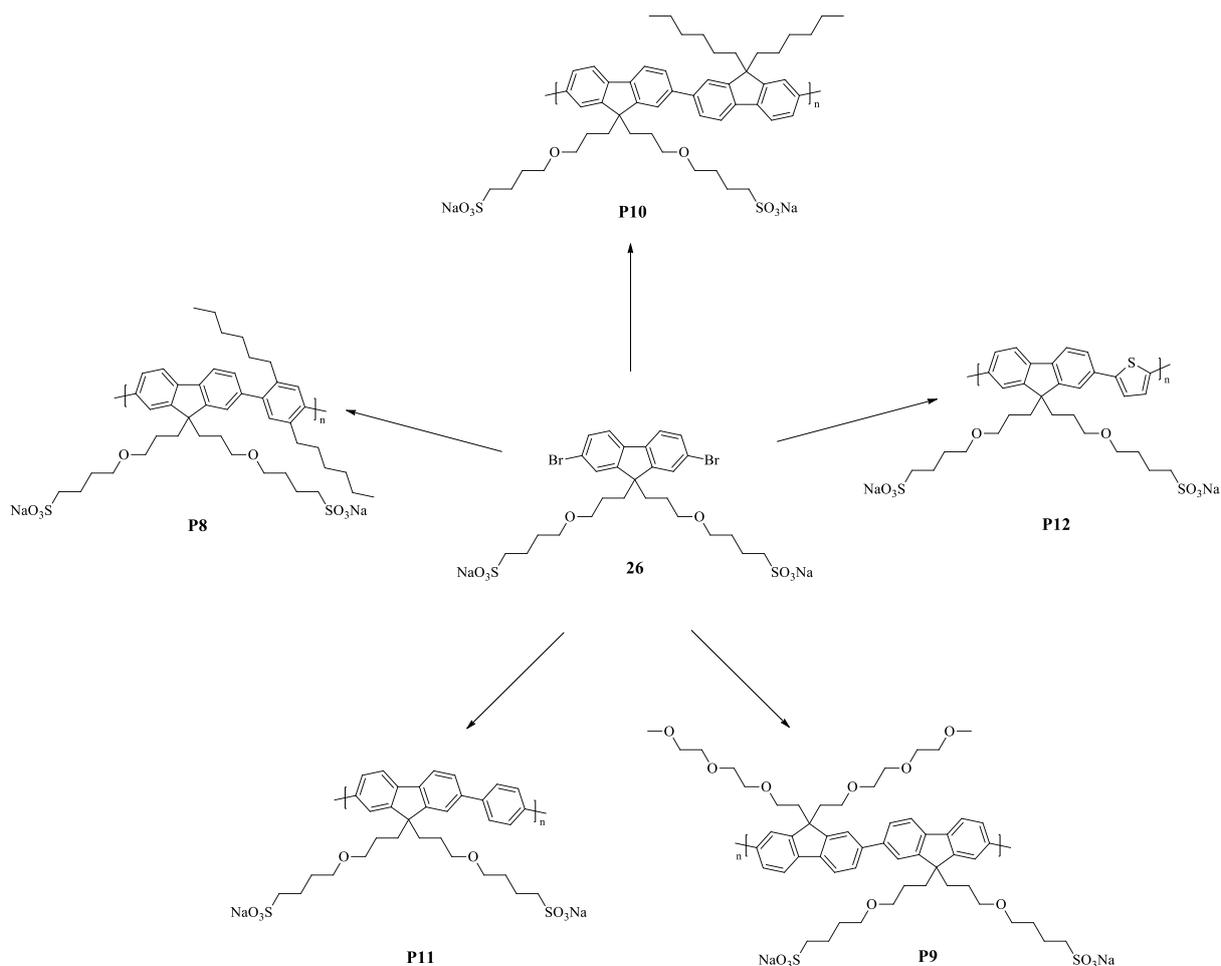


Abbildung 35: Schematische Darstellung der synthetisierten Copolymere mit F3O4SO<sub>3</sub>Na.

### 3.2.3.5 NMR-Spektren der alternierenden Copolymere mit 26

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **P8** sind im aromatischen Bereich drei Protonensignale mit der üblichen polymertypischen Signalverbreiterung erkennbar, welche den sechs Protonen des Fluoren-Gerüsts, sowie den zwei Protonen der 1,4-Phenylen-Einheiten zugeordnet werden können. Im Aliphatenbereich sind die Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen der Etherfunktion bei  $\delta = 3,25 - 3,00$  ppm, sowie die  $\alpha$ -Methylengruppen der Hexylgruppe der 1,4-Phenylen-Einheiten bei  $\delta = 2,76 - 2,56$  ppm eindeutig zuzuordnen. Die restlichen Protonensignale der Hexylkette der Phenylen-Einheit und die CH<sub>2</sub>-Gruppen der Fluoren-Seitenkette sind teilweise überlagert. Alle Signale der neun aromatischen Kohlenstoffe sind im <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum erkennbar. Für dieses Polymer charakteristisch sind die beiden tieffeldverschobenen Signale

der Ether-substituierten Kohlenstoffe bei  $\delta = 70,3$  und  $69,8$  ppm. Auch die restlichen Signale widerspiegeln die erwartete Anzahl an Kohlenstoffatomen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P11** weist neben der polymerüblichen Signalverbreiterung die charakteristischen Protonensignale der etherbildenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Bereich von  $\delta = 3,82 - 3,41$  und  $\delta = 3,39 - 2,95$  ppm sowie die der zur Sulfonat-Gruppe  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe zwischen  $\delta = 2,48 - 2,34$  ppm als Multipletts auf. Die verbliebenen Signale im aliphatischen Bereich sind den übrigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen zuzuordnen. Im aromatischen Bereich ist ein breites Multiplett-Signal für alle zehn Protonen des aromatischen Gerüsts zu beobachten. Im  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Kohlenstoffsignale der etherbildenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei  $\delta = 70,1$  und  $69,7$  ppm zu erkennen. Ferner ist neben dem Brückenkohlenstoffatom (9-Position des Fluorens) bei  $\delta = 54,6$  ppm das Kohlenstoffsignal der Methylengruppe in  $\alpha$ -Position zum Sulfonat bei  $\delta = 51,2$  ppm charakteristisch.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Copolymers **P9** zeigt ein Multiplett im Bereich von  $\delta = 3,47 - 2,98$  ppm, das fünf  $-\text{OCH}_2$ -Gruppen zugeordnet werden kann. Die zwei verbliebenen  $-\text{OCH}_2$ -Gruppen zeigen Protonensignale in den Bereichen von  $\delta = 3,24 - 3,05$  und  $\delta = 2,94 - 2,67$  ppm. Das bei etwa  $\delta = 3,3$  ppm zu erwartende Signal der Methoxygruppe der PEG-Seitenkette wird durch Protonensignale der Methylengruppen überlagert. Die Protonenanzahl im aromatischen Bereich entspricht dem erwarteten Wert für die beiden Fluoren-Einheiten (12). Der Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist 12 Signale für die beiden nichtäquivalenten Bausteine auf. Auch die beiden Brückenkohlenstoffatome zeigen zwei deutlich verschiedene Signale bei  $\delta = 51,4$  bzw.  $\delta = 54,6$  ppm. Das Signale des zur Sulfonatgruppe  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffs tritt bei  $\delta = 51,2$  ppm auf. Das Kohlenstoffsignal der Methoxygruppe bei  $\delta = 57,9$  ppm konnte mit Hilfe des DEPT-Spektrums identifiziert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P10** zeigt im aliphatischen Bereich, neben den Signalen der eingeführten Hexylseitenketten, die Protonensignale der  $-\text{OCH}_2$ -Gruppen zwischen  $\delta = 3,23 - 2,98$  ppm, sowie der zur Sulfonatgruppe  $\alpha$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Bereich von  $\delta = 2,47 - 2,30$  ppm. Die Signale zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den zuvor beschriebenen Copolymeren aus Comonomer **26**. Die Protonenanzahl im aromatischen Bereich liegt bei den erwarteten zwölf nichtäquivalenten Protonen. Das  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die Brückenkohlenstoffatome (9-Position) der Fluoren-Bausteine bei  $\delta = 55,0$  und  $54,5$  ppm. Die zur Sulfonat-Funktionalität  $\alpha$ -ständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe ist erwartungsgemäß bei  $\delta = 51,2$  ppm zu erkennen, die Signale der beiden  $-\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppen werden bei  $\delta = 70,1$

und 69,7 ppm beobachtet. Die Hexylseitenketten des Dihexylfluoren-Bausteins weisen im DEPT-Spektrum eine CH<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\delta = 13,8$  ppm auf.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **P12** zeigt im Aliphatenbereich keine signifikanten Unterschiede zum Copolymer **P11**. Lediglich der aromatische Bereich des Spektrums weist ein neues Signal für die eingeführte Thiophen-Einheit im Bereich von  $\delta = 7,23 - 7,15$  ppm auf. Das <sup>13</sup>C{H}-NMR-Spektrum zeigt neue Signale im aromatischen Bereich für den eingebauten Thiophen-Baustein bei  $\delta = 128,5$  und  $125,3$  ppm.

Die Copolymere mit Comonomer **26** sind gut in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol löslich, wobei **P10** erst in der Wärme in Lösung geht.

### 3.2.3.6 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der dargestellten Copolymere sind in den folgenden Abbildungen gezeigt. Dabei werden zunächst die Polyfluorene **P10** und **P9** verglichen.

Das Absorptionsmaximum für **P9** in Lösung liegt bei  $\lambda_{\max} = 387$  nm und als dünner Film bei 393 nm. Das Emissionsspektrum der Lösung zeigt ein Maximum für den 0-0-Übergang bei  $\lambda_{\max} = 413$  nm mit vibronischen Progressionen bei 435 nm für den 0-1-Übergang und 468 nm für den 0-2-Übergang. Das Emissionsspektrum des Films zeigt ein Maximum bei  $\lambda_{\max} = 428$  nm mit einer vibronischen Progression bei 451 nm (0-1 Übergang) und bei 484 nm (0-2 Übergang). **P10** weist im Absorptionsspektrum der Lösung ein Maximum bei  $\lambda_{\max} = 378$  nm und als Film eine bathochrome Verschiebung von  $\Delta\lambda = 6$  nm zu 384 nm auf. Die Emissionsspektren des Copolymers zeigen ein Maximum bei  $\lambda_{\max} = 413$  nm mit einer vibronischen Progression bei 430 nm (0-1 Übergang) und 468 nm (0-2 Übergang) für die Lösung, sowie ein Maximum bei  $\lambda_{\max} = 428$  nm mit vibronischen Progressionen bei 453 nm und 481 nm für die 0-1- bzw. 0-2-Übergänge als dünner Film (Abbildung 36).

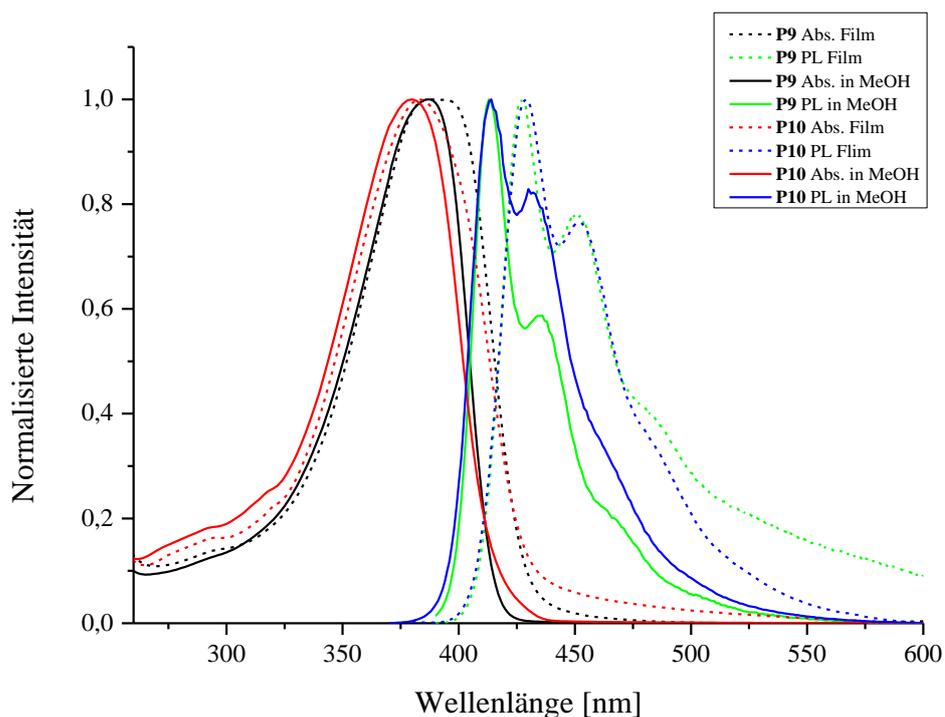
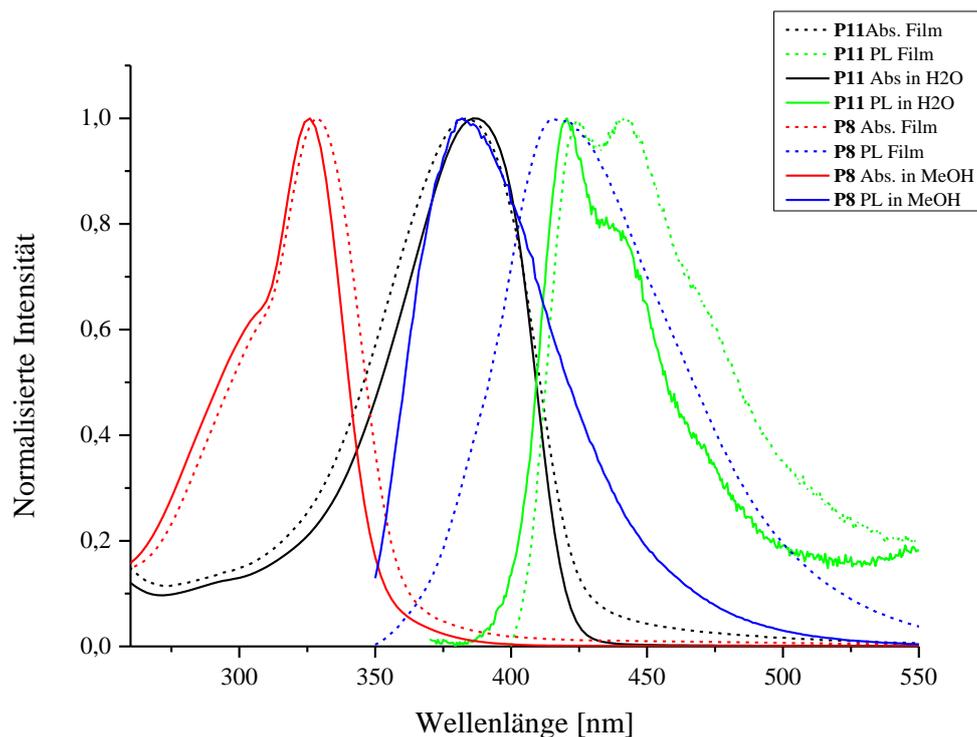


Abbildung 36: Absorptions- und Emissionsspektren von **P9** und **P10** als Film und in Lösung.

