

Neuartige Fluoren-Copolymere für aus Lösung prozessierbare Mehrschicht- Bauelemente



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Doktor rerum naturalium)

eingereicht im Fachbereich C - Mathematik und Naturwissenschaften der

Bergischen Universität Wuppertal

von

Daniel Lenkeit

aus Wesel

Wuppertal, 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20161004-115119-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20161004-115119-9>]

“It always seems impossible until it's done.”

-Nelson Mandela

***Julia
und
meiner Familie***

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2011 bis Dezember 2014 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereichs C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf, Bergische Universität Wuppertal.
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Tausch, Bergische Universität Wuppertal.

This research forms part of the research programme of the Dutch Polymer Institute (DPI), project #733

The support from DPI is gratefully acknowledged.



Dutch Polymer Institute (DPI), P.O. Box 902, 5600 AX Eindhoven, the Netherlands

Zusammenfassung

In unserem Alltag sind organische Leuchtdioden (OLED) schon in mehreren Anwendungen, wie z.B. als Bildschirme für Smartphones und Fernseher zu finden und stellen hier eine vielversprechende Alternative zu LCDs dar. Zudem liegt ein weiterer Anwendungsbereich von OLEDs, aufgrund ihrer Eigenschaft als Flächenstrahler, in der Verwendung im Beleuchtungssektor als effiziente Alternative zur Glühbirne. Die heutigen hocheffizienten OLEDs bestehen aus mehreren, verschiedenen Schichten von organischen Materialien mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften. Die Herstellung geschieht dabei meist durch sukzessives Aufdampfen von niedermolekularen Verbindungen im Vakuum. Diese Herstellungsmethode ist jedoch kostenintensiv. Eine Alternative stellt die Herstellung aus Lösung (z.B. durch Rakeln, Drucken oder Spin-Coating) dar. Über dieses Verfahren können auch hochmolekulare Polymere verarbeitet werden. Die Herstellung von Mehrschicht-Bauelementen aus Lösung ist jedoch mit Herausforderung verbunden: Die schon aufgebrauchte Unterschicht darf durch das Lösungsmittel zur Prozessierung der nächsten Schicht nicht wieder aufgelöst werden.

Die vorliegende Arbeit nimmt den Lösungsansatz auf, OLEDs aus konjugierten Polymeren herzustellen, die in zueinander orthogonalen Lösungsmitteln löslich sind, um so mehrschichtige Bauelemente realisieren zu können. Im ersten Teil wird eine neue Klasse von Fluoren-Copolymeren vorgestellt, die aufgrund ihrer Endgruppen Wasserstoffbrücken in unpolaren Lösungsmitteln bilden kann. Dabei werden die Hydroxybenzyl-Endgruppen der Copolymere in einer polymeranalogen Reaktion mit 1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)harnstoff funktionalisiert. Es kann gezeigt werden, dass durch die funktionellen Endgruppen der Copolymere in unpolaren Lösungsmitteln Wasserstoffbrücken gebildet werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Copolymeren, die in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder Ethanol löslich sind. Die Löslichkeitseigenschaften der Copolymere werden dabei durch ein Fluoren-Monomer mit PEG-Seitenketten so eingestellt, dass diese gut in polaren Lösungsmitteln löslich sind. Es werden dann alternierende Copolymere mit Triarylamin-, Thiophen- und Benzothiodiazol-Einheiten dargestellt, die durch den Einbau der Comonomer-Bausteine unterschiedliche HOMO-LUMO-Energieniveaus besitzen.

Alle im Verlauf der Arbeit synthetisierten Copolymer werden intensiv auf ihre optischen und morphologischen Eigenschaften hin untersucht.

Abstract

Today organic light emitting devices (OLEDs) are already used in some applications, e.g. as screens for smartphones or TVs. They now represent a promising alternative to LCDs. In addition there is a further potential application of OLEDs, as area light sources: An use as efficient alternative to light bulbs in the lighting sector. Today's high-efficiency OLEDs consist of several different layers of organic materials with different properties. Their preparation usually takes place by successive vacuum evaporation of low molecular compounds. This type of processing is generally costly. An alternative is the processing from solution (for example, by blade coating, printing or spin coating). With these methods also high molecular weight polymers can be processed. The production of multilayer devices from solution is connected to a significant challenge: The already deposited under layer must not be dissolved by the solvent for the processing of the next layer.

The present thesis seizes the approach of multilayer OLED manufacture from conjugated polymers which are soluble in orthogonal solvents. In the first part, a new class of fluorene copolymers is presented, which can form hydrogen bonds in nonpolar solvents mediated by their endgroups. For this, hydroxybenzyl endgroups of the copolymers are further functionalized with 1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urea in a polymeranalogous reaction. It can be shown that the functional endgroups of the copolymers are able to form hydrogen bonds in nonpolar solvents.

The second part of the thesis deals with the synthesis and characterization of copolymers which are soluble in polar solvents such as water, methanol or ethanol. These solubility properties of the copolymers are realized by incorporation of fluorene monomers with PEG side chains based on this design. Some alternating copolymers with triarylamine, thiophene and benzothiadiazole units are synthesized which show different HOMO-LUMO energy levels caused by the incorporation of the different comonomer building blocks.

All synthesized copolymers of this work are intensively studied for their optical and morphological properties.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung.....	1
1.1	Halbleitende, konjugierte Polymere.....	1
1.1.1	Elektronische Eigenschaften von konjugierten Polymeren.....	2
1.2	Organische Leuchtdioden (OLEDs).....	4
1.2.1	Funktionsweise einer OLED.....	7
1.2.2	Aufbau und Herstellung von effizienten Mehrschicht-OLEDs.....	10
1.3	Polyfluorene.....	14
1.4	Synthesemethoden.....	15
1.4.1	Aryl-Aryl-Kupplung nach Stille.....	17
1.4.2	Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki-Miyaura.....	17
1.4.3	Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto.....	18
2	Ziel der Arbeit.....	20
3	Polyfluorene mit Wasserstoffbrücken-bildenden Endgruppen.....	22
3.1	Einleitung.....	22
3.2	Synthese des Endcappers.....	23
3.3	Synthese der Monomere.....	24
3.4	Synthese der Precursor-Polymere.....	26
3.5	Funktionalisierung der Endgruppen.....	30
3.5.1	Untersuchung der Wasserstoffbrücken-Bildung.....	31
3.5.2	Optische und optoelektronische Eigenschaften.....	36
3.5.3	Strukturelle und thermische Eigenschaften.....	41
4	Polare Fluoren-Copolymere.....	47
4.1	Einleitung.....	47
4.2	Synthese der Monomere.....	50
4.2.1	Synthese der Fluoren-Monomere mit Oligo-Ethylenglycol-Seitenketten ...	50
4.2.2	Synthese der Comonomere für die Einstellung unterschiedlicher optoelektronischer Eigenschaften.....	55
4.3	Synthese der polaren Fluoren-Copolymere.....	58

4.3.1	Synthese der Fluoren-Copolymere durch Stille-Reaktion.....	59
4.3.2	Synthese der Fluoren-Copolymere durch Suzuki-Reaktion.....	63
4.3.3	Synthese der Fluoren-Copolymere durch Yamamoto-Reaktion	66
4.3.4	Optische und optoelektronische Eigenschaften.....	69
4.3.5	Strukturelle und thermische Eigenschaften.....	73
4.3.6	Löslichkeits-Eigenschaften der Copolymere in polaren Lösungsmitteln ...	75
5	Fazit und Ausblick.....	77
6	Experimenteller Teil	78
6.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	78
6.2	Vorstufen- und Monomersynthese	81
6.2.1	1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)harnstoff (1)	81
6.2.2	2,7-Dibrom-9,9- <i>bis</i> (2-(2-(2-chlorethoxy)ethoxy)ethyl)fluoren (2).....	81
6.2.3	2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren (3).....	82
6.2.4	2,2'-(9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl) <i>bis</i> (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (4)	83
6.2.5	2,7-Dibrom-9,9- <i>bis</i> (6-bromhexyl)-9 <i>H</i> -fluoren (14)	84
6.2.6	2,7-Dibrom-9,9- <i>bis</i> (6-(polyethylenglycol)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren (6)	84
6.2.7	2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzolsulfonat (15).....	85
6.2.8	2,7-Dibrom-9,9- <i>bis</i> (2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9 <i>H</i> -fluoren (16)	86
6.2.9	2,2'-(9,9- <i>Bis</i> (2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl) <i>bis</i> (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (17)	87
6.2.10	4-Brom- <i>N</i> -(4-bromphenyl)- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl)anilin (7).....	88
6.2.11	4,4'-(9 <i>H</i> -Fluoren-9,9-diyl) <i>bis</i> (<i>N,N</i> -diphenylanilin) (8)	88
6.2.12	5,5'- <i>Bis</i> (trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (10)	89
6.2.13	4,7- <i>Bis</i> (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]-thiadiazol (11).....	90
6.3	Polymersynthesen	90
6.3.1	α,ω -Hydroxybenzyl-poly{[9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9,9- <i>bis</i> (2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]} (P1)	90

6.3.2	α,ω -Hydroxybenzyl-poly{[9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9,9-bis(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-6,6'-tetraethyldiphosphonat-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]} (P2) ..	92
6.3.3	α,ω -Benzyl-(5-(3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)ureido)-pentyl)-carbamato-poly{[9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9,9-bis(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]} (P3)	93
6.3.4	α,ω -Benzyl-(5-(3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)ureido)-pentyl)-carbamato-poly{[9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9,9-bis(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-6,6'-tetraethyldiphosphonat-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]} (P4)	94
6.3.5	Poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[thiophen-2,-diyl]} (P5)	95
6.3.6	Poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[di-thiophen-2,2'-diyl]} (P6)	96
6.3.7	Poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[benzo[c]-[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl]} (P7).....	97
6.3.8	Poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>alt</i> -[9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]} (P8)	99
6.3.9	α,ω -Phenyl-poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>stat</i> -[N-4-methyl-N,N-diphenylamin-4,4'-diyl]} (P9)	100
6.3.10	α,ω -Phenyl-poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]- <i>stat</i> -[9,9-(4,4'-bis(N,N,N-triphenylamin-4-yl)-9 <i>H</i> -fluoren-2,7-diyl]} (P10)	101
7	Anhang	103
7.1	Danksagung.....	103
7.2	Abkürzungsverzeichnis	105
7.3	Abbildungsverzeichnis	109
7.4	Tabellenverzeichnis	113
7.5	Formelverzeichnis	113
7.6	Literaturverzeichnis	114

1 Allgemeine Einleitung

1.1 Halbleitende, konjugierte Polymere

Kunststoffe sind in der heutigen Zeit sehr verbreitet, was u.a. daran liegt, dass Kunststoffe sehr einfach und kostengünstig mit vielfältigen Eigenschaften, z.B. leichte Verformbarkeit oder geringe Dichte, hergestellt werden können.^[1] Ihre Verwendung im Alltag reicht von Verpackungsmaterial (PET, PS) und Kleidung (PAN) bis hin zur Beschichtung von Pfannen (PTFE).^[1-3]

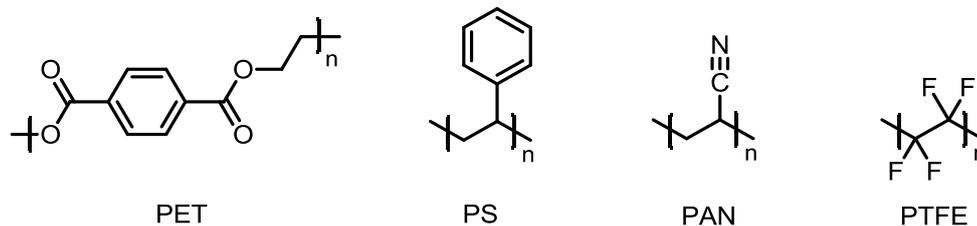


Abbildung 1: Strukturen einiger Alltags-Polymere

Des Weiteren sind sie durch ihre elektrische Isolationsfähigkeit bekannt, die beispielsweise bei der Isolierung von Kabeln Verwendung findet. Jedoch rückt eine weitere Eigenschaft in das Interesse der Forschung (in Wissenschaft und Industrie): die Fähigkeit einiger Polymere, elektrischen Strom zu leiten.