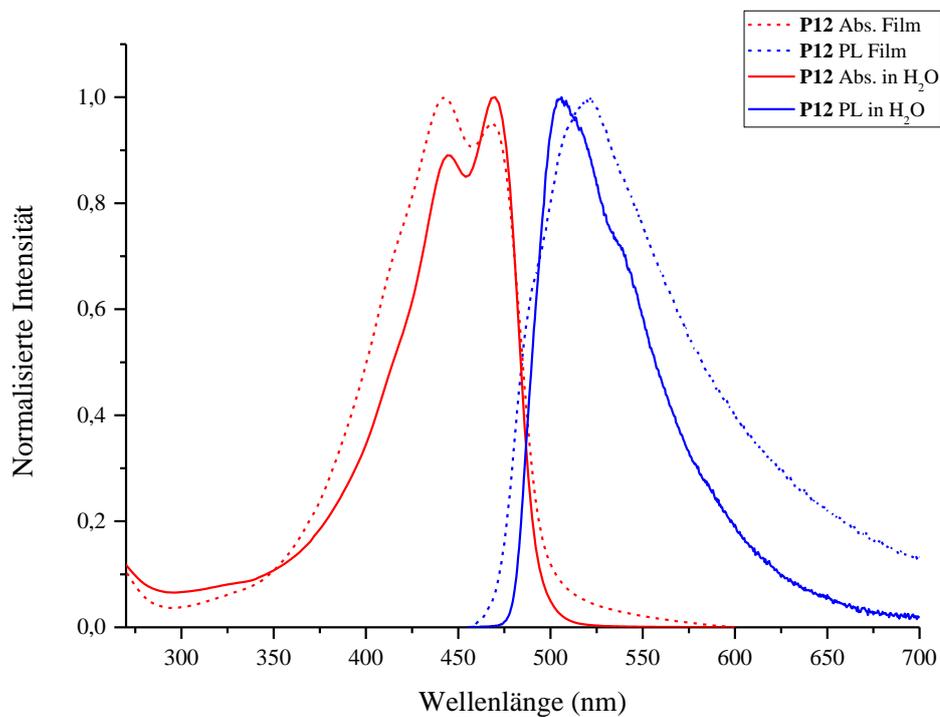
Auch diese Spektren deuten auf eine starke Aggregation hin. Bei **P9** mit seinen Oligoethylenoxid-Seitenketten führt die Aggregatbildung zu einer Verbreiterung bzw. Rotverschiebung der Banden.

Die optischen Spektren der Copolymere aus Fluoren- und 1,4-Phenylen-Einheiten **P11** und **P8** sind in der Abbildung 37 gezeigt.

Hier sind die Absorptionsmaxima von **P8** in Lösung und als dünner Film aufgrund der Einführung der Hexylketten und der daraus resultierenden Verdrehung der aromatischen Untereinheiten im Vergleich zu **P11** hypsochrom zu  $\lambda_{\max} = 326$  nm (Lösung) bzw 328 nm (Film) verschoben. Auch die Emissionsspektren zeigen eine hypsochrome Verschiebung zu  $\lambda_{\max} = 382$  nm für die Polymer-Lösungen und zu  $\lambda_{\max} = 416$  nm im dünnen Film. Im Gegensatz dazu zeigt das Copolymer ohne Hexylketten **P11** Absorptionsmaxima in Lösung und im Film bei  $\lambda_{\max} = 386$  nm bzw. 382 nm. Die Emissionsmaxima der Lösung und des Films liegen bei  $\lambda_{\max} = 420$  nm bzw. 425 nm mit vibronischen Progressionen für den 0-1 Übergang bei 439 nm bzw. bei 443 nm (Abbildung 37).

Abbildung 37: Absorptions- und Emissionsspektren von **P11** und **P8** als Film und in Lösung.

Das alternierende Copolymer mit Thiophen-Bausteinen **P12** hingegen zeigt in Lösung die typisch bathochrom verschobene Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 468$  nm mit einer Schulter bei 443 nm. (Abbildung 38).

Abbildung 38: Absorptions- und Emissionsspektren des **P12** als Film und in H<sub>2</sub>O.

Als dünner Film ist das Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 440$  nm mit einer Schulter bei 469 nm zu sehen. Auch die Emissionsmaxima der Lösung und als dünner Film sind entsprechend bathochrom zu  $\lambda_{\max} = 505$  nm mit einer vibronischen Progression bei 535 nm bzw. 518 nm verschoben.

Es wurde zudem durch Messungen an einem AC-2-Photoelektronenspektrometer die Lagen der HOMO-Energieniveaus der Copolymere bestimmt. In Tabelle 2 sind die HOMO- und nach Bestimmung der optischen Bandlücke errechneten LUMO-Energielevel der Copolymere mit Comonomer **26** zusammengefasst.

Copolymer	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$E_g^{\text{opt}}$ [eV]
<b>P8</b>	-5,79	-2,03	3,76
<b>P9</b>	-5,49	-2,35	3,14
<b>P10</b>	-5,54	-2,35	3,19
<b>P11</b>	-5,64	-2,43	3,21
<b>P12</b>	-5,35	-2,58	2,77

Tabelle 2: HOMO- und LUMO-Energielevel, sowie dazugehörigen Bandlücken der Copolymere mit Comonomer **26**.

Im Vergleich zur für Polyfluorene typischen Bandlücke von etwa 3,2 eV fällt für **P8** eine erhöhte Bandlücke von 3,76 eV auf, hervorgerufen durch das Einführen der Hexylkette an den Phenylen-Einheiten. Die Bandlücke für **P12** ist mit 2,77 eV geringer, bedingt durch den Einbau der Thiophen-Einheiten.

### 3.2.4 Molmassenbestimmungen

Die GPC-Analyse ist eine Standardcharakterisierungsmethode zur Bestimmung der Molekulargewichte von Polymeren. Dabei handelt es sich um eine Relativmethode, so dass eine Kalibrierung mittels eines geeigneten Standards notwendig ist, dessen Molmasse bekannt ist. So lässt sich ein Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Elutionsvolumen erstellen. Durch einen Vergleich der unbekannt Probe mit der erstellten Kalibriergeraden des Standards kann dann eine Aussage über die Molekulargewichte getroffen werden.

Die Auftrennung erfolgt nach ihrem hydrodynamischen Volumen der Probe. Als stationäre Phase dient dazu ein Material mit definierter Porengröße, wie beispielsweise hochvernetztes Polystyrol. Das kugelförmige, poröse Material quillt im Eluenten auf, so dass Hohlräume für die zu trennende Substanz entstehen. In diese Hohlräume können nun die Moleküle diffundieren, dadurch verweilen kleine Stoffe länger auf der Säule als größere. Die Grenzen dieser Methode bilden dabei das obere und das untere Ausschlussvolumen. Bei zu großen Molekülen findet keine Trennung statt, da diese nicht in die Poren eindringen können. Ebenso kann bei zu kleinen Molekülen keine Trennung erfolgen, da hier alle Teilchen in die Poren eindringen. Generell darf keine Wechselwirkung zwischen der Probe und dem Säulenmaterial stattfinden. Für die ionischen Polymere mit Sulfonatgruppen wie generell für Polyelektrolyte mit anionischen und kationischen Seitenketten gibt es jeweils spezielle GPC-Säulen. Bei den hier vorgestellten CPEs diente als Eluent ein Gemisch aus Wasser und Methanol, da eine Verwendung der sonst eingesetzten unpolaren Lösungsmittel aufgrund der hohen Tendenz zur Aggregationsbildung nicht in Frage kommt.

Neben der fehlenden Löslichkeit von Polyelektrolyten in unpolaren Lösungsmitteln bereitet die GPC-Analyse von CPEs weitere Schwierigkeiten. Vor allem eine Adsorption der CPEs an der stationären Phase sowie Interketten-Wechselwirkungen (Aggregation) können eine erfolgreiche Molekulargewichtsbestimmung erschweren. Ein Weg um Wechselwirkungen und Aggregation einzudämmen, ist der Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten (Salz) zur Herabsetzung der Ionenstärke<sup>143</sup>.

Für die Molekulargewichtsbestimmungen der synthetisierten Polyelektrolyte wurden verschiedene Säulen (u.a. speziell zur Trennung von Polymeren mit Sulfonatgruppen entwickelte) eingesetzt, mit jeweils verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Eluenten (THF, DMF, Wasser/Methanol). In Tabelle 3 und 4 sind die gemessenen Molekulargewichte zusammengefasst, ergänzt um die Zersetzungstemperatur der Polymere aus der TGA-Analyse unter Argon.

Copolymer	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI	TGA [°C]
<b>P3</b>	27.900	2.691.400	96,4	427
<b>P4</b>	94.200	2.903.300	30,8	398
<b>P5</b>	35.500	507.700	14,2	421
<b>P6</b>	7.000	13.000	1,99	421
<b>P7</b>	119.400	1.985.100	16,6	428

Tabelle 3: TGA- und GPC-Daten der Copolymere aus Comonomer **22**.

Trotz der Variation von Säulenmaterialien, Eluenten und der Zugabe von Salz und Pufferlösungen, konnte lediglich für **P6** in DMF eine für nichtaggregierte Polymere plausible Polydispersität von ca. 2 ( $M_n = 7.000$  g/mol) ermittelt werden. Die hohen PDI-Werte für die restlichen Copolymere deuten auf Aggregations- und/oder Adsorptionseffekte hin.

Copolymer	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI	TGA [°C]
<b>P8</b>	228.900	2.012.000	8,7	413
<b>P9</b>	194.600	14.094.000	72,4	401
<b>P10</b>	343.200	23.502.000	68,4	394
<b>P11</b>	147.100	6.974.100	47,4	412
<b>P12</b>	237.500	4.319.600	18,1	414

Tabelle 4: TGA- und GPC-Daten der Copolymere aus Comonomer **26**.

Zur weiteren Molekulargewichtsanalytik empfehlen sich Lichtstreuungsmessungen, obwohl es fraglich ist, ob das Aggregationsproblem generell vermeidbar ist.

### 3.2.5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat sich mit der Darstellung von Methanol- und wasserlöslichen Polymeren für potentielle Elektronikanwendungen beschäftigt. Dazu wurden konjugierte Polyelektrolyte (CPEs) auf Basis von anionischen Fluoren-Monomeren hergestellt, welche durch Sulfonat-Gruppen die entsprechende Löslichkeit in die resultierenden Copolymere einbringen.

Neben der Darstellung eines anionischen Monomers, welches über eine Alkylierungs-/Substitutions-Sequenz aus 2,7-Dibromfluoren dargestellt wurde, konnte zudem durch eine ringöffnende Addition von 1,4-Butansulton an 2,7-Dibrom-9,9-bis(propan-3-ol)fluoren ein neues, anionisches Monomer leicht zugänglich gemacht werden. Zunächst wurden erste Versuche zur Darstellung eines anionischen Homopolymers mittels einer Übergangsmetall-vermittelten Polykondensation nach Yamamoto unternommen, welche jedoch zu keinen hohen Molekulargewichten führten. Versuche zu einer polymeranalogen Herstellung der Copolymere waren ebenfalls wenig erfolgreich. In der Darstellung entsprechender Polymere und Copolymere durch Kreuzkupplung nach Suzuki konnten die verwendeten Reaktionsbedingungen für die CPE-Darstellung optimiert werden, besonders hinsichtlich des gewählten Katalysatorsystems. Hierbei ist ein wasserlöslicher Palladium-Katalysator zum Einsatz gekommen, so dass durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittelgemisches (H<sub>2</sub>O/THF) gänzlich auf ein Phasentransferreagenz verzichtet werden konnte. Zudem wurde die gesamte Reaktion der Polykondensation unter Mikrowellenheizung durchgeführt, wodurch eine erhebliche Zeitersparnis erzielt werden konnte.

Dadurch konnten eine Vielzahl an alternierenden Copolymeren hergestellt werden, bei denen die anionischen Monomer-Bausteine mit 2,5-Thiophen-, unsubstituierten und substituierten 1,4-Phenylen- oder weiteren 2,7-Fluoren-Bausteinen polykondensiert wurden. Anschließend wurden die dargestellten Copolymere auf ihre optischen Eigenschaften untersucht.

## 4. Ausblick

Konjugierte Polyelektrolyte bieten aufgrund ihrer Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Methanol eine gute Möglichkeit für die Prozessierung von Mehrschicht-PLEDs. Es ist durchaus vorstellbar, dass die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Copolymere eine gute und auch „umweltfreundlichere“ Alternative zu den bisher oft verwendeten Polymeren mit UV-induzierten Vernetzung bieten.

Untersuchungen zur Anwendbarkeit und zur Eignung der Polyelektrolyte in einer PLED stehen noch aus. Es ist ebenfalls noch zu klären, inwieweit eventuelle Palladium-Rückstände einen negativen Einfluss auf die Verwendungen in den entsprechenden elektronischen Bauteilen haben. Dahingehend lässt sich zudem noch eine polymeranaloge CPE-Herstellung vorstellen, in der zunächst hergestellte Sulfonatester-Funktionalitäten als Monomer-Seitenketten verwendet und die resultierenden Sulfonatester-Copolymere nach der Polykondensation konventionell aufgearbeitet werden, um eventuelle Verunreinigungen durch den Katalysator zu minimieren. Die Sulfonatester können abschließend polymeranalog verseift werden.

Vorstellbar ist auch, die synthetisierten Copolymere in weiteren elektronischen Bauteilen, in denen halbleitende Polymere mit großen Bandlücken erforderlich sind, zu verwenden.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Geräte

#### *NMR-Spektroskopie:*

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

Die Signale werden relativ zu den Lösungsmittelsignalen detektiert.

#### *Massenspektrometrie:*

*LC-MS*: micrOTOF der Firma Bruker Daltonik mit vorgeschalteter HPLC-Trennung (Agilent 1100 Series). *MS*: micrOTOF der Firma Bruker Daltonik ohne HPLC-Trennung per Flow-Inject. *APLI-MS*: micrOTOF der Firma Bruker Daltonik mit APLI-Einheit bestehend aus APCI-Quelle Bruker Daltonik Bremen und KrF\*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL. *GC-MS*: GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu und ein 7890 GC mit einem 5975C MSD der Firma Agilent Technologies.

#### *IR-Spektroskopie:*

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

#### *Dünnschichtchromatographie:*

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

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

Analytische Anlage für THF: PSS/ Agilent SECurity GPC System, Detektoren ALS G1329A (DAD), RID G1362A (RI), Säulen PSS SDV linear S, Flussrate 1,0 ml/min

Analytische Anlage für DMF: PSS/ Agilent SECurity GPC System, Detektoren SECcurity VWD (270 nm), SECcurity RID, Säulen GRAMM, Flussrate 1,0 ml/min, Temperatur 60°C

Analytische Anlage für H<sub>2</sub>O/MeOH: PSS SECcurity, Detektoren SECcurity UV, SECcurity RI. Säulen PSS-MCX-VS, Flussrate 0,6 ml/min, Eluent H<sub>2</sub>O/MeOH (80:20).

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

V-670 der Firma Jasco.

*Fluoreszenz-Spektroskopie:*

Cary Eclipse der Firma Varian bzw. Fluoromax 4 der Fa. Horiba.

*UV Photoelektronen Spektroskopie (UPS):*

AC-2 Photospektrometer der Firma Riken Keiki Co.

*Thermogravimetrische Analyse (TGA):*

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

*Schutzgas:*

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

*Chemikalien:*

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

*Lösungsmittel:*

Die in den Reaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften absolutiert, wenn angegeben.

*Präparative Säulenchromatographie:*

Kieselgel 60 (Korngröße: 60 – 200  $\mu\text{m}$ ) der Firma Acros, sowie Kieselgel 60 (Korngröße: 40 – 63  $\mu\text{m}$ ) der Firma Merck.