Diese Eigenschaft entdeckten in den Siebzigern zuerst Shirakawa *et al.*, indem sie Polyacetylen mit Jodgas bedampften und so die elektrische Leitfähigkeit des „dotierten“ Polyacetylen (PA) mehrere Millionen mal vergrößerten.^[4,5] Diese Entdeckung wurde im Jahr 2000 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.^[6] Für die Industrie wurde diese Entdeckung für die Anwendung in elektronischen Bauteilen durch die sehr schlechte Löslichkeit sowie die Instabilität von PA gegenüber Sauerstoff verhindert.^[7] Dennoch führte dies in den darauffolgenden Jahren zu einer intensiven Erforschung der halbleitenden, konjugierten Polymere.^[8,9]

Konjugierte Polymere sind dadurch gekennzeichnet, dass sie aus alternierenden Mehrfach- und Einfachbindungen im Polymerrückgrat bestehen. Außerdem besitzen sie als gemeinsames Merkmal ein ausgedehntes, delokalisiertes π -Elektronensystem entlang der Polymerkette mit einer ausreichend kleinen Bandlücke, vergleichbar mit der von konventionellen Halbleitern.^[6] Darüber hinaus stellen konjugierte Polymere durch die attraktive Kombination von Halbleitereigenschaften und den klassischen Polymereigen-

schaften, wie z.B. niedrige spezifische Dichte, einfache Verarbeitbarkeit, plastische Verformbarkeit und günstige Produktionskosten, vielversprechende Materialien dar.^[6]

Viele dieser halbleitenden Polymere werden heute intensiv auf ihre Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren (engl. organic field effect transistors - OFETs), organischen Solarzellen (engl. organic photovoltaics - OPVs) und Leuchtdioden (engl. organic light emitting diodes - OLEDs) untersucht und optimiert.^[9-11] 1990 präsentierten Burroughes *et al.* erstmals eine OLED, welche auf einem konjugierten Polymer, Poly(p-phenylenvinylen (PPV)), basierte und aus Lösung prozessiert wurde.^[12] Solche auf polymeren Emittern basierenden organischen Leuchtdioden werden häufig auch als PLEDs (engl. polymer light emitting diodes) bezeichnet.

Einige Beispiele für konjugierte Polymer sind in Abbildung 2 dargestellt.^[13-15]

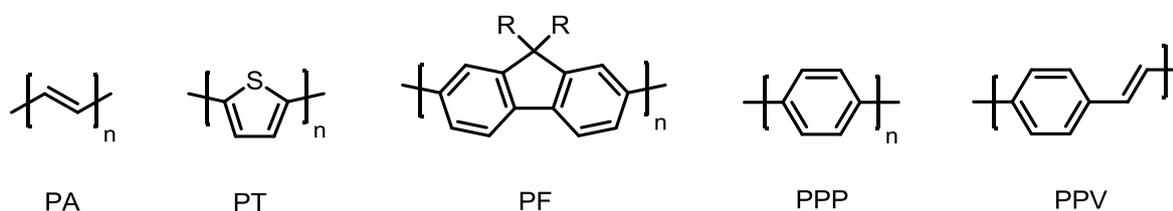


Abbildung 2: Verschiedene konjugierte Polymere.

1.1.1 Elektronische Eigenschaften von konjugierten Polymeren

In konjugierten Polymeren liegen, wie oben schon erwähnt, alternierende Mehrfach- und Einfachbindungen vor. So stehen alle p_z -Orbitale parallel zueinander und in direkter Nachbarschaft, wodurch es zu einer Überlappung der Orbitale kommt und somit folglich zu einem ausgedehnten, delokalisierten π -Elektronensystem entlang der Polymerkette. In einem delokalisierten π -Elektronensystem kommt es zu einer Aufspaltung der π -Bindungen in bindende π - und antibindende π^* -Orbitale. So befinden sich die π -Elektronen in bindenden Orbitalen, wobei das energetisch höchstliegende Orbital als höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO - highest occupied molecular orbital) bezeichnet wird. Das energetisch niedrigstliegende antibindende Orbital wird als niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Durch den HOMO-LUMO-Abstand der Orbitale entsteht eine Energiedifferenz, die Bandlücke (E_g) genannt wird. Bei ausgedehnten konjugierten Ketten kann die Energiedifferenz sehr gering werden und sich durch die große Zahl der überlappenden Orbitale eine

bandartige elektronische Struktur ausbilden, wie in anorganischen Halbleitern als Leitungs- und Valenzband bezeichnet. Durch optische Anregung können Elektronen vom HOMO in das LUMO überführt werden (Abbildung 3).^[6,14–16]

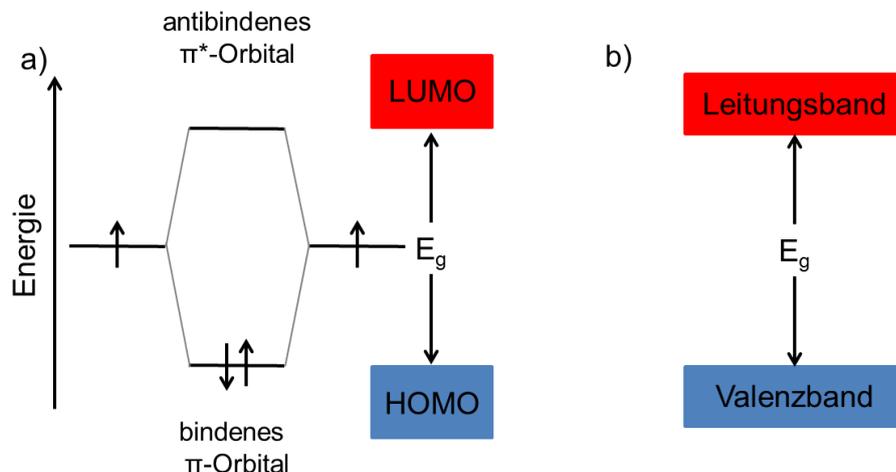


Abbildung 3: Vereinfachtes Molekülorbital Schema der Aufspaltung einer π - π -Bindung der Entstehung der HOMO-LUMO-Energielücke (a); Darstellung der klassische Leitungsband-Valenzband-Analogie von Metallhalbleitern (b).

Die Größe der Bandlücke liegt im Bereich von 1,5 – 3,0 eV und ist abhängig von der Art und Ausdehnung des konjugierten π -Systems des Moleküls. Durch Veränderung der Molekülstruktur kann die gewünschte Bandlücke eingestellt werden.^[17] Dabei gilt, je ausgedehnter die π -Konjugation eines Moleküls ist, desto weniger Energie muss aufgebracht werden, dass dieses Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand überführt werden kann. Neben der chemischen Struktur ist das Ausmaß der π -Konjugation auch von der Geometrie der Verbindung entscheidend abhängig. Dabei spielt die Möglichkeit der Wechselwirkung der π -Orbitale in der Kette eine entscheidende Rolle. Je besser die Überlappung dieser Orbitale ist, desto größer ist das Ausmaß der π -Konjugation innerhalb einer Strukturklasse.^[6,14]

Die Bandlücke bestimmt also die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima, dabei geht mit steigender Ausdehnung des π -Systems der konjugierten Verbindungen eine bathochrome Verschiebung, also in den längerwelligen, energieärmeren Bereich im UV/vis-Spektrum einher.^[18] Wenn die sog. „effektive Konjugationslänge“ erreicht ist, konvergiert das Absorptionsmaximum gegen eine konstante Wellenlänge. Zudem gibt diese an, ab welcher Ausdehnung des konjugierten π -Systems keine Veränderung der optischen und elektronischen Eigenschaften mehr auftritt.^[19] Um diese Größe bestimmen zu

können, werden z.B. die Absorptionsspektren einer homologen Reihe von Oligomeren herangezogen.^[18]

1.2 Organische Leuchtdioden (OLEDs)

In der heutigen Zeit ist es immer wichtiger geworden, mit den verfügbaren Ressourcen sparsam umzugehen. Zudem muss der CO₂-Ausstoß, vor allem in den Industrienationen, reduziert werden, um den Klimawandel nicht weiter zu beschleunigen. Dabei steht die Energieversorgung im Mittelpunkt. Hier kann durch Einsparungen und durch Einsatz von regenerativen Energien die CO₂-Emission reduziert werden. Ein Bereich, in der eine Menge an elektrischer Energie eingespart werden kann, ist der Beleuchtungssektor. Sein Anteil am Gesamtstromverbrauch in der EU lag 2007 schätzungsweise bei 3,7 % (circa 112 TWh).^[20,21] Daraus resultierte im Jahre 2009 das Glühbirnenverbot der EU.^[20] Bis dahin galt die Glühbirne als wichtigste und meist verwendete Lichtquelle, da sie sehr preiswert in der Herstellung und Beschaffung ist. Jedoch liegt ein großer Nachteil in ihrer Ineffizienz, es werden nur etwa 5 % der aufgenommenen Energie in Licht umgewandelt, der Rest geht als Wärme verloren.^[22] Da auch in den anderen Regionen der Welt so ein Verbot geplant ist, verlangt der Markt nach neuen Technologien für die Herstellung von Lichtquellen, die vor allem die elektrische Energie effizienter in sichtbares Licht umwandeln. Eine Alternative zu den Glühlampen stellen anorganischen LEDs (engl. light emitting diodes) dar. Sie bestehen aus Schichten von anorganischen Halbleiter-Kristallen. Durch Rekombination von Elektronen und Löchern, wobei die Elektronen vom Leitungs- ins Valenzband fallen, wird Licht durch Elektrolumineszenz erzeugt. Die Wellenlänge des abgestrahlten Lichtes ist abhängig von den Energieniveaus der Halbleiterschichten. Durch Wahl des Halbleitermaterials kann so Licht mit einer bestimmten Farbe erzeugt werden. Um Weißlicht mit LEDs herstellen zu können, können entweder verschiedene Halbleiter mit verschiedenen Emissionsfarben in einem Bauelement kombiniert werden oder, wie meist in der Praxis angewendet, aus einer blau emittierenden LED und einer Konversionsschicht, die aus stabilen Triplettmittern (Phosphoren) besteht. Durch diese Phosphor-Conversion-Technik werden sog. Pseudo-Weißlicht-LEDs hergestellt, die Licht unterschiedlicher Farbtemperaturen abstrahlen. Die Mischung aus blauer LED-Strahlung und konvergiertem Licht geringerer Photonenenergie ergibt dabei Weißlicht mit einem breiten Wellenlängenspektrum.

Kommerzielle Verwendung finden LEDs heute schon in der Automobilindustrie und in LCD-Bildschirmen (engl. liquid crystal display) als energiesparende Hintergrundbeleuch-

tung.^[22] Auch im Beleuchtungssektor steigt der Absatz von LED-Leuchten, obwohl LEDs Punktstrahler darstellen, wodurch der Abstrahlwinkel im Vergleich zu einer Glühbirne viel geringer ist.

Eine weitere Alternative als Beleuchtungsmittel, die sich noch in der Entwicklung befindet, ist die OLED. OLEDs bestehen aus organischen halbleitenden Materialien, die als dünne Filme auf ein Substrat aufgebracht werden. Als Substrat können dabei sowohl Glas als auch transparente Kunststofffolien dienen, wodurch sich sehr dünne, großflächige und flexible OLEDs herstellen lassen. Im Licht-Design-Sektor spielt die OLED daher schon eine interessante Rolle. Die großen Lampenhersteller Osram und Philips haben in den letzten Jahren neue Designleuchten aus OLED-Panels vorgestellt und auf den Markt gebracht.^[23,24] Für den kommerziellen Markt sind OLEDs als Anwendung in der-Beleuchtung aufgrund der noch geringeren Effizienz und Lebensdauer, aber auch durch die bis dato sehr hohen Herstellungskosten, im Vergleich zu ihren anorganischen Gegenständen noch nicht konkurrenzfähig.

Die Nutzung von OLED im Bereich der Flachbildschirme (engl. flat panel displays) für Smartphones, Notebooks, Tablet PCs, e-Reader und Fernsehern) nimmt dafür einen immer größeren Marktanteil ein. Hier stellen OLEDs eine vielversprechende Alternative zu LCDs dar. Abhängig vom dargestellten Bildschirminhalt, können mit OLED-Bildschirmen, u.a. durch das Wegfallen der Hintergrundbeleuchtung, potenziell höhere Effizienzen erreicht werden. Aufgrund der kompakten Bauweise eignen sie sich vor allem zur Verwendung in mobilen Geräten. Neben diesen Vorteilen, der allgemein niedrige Betriebsspannung und dem starkem Kontrast weisen OLEDs keine Blickwinkelabhängigkeit und eine hohe Schaltgeschwindigkeit auf.^[25,26] Im Moment sind, wie bei den Weißlicht-Dioden, noch die fehlende Langzeitstabilität der Devices nachteilig.

Ein Beispiel für die OLED-Markttreife zeigt sich für das AMOLED-Display (Active Matrix OLED) der Firma Samsung, das erstmals im Smartphone Galaxy S verwendet wurde. Im aktuellen Smartphone Galaxy S7 ist das Quad HD Super AMOLED-Display zu finden.^[27] Zudem brachte LG mit dem LG Flex und LG Flex 2 schon zwei Smartphones mit flexiblen OLED-Displays auf den Markt.^[28]

Die Geschichte der OLEDs begann in den 1960er Jahren, als erstmals an Anthracen-Kristallen eine Elektrolumineszenz in organischen Materialien von Pope *et al.* und Helfrich *et al.* beobachtet werden konnte.^[29,30] Dies wird heute als Beginn der Forschung im Bereich der OLED angesehen. Der Durchbruch gelang in den späten 80er Jahren durch van Slyke *et al.* mit der Vorstellung der ersten und noch sehr einfachen organischen Leuchtdiode, die bei niedriger Spannung ausreichende Helligkeit zeigte.^[31] Diese grün

emittierende OLED bestand aus zwei dünnen, auf einer transparenten Indium-Zinnoxid-Anode (engl. indium tin oxide, ITO) gedampften Schichten, einem aromatischen Amin als Lochtransportschicht (engl. hole transport layer, HTL) und Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium (Alq3) als Emitter und Elektronenleiter. ITO besteht aus einer Mischung von ca. 90 % In_2O_3 und 10 % Sn_2O_3 .^[32] Auf diese Elektronenleiterschicht (engl. electron transport layer, ETL) ist eine Metall-Kathode aufgetragen. In Abbildung 4 ist einen solche Zweischicht OLED dargestellt.^[31]

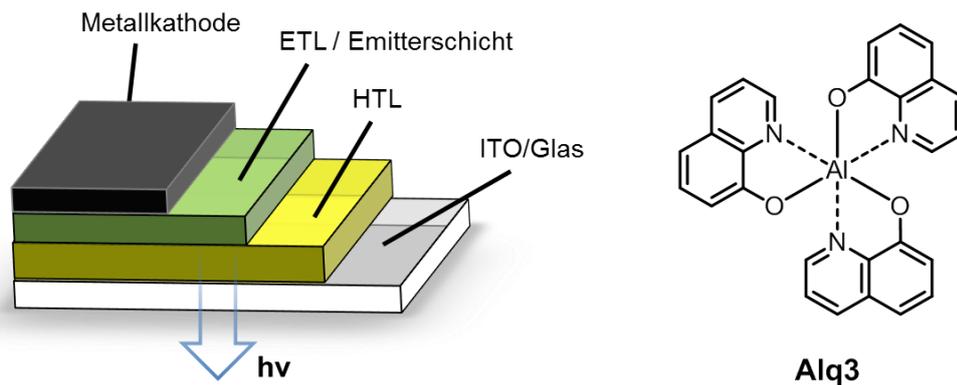


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Zweischicht-OLED nach van Slyke *et al.* mit transparenter ITO-Anode, Elektronentransportschicht (ETL) / Emitterschicht, Lochtransportschicht (HTL) und Metallkathode (links); Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium (Alq3) als Emitter und Elektronenleiter (rechts).^[31]

Wie in Kapitel 1.1 erwähnt, folgten Burroughes *et al.* 1990 mit der Herstellung der ersten PLED,^[12,33] bis dann im Jahr 1998 Thompson *et al.* mit der Verwendung von Phosphoreszenzemittern die Effizienz von OLEDs deutlich steigern konnten und somit den Grundstein für Anwendungen von OLEDs im kommerziellen Bereich legten.^[10] Durch den Einsatz von Phosphoreszenzemittern anstelle von Fluoreszenzemittern wird die theoretisch maximal erreichbare interne Quantenausbeute von 25 % auf 100 % gesteigert (s. 1.2.1).^[34]

Diese Ergebnisse führten zu einer enormen Intensivierung der Forschung im Bereich der OLEDs, vor allem zur stetigen Effizienzverbesserung und Verlängerung der Lebensdauer.

1.2.1 Funktionsweise einer OLED

Die Funktionsweise einer OLED kann in vier grundlegende Schritte unterteilt werden, die gleichzeitig stattfinden und zur Elektrolumineszenz führen: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination der Ladungsträger unter Bildung von Exzitonen, die zu angeregten Molekülzuständen führen, (3) und dem Übergang des angeregten Moleküls in den Grundzustand unter Lichtemission (4). In Abbildung 4 ist der schematische Aufbau einer Zweischicht-OLED dargestellt. Diese besteht aus einer Elektronentransportschicht (ETL), die gleichzeitig auch die Emitter-Schicht darstellt, und einer Lochleiterschicht (HTL) die zwischen einer transparenten Indium-Zinnoxid-Anode (ITO) und einer Metall-Kathode eingebettet sind.^[12,31] Mit diesem Aufbau können die ablaufenden Grundprozesse bei der Elektrolumineszenz von OLEDs beispielhaft erläutert werden.

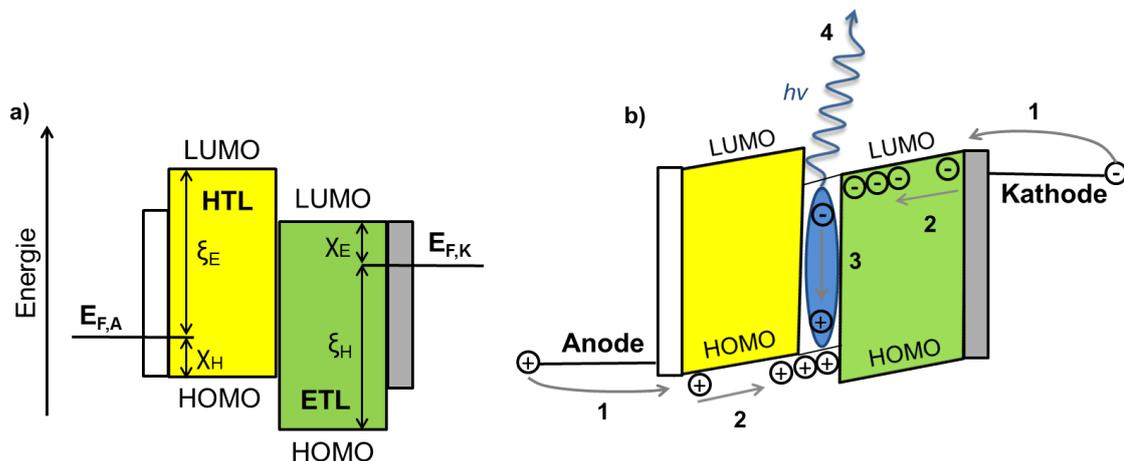


Abbildung 5: a) Energiediagramm einer Zweischicht-OLED ohne angelegte Betriebsspannung^[35]: χ_H : Injektionsbarriere für Löcher von der Anode in das HOMO der HTL; χ_E : Injektionsbarriere für Elektronen von der Kathode in das LUMO der ETL; ξ_E und ξ_H : Energiebarrieren für Löcher und Elektronen in Sperrrichtung; $E_{F,A}$ und $E_{F,K}$: Fermi-Niveau oder Fermi-Energie der Anode bzw. Kathode^[36] c) Energiediagramm einer Zweischicht-OLED bei angelegter Betriebsspannung; Funktionsweise der OLED ist in vier Schritten unterteilt: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination der Ladungsträger unter Bildung eines Excitons (3) und Lichtemission (4).^[37]

In Abbildung 5a ist das Energiediagramm einer Zweischicht-OLED gezeigt, wobei es vorteilhaft ist, wenn das Energieniveau des HOMO der ETL tiefer liegt als das der HTL, da dadurch das Eindringen der Löcher in die ETL verhindert wird.^[35] Damit eine OLED Licht emittieren kann, müssen zunächst Elektronen aus der Kathode in das LUMO der ETL und Elektronen aus dem HOMO der HTL auf die Anode übertragen werden. Hierfür muss eine jeweilige Energiebarriere χ (Schottky-Barriere) überwunden werden, die hier

für Elektronen als χ_E und für Löcher als χ_H bezeichnet wird. Die Barrieren entsprechen den Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen Fermi-Niveaus der Elektrode ($E_{F,K}$ für die Kathode und $E_{F,A}$ für die Anode) und der Energie des HOMO beziehungsweise des LUMO des organischen Halbleitermaterials. ξ_H und ξ_E geben hier die Energiebarrieren in Sperrrichtung an.^[37]

Wird eine Spannung angelegt, verzerren sich die Energieniveaus durch das elektrische Feld (Abbildung 5b.^[35,38] Dadurch werden Ladungsträger von den jeweiligen Elektroden in die Grenzflächen der organischen Halbleiter injiziert (1). So entstehen an der Kathode Radikalanionen (Elektronen) durch Elektronenaufnahme in das LUMO der ETL und auf der Anodenseite werden Elektronen aus dem HOMO der HTL entfernt, so dass sich Radikalkationen (Löcher) bilden. Ab einer Spannung, die größer sein muss als die Einschaltspannung $V_{\text{Turn-on}}$, kommt es zu einem Ladungsträgertransport über die in Abbildung 5b gezeigten Energiebarrieren hinweg.^[35,39,40] Diese jeweiligen Schottky-Barrieren χ_E und χ_H lassen sich wie folgt, berechnen:

$$\chi_h = I - \varphi_{\text{Anode}} \quad (1)$$

$$\chi_e = \varphi_{\text{Kathode}} - A \quad (2)$$

Formel 1: Berechnung der Schottky-Barrieren für Löcher (1) und für Elektronen (2): I: Ionisationsenergie der HTL; A: Elektronenaffinität der ETL; φ : Austrittsarbeit der jeweiligen Elektrode.^[40]

Nach der Injektion der Ladungsträger in die organischen Schichten kommt es als Folge von Redox-Reaktionen zwischen benachbarten Molekülen, angetrieben durch das angelegte elektrische Feld als treibende Kraft, zum Ladungsträgertransport der Ladungsträger zur jeweiligen Gegenelektrode (2).