Zudem wurde ein Isolera One Flash Purification System der Firma Biotage mit Grace Resolv Silica Cartridges (Firma Grace) verwendet.

*Dialyse Membran:*

Spectrumlabs Spectra/Por 1- MWCO 3,5 kDa.

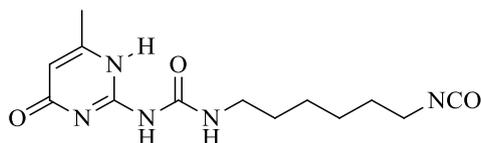
*Mikrowellenreaktor:*

Initiator 2.5 der Firma Biotage mit 400 W.

## 5.2 Synthesevorschriften

### 5.2.1 Synthese des Endcapping-Reagenzes

#### 5.2.1.1 1-(6-Isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urea (1)



#### *Durchführung:*

In einem 50 ml-Dreihalskolben werden zunächst 213 mg (1,7 mmol) 2-Amino-6-methylpyrimidin-4-on vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird anschließend evakuiert und mit Schutzgas gespült. Danach werden 1,85 ml (11,59 mmol) 1,6-Diisocyanatohexan über eine Spritze hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird dann 16 h bei 85 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur herunter gekühlt ist, werden ca. 5 ml Hexan hinzugefügt. Der weiße Feststoff wird abgesaugt und mit viel Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen werden 467 mg (94 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

#### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 13,08 (s, 1H, Ar-NH); 11,83 (s, 1H, NH); 10,05 (s, 1H, NH); 5,82 (s, 1H, Ar-H); 3,47 – 3,09 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,26 (d, <sup>3</sup>J = 33, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,65 (dd, <sup>3</sup>J = 13,7 Hz, 6,8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,45 (t, <sup>3</sup>J = 13,2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 172,9; 156,6; 154,8; 148,1; 122,2; 106,7; 42,9; 39,8; 31,2; 29,2; 26,2; 26,1; 18,7

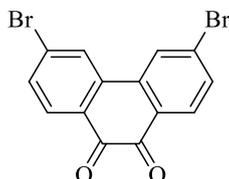
LC-MS (ESI): [M+H<sup>+</sup>] m/z = 294

#### IR

ν = 3034 cm<sup>-1</sup> (m, =C-H, Streckschwingung), 2930 cm<sup>-1</sup> (s, CH, aliph. Streckschwingung), 2855 cm<sup>-1</sup> (s, CH, aliph. Streckschwingung), 2259 cm<sup>-1</sup> (s, NCO, Streckschwingung), 1698 cm<sup>-1</sup> (s, C=O, Streckschwingung), 1666 cm<sup>-1</sup> (s, C=N, Streckschwingung)

## 5.2.2 Synthese der Monomere

### 5.2.2.1 3,6-Dibromphenanthren-9,10-dichinon (3)



#### *Durchführung:*

In einem Zweihals-Rundkolben werden zunächst 15 g (72 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon und 5 Gew% (0,75 g, 2,95 mmol) Dibenzoylperoxid in 80 ml Nitrobenzol gelöst. Anschließend werden 9,2 ml (180 mmol) Br<sub>2</sub> langsam hinzu getropft. Das Reaktionsgemisch wird danach 16 h bei 80 °C erhitzt. Nachdem die Entstehung von HBr beendet ist, kann das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen. Der braune Feststoff wird abgesaugt und mit viel Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird anschließend aus Nitrobenzol umkristallisiert. Nach Absaugen des Lösungsmittels bleiben 20,4 g (77,4 %) eines gelben Feststoffes zurück.

#### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

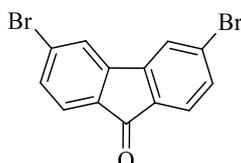
δ [ppm] = 8,66 (d, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,93 (d, <sup>3</sup>J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H); 7,76 (dd, <sup>3</sup>J = 8,3 Hz, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ [ppm] = 177,6; 135,8; 132,7; 130,7; 130,6; 129,9; 127,6

LC-MS: [M+H]<sup>+</sup> m/z = 366,9

### 5.2.2.2 3,6-Dibromfluoren-9-on (4)



#### *Durchführung:*

In einem 500 ml-Zweihalskolben werden 16,7 g (45,6 mmol) 3,6-Dibromphenantren-9,10-dichinon mit 24,7 g KOH in 186 ml H<sub>2</sub>O/Dioxan (1:1) 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden jeweils drei Portionen KMnO<sub>4</sub> (à 9,27 g) alle 8 h zur Reaktionslösung hinzugefügt. Nach 24 h wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Feststoff wird abgesaugt, in eine Soxhlet-Apparatur überführt und fünf Tage mit Toluol extrahiert. Nach dem Absaugen und Trocknen bleiben 9,8 g (64 %) eines hellgelben Produktes zurück.

#### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 70 °C)

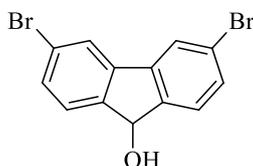
δ [ppm] = 8,19 (d, <sup>4</sup>J = 1,5 Hz, 2H, Ar-H); 7,64 (dd, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz, 1,6 Hz, 2H, Ar-H); 7,58 (d, <sup>3</sup>J = 7,9 Hz, 2H, Ar-H)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 70 °C)

δ [ppm] = 150,7; 144,0; 132,3; 132,0; 128,8; 125,1; 124,7

GC-MS (EI): [M<sup>+</sup>] m/z = 338,0

### 5.2.2.3 3,6-Dibromfluoren-9-ol (5)



#### *Durchführung:*

In einem 250 ml-Rundkolben werden 3,83 g  $\text{NaBH}_4$  zu einer Suspension aus 9,8 g 3,6-Dibromfluoren-9-on in 150 ml THF hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 3 h unter Rückfluss erhitzt. Danach werden 75 ml dest. Wasser hinzu gegeben (bei Bedarf noch einmal 75 ml). Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und an der Luft getrocknet. Dabei werden 9,6 g (97 %) eines hellgrauen Feststoffes erhalten.

#### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF- $d_4$ )

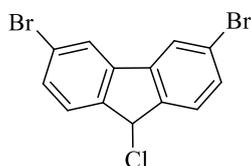
$\delta$  [ppm] = 7,95 (d,  $^4J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H); 7,72 – 7,31 (m, 4H, Ar-H); 5,40 (d,  $^3J = 9,3$  Hz, 1H, 9-H); 4,86 (s, 1H, OH)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, THF- $d_4$ )

$\delta$  [ppm] = 147,5; 141,7; 131,5; 127,4; 124,2; 123,1; 74,6

GC-MS (EI):  $[\text{M}^+]$  m/z = 339,8

#### 5.2.2.4 3,6-Dibrom-9-chlor-fluoren (6)



##### *Durchführung:*

In einem 500 ml-Zweihalskolben werden 9,6 g (28,2 mmol) 3,6-Dibromfluoren-9-ol in 200 ml konz. wässriger HCl 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und 100 ml Wasser hinzugefügt. Das Produkt wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Dabei werden 9,9 g (97,8 %) eines hellgrauen Feststoffes erhalten.

##### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )

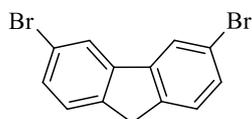
$\delta$  [ppm] = 8,26 (d,  $^4J = 1,0$  Hz, 2H, Ar-H); 7,67 – 7,57 (m, 4H, Ar-H); 6,20 (s, 1H, 9-H)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 142,9; 140,4; 131,4; 127,7; 124,3; 123,0; 56,3

GC-MS (EI):  $[\text{M}^+]$   $m/z = 357,9$

### 5.2.2.5 3,6-Dibromfluoren (7)



#### *Durchführung:*

In einem 250 ml-Rundkolben werden 2,09 g (5,8 mmol) 3,6-Dibrom-9-chlor-fluoren in 60 ml Essigsäure vorgelegt. Anschließend werden 1,14 g (17,5 mmol) Zinkpulver hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird dann 5 h auf 60 °C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abgesaugt und dem Filtrat 80 ml einer 4 M HCl-Lösung hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und an der Luft getrocknet. Es werden 1,62 g (85 %) des gewünschten Produktes erhalten.

#### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

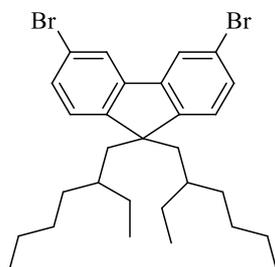
$\delta$  [ppm] = 7,85 (d,  $^4J = 1,8$  Hz, 2H, Ar-H); 7,45 (dd,  $^3J = 8,0$  Hz,  $^4J = 1,8$  Hz, 2H, Ar-H); 7,40 (d,  $^3J = 8,0$  Hz, 2H, Ar-H); 3,78 (s, 2H, 9-H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm] = 142,5; 142,1; 130,1; 126,4; 123,3; 120,9; 36,2.

GC-MS (EI):  $[\text{M}^+]$   $m/z = 323,9$

### 5.2.2.6 3,6-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (8)



#### Durchführung:

In einem 50 ml-Schlenkkolben werden zunächst 1,86 ml (3,82 mmol, 2 M) Lithiumdiisopropylamid in 6 ml trockenem THF bei 0 °C 5 min gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf -78 °C gekühlt und langsam 0,6 g (1,86 mmol) 3,6-Dibromfluoren in 6 ml trockenem THF hinzugetropft. Nach weiteren 5 min werden 0,5 ml (539 mg, 2,79 mmol) 1-Brom-2-ethylhexan ebenfalls bei -78 °C hinzugefügt. Danach kann das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur aufwärmen. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch eine Mischung aus 10 ml Wasser und 5 ml Et<sub>2</sub>O hinzugegeben. Die wässrige Phase wird drei Mal mit jeweils 5 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent gereinigt. Es werden 539 mg (58 %) des gewünschten Produktes erhalten.

#### Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

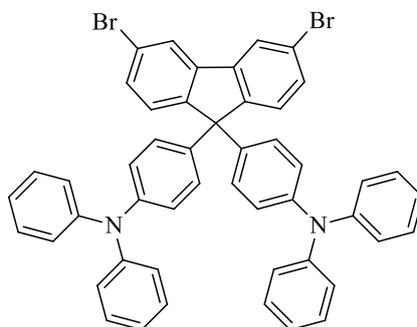
δ [ppm] = 7,81 (d, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,47 – 7,40 (m, 2H, Ar-H); 7,29 – 7,22 (m, 2H, Ar-H); 2,04 – 1,89 (m, 2H, CH); 1,04 – 0,84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>); 0,83 – 0,63 (m, 16H, CH<sub>2</sub>); 0,57 – 0,43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 142,5; 142,1; 130,1; 129,9; 123,3; 120,9; 54,7; 44,2; 36,2; 34,5; 33,7; 28,0; 26,8; 22,6; 13,9

GC-MS (EI): [M<sup>+</sup>] m/z = 548,2

### 5.2.2.7 3,6-Dibrom-9,9-bis[(*N,N*-diphenylamino-4,4'-phenyl)]fluoren (9)



#### *Durchführung:*

In einem 50 ml-Zweihalskolben werden 500 mg (1,5 mmol) 3,6-Dibromfluoren-9-on sowie 2,17 g (8,87 mmol) Triphenylamin vorgelegt und bei 140 °C unter Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. Anschließend werden 0,1 ml (169 mg, 1,77 mmol) Methansulfonsäure hinzugegeben und 6 h weiter gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit ges. wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch mit Hexan/DCM (2:1) als Eluent gereinigt. Es werden 839 mg (70 %) des gewünschten Produkts erhalten.

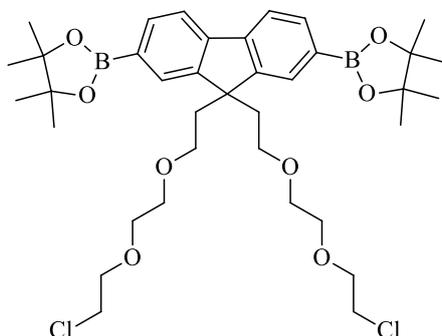
#### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 7,86 (d, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,45 (dd, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,34 – 7,29 (m, 2H, Ar-H); 7,27 – 7,21 (m, 8H, Ar-H); 7,07 (dd, <sup>3</sup>J = 8,6, <sup>4</sup>J = 1,1 Hz, 8H, Ar-H); 7,04 – 6,97 (m, 8H, Ar-H); 6,95 – 6,89 (m, 4H, Ar-H)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 150,7; 147,5; 146,6; 140,8; 138,0; 131,1; 129,2; 128,6; 127,7; 124,4; 123,5; 122,9; 122,9; 121,5; 64,0

**5.2.2.8 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{2-[2-(2-chlor-ethoxy)ethoxy]ethyl}fluoren (11)***Durchführung:*

In einem 100 ml-Zweihalskolben werden 1,06 g (1,69 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis{2-[2-(2-chlorethoxy)ethoxy]ethyl}fluoren, 1,29 g (5,08 mmol) Bis(pinakol)diboran, 1,16 g (11,86 mmol) Kaliumacetat und 62 mg (0,084 mmol) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> vorgelegt und evakuiert. Nachdem der Kolben mit Argon gespült wurde, werden 25 ml Dioxan hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei 80 °C für 12 h gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, mit ges. NaCl-Lösung extrahiert und mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Anschließend wird das Produkt säulenchromatographisch mit Ethylacetat/Hexan (2:5) als Eluent gereinigt. Es werden 593 mg (49 %) des gewünschten Produktes erhalten.

*Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 7,86 (s, 2H, Ar-H); 7,82 (dd, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J = 0,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,75 – 7,69 (m, 2H, Ar-H); 3,66 – 3,57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,57 – 3,49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,45 – 3,35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,23 – 3,12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,72 (dd, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz, 6,6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,52 – 2,39 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,40 (s, 24H, CH<sub>3</sub>)

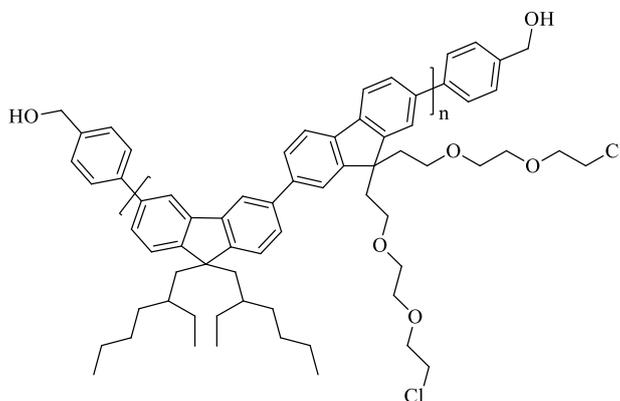
<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 148,5; 143,1; 134,0; 129,2; 119,5; 83,8; 71,2; 70,4; 69,9; 67,0; 51,1; 42,5; 39,5; 24,9

MS (APLI): [M<sup>+</sup>] m/z = 718,3

## 5.2.3 Synthese der Polymere

### 5.2.3.1 $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenylmethanol)-poly{[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-3,6-diyl]-alt-[9,9-bis{2-[2-(2-chlorethoxy)ethoxy]ethyl}fluoren-2,7-diyl]} (P1)



#### Durchführung:

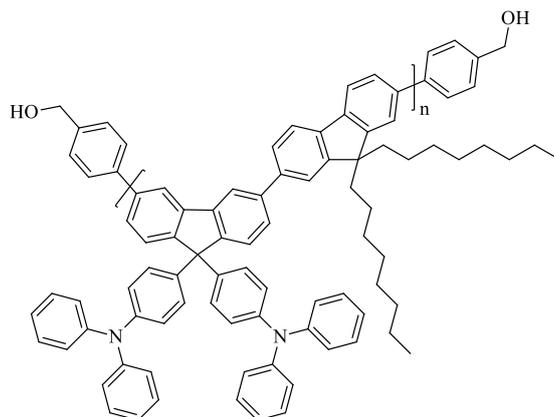
In einem 50 ml-Zweihalskolben werden 100 mg (0,18 mmol) 3,6-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren, 131 mg (0,18 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{2-[2-(2-chlor-ethoxy)ethoxy]ethyl}fluoren, zwei Tropfen Aliquat® und 9,41 mg (9,12  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) vorgelegt, evakuiert und mit Stickstoff umspült. Anschließend werden 10 ml entgastes Toluol und 6 ml entgaste, wässrige 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird drei Tage auf 120 °C erhitzt. Im Anschluss werden 3,3 mg (18  $\mu$ mol) *p*-Brombenzylalkohol und 4,2 mg (18  $\mu$ mol) *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)benzylalkohol in 0,5 ml Toluol gelöst und ebenfalls zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 12 h auf 120 °C erhitzt. Danach wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und nacheinander drei Mal mit je 50 ml wässriger EDTA-Lösung extrahiert, bevor mit 50 ml wässrige ges. NaCl-Lösung gewaschen wird. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohpolymer wird zunächst mit Isopropanol und danach mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach der Extraktion werden 133 mg (85 %) Produkt gewonnen.

#### Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm] = 8,21 – 8,10 (m); 7,94 – 7,75 (m); 7,74 – 7,59 (m); 7,59 – 7,49 (m); 3,66 – 3,37 (m); 3,36 – 3,18 (m); 3,03 – 2,88 (m); 2,68 – 2,49 (m); 2,16 – 2,00 (m); 1,59 – 1,49 (m); 1,40 – 1,17 (m); 1,08 – 0,80 (m); 0,79 – 0,66 (m); 0,66 – 0,48 (m).

**5.2.3.2  $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenylmethanol)-poly{9,9-bis[(N,N-diphenyl)-anilin-4,4'-diyl]fluoren-3,6-diyl]-alt-bis(9,9-octyl)fluoren-2,7-diyl} (P2)**



*Durchführung:*

In einem 50 ml-Zweihalskolben werden 100 mg (0,12 mmol) 3,6-Dibrom-9,9-bis[(N,N-diphenylamino-4,4'-phenyl]fluoren, 79 mg (0,12 mmol) 2,2'-(9,9-Dioctyl-9-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan), zwei Tropfen Aliquat® und 6,36 mg (6,17  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) vorgelegt, evakuiert und mit Stickstoff umspült. Anschließend werden 10 ml trockenes Toluol und 6 ml wässrige entgaste, 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird drei Tage auf 120 °C erhitzt. Im Anschluss werden 2,2 mg (12  $\mu$ mol) *p*-Brombenzylalkohol und 2,8 mg (12  $\mu$ mol) *p*-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolano)benzylalkohol, in 0,5 ml Toluol gelöst, ebenfalls zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 12 h bei 120 °C gerührt. Danach wird das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen und nacheinander drei Mal mit je 50 ml EDTA-Lösung extrahiert sowie mit 50 ml wässriger ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohpolymer wird dann mit Isopropanol und danach mit Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach der Extraktion werden 41 mg (32 %) Produkt gewonnen.

*Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

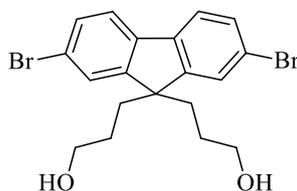
$\delta$  [ppm] = 7,90 – 7,64 (m); 7,64 – 7,46 (m); 7,27 – 7,16 (m); 7,16 – 7,06 (m); 7,06 – 6,88 (m); 1,35 – 1,24 (m); 1,19 – 1,05 (m); 0,95 – 0,85 (m); 0,85 – 0,74 (m)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 147,7; 129,1; 128,9; 128,1; 124,4; 123,2; 122,7; 31,9; 31,7; 29,7; 29,9; 29,7; 29,1; 22,6; 22,5; 14,0

## 5.2.4 Polyelektrolyte: Synthese der Monomere

### 5.2.4.1 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-hydroxypropyl)fluoren (14)



#### *Durchführung:*

In einem 250 ml-Zweihalskolben werden zunächst 9,72 g (30 mmol) 2,7-Dibromfluoren und katalytische Mengen Tetrabutylammoniumbromid in 100 ml DMSO unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst. Anschließend werden 15 ml einer 50 %igen (w/w), wässriger NaOH-Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann 6 h bei 85 °C gerührt. Danach werden tropfenweise 6 ml (69 mmol) 3-Brompropanol hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 18 h weiter gerührt, bevor das Reaktionsgemisch in dest. Wasser aufgenommen und mehrmals mit DCM extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Ethylacetat/Hexan (4:3) als Eluent gereinigt. Es werden 9,55 g (72 %) des gewünschten Produktes als gelber Feststoff erhalten.

#### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

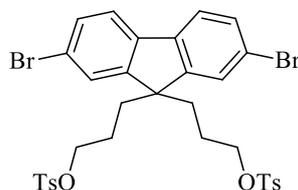
δ [ppm] = 7,82 (d, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, 2H, Ar-H); 7,69 (d, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,55 (dd, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 4,21 (t, <sup>3</sup>J = 5,3 Hz, 2H, OH); 3,13 (dd, <sup>3</sup>J = 12,1 Hz, 6,6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,07 – 1,98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,70 – 0,57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ [ppm] = 152,3; 138,8; 130,1; 126,1; 122,0; 121,0; 60,8; 55,0; 35,4; 27,28

GC-MS (EI): [M<sup>+</sup>] m/z = 440,0

### 5.2.4.2 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-*p*-toluolsulfonato-propyl)fluoren (15)



#### *Durchführung:*

In einem 100 ml-Zweihalskolben werden 2,2 g (5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-hydroxypropyl)-fluoren und 2,78 ml (20 mmol) Triethylamin in 30 ml THF vorgelegt. Danach werden 2,86 g (15 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, in 10 ml THF gelöst, der Reaktionslösung langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wird das Rohprodukt filtriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und mittels Säulenchromatographie mit Hexan/Ethylacetat (2:1) als Eluent gereinigt. Es werden 2,65 g (71 %) des gewünschten Produktes erhalten.

#### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

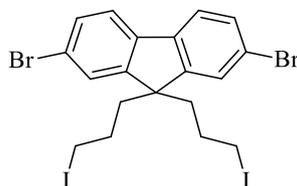
$\delta$  [ppm] = 7,72 (d,  $^3J = 8,3$  Hz, 4H, Ar-H); 7,53 – 7,45 (m, 4H, Ar-H); 7,38 (t,  $^3J = 4,8$  Hz, 2H, Ar-H); 7,35 (d,  $^3J = 8,1$  Hz, 4H, Ar-H); 3,77 (t,  $^3J = 6,3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2,47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,96 (dt,  $^3J = 28,2$  Hz, 12,3 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1,05 – 0,77 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm] = 150,2; 144,7; 138,9; 132,9; 131,0; 129,8; 127,7; 126,0; 121,9; 121,4; 70,1; 54,3; 35,7; 23,3; 21,6

### 5.2.4.3 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-iodpropyl)fluoren (16)

#### 5.2.4.3.1 Variante 1:



#### *Durchführung:*

In einem 100 ml-Rundkolben werden 661 mg (4,41 mmol) Natriumiodid in 30 ml Aceton vorgelegt und anschließend 550 mg (0,73 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-p-toluolsulfonato-propyl)fluoren hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird im Anschluss filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und mittels Säulenchromatographie mit Aceton/Hexan (1:15) gereinigt. Es werden 403 mg (83 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

#### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

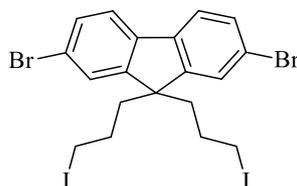
$\delta$  [ppm] = 7,55 (d,  $^3J = 8,3$  Hz, 2H, Ar-H); 7,54 – 7,47 (m, 4H, Ar-H); 2,93 (t,  $^3J = 6,8$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2,17 – 2,06 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1,20 – 0,97 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm] = 150,7; 138,8; 130,9; 126,2; 121,9; 121,4; 54,3; 40,6; 27,5; 6,6

GC-MS (EI):  $[\text{M}^+]$   $m/z = 659,9$

### 5.2.4.3.2 Variante 2:



#### *Durchführung:*

In einem 100 ml-Zweihalskolben werden 3,0 g (6,82 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-hydroxypropyl)-fluoren, 4,29 g (16,36 mmol) Triphenylphosphin und 1,11 g (16,36 mmol) Imidazol in 45 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Lösung werden portionsweise 3,98 g (15,68 mmol) Iod bei 0 °C hinzugefügt. Im Anschluss wird die Lösung für 15 min bei 0 °C, später dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von ges. wässriger Natriumbisulfit-Lösung beendet und die organische Phase mehrmals mit Wasser und ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, ehe sie über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt wird. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Aceton/Hexan (1:15) als Eluent gereinigt, so dass 3,51 g (78 %) eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

#### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )

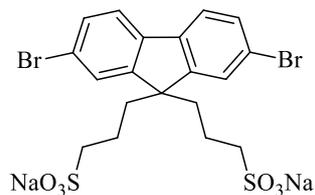
$\delta$  [ppm] = 7,84 (t,  $^3J = 7,2$  Hz, 2H, Ar-H); 7,75 – 7,68 (m, 2H, Ar-H); 7,60 – 7,53 (m, 2H, Ar-H); 3,00 (t,  $^3J = 6,9$  Hz, 4H, CH $_2$ ); 2,21 – 2,05 (m, 4H, CH $_2$ ); 1,03 – 0,83 (m, 4H, CH $_2$ )

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 151,1; 138,5; 130,5; 126,2; 122,2; 121,1; 80,5; 54,2; 27,8; 8,2

GC-MS (EI):  $[\text{M}^+]$   $m/z = 659,9$

#### 5.2.4.4 2,7-Dibrom-9,9-bis(-3-sulfonato-propyl)fluoren Natriumsalz (17)



##### *Durchführung:*

In einem 50 ml-Rundkolben werden 350 mg (0,53 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-iodpropyl)-fluoren in 10 ml Aceton vorgelegt. Anschließend werden 147 mg (1,16 mmol) Natriumsulfit in 5 ml dest. Wasser gelöst und ebenfalls zur Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann drei Tage bei 75 °C gerührt, bevor ein Überschuss an Wasser hinzugegeben wird. Der Rückstand wird abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene farblose Feststoff wird zweimal mit Aceton und Methanol gewaschen. Nach dem erneuten Entfernen des Lösungsmittels, wird das Rohprodukt aus 32 ml eines Methanol/1,4-Dioxan-Gemisches (7:1) umkristallisiert. Es werden 115 mg (35 %) des gewünschten Produktes erhalten.

##### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

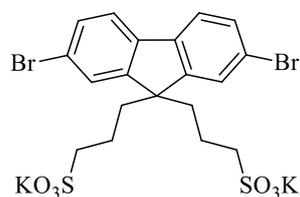
δ [ppm] = 7,84 (t, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H); 7,73 (dd, <sup>3</sup>J = 18,5 Hz, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 7,59 (td, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 3,00 (t, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,30 – 1,96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,10 – 0,88 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ [ppm] = 151,1; 138,6; 130,6; 126,1; 122,2; 121,2; 54,3; 33,8; 27,8; 8,3

MS (ESI): [M<sup>2-</sup>] m/z = 282,9

#### 5.2.4.5 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-sulfonato-propyl)fluoren Kaliumsalz (18)



##### *Durchführung:*

In einem 50 ml-Rundkolben werden 1,0 g (1,51 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-iodpropyl)fluoren in 15 ml Aceton vorgelegt. 623 mg (3,94 mmol) Kaliumsulfid werden in 5 ml dest. Wasser gelöst und ebenfalls zur Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann drei Tage bei 75 °C gerührt. Danach wird ein Überschuss an Wasser hinzugegeben. Der Rückstand wird abfiltriert und jeweils zweimal mit Aceton und Methanol gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt aus 80 ml eines Methanol/1,4-Dioxan-Gemisches (7:1) umkristallisiert. Nach dem Abfiltrieren werden 277 mg (28 %) des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

##### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

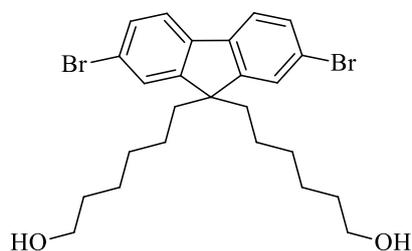
δ [ppm] = 7,84 (t, <sup>3</sup>J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H); 7,73 (dd, <sup>3</sup>J = 18,5 Hz, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H); 7,59 (td, <sup>3</sup>J = 8,5 Hz, <sup>4</sup>J = 1,8 Hz, 2H, Ar-H); 3,00 (t, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,30 – 1,96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,10 – 0,88 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ [ppm] = 151,1; 138,6; 130,6; 126,1; 122,2; 121,2; 54,3; 33,8; 27,8; 8,3

MS (ESI): [M<sup>2-</sup>] m/z = 282,9

#### 5.2.4.6 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-hydroxyhexyl)fluoren (19)



##### *Durchführung:*

In einem 100 ml-Zweihalskolben werden 4,86 g (15 mmol) 2,7-Dibromfluoren und katalytische Mengen Tetrabutylammoniumbromid in 50 ml DMSO unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst. Anschließend werden 7,5 ml einer 50 %igen (w/w) wässriger NaOH-Lösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 85 °C erwärmt und es werden tropfenweise 4,7 ml (35,9 mmol) 6-Bromhexan-1-ol hinzugefügt. Danach wird das Reaktionsgemisch für weitere 8 h bei 85 °C gerührt. Nach Ende der Reaktion wird die Mischung in dest. Wasser aufgenommen und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Eine säulenchromatographische Reinigung mit Ethylacetat/Hexan (4:3) als Eluent liefert 1,76 g (22 %) des gewünschten Produktes als gelben Feststoff.

##### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ [ppm] = 7,78 (dd, <sup>3</sup>J = 20,6 Hz, 8,1 Hz, 2H, Ar-H); 7,69 (d, <sup>4</sup>J = 0,7 Hz, 2H, Ar-H); 7,53 (dt, <sup>3</sup>J = 10,9 Hz, 5,5 Hz, 2H, Ar-H); 4,21 (t, <sup>3</sup>J = 5,1 Hz, 2H, OH); 3,28 – 3,21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,14 – 1,86 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,31 – 1,12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,02 (d, <sup>3</sup>J = 3,4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,46 (s, 4H, CH<sub>2</sub>)

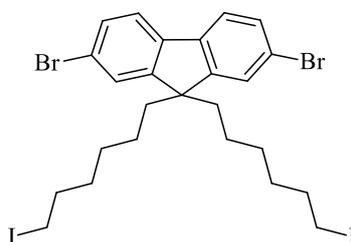
<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ [ppm] = 152,4; 138,7; 130,0; 125,9; 121,9; 120,9; 60,5; 55,5; 38,8; 32,3; 29,0; 25,0; 23,3

MS (APLI): [M<sup>+</sup>] m/z = 524,1

---

### 5.2.4.7 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-iodhexyl)fluoren (20)



#### *Durchführung:*

In einem 50 ml-Zweihalskolben werden zunächst 1,7 g (3,24 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-hydroxyhexyl)fluoren, 2,04 g (7,78 mmol) Triphenylphosphin und 530 mg (7,78 mmol) Imidazol in 20 ml Dichlormethan vorgelegt. Anschließend werden langsam 1,89 g (7,46 mmol) Iod bei 0 °C hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 15 min bei 0 °C und anschließend 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von ges. wässriger Natriumbisulfit-Lösung beendet. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Aceton/Hexan (1:15) als Eluent gereinigt, so dass 0,94 g (39 %) eines farblosen gelartigen Produktes erhalten werden.

#### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

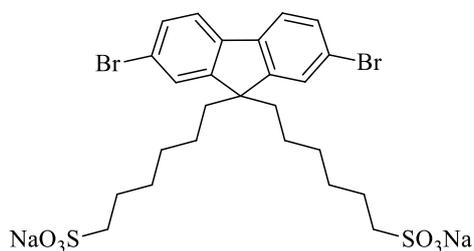
δ [ppm] = 7,45 (d, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 2H, Ar-H); 7,43 – 7,29 (m, 4H, Ar-H); 3,00 (t, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,91 – 1,78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,62 – 1,47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,14 – 1,05 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,05 – 0,94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,58 – 0,43 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 152,1; 139,0; 130,3; 126,1; 121,5; 121,2; 55,5; 40,0; 33,3; 30,0; 28,7; 23,4; 6,9

MS (APCI): [M<sup>+</sup>] m/z = 743,9

#### 5.2.4.8 2,7-Dibrom-9,9-bis(-6-sulfonato-hexyl)fluoren Natriumsalz (21)



##### *Durchführung:*

In einem 50 ml-Rundkolben werden 350 mg (0,47 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-iodhexyl)fluoren in 15 ml Aceton vorgelegt. 130 mg (1,03 mmol) Natriumsulfit werden in 5 ml dest. Wasser gelöst und ebenfalls zur Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann fünf Tage bei 75 °C gerührt. Danach wird ein Überschuss an Wasser hinzugegeben. Der Rückstand wird abfiltriert und die Mutterlauge wird vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird zunächst zweimal mit wasserfreiem Aceton gewaschen und anschließend zweimal mit Methanol. Aus der Methanol-Fraktion lassen sich 469 mg (17 %) eines weißen Feststoffes isolieren.

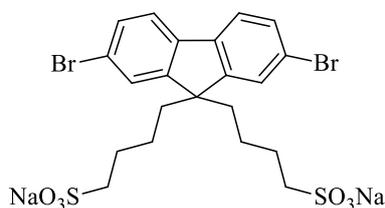
##### *Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ 7,79 (d, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, 2H, Ar-H); 7,69 (d, <sup>4</sup>J = 1,4 Hz, 2H, Ar-H); 7,52 (dd, <sup>3</sup>J = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J = 1,4 Hz, 2H, Ar-H); 2,35 – 2,17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,12 – 1,95 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,41 – 1,28 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,14 – 0,82 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 0,44 (d, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>)

MS (ESI): [M<sup>2-</sup>] = 324,9

### 5.2.4.9 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz (22)



#### *Durchführung:*

In einem Zweihalskolben werden 5,0 g (12,35 mmol) 2,7-Dibromfluoren und katalytische Mengen Tetrabutylammoniumbromid (100 mg) in einer Mischung aus 50 %iger wässriger NaOH-Lösung (12 ml) und DMSO (80 ml) gelöst. Anschließend wird eine Mischung aus 6,27 ml (8,41 g, 61,7 mmol) 1,4-Butansulton und 40 ml DMSO tropfenweise unter Argon-Atmosphäre hinzugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird das Rohprodukt durch die Zugabe von Aceton gefällt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert, mit Ethanol gewaschen und zweimal aus einem Aceton/Wasser-Gemisch umkristallisiert. Durch Trocknen unter Hochvakuum werden 3,74 g (38 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

#### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )

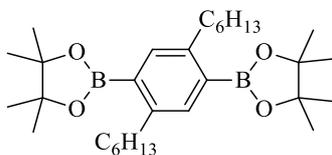
$\delta$  [ppm] = 7,79 (d,  $^3J = 8,1$  Hz, 2H, Ar-H); 7,71 (d,  $^4J = 1,8$  Hz, 2H, Ar-H); 7,52 (dd,  $^3J = 8,1$  Hz,  $^4J = 1,8$  Hz, 2H, Ar-H); 2,26 – 2,12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,07 – 1,93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,37 (dt,  $^3J = 15,5$  Hz, 7,7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,55 – 0,38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 152,3; 138,7; 130,0; 126,0; 122,0; 120,9; 55,4; 51,1; 38,8; 25,2; 22,8

MS (ESI): [ $\text{M}^{2-}$ ]  $m/z = 296,9$

**5.2.4.10 1,4-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,5-dihexylphenylen (23)**



*Durchführung:*

Eine Lösung aus 3,0 g (7,42 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-dihexylphenylen, 4,90 g (19,30 mmol) Bis(pinakol)diboran, 2,74 g (33,4 mmol) Natriumacetat und 272 mg (30,37 mmol) PdCl<sub>2</sub>(dppf) in 200 ml abs. 1,4-Dioxan wird über Nacht bei 90 °C gerührt. Anschließend wird die abgekühlte Reaktionslösung mit 150 ml Wasser und 150 ml Chloroform versetzt und die abgetrennte, wässrige Phase drei Mal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Hexan/DCM (1:1) gereinigt, sodass 2,6 g (72 %) Produkt in Form eines weißen Feststoffes erhalten werden.

*Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

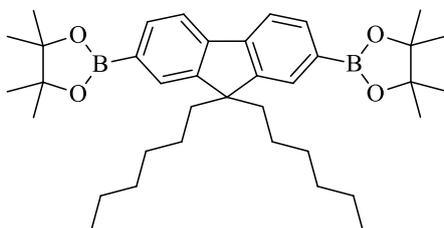
δ [ppm] = 7,57 (s, 2H, Ar-H); 2,85 (dd, <sup>3</sup>J = 9,2 Hz, 7,0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,61 – 1,50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,46 – 1,30 (m, 34H, CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>); 1,02 – 0,83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 146,1; 136,4; 83,2; 35,5; 33,7; 31,8; 29,6; 24,8; 22,6; 14,1

GC-MS (EI): [M<sup>+</sup>] m/z = 498,4

### 5.2.4.11 2,7-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluoren (24)



#### Durchführung:

In einem Zweihalskolben werden zunächst 5,0 g (10,16 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren, 7,97 g (81 mmol) Kaliumacetat, 10,32 g (40,6 mmol) Bis(pinakol)diboran und 372 mg (0,508 mmol) PdCl<sub>2</sub> (dppf) unter Schutzgas vorgelegt. Anschließend werden 100 ml entgastes 1,4-Dioxan hinzugefügt und das Reaktionsgemisch dann 12 h bei 80 °C gerührt. Im Anschluss wird dem Reaktionsgemisch Wasser und Chloroform zugegeben. Die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser und ges. wässriger NaCl-Lsg gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird dann säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>) mit Hexan/DCM (2:1) als Eluent gereinigt. Es werden 4,06 g (68 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

#### Analytik:

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

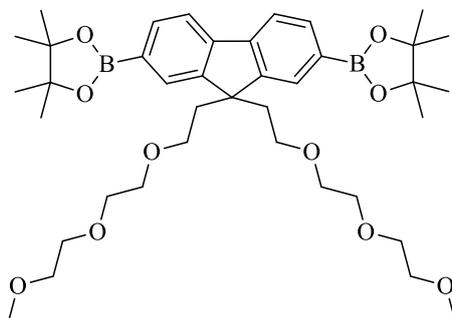
δ [ppm] = 7,83 (d, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, 2H, Ar-H); 7,80 – 7,70 (m, 4H, Ar-H); 2,02 (dt, <sup>3</sup>J = 26,8 Hz, 11,5 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,41 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); 1,17 – 0,98 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 0,77 (t, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 0,58 (dd, <sup>3</sup>J = 15,1 Hz, 7,2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 150,4; 143,9; 133,6; 128,9; 119,3; 83,6; 55,1; 40,0; 31,4; 29,6; 24,9; 23,5; 22,5; 13,9

GC-MS (EI): [M<sup>+</sup>] m/z = 586,5

**5.2.4.12 2,7-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{2-[2-(2-methoxy)ethoxy]ethyl}fluoren (25)**



*Durchführung:*

In einem Zweihalskolben werden zunächst 5,0 g (8,11 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl}fluoren, 6,37 g (64,9 mmol) Kaliumacetat, 8,24 g (32,4 mmol) Bis(pinakol)diboran und 297 mg (0,41 mmol) PdCl<sub>2</sub>(dppf) unter Schutzgas vorgelegt. Anschließend werden 100 ml trockenes 1,4-Dioxan hinzugefügt und das Gemisch 12 h bei 80 °C gerührt. Im Anschluss wird dem Reaktionsgemisch 100 ml Wasser und 100 ml Chloroform hinzugefügt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit Wasser und ges. wässriger NaCl-Lsg gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird dann säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>) mit Ethylacetat/Hexen (2:1) als Eluent gereinigt. Das Produkt wird zuletzt noch einmal in Hexan in der Kälte umkristallisiert, so dass 3,07 g (53 %) farblose Nadeln erhalten werden.

*Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

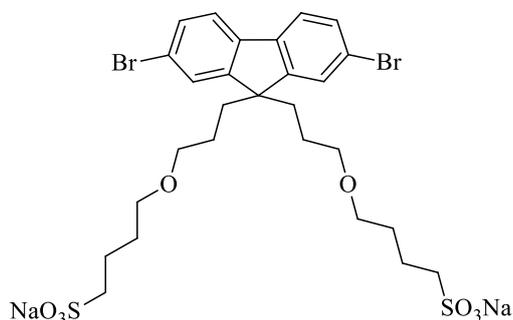
δ [ppm] = 7,86 (s, 2H, Ar-H); 7,82 (d, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, 2H, Ar-H); 7,71 (d, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, 2H, Ar-H); 3,53 (dd, <sup>3</sup>J = 5,8 Hz, 3,0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,51 – 3,46 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,43 – 3,39 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,35 (d, <sup>3</sup>J = 3,7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>); 3,19 (dd, <sup>3</sup>J = 11,5 Hz, 6,9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,82 – 2,61 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,57 – 2,34 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,41 (s, 24H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ [ppm] = 148,5; 143,1; 134,0; 129,2; 119,5; 83,8; 71,8; 70,4; 70,4; 69,9; 66,9; 58,9; 51,0; 39,5; 24,9

GC-MS (EI): [M<sup>+</sup>] m/z = 710,5

### 5.2.4.13 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyloxy)propyl)fluoren Natriumsalz (26)



#### Durchführung:

In einem Zweihalskolben werden unter Schutzgas zunächst 2,58 g (107 mmol) Natriumhydrid vorgelegt und 4,3 g (9,77 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-hydroxypropyl)fluoren in 50 ml abs. THF vorsichtig bei 0 °C in den Reaktionskolben hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung erneut auf 0 °C gekühlt und tropfenweise 7,94 ml (78 mmol) 1,4-Butansulton hinzugefügt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und 15 h bei 60 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wird aus einem Wasser/Ethanol Gemisch umkristallisiert. Der ausgefallene Feststoff wird mit kaltem Ethanol gewaschen. Man erhält 2,75 g (40 %) des gewünschten Produktes.

#### Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 7,81 (d,  $^3J = 8,1$  Hz, 2H, Ar-H); 7,70 (d,  $^4J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H); 7,54 (dd,  $^3J = 8,1$  Hz,  $^4J = 1,6$  Hz, 2H, Ar-H); 3,12 (t,  $^3J = 6,4$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,03 (t,  $^3J = 6,6$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,42 – 2,28 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,06 (dt,  $^3J = 8,1, 5,5$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,58 – 1,34 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 0,77 – 0,57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

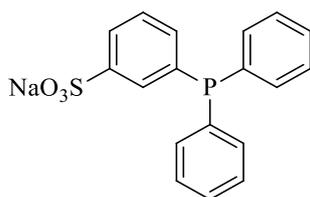
$\delta$  [ppm] = 151,9; 138,8; 130,2; 126,2; 122,1; 121,0; 69,7; 69,6; 55,0; 51,1; 35,1; 28,4; 24,0; 21,8

MS (ESI): [ $\text{M}^{2-}$ ]  $m/z = 355,0$

## 5.2.5 Synthese des Palladium-Katalysators

Die Synthese des wasserlöslichen Palladium-Katalysators  $\text{PdCl}_2(\text{LSS-3})_2$  (Palladium(II) Natrium 3-(Diphenylphosphino)phenylsulfonatdichlorid) wurde in Kooperation mit Martin Fritsch durchgeführt.

### 5.2.5.1 3-(Diphenylphosphanyl)phenylsulfonat Natriumsalz (LSS-3)



#### *Durchführung:*

In einem 250 ml-Schlenkkolben werden unter Inertgas portionsweise über einen Zeitraum von 90 min 10,0 g (38,1 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml 30 Gew%ige rauchende Schwefelsäure hinzugefügt, während das Reaktionsgemisch mit einem Eisbad gekühlt wird. Anschließend wird die homogene Reaktionslösung 2 h auf 93 °C erhitzt. Danach wird die Reaktion mit 40 g Eis gequencht, in 100 mL entgastem Wasser gelöst und mit 30 %iger Natronlauge auf pH 6-7 eingestellt. Der Feststoff wird abfiltriert und zweimal aus entgastem Wasser umkristallisiert. Dabei werden 3,59 g (25 %) farblose Kristalle erhalten.

#### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )

$\delta$  [ppm] = 8,14 (dd,  $^3J = 31,1$  Hz,  $^3J = 8,7$  Hz, 2H, Ar-H); 7,81 – 7,39 (m, 12H, Ar-H)

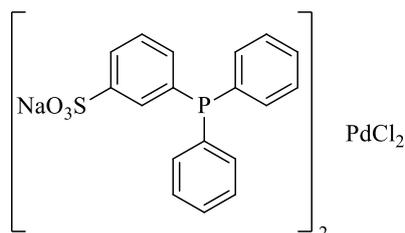
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

$\delta$  [ppm] = 136,4; 136,2; 133,2; 133,1; 130,1; 128,9; 128,7; 128,1; 126,2

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )

$\delta$  [ppm] = 36,9

### 5.2.5.2 Palladium(II) 3-(Diphenylphosphino)phenylensulfonatdichlorid Natriumsalz



#### *Durchführung:*

In einem Kolben werden 729 mg (2 mmol) des LSS-3 ( 3-(Diphenylphosphanyl)phenylensulfonat Natriumsalz) in Methanol gelöst und anschließend mit 177 mg (1 mmol) Palladium(II)chlorid, gelöst in Acetonitril, für 30 min bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Durch Zugabe von Diethylether wird der Komplex ausgefällt. Eine nachfolgende Aufreinigung durch Umkristallisation aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch führt zu 530 mg (98 %) gelber Kristalle.