In Abbildung 6 sind die Redoxprozesse beim Ladungsträgertransport schematisch dargestellt. Dabei wird beim Elektronentransport ein Elektron aus dem LUMO des Radikalanions M_3^- in Feldrichtung zum neutralen Nachbarmolekül M_2 übertragen oder das Elektron springt von Molekül 3 auf Molekül 2, daher kann der Transport selbst insgesamt als Hüpfprozess (hopping) zwischen Molekülen nach dem Bässler-Modell beschrieben werden.^[39] Analog dazu werden beim Lochtransport Elektronen aus dem LUMO des neutralen Molekül M_3 auf das benachbarte Radikalkation M_2^+ transferiert. In einem ungeordneten Material unterliegen alle Energieniveaus einer statistischen Verteilung nach Gauß. Daher ist die Hüpftrate der Ladungsträger im Durchschnitt abhängig von der Temperatur und der angelegten Feldstärke, sowie von der Energiedifferenz und dem räumlichen Abstand der Zustände dieser Energieniveaus.^[35] Dabei ist die Beweglichkeit der

Löcher in Richtung der Kathode in der Regel höher als die der Elektronen zur Anode, wodurch eine höhere Konzentration von Löchern an der Grenzschicht resultiert.^[41,42]

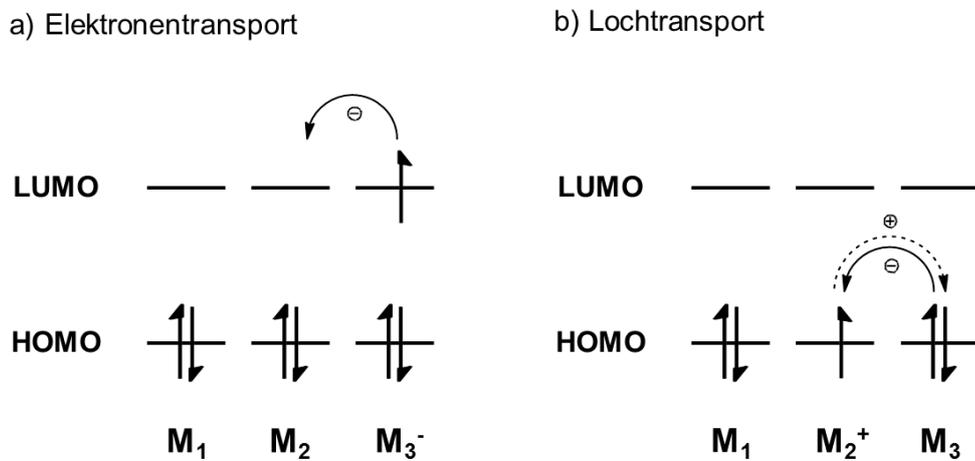


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Redoxprozesse beim Ladungsträgertransport: a) Elektronentransport; b) Lochtransport.^[35]

Durch den Einfluss des angelegten elektrischen Feldes driften die Löcher und Elektronen durch die jeweilige organische Schicht zur Grenzschicht, hier zur Emitterschicht. Die Ladungsträger, die sich auf Grund der Coulombwechselwirkung anziehen, treffen hier idealerweise aufeinander und bilden ein Elektronen-Loch-Paar (3).^[17] Dieses Elektronen-Loch-Paar wird auch Exziton genannt und besitzt eine Bindungsenergie von 0,4 – 1,0 eV.^[43] Die Exzitonbildung unterliegt der Spinstatistik der Quantenmechanik, wobei bei der Rekombination der Löcher und Elektronen mit ihren unterschiedlichen Spins vier mögliche, entartete Spinkonfigurationen der gebildeten Exziton entstehen: drei Triplettzustände und ein Singulettzustand. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Triplett-Exziton gebildet wird, liegt demnach bei 75 %, wohingegen für die Bildung eines Singulett-Exzitons eine 25 %ige Wahrscheinlichkeit besteht.

Im vierten Schritt können die gebildeten Exziton strahlend in den Grundzustand übergehen, das heißt es wird Licht emittiert. Die Farbe des emittierten Lichtes hängt von dem HOMO-LUMO-Abstand des verwendeten Emitters ab. Durch den Spinerhaltungssatz der Quantenmechanik sind Übergänge aus dem Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand spinverboten. Hierdurch tragen nur die Exziton aus dem angeregten Singulett-Zustand zur Lichtemission bei.^[44–46] Ferner besitzt ein Triplett-Exziton dadurch, dass der strahlende Übergang in den Grundzustand spin verboten ist, eine höhere Lebensdauer (im Bereich von μs bis s) als ein Singulett-Exziton (im Bereich von ns). Um alle Exziton zur Lichtgewinnung nutzen zu können, werden sogenannte phosphores-

zente Emitter oder Triplett-Emitter, die den Übergang vom angeregten Triplett-Zustand in den Singulett-Zustand ermöglichen, genutzt. Dies können metallorganische Verbindungen mit Schwermetallkernen sein, wie z.B. Iridiumkomplexe. Bei der Nutzung der Triplett-Emitter, wie dem grünen Phosphoreszenzemitter *fac*-Tris-(2-phenylpyridin)iridium(III)] (*fac*-Ir(ppy)₃), liegt eine starke Spin-Bahn-Kopplung vor, wodurch eine hohe Intersystem Crossing (ISC)-Rate ermöglicht wird.^[47] Dies macht die so hergestellten OLEDs hocheffizient, da die interne Quantenausbeute, die das Verhältnis von emittierten Photonen zur Gesamtzahl der injizierten Ladungsträger angibt, theoretisch nahezu 100 % zur Lichterzeugung verwendet werden.^[34,48] Im Jahr 2013 haben Chaudhuri *et al.* Arbeiten über effiziente metallfreie Triplett-Emitter für OLED-Anwendungen veröffentlicht.^[44] Hier wird ISC durch eine sehr kleine Singulett-Triplett-Energiedifferenz nach der sog. „Triplett-Harvesting“ Methode ermöglicht.^[49]

1.2.2 Aufbau und Herstellung von effizienten Mehrschicht-OLEDs

Eine Reduzierung der internen Quantenausbeute kann durch strahlungslose Relaxation von Exzitonen, sog. Quenching, entstehen, Löschung der Ladungsträger an den Metallkontakten der Elektroden, strahlungslose Übergänge (internal conversion) in den Grundzustand und Energietransfer.^[45]

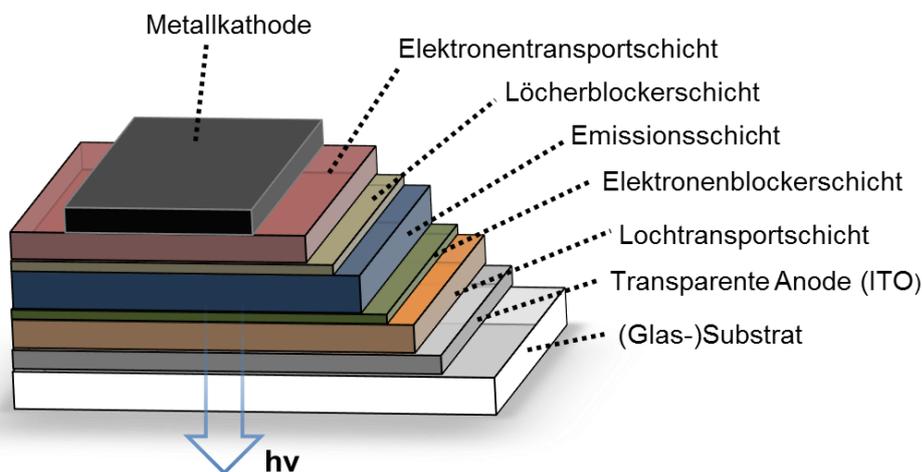


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Multischicht-OLED.^[50]

Um die beschriebenen Effekte reduzieren zu können, werden weiteren funktionellen Schichten in OLED eingesetzt, um die Injektion von Ladungsträgern und deren Transport zu optimieren und so die Effizienz der OLED zu steigern. In Abbildung 7 ist eine Mehr-

schicht-OLED (engl. multilayer-OLED) schematisch dargestellt. Zusätzlich zu Lochtransport-, Emitter- und Elektronentransport-Schichten werden Injektions- und Blockierschichten für beide Ladungsträger eingeführt.^[50]

Im Folgenden werden die Aufgaben und Anforderung der einzelnen Schichten kurz erläutert. Für die Anode wird, wie schon beschrieben, wegen der hohen Elektronenaustrittsarbeit (engl. work function) und optischen Transparenz oft ITO verwendet. Es wird seit ca. dreißig Jahren als Anode in LCDs eingesetzt. Die Beschichtung mit ITO auf die jeweilige Oberfläche geschieht meist über Kathodenzerstäubung (Sputtern). Da ITO meist rauhe und schlecht definiert Oberflächen bildet, können diese Oberflächen durch Beschichtung mit π -dotierten, leitenden Polymeren geglättet und modifiziert werden, was die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen senkt. Hier haben sich PEDOT:PSS (ein Addukt aus Polystyrolsulfonsäure (PSS) und dotiertem Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT)) oder Polyanilin (PANI) als sehr effektiv erwiesen.^[32,50] Diese Zusatzschicht ist wichtig, da sie die Injektionsbarriere für Löcher senkt und die Diffusion von Indium in die darüberliegenden organischen Schichten verhindert.

Als Kathodenmaterialien eignen sich Materialien mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit. Oft wird hier Aluminium verwendet. Obwohl z.B. die Erdalkalimetalle Barium ($\varphi \approx 2,7$ eV), Calcium ($\varphi \approx 2,9$ eV) und Magnesium ($\varphi \approx 3,7$ eV) einen viel niedrigere Austrittsarbeit als Aluminium ($\varphi \approx 4,3$ eV) besitzen, werden diese Metalle selten verwendet, da sie sehr reaktiv gegenüber Wasser und Sauerstoff sind.^[50]

Wie schon bei der Zweischicht-OLED werden im Mehrschicht-System für den Ladungsträgertransport sowohl der "Löcher" als auch für die Elektronen spezielle Ladungstransportverbindungen benötigt. Die Materialien für Elektronentransportschicht (ETL) sollten eine hohe Elektronenaffinität besitzen, damit sie reversibel Radikalanionen bilden können und diese schnell transportiert werden. Sehr verbreitete Elektronentransportmaterialien sind Aluminium-tris(8-hydroxyquinolat (Alq3)^[31], das auch, wie bei der schon diskutierten Zweischicht OLED (Abbildung 4), gleichzeitig als grüner Emitter verwendet wird, und 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (BCP). Weiter werden auch elektronenarme Heterozyklen wie Triazole, Triazine, Imidazole, Pyridine, Pyrimidine, Oxadiazole oder Quinoxaline als Elektronenleiter angewendet.^{[50] [51]} Hingegen sollten die Substanzen für Lochtransportschicht (HTL) die Mobilität und Bildung von Radikalkationen erhöhen und somit ein hohes Ionisierungspotential besitzen. Im Bereich der Lochtransportmoleküle bestimmen Materialien aus der Stoffklasse der Triarylamine, meist aromatische Diamine (bsp. N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin, "Triphenylamin-Dimer", TPD).^[41,50] In Abbildung 8 sind die Strukturen einiger Loch- und Elektronentransportmaterialien aufgeführt.

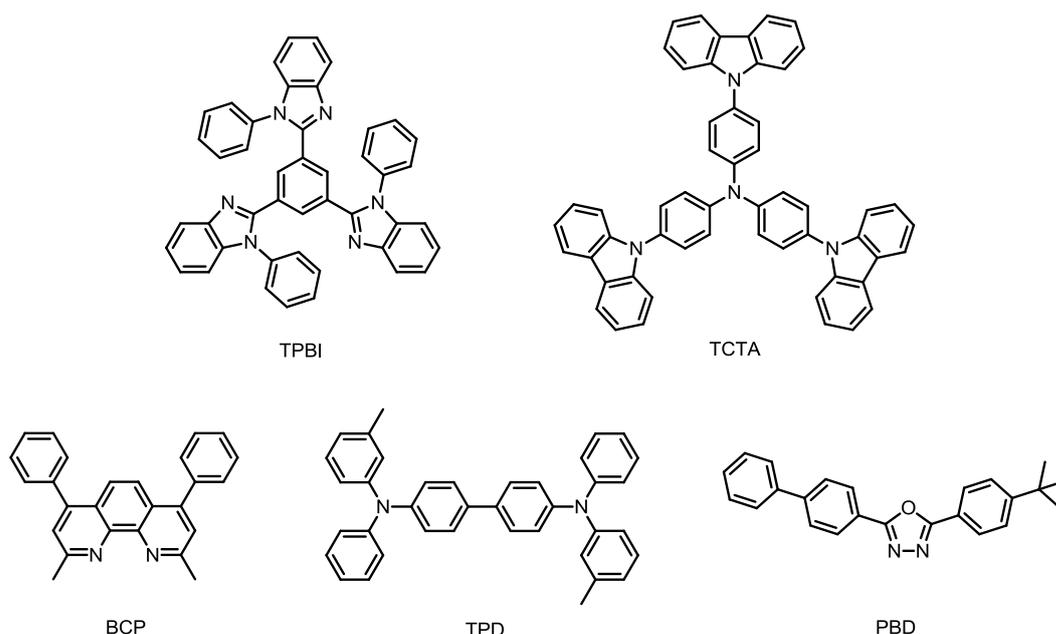


Abbildung 8: Chemische Strukturen einiger Loch- (oben) und Elektronentransportmaterialien (unten): 1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzol (TPBI), 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamin (TCTA), 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP), N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD), 2-(biphenyl-4-yl)-5-(4-tertbutylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD).^[50]

Sowohl durch die ETL als auch durch die HTL soll die die Ladungsträger- und Exzitonendichte in der Emissionsschicht (engl. emitting layer, EML) erhöht werden. Die Emissionsschicht besteht aus einem emittierenden Material und wird auf die HTL aufgetragen. Zusätzlich können jeweils dünne Elektron- und Lochblockerschichten (EBL, HBL) unter und über die EML angeordnet werden, die verhindern, dass die Löcher bzw. Elektronen zur Kathode bzw. Anode durchwandern und so die Ladungsträger in der Emissionsschicht festhalten.^[52] Dies führt zur Erhöhung der Exzitonbildungs-Rate und gleichzeitig werden so die Exziton gut von den Transportschichten separiert, wodurch nicht-strahlende Rekombinationsprozesse unterbunden werden.

Bei der Herstellung der OLEDs gibt es allgemein zwei Methoden, um die einzelnen Schichten einer OLED zu präparieren, entweder Methoden aus der Gasphase oder aus Lösung. Durch Sublimation, also durch Aufdampfen im Hochvakuum können allerdings nur Substanzen mit einer niedrigen Verdampfungsenthalpie, somit niedermolekulare Verbindungen, aufgebracht werden.^[50] Hochmolekulare Polymere können hingegen nur aus Lösung (z.B. durch Rakeln, Drucken oder Spin-Coating) auf das Substrat abgeschieden werden. Diese Verfahren erfolgen sehr schnell und sind potentiell preisgünstig, da man auf aufwendigen Aufdampfanlagen verzichten kann.^[50,53] Dennoch werden bis heute noch beinahe alle hocheffizienten Multischicht-OLEDs durch Aufdampfen von niedermolekularen Verbindungen hergestellt. Die Herstellung von Multilayer-PLEDs durch

Druck- oder Spincoating-Prozesse weist ein Hauptproblem auf: die Löslichkeit der zur Herstellung von PLED verwendeten Materialien. Mehrschichtige Bauelemente können nicht hergestellt werden, wenn die erste schon aufgebrachte Schicht durch das Lösungsmittel zur Prozessierung der nächsten Schicht aufgelöst wird. Dieses Problem muss gelöst werden, um die Herstellung von PLEDs zu ermöglichen und die Herstellungskosten zu minimieren.

Zur Lösung dieses Problems, gibt es eine Reihe von Ansätzen, die in den letzten Jahren entwickelt wurden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln. Hierdurch können organische Multischichten aufgebaut werden, indem man polymere Materialien einsetzt, die in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln löslich sind. Abwechselnd aus polaren bzw. unpolaren Lösungsmitteln aufgebracht, können die unterschiedlichen Materialien schichtweise zu Schichten verarbeitet werden, ohne die jeweilige Unterschicht anzulösen.^[53] Der erfolgreiche Ansatz der Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln ist abhängig von der Fähigkeit, Materialien mit den erforderlichen Löslicheitseigenschaft unter Erhalt der guten optischen und elektrischen Eigenschaften reproduzierbar zu synthetisieren.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von quervernetzbaaren Materialien in den Schichten von OLEDs, wodurch die Auflösung während der Abscheidung der nachfolgenden Schichten verhindert wird.^[54] Um die Vernetzung zu ermöglichen, ist es nötig, dass die Monomere bzw. Präpolymere reaktive Gruppen aufweisen, die z.B. durch ultraviolette (UV) Belichtung induziert, vernetzt werden können, vergleichbar zu einem sog. Standard-Photoresist.^[55] Diese Gruppen können jedoch eine negative Wirkung auf den Ladungstransport und die Lumineszenz-Eigenschaften haben, da die für die UV-initiierte Vernetzung benötigten Photoinitiatoren in der Regel Lumineszenzlöcher sind.

Der dritte Ansatz zur Herstellung von mehrschichtigen Strukturen ist die Verwendung von flüssigen Pufferschichten während der Verarbeitung.^[56] Als Pufferschicht kann u.a. 1,2-Propylenglykol verwendet werden. Diese Pufferschicht ist in den für Polymere üblichen Lösungsmitteln unlöslich und wird auf die Oberseite der ersten Polymerschicht abgeschieden, worauf dann das zweite Polymer aufgebracht wird. Die Pufferschicht wird durch Heizen (backing) im Vakuum entfernt. Der größte Nachteil hierbei besteht darin, dass ein Teil der Pufferschicht in den Polymerschichten zurückbleibt und sich dadurch die Effizienzen verschlechtern können.

Ein anderes Problem bei der Herstellung effizienter OLEDs mit hohen Lebensdauern ist die Instabilität der organischen Verbindungen und Polymere. Viele der verwendeten Metalle und organischen Verbindungen reagieren mit Sauerstoff oder Wasser aus der Um-

gebungsluft und können dadurch ihre optoelektronischen Eigenschaften verändern. Um die Bauelemente vor diesen Einflüssen zu schützen, werden die Dioden verkapselt. Dafür wird bei OLEDs aus Glas von der Kathodenseite eine Glasdeckschicht mit der Unterschicht unter Verwendung eines passenden Klebers verklebt. Der dabei entstehende Hohlraum kann mit Inertgas oder entsprechenden Trockenmittel gefüllt werden. Bei flexiblen OLED auf Polyesterträgern können für die Verkapselung auch Verbundmaterialien aus Polymeren und oxidischen Komponenten verwendet werden.^[57]

1.3 Polyfluorene

Polyfluorene (PF) gelten aufgrund des relativ einfachen Zugangs, der guten thermischen und chemischen Stabilität, ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften sowie der hohen Fluoreszenz-quantenausbeute im Festkörper zu einer attraktiven und vielversprechenden Klasse blau emittierender Polymere bei der Darstellung neuer Materialien für organische Leuchtdioden.^[58]

Das Polyfluorengerüst setzt sich periodisch aus Einheiten para-verknüpfter Phenylringe zusammen, welche paarweise in 9-Position verbrückt sind. Polyfluorene können so zur Klasse der „Stufenleiter“-Poly(paraphenylene) zugeordnet werden. Sie erscheinen als „starre Stäbchen“ (engl. „riged rods“) und werden bei Substitution mit langen Seitenketten auch als „hairy rods“ bezeichnet.^[58] Polyfluorenketten besitzen eine ausgedehnte π -Konjugation, die aus der strukturbedingten, partiellen Planarisierung benachbarter Phenylringe resultiert.