#### *Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )

$\delta$  [ppm] = 7,30 – 7,49 (m, 24H, Ar-H); 7,82 (d,  $^3J = 7,2$  Hz, 2H, Ar-H); 7,92 (d,  $^3J = 11,6$  Hz, 2H, Ar-H)

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )

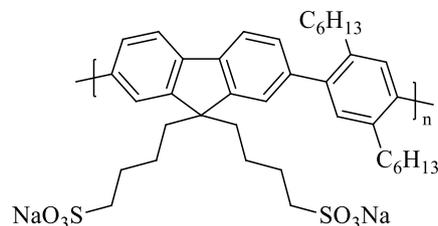
$\delta$  [ppm] = 36,20

### 5.2.6 Polyelektrolyte: Synthese der Polymere

*Allgemeine Synthesevorschrift:*

In einem Mikrowellengefäß werden jeweils 0,5 mmol des Brom- und des Boronsäureester-Monomers, sowie 10 mmol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vorgelegt. Anschließend werden unter Schutzgas 6 ml entgastes Wasser und 3 ml entgastes THF hinzugefügt. In einem weiteren Kolben werden 3 mol % Pd(LSS-3)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Schutzgas in 3 ml entgastem THF gelöst und ebenfalls zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktionslösung wird dann 35 min bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor erhitzt. Anschließend wird eine Dialyse mit einer Membran aus regenerierter Zellulose mit einer Ausschlussgröße von 3500 Da entweder gegen ein Wasser/Ethanol Gemisch (8:2), gegen ein Wasser/THF Gemisch (8:2) oder gegen Wasser für eine Woche durchgeführt. Das resultierende Copolymer wird durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert und anschließend nacheinander mit Hexan, Toluol und MeOH extrahiert. Die Methanol-Phase, die das Zielpolymer enthält, wird abschließend vom Lösungsmittel befreit.

**5.2.6.1 Poly{[9,9-di(4-sulfonatobutyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[2,5-dihexylphenylen-1,4-diyl]} Natriumsalz (P3)**



*Durchführung:*

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polyelektrolyte werden 320 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz und 249 mg (0,5 mmol) 1,4-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,5-dihexylphenylen, 14 mg (5 mol%) des Palladium-Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer wird gegen ein Wasser/THF-Gemisch (8:2) eine Woche dialysiert.

*Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 7,99 – 7,86 (m, 2H, Ar-H); 7,50 – 7,41 (m, 2H, Ar-H); 7,41 – 7,30 (m, 2H, Ar-H); 7,28 – 7,16 (m, 2H, Ar-H); 2,84 -2,54 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,37 – 2,14 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,13 – 1,96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,56 – 1,26 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 1,23 – 0,99 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 0,83 – 0,39 (m, 10H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 150,0; 140,8; 138,9; 137,2; 130,9; 127,9; 123,6; 120,3; 119,6; 55,0; 51,3; 51,2; 48,5; 32,2; 30,7; 28,3; 25,3; 23,0; 21,8; 13,8

GPC (Wasser/MeOH):  $M_n = 27900$  g/mol

$M_w = 2691400$  g/mol

PDI = 96,4

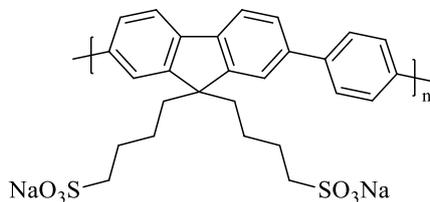
UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max, abs}} = 324$  nm

PL (MeOH,  $\lambda_{\text{max, exc}} = 324$  nm):  $\lambda_{\text{max, em}} = 396$  nm

TGA:  $T_{\text{Decomp}} = 427$  °C



**5.2.6.3 Poly{[9,9-di(4-sulfonato-butyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-phenylen-1,4-diyl} Natrium-salz (P5)**



*Durchführung:*

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polyelektrolyte werden 320 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz und 166 mg (0,5 mmol) 1,4-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenylen, 14 mg (5 mol%) des Palladium-Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer gegen ein Wasser/Methanol-Gemisch (8:2) eine Woche lang dialysiert.

*Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 8,02 – 7,81 (m, 8H, Ar-H); 7,81 – 7,70 (m, 2H, Ar-H); 2,40 – 2,21 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,21 – 1,98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,60 – 1,36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,92 – 0,56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 151,3; 139,6; 133,0; 132,8; 127,3; 125,7; 121,1; 120,3; 54,8; 51,2; 25,3; 23,2; 21,9

GPC (Wasser/MeOH):  $M_n$  = 35500 g/mol

$M_w$  = 507700 g/mol

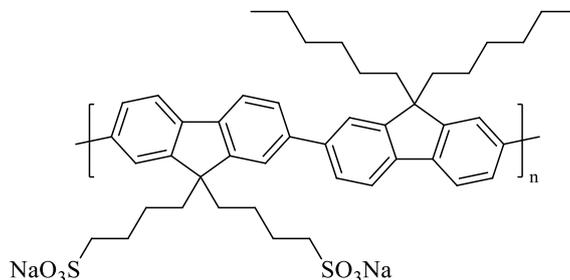
PDI = 14,2

UV/Vis (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max, abs}}$  = 376 nm

PL (H<sub>2</sub>O,  $\lambda_{\text{max, exc}}$  = 370 nm):  $\lambda_{\text{max, em}}$  = 421 nm

TGA:  $T_{\text{Decomp}}$  = 421 °C

**5.2.6.4 Poly{[9,9-di-(4-sulfonato-butyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)}**  
**Natriumsalz (P6)**



*Durchführung:*

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polyelektrolyte werden 320 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz und 293 mg (0,5 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluoren, 14 mg (5 mol%) des Palladium-Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer wird gegen ein Wasser/Methanol-Gemisch (8:2) eine Woche dialysiert.

*Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 8,13 - 7,63 (m, 12H, Ar-H); 3,23 - 2,98 (m, 8H, 2 OCH<sub>2</sub>); 2,47 - 2,30 (m, 4H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>); 2,29 - 1,88 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 1,63 - 1,37 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 1,15 - 0,85 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 0,80 - 0,41 (m, 14H, 2 CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 151,4; 139,6; 125,9; 120,9; 120,2; 55,1; 51,2; 48,5; 30,5; 28,5; 25,4; 25,2; 23,3; 23,2; 21,6; 18,8; 13,6

GPC (DMF):  $M_n = 7000$  g/mol

$M_w = 13000$  g/mol

PDI = 1,99

UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max, abs}} = 384$  nm

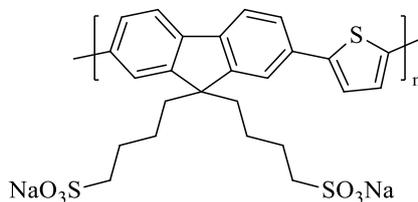
PL (MeOH,  $\lambda_{\text{max, exc}} = 380$  nm):  $\lambda_{\text{max, em}} = 414, 434$  nm

TGA:  $T_{\text{Decomp}} = 421$  °C

---

### 5.2.6.5 Poly{[9,9-di(-4-sulfonato-butyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-(thiophen-2,5-diyl)}

#### Natriumsalz (P7)



#### Durchführung:

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polyelektrolyte werden 320 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalz und 168 mg (0,5 mmol) 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen, 14 mg (5 mol%) des Palladium-Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer wird gegen Wasser eine Woche lang dialysiert.

#### Analytik:

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 7,93 – 7,81 (m, 2H, Ar-H); 7,77 – 7,61 (m, 4H, Ar-H); 7,28 – 7,13 (m, 2H, Ar-H)  
2,29 – 1,98 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 1,53 – 1,33 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,75 – 0,47 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 151,3; 143,0; 132,8; 128,8; 128,1; 125,3; 124,5; 120,5; 119,4; 54,8; 51,2; 25,4; 23,0;  
21,0

GPC (H<sub>2</sub>O/MeOH):  $M_n$  = 119400 g/mol

$M_w$  = 1985100 g/mol

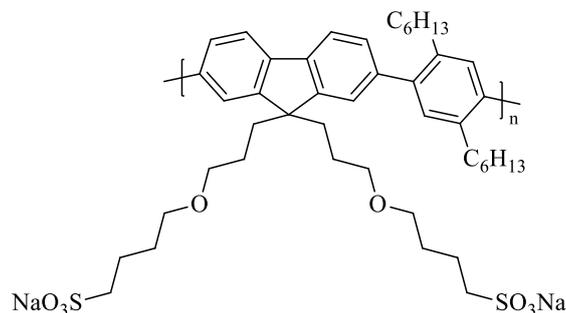
PDI = 16,6

UV/Vis (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{\text{max, abs}}$  = 438, 461 nm

PL (H<sub>2</sub>O,  $\lambda_{\text{max, exc}}$  = 460 nm):  $\lambda_{\text{max, em}}$  = 484, 503 nm

TGA:  $T_{\text{Decomp}}$  = 428 °C

**5.2.6.6 Poly{[9,9-di(3(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]-alt-(2,5-dihexylphenylen)} Natriumsalz (P8)**



*Durchführung:*

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polymere werden 378 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyloxy)propyl)fluoren Natriumsalz und 168 mg (0,5 mmol) 1,4-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,5-dihexylphenylen, 14 mg (5 mol%) des Palladium Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer wird gegen ein Wasser/THF-Gemisch (8:2) eine Woche lang dialysiert.

*Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 8,06 – 7,85 (m, 2H, Ar-H); 7,56 -7,31 (m, 4H, Ar-H), 7,27 – 7,16 (m, 2H, Ar-H); 3,25 – 3,00 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 2,76 – 2,56 (m 4H, CH<sub>2</sub>); 2,48 – 2,31 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,24 – 1,97 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,59 -1,39 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 1,23 – 1,05 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 0,99 – 0,84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,84 – 0,63 (m, 10H, CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 149,6; 140,6; 139,2; 137,2; 130,9; 128,1; 123,6; 119,8; 70,3; 69,8; 54,3; 51,1; 35,7; 32,3; 30,9; 30,8; 28,6; 28,5; 24,3; 21,9; 21,8; 13,8

GPC (H<sub>2</sub>O/MeOH):  $M_n$  = 228900 g/mol

$M_w$  = 2012000 g/mol

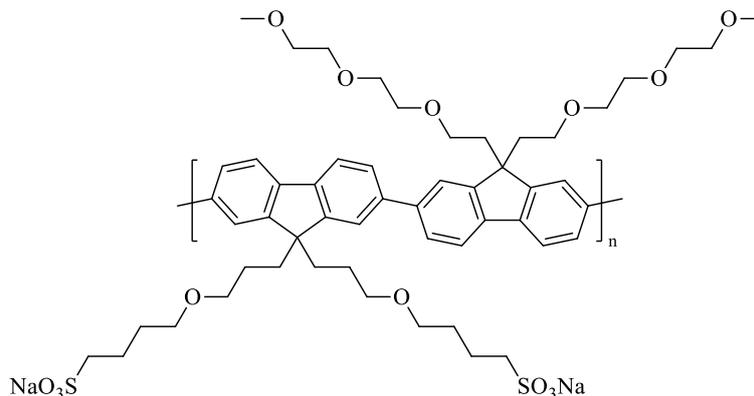
PDI = 8,7

UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max, abs}}$  = 326 nm

PL (MeOH,  $\lambda_{\text{max, exc}}$  = 326 nm):  $\lambda_{\text{max, em}}$  = 382 nm

TGA:  $T_{\text{Decomp}}$  = 413 °C

**5.2.6.7 Poly{[9,9-di(3-(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]-alt-[2-[2-(2-methoxy)ethoxy]ethyl]fluoren-2,7-diyl} Natriumsalz (P9)**



*Durchführung:*

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polymere werden 378 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyloxy)propyl)fluoren Natriumsalz und 355 mg (0,5 mmol) 2,7-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis{2-[2-(2-methoxy)ethoxy]ethyl}fluoren, 14 mg (5 mol%) des Palladium Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer wird gegen ein Wasser/Ethanol-Gemisch (8:2) eine Woche lang dialysiert.

*Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 8,25 - 7,65 (m, 12H, Ar-H); 3,47 - 2,98 (m, 20H, 5 OCH<sub>2</sub>); 3,24 - 3,05 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>); 2,94 - 2,67 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>); 2,44 - 2,43 (m, 8H, aCH<sub>2</sub>); 1,63 - 1,39 (m, 14H, 2 CH<sub>2</sub> + OCH<sub>3</sub>); 1,04 - 0,68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 150,9; 150,2; 139,4; 126,2; 126,1; 121,3; 121,0; 120,6; 120,4; 71,1; 70,1; 69,7; 69,4; 69,3; 66,6; 57,9; 54,6; 51,4; 51,2; 35,6; 28,5; 24,3; 21,8

GPC (H<sub>2</sub>O/MeOH):  $M_n$  = 194600 g/mol

$M_w$  = 14094000 g/mol

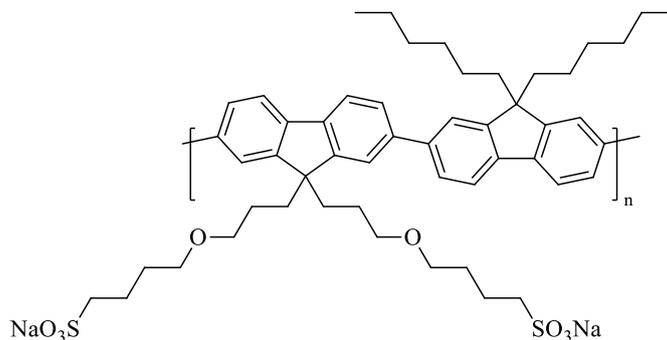
PDI = 72,4

UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max, abs}}$  = 385 nm

PL (MeOH,  $\lambda_{\text{max, exc}}$  = 380 nm):  $\lambda_{\text{max, em}}$  = 412, 435 nm

TGA:  $T_{\text{Decomp}}$  = 401 °C

**5.2.6.8 Poly{[9,9-di(3-(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)} Natriumsalz (P10)**



*Durchführung:*

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polymere werden 378 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyloxy)propyl)fluoren Natriumsalz und 293 mg (0,5 mmol) 2,7-Di(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dihexylfluoren, 14 mg (5 mol%) des Palladium-Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer wird gegen ein Wasser/Methanol-Gemisch (8:2) eine Woche lang dialysiert.

*Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 8,07 – 7,93 (m); 7,93 – 7,72 (m); 3,21 – 3,00 (m); 2,45 – 2,29 (m); 1,60 – 1,37 (m); 1,12 – 0,96 (m); 0,77 – 0,52 (m)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 151,3; 139,6; 125,9; 121,0; 120,4; 70,0; 69,6; 55,0; 54,5; 51,1; 35,5; 30,7; 28,7; 28,5; 28,5; 24,7; 23,3; 21,8; 21,8; 13,7

GPC (H<sub>2</sub>O/MeOH):  $M_n$  = 343200 g/mol

$M_w$  = 23502000 g/mol

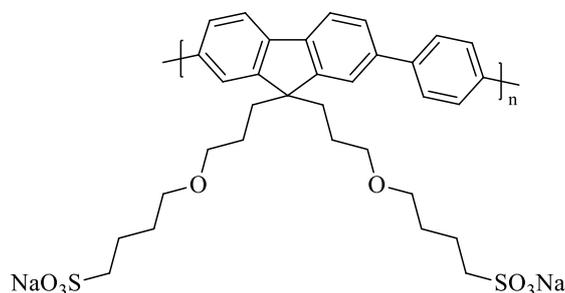
PDI = 68,4

UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max, abs}}$  = 379 nm

PL (MeOH,  $\lambda_{\text{max, exc}}$  = 360 nm):  $\lambda_{\text{max, em}}$  = 414, 431 nm

TGA:  $T_{\text{Decomp}}$  = 394 °C

**5.2.6.9 Poly{[9,9-di(3-(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-(phenylen-1,4-diyl)} Natriumsalz (P11)**



*Durchführung:*

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polymere werden 378 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butoxy)propyl)fluoren Natriumsalz und 166 mg (0,5 mmol) 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenylen, 14 mg (5 mol%) des Palladium-Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer wird gegen ein Wasser/Methanol-Gemisch (8:2) Woche dialysiert.