Der pK_S -Wert von Fluoren liegt mit 23,0 sehr hoch, daher besitzen die Protonen des Brückenkohlenstoffatoms (C9) eine sehr hohe CH-Acidität. Dadurch lassen sich die Polymereigenschaften wie beispielsweise die Löslichkeit durch Funktionalisierung der 9-Position der Monomere verändern ohne jedoch die vorhandene Konjugation der Hauptkette zu beeinflussen. Die Einführung von Alkyl- oder Alkoxy-Substituenten in 9-Position des Fluorens führt allgemein zu einer erheblichen Verbesserung der Löslichkeit in gebräuchlichen, organischen Lösemitteln, was die Herstellung von dünnen, homogenen Polymerfilmen mittels Spin-coating möglich macht.^[59] Diese (alkyl)substituierten Polyfluorene besitzen sehr ähnliche optische Eigenschaften, wenn isotrope Lösung und Festkörper verglichen werden.^[58,60]

Durch die Einführung von Comonomer-Bausteinen lässt sich die Emission in entsprechenden Polyfluoren-Copolymeren variieren. Polyfluorene besitzen oft hohe Photolumineszenzquantenausbeuten sowohl in Lösung als auch im Festkörper^[61–64] und zudem

eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit.^[59] Neben den optischen Eigenschaften zeigen eine Vielzahl von Polyfluorenen sehr interessante Festkörpereigenschaften, was sich teils in mehreren unterschiedlichen Kristallmodifikationen, im Auftreten thermotrop flüssigkristalliner Phasen, und einer sehr hohen Kristallinität, widerspiegelt.^[65]

1.4 Synthesemethoden

Die wichtigsten Synthesemethoden für die Darstellung von Polyfluorenen beruhen auf Übergangsmetall-katalysierten bzw. -vermittelten C-C-Kupplungsreaktionen. Durch verschiedene Liganden am Übergangsmetallkern kann die Reaktivität der Nickel(0)- und Palladium(0)-Komplexe gezielt beeinflusst werden. In dieser Arbeit werden die C-C-Kupplungsreaktionen nach Suzuki-Miyaura, Stille und Yamamoto verwendet. Im Allgemeinen kommt es zu einer Reaktion von aktivierten Alkyl- oder Arylverbindungen, die geeigneten Abgangsgruppen wie Halogenide oder Triflate (OTf) besitzen, und Organometallverbindung mit negativ polarisiertem Kohlenstoffatom wie Boronsäureester (Suzuki-Miyaura) oder Stannane (Stille).^[66–68] Diese Reaktion verläuft nach aus der Literatur bekannten Katalysemechanismen, der in Abbildung 9 für die Kupplungen nach Suzuki oder Stille vereinfacht dargestellt ist.^[68]

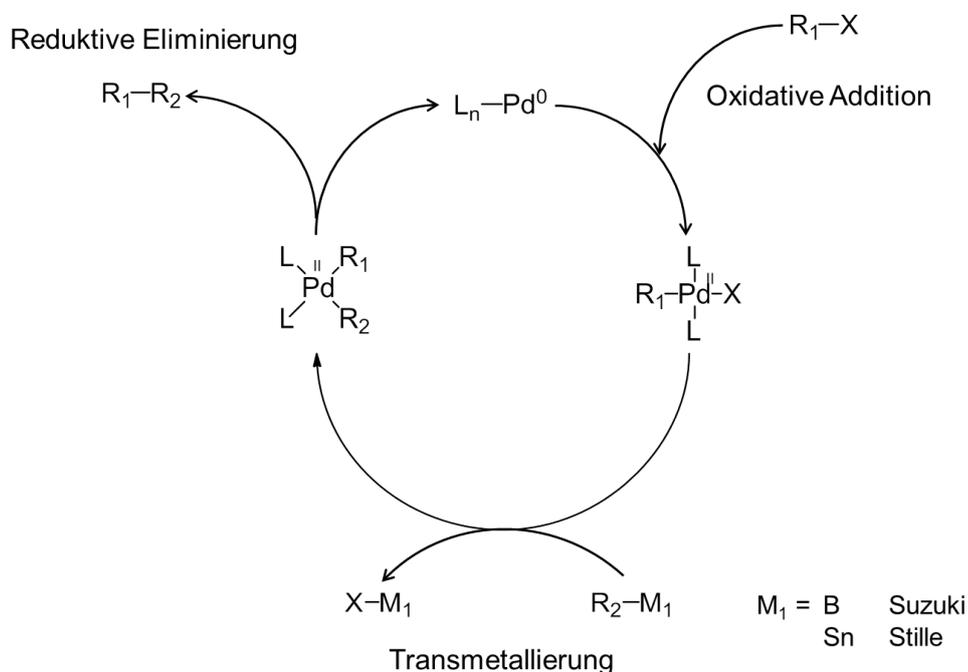


Abbildung 9: Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten C-C-Kreuzkupplungsreaktionen.

Der Mechanismus lässt sich in drei Hauptschritte gliedern. Der erste Schritt bei der C-C-Kreuzkupplung ist die oxidative Addition. Dieser geht die Bildung eines π -Komplexes zwischen der Pd(0)-Spezies und der aktivierten Alkyl- oder Arylverbindungen voraus. Daraufhin schiebt sich bei der eigentlichen oxidativen Addition das Pd(0) in die C_{sp^2} -X-Bindung ein, wodurch sich ein Organometall(II)-X-Komplex bildet, der als aktivierter 16-Elektronen-Komplex mit einer Pd(II)-C- σ -Bindung angesehen werden kann. Somit erhöht sich die Oxidationszahl des Pd auf +2. Im nächsten Schritt kommt es durch eine Liganden-Austauschreaktion am Pd mit dem metallorganischen Reagenz zur Transmetallierung. Durch die Substitution der Abgangsgruppe des Elektrophils mit dem organischen Rest wird eine zweite Pd(II)-C- σ -Bindung ausgebildet. Die generierte Pd(II)-Spezies enthält nun beide zu verknüpfende Reste R_1 und R_2 , die unabhängig voneinander über je eine σ -Bindung am Pd-Atom gebunden sind. Bei der darauffolgenden reduktiven Eliminierung kommt es zur Kupplung der beiden organischen Reste. Die Oxidationszahl des Pd erniedrigt sich dadurch wieder auf 0. Das Kupplungsprodukt bleibt noch als π -Komplex am Pd gebunden, bis sich die Pd(0)-Spezies abdissoziiert. Diese liegt dann wieder als ein 18-Elektronen-Komplex vor und kann in einen neuen katalytischen Zyklus eingesetzt werden.^[69] Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte werden bei der C-C-Kreuzkupplung die oxidative Addition oder die Transmetallierung beobachtet.^[67,70] Zudem wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktivität der Abgangsgruppe des eingesetzten Elektrophil beeinflusst, die dieser Reihenfolge folgt:



Die gebräuchlichsten Liganden in den Nickel- und Palladium-katalysierten Reaktionen sind Triarylphosphine, welche auch industriell zum Einsatz kommen. Bei der Palladium-katalysierten Reaktion ist zur Aktivierung von C-Br- und C-Cl-Bindungen eine hohe Temperatur notwendig, was dazu führt, dass es zu einem P-C-Bindungsbruch des Liganden kommt, was häufig zur Deaktivierung des Katalysators durch Palladiumabscheidungen führt.^[71] Es können Pd(II)- und Pd(0)-Komplexe als Katalysatoren zum Einsatz kommen, jedoch müssen Pd(II)-Komplexe in dem Katalysezyklus erst reduziert werden, damit es zur Bildung eines π -Komplexes des Palladium und einer Pd-Insertion kommen kann. Als Nebenreaktionen können u.a. β -Hydrid-Eliminierung der im Katalysezyklus intermediär gebildeten Pd(II)-C- σ -Bindung auftreten.^[72,73]

1.4.1 Aryl-Aryl-Kupplung nach Stille

Die von Stille *et al.* weiter entwickelten palladiumkatalysierten Reaktionen, bei dem Organozinnverbindungen als Nucleophil mit einem Kohlenstoff-Elektrophil mit Halogenid- oder Triflat-Abgangsgruppen reagiert, gehört heute zu einer der weit verbreiteten Standardmethoden zur C-C-Kreuzkupplung.^[74,75] Die Stille-Kupplung toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen und verläuft unter milden Bedingungen ab.^[75,76] Die eingesetzten Stannane sind hydrolyse- und oxidationsstabil, jedoch auch sehr toxisch und verhindern den Einsatz der Stille-Kupplung in der Industrie, aufgrund der kostenintensiven Entfernung der Stannyliureagenzien und der Nebenprodukte.

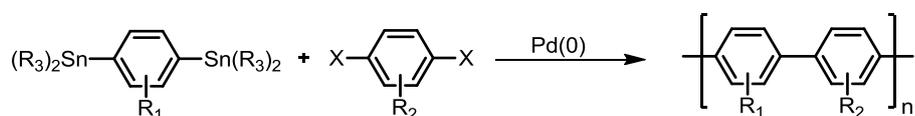


Abbildung 10: Polykondensation-Reaktion von Poly(*p*-phenylen) nach Stille.

Zum ersten Mal konnte Bao *et al.* die Stille-Kupplung zur Synthese von Polymeren nutzen (Abbildung 10).^[77,78] Die Polymerisation erfolgt nach dem Mechanismus einer Polykondensation (Kap.1.4). Es können sowohl Homopolymere als auch alternierende Copolymere hergestellt werden, je nachdem wie die Monomere gewählt werden.

1.4.2 Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki-Miyaura

Neben der Stille-Reaktion hat sich vor allem, die von Suzuki und Miyaura entwickelte Kreuzkupplungsreaktion seit vielen Jahren zu einer der effektivsten Aryl-Aryl-Kupplungsmethode in der organischen Chemie entwickelt.^[67,69,79] Hier reagieren Organoborverbindungen mit einem Alkyl- oder Arylhalogenid in Anwesenheit einer Base und eines Palladiumkatalysators. Im Jahr 1989 wurde von Rehahn und Schlüter die Suzuki-Kupplung erstmals zur Synthese des Homopolymers Poly(*p*-phenylen) angewendet.^[80] Bei dieser Polykondensation können entweder zwei Monomere des AA/BB-Typs oder ein Monomer des AB-Typs verwendet werden (Abbildung 11). Dadurch werden wie bei der Polykondensation nach Stille definierte Copolymere einfach zugänglich und häufig bei der Synthese von π -konjugierten Polymeren eingesetzt.

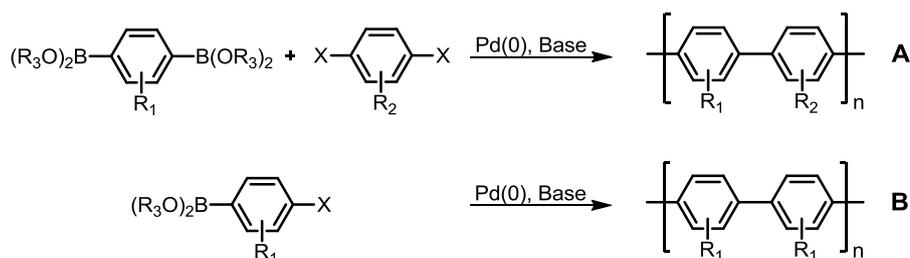


Abbildung 11: Polykondensations-Reaktion von Poly(p-phenylen) nach Suzuki-Miyaura; mit zwei Monomere des AA/BB-Typs (**A**) und ein Monomer des AB-Typs (**B**)

Genauso wie bei der Stille-Reaktion können Elektrophile mit Halogenid- oder Triflat-Abgangsgruppen eingesetzt werden. Als Nucleophil kommen sowohl freie Boronsäuren, als auch dialkyl- oder cyclische Boronsäureester zum Einsatz. Bevorzugt werden dabei sterisch ungehinderte, elektronenreiche Bor-Verbindungen. Der Zusatz einer Base (z.B. NaOH, $NaCO_3$, KCO_3) ist notwendig, da diese vermutlich an mehreren Stellen des Katalysezyklus beteiligt ist und insbesondere den Transmetallierungsschritt von der Boronsäure zum Palladiumaryl-Rest beschleunigt, da Boronsäuren selbst nur eine geringe Nucleophilie besitzen.^[81,82] Deshalb ist die richtige Wahl der Base für eine erfolgreiche Umsetzung der C-C-Kupplung besonders wichtig. Unter neutralen Bedingungen kann im Gegensatz zur Stille-Kupplung keine Suzuki-Kupplung durchgeführt werden, was den Einsatz dieser Methode einschränkt. Im Vergleich zur Stille-Kupplung liegt der Vorteil der Suzuki-Kupplung aber in der geringeren Giftigkeit der Boronsäuren. Zudem sind Boronsäuren und Boronester leichter kommerziell verfügbar und bei der Darstellung meist besser aufzuarbeiten als Stannane.

1.4.3 Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto

Die Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Synthese von konjugierten Polymeren. Im Unterschied zur Suzuki- und Stille-Polykondensation lassen sich mit der Yamamoto-Polykondensation hingegen nur Homo- oder statistische Copolymere darstellen, da bei dieser Übergangsmetall-vermittelten Synthesemethode nur Arylhalogenide oder -tosylate vom AA-Typ als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Für die Yamamoto-Kupplung wird ein im „Katalysatorsystem“ aus Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) als „Katalysator“ und 2,2'-Bipyridyl (bpy) als Hilfsligand angewendet.^[83,84] Der Reaktionsmechanismus der Kupplung ist bisher noch nicht vollständig geklärt und verläuft wahrscheinlich den in Abbildung 12 wiedergegebenen Teilschritten.

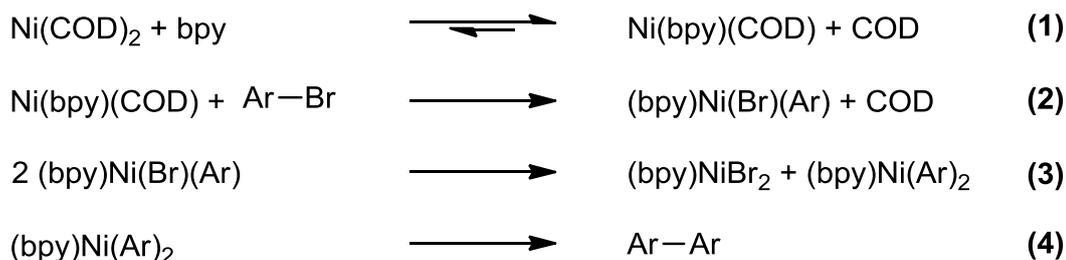


Abbildung 12: Übersicht der Teilschritte einer Übergangsmetall-vermittelten Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto.

In einer der eigentlichen Kupplungsreaktion vorgelagerten Reaktion (1) kommt es zu einem Ligandenaustausch eines der beiden Cyclooctadien-Liganden (COD) des Bis(1,5-cyclo-octadien)nickel(0) gegen 2,2-Bipyridyl (bpy). Dieser Reaktionsschritt verläuft sehr schnell und daher liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der Seite des gemischten, katalytisch aktiven Komplexes Ni(bpy)(COD). Als nächstes erfolgt die oxidative Addition des Arylhalogenids an den aktiven Nickel(0)-Komplex Ni(bpy)(COD) (2). Der so gebildete Komplex (bpy)Ni(Br)(Ar) dimerisiert zunächst und es folgt, ausgehend von diesem Dimer, eine Disproportionierung in (bpy)NiBr₂ und (bpy)Ni(Ar)₂ (3). Der letzte Schritt ist eine reduktive Eliminierung, bei dem es zur Aryl-Aryl-Bindung kommt (4). Wie aus dem Reaktionsschema zu entnehmen ist, verläuft die Yamamoto-Polykondensation nicht katalytisch, sondern bei jeder Bildung einer Aryl-Aryl-Bindung fällt jeweils ein Molekül [Ni(II)Br₂] an. Da so die Hälfte des Nickelkatalysators als [Ni(II)Br₂] abgeschieden wird und nicht mehr katalytisch in die Reaktion eingreifen kann, handelt es sich also um einen pseudokatalytischen Zyklus. Jedoch können die gebildeten [Ni(II)Br₂]-Salze z.B. durch „aktiviertes“ Zink reduziert und so wieder in den Zyklus zurückgeführt werden. Dennoch wird diese Möglichkeit selten bei der Polymerisation angewendet, da die Molekulargewichte der entstehenden Polymere dann kleiner sind.^[85] Insgesamt ist der Einsatz von stöchiometrischen Mengen der Nickel(0)-Verbindung der größte Nachteil der Yamamoto-Kupplung. In diesem Zusammenhang wird auch oft von einer Übergangsmetall-vermittelten, statt einer Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktion gesprochen. Ein weiterer Nachteil des stöchiometrischen Verbrauchs von teurem Ni(COD)₂ ist die notwendige Entfernung der Nickelsalze nach der Polymerisation. Zudem stellt u.a. die Sauerstoff-Empfindlichkeit des eingesetzten Katalysators ein weiteres Problem da, was die Verwendung von entgasten Lösemitteln und Reaktionen unter Schutzgas notwendig macht. Ein Vorteil der Reaktion nach Yamamoto ist, dass man im Vergleich zu den Kupplungsreaktionen nach Suzuki und Stille oft höhere Molekulargewichte erzielen kann. Zudem kann durch Zugabe von Monobromarylen als endcapper das Molekulargewichte gezielt eingestellt werden.

2 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von verschiedenen neuartigen, alternierenden bzw. statistischen Copolymeren für den Einsatz in Mehrschicht-PLEDs. Wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, gibt es einige Ansätze, um Mehrschicht-PLEDs herzustellen. Diese müssen aber noch im Hinblick auf Kosten und Herstellungstechnik, wie Druckverfahren optimiert werden. Diese Arbeit nimmt im ersten Teil den Ansatz der Vernetzung der Polymere auf. Dafür wird eine neue Klasse von Polymeren entwickelt, die auf Grund ihrer Endgruppen Wasserstoffbrücken in unpolaren Lösungsmitteln bilden können (Abbildung 13).

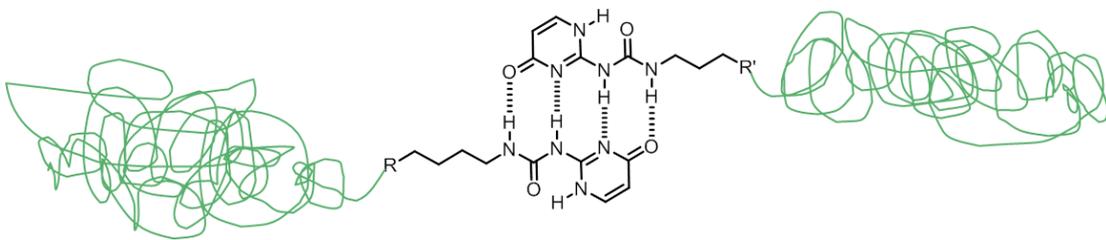


Abbildung 13: Wasserstoffbrückenbildung der Polymer-Endgruppen in unpolaren Lösungsmitteln.

Dies hat zur Folge, dass die Morphologie der gebildeten Schichten beeinflusst wird. Außerdem wird die Löslichkeit nach der Abscheidung aus der Lösung durch Wasserstoffbrückenwechselwirkungen so geändert, dass die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln verringert wird.^[86]

Ein weiterer Ansatz der Arbeit ist die Darstellung von Polymeren, die in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder Ethanol löslich sind und aus diesen polaren Lösungsmitteln zu Schichten verarbeitet werden können, die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind. Diese Herangehensweise über die Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln zum Aufbau von Mehrschicht-PLEDs, ist auch im Kapitel 1.2.2 erläutert.

Auch für die Herstellung von Mehrschicht-OLEDs über Druckverfahren ist es wichtig, dass die verschiedenen aufgetragenen Schichten nicht von den Lösungsmitteln der Folgeschicht gelöst werden und es so zu einer Vermischung der Schichten kommt (Abbildung 14). Dazu werde eine Reihe von wasser- bzw. alkohollöslichen Copolymeren auf Fluoren-Basis synthetisiert.

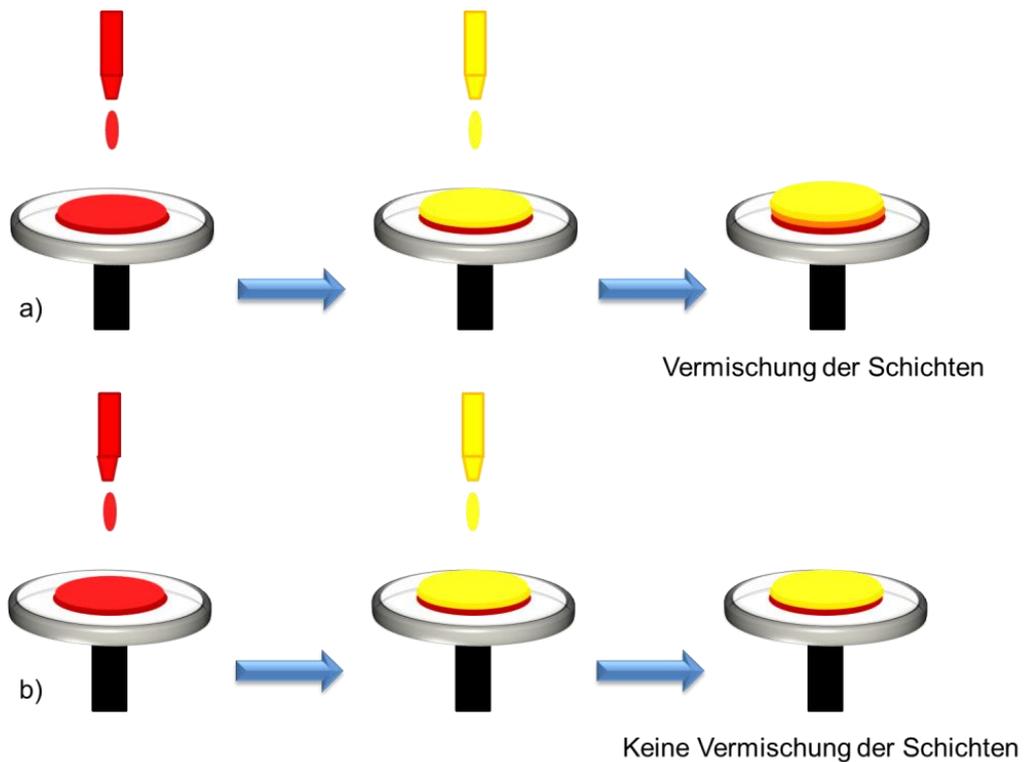


Abbildung 14: Schematische Herstellung von Mehrschicht-PLEDS über ein Druckverfahren: a) die Polymere sind in dem gleichen Lösungsmittel löslich b) die Polymere sind in orthogonalen Lösungsmitteln löslich.

Alle synthetisierten Copolymere wurden mittels NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie (GPC), thermischer Analyse (DSC/TGA), UV/Vis-Spektroskopie und Photolumineszenz-Spektroskopie charakterisiert und zusätzlich die Lage der HOMO-Energieniveaus mit einem AC-2-Photoelektronenspektrometer bestimmt. Zudem wurde die Filmmorphologie aller Polymere mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy (AFM)) untersucht.