*Analytik:*

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 8,20 - 7,60 (m, 10H, Ar-H); 3,82 - 3,41 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>); 3,39 - 2,95 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>); 2,48 - 2,34 (m, 4H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>); 2,30 - 2,03 (m, 4H, aCH<sub>2</sub>); 1,66 - 1,39 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,19 - 0,59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  [ppm] = 151,0; 139,8; 139,3; 138,9; 127,3; 125,9; 121,1; 120,5; 70,0; 69,7; 54,6; 51,2; 35,6; 28,5; 24,3; 21,9.

GPC (H<sub>2</sub>O/MeOH):  $M_n$  = 147100 g/mol

$M_w$  = 6974100 g/mol

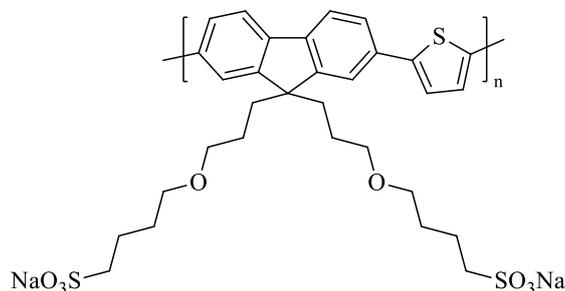
PDI = 47,4

UV/Vis (MeOH):  $\lambda_{\text{max, abs}}$  = 386 nm

PL (MeOH,  $\lambda_{\text{max, exc}}$  = 380 nm):  $\lambda_{\text{max, em}}$  = 419, 438 nm

TGA:  $T_{\text{Decomp}}$  = 412 °C

**5.2.6.10 Poly{[9,9-di(3-(4-sulfonato-butoxy)propyl)fluoren-2,7-diyl]-alt-(thiophen-2,5-diyl)} Natriumsalz (P12)**



*Durchführung:*

Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift für Polymere werden 378 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyloxy)propyl)fluoren Natriumsalz und 168 mg (0,5 mmol) 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen, 14 mg (5 mol%) des Palladium-Katalysators und 1,06 g (10 mmol) Natriumcarbonat eingesetzt. Das Rohpolymer wird gegen ein Wasser/Methanol-Gemisch (8:2) eine Woche lang dialysiert.

*Analytik:*

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ [ppm] = 8,16 - 7,60 (m, 6H, Ar-H); 7,23 - 7,15 (m, 2H, Ar-H); 3,15 - 3,01 (m, 8 H, OCH<sub>2</sub>); 2,47 - 2,32 (m, 4H CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>); 2,29 - 1,98 (m, 4H, αCH<sub>2</sub>); 1,62 - 1,35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 0,98 - 0,56 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C{H}-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ [ppm] = 151,1; 139,8; 132,8; 128,5; 125,3; 124,6; 120,7; 119,5; 70,0; 69,7; 54,6; 51,2; 48,6; 35,6; 28,5; 21,9

GPC (H<sub>2</sub>O/MeOH): M<sub>n</sub> = 237500 g/mol

M<sub>w</sub> = 4319600 g/mol

PDI = 18,1

UV/Vis (H<sub>2</sub>O): λ<sub>max, abs</sub> = 468, 443 nm

PL (H<sub>2</sub>O, λ<sub>max, exc</sub> = 460 nm): λ<sub>max, em</sub> = 505, 535 nm

TGA: T<sub>Decomp</sub> = 414 °C

## 6. Anhang

### 6.1 Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich bedanke mich bei Dr. Elisabeth Holder für die Überlassung des Themas.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ullrich Scherf für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Übernahme der Betreuung, die stete Diskussionsbereitschaft und persönliche Unterstützung. Bei Prof. Dr. Michael W. Tausch möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit bedanken.

Dr. Michael Forster möchte ich dafür danken, dass er mich bei dem Forschungsprojekt so unterstützt und natürlich auch dafür, dass er diese Arbeit korrekturgelesen hat.

Zudem danke ich dem Dutch Polymer Institute (DPI) für die finanzielle Unterstützung.

Sylvia Adamczyk danke ich für die AC2-Messungen. Anke Helfer gilt mein Dank für die Aufnahmen der GPC- und TGA- und APLI-Messungen, aber noch viel mehr für Ihre unermüdliche Hilfsbereitschaft und Unterstützung in allen Problemen.

Ebenso danke ich Kerstin Müller nicht nur für die Hilfestellung in vielen administrativen Problemen, sondern auch für viele interessante Gespräche und die persönliche Unterstützung.

Außerdem danke ich allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Scherf-Group. Schön, dass ihr uns so gut aufgenommen habt und danke auch für die vielen lustigen Momente in und auch außerhalb des Labors.

Stefan Jung, Eike Heuser und ganz besonders Sebastian Kowalski danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Bei Kim-Julia Kass, Tina Keller, Anika Eckert, Christian Widling, Eike Heuser, Daniel Lenkeit, Stefan Jung und Martin Fritsch bedanke ich mich für all die witzigen Momente. Auch wenn es manchmal etwas viel war, trotzdem bedanke ich mich für all die schönen Mittagstischgespräche, deren Niveau oft zu wünschen übrig gelassen haben.

Martin Fritsch danke ich für die Zeit des Schreibens in der wir uns gegenseitig motiviert oder auch demotiviert haben!

Besonders möchte ich aber meinen Laborkollegen Eike Heuser und Daniel Lenkeit danken! Ohne euch wäre diese Zeit niemals so gut gewesen. Die Musik und die witzige Atmosphäre haben den Laboralltag erheblich verbessert. Danke. Auch meinen ehemaligen Laborkollegen Ioannis Kanelidis, Cynet Karakus und Jinming Zhang sei an dieser Stelle für die tolle Zeit im Labor gedankt.

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

Ein großer Dank gebührt auch all meinen Freunden und Kommilitonen mit denen ich viele gute Erinnerungen teile und die mich immer unterstützt haben. Dabei danke ich ganz besonders Maren Butz, meine moralische Stütze und vertrauteste Person. Ich danke dir von ganzem Herzen und wüsste nicht mal im Ansatz wie ich das zum Ausdruck bringen sollte. Tausend Dank für alles!!!

Zuletzt möchte ich meiner Familie danken! Besonders meiner Mutter Monika. Ich kann nicht mehr aufzählen, wie oft du mich in all der Zeit wieder aufgebaut und mir gut zugeredet hast. Ohne dich hätte ich das nicht geschafft. Natürlich danke ich auch meinen Geschwistern, die mich immer animiert und in allem bedingungslos unterstützt haben. Ich bin stolz und unglaublich glücklich, so eine Familie zu haben! Ihr seid einfach die besten!

Ich danke euch von ganzem Herzen!!!

## 6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: OLEDs in kommerziell erhältlichen Produkten. „Rollercoaster“ Leuchte von Osram (links), 3D OLED Scheinwerfer für die Automobilindustrie von Philips (Mitte), LG OLED TV, (rechts).....	1
Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Mehrschicht-OLED. <sup>18</sup> .....	2
Abbildung 3: Schematisches Energie-Diagramm zur Emission von Licht durch Rekombination in einer Mehrschicht-OLED. ....	3
Abbildung 4: Strukturen von Poly( <i>p</i> -phenylen), substituiertem Poly( <i>p</i> -phenylen), Poly( <i>p</i> -phenylenvinyl) und Poly[(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy- <i>p</i> -phenyl)vinyl]. ....	5
Abbildung 5: Strukturen von Poly(9,9-dialkylfluoren) (PF), und dem leiterartigen Poly( <i>p</i> -phenylen)s (LPPP).....	6
Abbildung 6: Darstellung von Polyfluorenen über Übergangsmetall-katalysierte und Übergangsmetall-vermittelte Kupplungsreaktionen nach Suzuki und Yamamoto. ....	7
Abbildung 7: Monomere des AA/BB- und AB-Typs. ....	8
Abbildung 8: Reaktionsmechanismus der Palladium-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung <sup>49</sup> ..	8
Abbildung 9: Reaktionsmechanismus der Kreuzkupplung nach Yamamoto.....	9
Abbildung 10: Schematische Darstellung von endgruppenfunktionalisierten Polymeren, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit einander verknüpft sind <sup>68</sup> .....	13
Abbildung 11: Synthese der UPy-Endcapper-Monomere und deren Verknüpfung an die Enden der Polyfluorenketten. ....	14
Abbildung 12: Synthese von 3,6-Dibromfluoren. a) Br <sub>2</sub> , Dibenzoylperoxid (5 mol%); b) KOH, KMnO <sub>4</sub> ; c) NaBH <sub>4</sub> ; d) konz. HCl; e) Zn/CH <sub>3</sub> COOH.....	16
Abbildung 13: Alkylierung von 3,6-Dibromfluoren mit a) LDA und b) Alkylhalogenid. ....	18
Abbildung 14: Synthese des Triarylamin-Derivates mit a) Methansulfonsäure und b) Triphenylamin. ....	19
Abbildung 15: Synthese des Comonomers 11 für die Suzuki-Kreuzkupplung mit a) Bis(pinakol)diboran; b) kat. Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> , KOAc, in 1,4-Dioxan. ....	20
Abbildung 16: Synthese des Copolymers P1; a) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , 2 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in Toluol; b) <i>p</i> -Brombenzylalkohol, <i>p</i> -(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)benzylalkohol.....	21
Abbildung 17: Synthese des Copolymers; a) Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , 2 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in Toluol; b) <i>p</i> -Brombenzylalkohol, <i>p</i> -(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)benzylalkohol.....	21

---

Abbildung 18: Quarternäres Poly(4-vinylpyridin) und Natrium-Polystyrolsulfonat (PSS).....	23
Abbildung 19: Ausweitung eines PE-Knäuels bei Absenkung der Ionenstärke. ....	24
Abbildung 20: Schematische Struktur von MEH-PPV und PFN-Bim <sub>4</sub> (links). PLED Bauteil (rechts) <sup>126</sup> .....	26
Abbildung 21: Schematische Struktur von P8BT und PF <sub>EO</sub> SO <sub>3</sub> Na (links). PLED Bauteil (rechts) <sup>129</sup> .....	27
Abbildung 22: Syntheseroute für 2,7-dibrom-9,9-bis(propan-3-sulfon)fluoren Natriumsalz. a) 3-Brompropan-1-ol; b) <i>p</i> -Toluolsulfonsäure; c) NaI; d) Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; e) PPh <sub>3</sub> , Imidazol, Iod. ....	28
Abbildung 23: Synthese des 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-sulfonato-butyl)fluoren Natriumsalzes 22. a) 1,4-Butansulton; b) kat. TBAB, NaOH (50 Gew%). ....	32
Abbildung 24: Synthese des 2,7-Dibrom-9,9-bis(-4-(sulfonato-butyloxy)propyl)fluoren Natriumsalzes 26. ....	33
Abbildung 25: <sup>1</sup> H-NMR- und <sup>13</sup> C{H}-NMR-Spektrum von 26 aufgenommen in DMSO-d <sub>6</sub> . 33	
Abbildung 26: Synthese der Comonomere mit Boronsäureester-Funktionalitäten. a) Bis(pinakol)diboran; b) kat. Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> , KOAc.....	35
Abbildung 27: Reaktionsversuche nach Yamamoto. a) Ni(COD) <sub>2</sub> und bpy.....	36
Abbildung 28: Palladium Katalysator PdCl <sub>2</sub> (LSS-3) <sub>2</sub> . ....	36
Abbildung 29: Synthese des LSS-3 Liganden; a) konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (30 %); b) NaOH/H <sub>2</sub> O.....	37
Abbildung 30: Schematische Darstellung der hergestellten Copolymere ausgehend von Comonomer 22. ....	38
Abbildung 31: Absorptions- und Emissionsspektren von P4 und P6 im Film und in Methanol. .....	40
Abbildung 32: Absorptions- und Emissionsspektren von P5 und P3 als Film und in H <sub>2</sub> O bzw. Methanol.....	41
Abbildung 33: Absorptions- und Emissionsspektren von P7 als Film und in H <sub>2</sub> O. ....	42
Abbildung 34: Definition Bandlücke (E <sub>g</sub> ). ....	43
Abbildung 35: Schematische Darstellung der synthetisierten Copolymere mit F3O4SO <sub>3</sub> Na. 45	
Abbildung 36: Absorptions- und Emissionsspektren von P9 und P10 als Film und in Lösung. .....	48
Abbildung 37: Absorptions- und Emissionsspektren von P11 und P8 als Film und in Lösung. .....	49
Abbildung 38: Absorptions- und Emissionsspektren des P12 als Film und in H <sub>2</sub> O. ....	49

---

### 6.3 Abkürzungsverzeichnis

AFM	atomic force microscopy (dt.: Rasterkraftmikroskopie)
Alq3	Tris(8-hydroxychinolin)aluminium
APLI-MS	atmospheric pressure laser-induced mass spectroscopy
Ar	Aromat, aromatisch
bpy	2,2'-Bipyridyl
COD	1,5-Cyclooctadien
CPE	conjugated polyelectrolytes (dt.: konjugierte Polyelektrolyte)
d	Dublett
d	Tage
Da	Dalton
dd	Dublett von Dubletts
dest.	destilliert
dt	Dublett von Triplets
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	deoxyribonucleic acid (dt.: Desoxyribonukleinsäure)
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DSC	differential scanning calorimetry (dt.: dynamische Differenzkalorimetrie)

## Anhang

---

EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Essigester
$E_g$	Bandlücke
$E_g^{opt}$	Optische Bandlücke
EL	Elektrolumineszenz
EML	emission layer (dt.: Emitterschicht)
ETL	electron transport layer (dt.: Elektronentransportschicht)
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
F8BT	Poly(9,9-dioctylfluoren- <i>alt</i> -benzothiadiazol)
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
g	Gramm
ges.	gesättigt
Gew%	Gewichtsprozent
g/mol	Gramm pro Mol
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunden
HOMO	highest occupied molecular orbital (dt.: höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	high performance liquid chromatography (dt.: Hochleistungsflüssigchromatographie)

---

## Anhang

---

HTL	hole transport layer (dt.: Lochleitungsschicht)
Hz	Hertz
ITO	indium tin oxide (dt.: Indiumzinnoxid)
J	Kopplungskonstante
konz.	konzentriert
LCD	liquid crystal display (dt.: Flüssigkristall Display)
LDA	Lithiumdiisopropylamin
LED	light emitting diode (Lichtemittierende Diode)
LPPP	Poly( <i>para</i> -phenylen)-Leiterpolymer
Lsg.	Lösung
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multipllett
MALDI-TOF-MS	matrix-assisted-laser-desorption induced time-of-flight-mass-spectrometer
MEH-PPV	Poly[(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy- <i>p</i> -phenylen)vinylen]
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min	Minuten
ml	Milliliter
$M_n$	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrometer
$M_w$	Gewichtsmittleres Molekulargewicht

---

## Anhang

---

n-BuLi	n-Butyllithium
Ni(COD) <sub>2</sub>	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance (dt.: Kernresonanzspektroskopie)
OFET	organic field-effect transistor (dt. organische Feldeffekt-Transistoren)
OLED	Organische lichtemittierende Diode
OPV	organic photovoltaics (dt.: Organische Photovoltaik)
OSC	organic solar cells (dt.: Organische Solarzellen)
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyelektrolyt
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)/ Poly(styrolsulfonat)
PEO	Polyethylenglycol
PF	Polyfluoren
PFEOSO <sub>3</sub> Na	Poly(9,9-bis(4-(sulfonatobutyl)-2,7-fluoren)-alt-2,7-(9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-fluoren)
PFN	Poly[9,9'-bis[6''-( <i>N,N,N</i> -trimethylammonium)-hexyl]fluoren- <i>alt-co</i> -phenylen]
PL	Photolumineszenz
PLED	polymeric light emitting diodes (dt. organische lichtemittierende Diode aus Polymeren)
ppm	parts per million
PPP	Poly( <i>p</i> -)phenylen

---

## Anhang

---

PPV	Poly( <i>p</i> -phenylen-vinylen)
PSS	Polystyrolsulfonat
q	Quartett
$R_g^2$	quadratischer Trägheitsradius
RNA	ribonucleic acid (dt.:Ribonukleinsäure)
s	Singulett
t	Triplett
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
UPy	2-Ureiod-4-pyrimidon
UV/Vis	ultraviolett/visible (dt. ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich) 200-800 nm

## 6.4 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- <sup>2</sup> W. Helfrich, W.G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14 (7), 229.
- <sup>3</sup> R. H. Partridge *Polymer* **1983**, 24, 733.
- <sup>4</sup> C.W. Tang, S.A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- <sup>5</sup> J. M. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, A. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- <sup>6</sup> G. Leising, B. Ullrich, G. Grem, G. Leditzky, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 36.
- <sup>7</sup> <http://www.osram.de/media/resource/mures/342446/oled-leuchte-rollercoaster.jpg>, Zugriff: 26.05.2016.
- <sup>8</sup> [http://www.philips.com/consumerfiles/newscenter/main/shared/assets/de/Downloadablefile/press/licht/OLED\\_Rueckleuchte\\_Audi\\_back.jpg](http://www.philips.com/consumerfiles/newscenter/main/shared/assets/de/Downloadablefile/press/licht/OLED_Rueckleuchte_Audi_back.jpg), Zugriff: 26.05.2016.
- <sup>9</sup> [http://presse.lge.de/wp-content/uploads/2016/01/Bild\\_OLED-TV-\\_E6.jpg](http://presse.lge.de/wp-content/uploads/2016/01/Bild_OLED-TV-_E6.jpg), Zugriff: 26.05.2016.
- <sup>10</sup> K. T. Kamtekar, A.P. Monkman, M. R. Bryce, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 572.
- <sup>11</sup> U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471.
- <sup>12</sup> D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 336.
- <sup>13</sup> A. C. Grimsdale, K. Müllen *Adv Polym Sci* , **2008**, 212, 1.
- <sup>14</sup> Y. Xia, J. Ouyang, *ACS Appl.Mater. Interfaces* **2010**, 2, 474.
- <sup>15</sup> L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 481.
- <sup>16</sup> S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P. J. Brock, J.C. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2067.
- <sup>17</sup> J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, P. Di Marco, V. Fattori, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 710.
- <sup>18</sup> W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, C. Mayr, *Phys. Status Solidi A* **2013**, 210, 44.
- <sup>19</sup> J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4971.
- <sup>20</sup> A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 897.

- 
- <sup>21</sup> M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Mol. Cryst.* **1994**, 256, 17.
- <sup>22</sup> B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 1719.
- <sup>23</sup> H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 241, 1.
- <sup>24</sup> K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel *J. Am. Chem. Soc.*, **2003** 125, 8790.
- <sup>25</sup> T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, S. Tokito, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1455.
- <sup>26</sup> T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 58.
- <sup>27</sup> J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, 273, 884.
- <sup>28</sup> A. Lux, S. C. Moratti, X.-C. Li, A. C. Grimsdale, J. E. Davies, P. R. Raithby, J. Grüner, F. Cacialli, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1996**, 37, 202.
- <sup>29</sup> A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.
- <sup>30</sup> R. W. Lenz, C.-C. Han, J. Stenger-Smith, F. E. Karasz, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1988**, 26, 3241.
- <sup>31</sup> P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, A. Kraft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1992**, 1, 3225.
- <sup>32</sup> R. O. Garay, U. Baier, C. Bubeck, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 561.
- <sup>33</sup> G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 36.
- <sup>34</sup> G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, 51, 383.
- <sup>35</sup> M. Hamaguchi, H. Sawada, J. Kyokane, K. Yoshino, *Chem. Lett.* **1996**, 527.
- <sup>36</sup> U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Macromol. Chem.* **1992**, 193, 1127.
- <sup>37</sup> D. Hertel, U. Scherf, H. Bässler, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1119.
- <sup>38</sup> M. Leclerc, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 2867.
- <sup>39</sup> Q. Zhao, S.-J. Liu, W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 1580.
- <sup>40</sup> O. Inganäs, F. Zhang, M. R. Andersson, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1731.
- <sup>41</sup> D. Neher, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 1365.
- <sup>42</sup> A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. O. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 629.
- <sup>43</sup> K. M. Schelkle, M. Bender, K. Jeltsch, T. Buckup, K. Müllen, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 14545.
-

- 
- <sup>44</sup> K. Jokinen, A. V. Bykov, R. Sliz, K. Remes, T. Fabritius and R. Myllylä, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **2015**, *62*, 2238.
- <sup>45</sup> Q. Zhao, S.-J. Liu, W. Huang, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1580.
- <sup>46</sup> O. Inganäs, F. Zhang, M.R. Andersson, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1731.
- <sup>47</sup> M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys. 2* **1989**, *28*, L1433.
- <sup>48</sup> M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *J. Polym. Sci. Polym Chem.* **1993**, *31*, 2465.
- <sup>49</sup> N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- <sup>50</sup> N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- <sup>51</sup> N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- <sup>52</sup> Q.B. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
- <sup>53</sup> T. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 999.
- <sup>54</sup> T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
- <sup>55</sup> T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota, *Chem. Lett.* **1988**, 153.
- <sup>56</sup> M. Zembayashi, K.i Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, *47*, 4089.
- <sup>57</sup> M. Abila, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1255.
- <sup>58</sup> T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1214.
- <sup>59</sup> H. G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, *Macromol Symp*, **2000**, *154*:139.
- <sup>60</sup> W. Gomulya, G. D. Costanzo, E. J. F. de Carvalho, S. Z. Bisri, V. Derenskiy, M. Fritsch, N. Fröhlich, S. Allard, P. Gordiichuk, A. Herrmann, S. J. Marrink, M. C. dos Santos, U. Scherf, M. A. Loi, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 2948.
- <sup>61</sup> N. Fröhlich: Isotaktische Polyfluorene –Synthese, Isolierung und Charakterisierung, *Dissertation*, Bergische Universität, **2014**.
- <sup>62</sup> C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 326.
- <sup>63</sup> S.-R. Tseng, H.-F. Meng, C.-H. Yeh, et al., *Synthetic Met.*, **2008**, *158*, 130.
- <sup>64</sup> B. Domercq, R. D. Hreha, Y. D. Zhang, A. Haldi, S. Barlow, S. Marder, B. Kippelen, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2726.
- <sup>65</sup> R.-Q. Png, P.-J. Chia, S. Sivaramakrishnan, L.-Y. Wong, M. Zhou, L.-L. Chua, P. K.-H. Ho, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 013511.
- <sup>66</sup> N. Rehmman, D. Hertel, K. Meerholz, H. Becker, S. Heun, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*, 103507.
-

- 
- <sup>67</sup> W. Ma, P.K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 274.
- <sup>68</sup> B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874.
- <sup>69</sup> F.-C. Chen, G. He, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1006.
- <sup>70</sup> A. P. Monkman, H. D. Burrows, L. J. Hartwell, L. E. Horsburgh, I. Hamblett, S. Navaratnam, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1358.
- <sup>71</sup> M. Sudhakar, P. I. Djurovich, T. E. Hogen-Esch, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7796.
- <sup>72</sup> Z. Wu, Y. Xiong, J. Zou, L. Wang, J. Liu, Q. Chen, W. Yang, J. Peng, Y. Cao, *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2359.
- <sup>73</sup> N. Fomina, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3765.
- <sup>74</sup> K. Sugiyama, D. Yoshimura, T. Miyamae, T. Miyazaki, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *J. Appl. Phys.*, **1998**, *83*, 4928.
- <sup>75</sup> C. Ego, A.C. Grimsdale, F. Uckert, G. Yu, G. Srdanov, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 809.
- <sup>76</sup> T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- <sup>77</sup> P. Theato, *Angew. Chem.*, **2007**, *23*, 4480.
- <sup>78</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>79</sup> S. Traser: Gegenionenaktivität in neuartigen stäbchenförmigen und flexiblen, verzweigten Polyelektrolyten variabler Ladungsdichte, *Ph.D. Thesis*, Universität Darmstadt, **2005**.
- <sup>80</sup> J. Koetz, Kosmella, S. *Polyelectrolytes and Nanopartikles*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- <sup>81</sup> S. Förster, M. Schmidt, M. Antonietti, *Polymer*, **1990**, *31*, 781.
- <sup>82</sup> T. Radeva, *Physical chemistry of polyelectrolytes*, Vol. 99, Marcel Dekker Verlag, New York, **2001**.
- <sup>83</sup> A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2974.
- <sup>84</sup> J. Cohen, Z. Priel, Y. Rabin, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7111.
- <sup>85</sup> H. J. Limbach, C. Holm, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8041.
- <sup>86</sup> U. Micka, C. Holm, K. Kremer, *Langmuir* **1999**, *15*, 4033.
- <sup>87</sup> V. Lyulin, B. Dünweg, O. V. Borisov, A. A. Darinskii, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3264.
- <sup>88</sup> P. Chodanowski, S. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6069.
-

- <sup>89</sup> F. J. Solis, M. O. de la Cruz, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5502.
- <sup>90</sup> Y. Yamanaha, H. Matsuoka, M. Hasegawa, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 587.
- <sup>91</sup> S. Förster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 51.
- <sup>92</sup> G. Weill, *J. Phys. (France)* **1989**, *49*, 1049.
- <sup>93</sup> L. Ghimici, S. Dragan, *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 130.
- <sup>94</sup> F. Bordi, R. H. Colby, C. Cametti, L. De Lorenzo, T. Gili, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6887.
- <sup>95</sup> M. Franz: Die effektive Ladung eines Polyelektrolyten in Abhängigkeit der Polymerkonzentration und Ionenstärke, *Dissertation*, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2014**.
- <sup>96</sup> M. J. Stevens, K. Kremer, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1669.
- <sup>97</sup> M. Hara, *Polyelectrolytes, Science and Technology*, Marcel Dekker Verlag, New York, **1993**.
- <sup>98</sup> D. A. Mortimer, *Polym. Int.* **1991**, *25*, 29.
- <sup>99</sup> H. Spoor, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *123*, 1.
- <sup>100</sup> S. Parker, W.-M. Kulicke, N. Böhm, J. Kötz, W. Jaeger, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *250*, 15.
- <sup>101</sup> L. Ding, M. Jonforsen, L. S. Roman, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Synth. Met.*, **2000**, *110*, 133.
- <sup>102</sup> A. Duarte, K.-Y. Pu, B. Liu, G. C. Bazan, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 501.
- <sup>103</sup> M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Synthesis* **2002**, *9*, 1293.
- <sup>104</sup> H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 4364.
- <sup>105</sup> U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- <sup>106</sup> C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- <sup>107</sup> A. Heeger, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 681.
- <sup>108</sup> W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.
- <sup>109</sup> U. Scherf, , *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 5120.
- <sup>110</sup> W. L. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 274.
- <sup>111</sup> S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911.
- <sup>112</sup> C.-P. Kuo, M.-K. Leung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 79.
-

- 
- <sup>113</sup> J. Lukkari, M. Salomäki, T. Ääritalo, K. Loikas, T. Laiho, J. Kankare, *Langmuir* **2002**, *18*, 8496.
- <sup>114</sup> J. H. Seo, R. Yang, J. Z. Brzezinski, B. Walker, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1006.
- <sup>115</sup> C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3793.
- <sup>116</sup> J. H. Seo, A. Gutacker, B. Walker, S. Cho, R. Yang, T.-Q. Nguyen, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18220.
- <sup>117</sup> J. Yang, A. Garcia, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 103514.
- <sup>118</sup> L. Ding, M. Jonforsen, L. S. Roman, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Synth. Met.* **2000**, *110*, 133.
- <sup>119</sup> P. Taranekar, Q. Qiao, H. Jiang, I. Ghiviriga, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8958.
- <sup>120</sup> J. Tian, C. C. Wu, M. E. Thompson, J. C. Sturm, R. A. Register, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2190.
- <sup>121</sup> A. F. Thunemann, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 127.
- <sup>122</sup> R. Yang, H. Wu, Y. Cao, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14422.
- <sup>123</sup> A. Garcia, R. Yang, Y. Jin, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 153502.
- <sup>124</sup> M. B. Ramey, J. Hiller, M. F. Rubner, C. Tan, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, *38*, 234.
- <sup>125</sup> V. Cimrova, W. Schmidt, R. Rulken, M. Schulze, W. Meyer, D. Neher, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 585.
- <sup>126</sup> C. V. Hoven, R. Q. Yang, A. Garcia, V. Crockett, A. J. Heeger, G. C. Bazan, T. Q. Nguyen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 12730.
- <sup>127</sup> A. Gutacker: All-Conjugated Diblock Copolyelectrolytes. *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2011**.
- <sup>128</sup> J. M. Hodgkiss, G. Tu, S. Albert-Seifried, W. T. S. Huck and R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8913.
- <sup>129</sup> X. Zhu, Y. Xie, X. Li, X. Qiao, L. Wang, G. Tu, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 15490.
- <sup>130</sup> Y. Chen, Q.-L. Fan, P. Wang, B. Zhang, Y.-Q. Huang, G.-W. Zhang, X.-M. Lu, H. S. O. Chan, W. Huang, *Polymer Comm.* **2006**, *47*, 5228.
- <sup>131</sup> R. Appel, *Angw. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 801.
- <sup>132</sup> K.-Y. Pu, K. Li, B. Liu *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6736.
- <sup>133</sup> F. Huang, X. Wang, D. Wang, W. Yang, Y. Cao, *Polymer* **2005**, *46*, 12010.
- <sup>134</sup> Y. Cheng, X. Li, Z. Zhang, P. Hu, H. Fu, J. Li, *Chem. Eur. J.* **2012**, *00*, 0.
-

- <sup>135</sup> H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adan, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3424.
- <sup>136</sup> J. Li, H. Fu, P. Hu, Z. Zhang, X. Li, Y. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13941.
- <sup>137</sup> G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.*, **1993**, *55-57*, 4105.
- <sup>138</sup> M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer*, **1989**, *30*, 1060.
- <sup>139</sup> A. R. Davis, J. J. Peterson, K. R. Carter *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 469.
- <sup>140</sup> J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- <sup>141</sup> Y. L. Gao, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 247.
- <sup>142</sup> A. Donat-Bouillud, I. Lévesque, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Beaupré, P. Blondin, M. Ranger, J. Bouchard, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1931.
- <sup>143</sup> M. Rinaudo, J. Desbrières, C. Rochas *J. Liq. Chromatogr.*, **1981**, *4*, 1297.

## 6.5 Publikation

Ioannis Kanelidis, Victoria Elsner, Monique Bötzer, Maren Butz, Vladimir Lesnyak Alexander Eychmüller, Elisabeth Holder „Synthesis and characterization of amino-functional, blue light-emitting copolymers and their composites with CdTe nanocrystals” *Polymer*, **2010**, *51*, 5669.