3 Polyfluorene mit Wasserstoffbrücken-bildenden Endgruppen

3.1 Einleitung

Wie in Kapitel 2 erwähnt, werden für diese Arbeit Copolymere synthetisiert, die aufgrund ihrer Endgruppen Wasserstoffbrücken ausbilden können. Die alternierenden Copolymere auf Fluoren-Basis werden mittels Pd(0)-katalysierter Suzuki-Miyaura-Kupplung mit konventioneller Wärmezufuhr synthetisiert. Die Aryl-Aryl-Kupplung erfolgt nach dem AA + BB-Schema, wobei hierfür an den Fluoren-Monomeren jeweils an den 2- und 7-Positionen Boronsäureester- und Bromfunktionalitäten vorhanden sein müssen (s. Abschnitt 1.4.2). Es werden Fluoren-Monomere mit zwei unterschiedlichen Seitenketten an der 9-Position dargestellt. Bei dem ersten Monomer werden Octyl-Ketten eingeführt und beim zweiten Monomer Chlor-Ethoxy-Ethyl-Ketten. Über die Chlor-Ethoxy-Ethyl-Ketten wird zum einen die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln verbessert zum anderen wird in einer späteren polymeranalogen Reaktion die Chlor-Funktion in eine Phosphonat-Funktion transformiert. Phosphonate können mit dem Phosphoryl-Sauerstoff an den Lewis-Säure-Stellen der Metalloxidoberflächen, wie z.B ITO-Oberflächen, koordinieren oder durch eine Kondensationsreaktion der P-OH-Gruppen mit den Hydroxyl-Gruppen oder anderen Oberflächensauerstoffspezies an die Oberfläche binden.^[84,87] Diese Eigenschaft kann bei der Herstellung von OLEDs angewendet werden. In mehreren Arbeiten konnte folgender Effekt gezeigt werden: wird eine Phosphonat-Schicht auf eine ITO-Anode aufgebracht, bewirkt dessen Koordination an die Anode eine erhöhte Elektronenaustrittsarbeit, wodurch die Effizienz einer OLED verbessert werden kann.^[87-89]

Für die Synthese der gewünschten Copolymere werden zunächst Precursor-Polymere mit Benzylalkohol-Endgruppen hergestellt, die in einer polymeranalogen Reaktion mit Hilfe von 1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)harnstoff (**1**) derivatisiert werden.

Die Synthese der Monomere folgt nach literaturbekannten Vorschriften bzw. wird an diesen adaptiert, die Ergebnisse werden in diesem Abschnitt diskutiert. Die Ausgangsstoffe sind kommerziell erhältlich. Die Synthese von 1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)harnstoff (**1**) wurde in Zusammenarbeit mit M.Sc. M. Bötzer im Rahmen ihrer Dissertation realisiert.

3.2 Synthese des Endcappers

Für die Wasserstoffbrückenbildungen an den Polymerkettenenden werden bestimmte Endgruppen benötigt. Dafür wird 1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)-harnstoff (**1**) verwendet. **1** weist eine starke Dimerisierung in unpolaren Lösungsmitteln auf, die über eine vierfache Wasserstoffbrückenbindung erzeugt wird.^[86]

Die Synthese des Endcappers erfolgt nach der literaturbekannten Vorschrift aus 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und einem 6-fachen Überschuß von Hexamethylen-diisocyanat bei 85 °C (Abbildung 15).^[86]

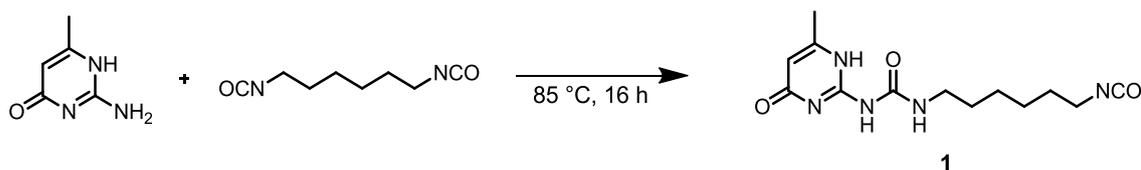


Abbildung 15: Darstellung von **1**

Das Harnstoffderivat **1** entsteht über einen nicht-katalytischen Additionsmechanismus nach Wöhler, bei dem das Amin an die C=O-Doppelbindung der Isocyanat-Funktion addiert wird. Um eine Doppeladdition des Amins am Diisocyanat zu vermeiden, wird ein 6-facher Überschuss an Hexamethyldiisocyanat bei der Reaktion verwendet.

Die Reaktion des farblosen, kristallinen Produktes **1** gelang in einer Ausbeute von 94 %. **1** wird mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht und identifiziert.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 16) erkennt man die erfolgreiche Reaktion an den Protonen der eingeführten Carbamid-Gruppe (b, c) als breite Singulets bei $\delta = 10,05$ und $\delta = 11,83$ ppm. Im Tieffeld sieht man das Proton der Amin-Funktion als Singulett bei 13,08 ppm. Die aliphatischen Wasserstoffatome der Hexacyanat-Kette zeigen sich als Multiplett-Resonanzen bei $\delta = 3,47 - 3,09$, $\delta = 1,67 - 1,64$ und $\delta = 1,49 - 1,39$ ppm, wobei das Multiplett bei $\delta = 3,47 - 3,09$ ppm den CH₂-Gruppen (e) in alpha-Stellung zum Carbamid bzw. zur Isocyanat-Funktion zugeordnet werden kann. Die Protonen der Allyl-Funktion (d) und der CH₃-Gruppe (f) des Pyrimidins werden den Singulets bei $\delta = 5,82$ (d) und $\delta = 2,26$ ppm (f) zugeordnet.

Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum finden sich die erwarteten 13 Kohlenstoffsignale bei $\delta = 172,9$; 156,7; 154,8; 148,1; 122,2; 106,7; 42,9; 39,8; 31,2; 29,2; 26,2; 26,1; 18,0 ppm.

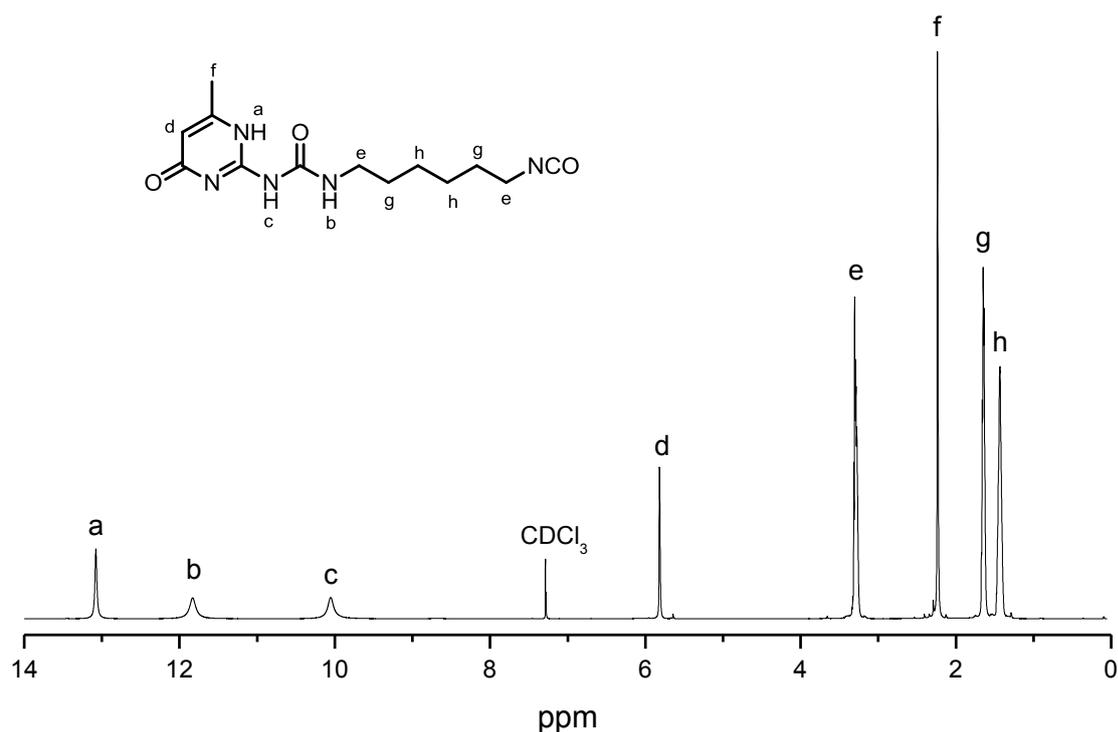


Abbildung 16: ¹H-NMR-Spektrum von 1-(6-isocyanatoethyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)harnstoff (1) aufgenommen in CDCl₃.

3.3 Synthese der Monomere

Für die Synthese der alternierenden Fluoren-Copolymere werden die jeweiligen difunktionalen Monomerbausteine mit unterschiedlichen Seitenketten selektiv hergestellt, die dann in einer Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion zu den Copolymeren umgesetzt werden. Beide Monomersynthesen gehen von dem kommerziell erhältlichen 2,7-Dibromfluoren aus, das zu Beginn in 9-Position des Fluorens mit den jeweiligen Seitenketten alkyliert wird (Abbildung 17).

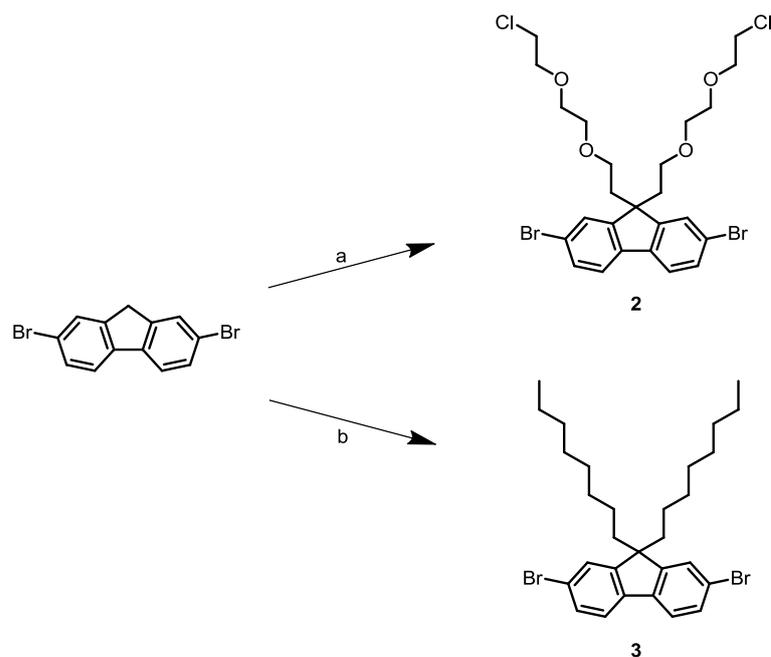


Abbildung 17: Alkylierungsreaktion von 2,7-Dibromfluoren zu 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-(2-(2-chlorethoxy)-ethoxy)-ethyl)fluoren (**2**) und 2,7-Dibrom-9,9'-dioctyl-9H-fluoren (**3**): (a) 1,2-Bis-(2-chlorethoxy)-ethan, 50 % wässrige NaOH, TBAB, 80 °C, 12 h; (b) C₈H₁₇Br, 50% wässrige NaOH, TBAB, 80 °C, 12 h.

Die Bedingungen bei beiden Alkylierungsreaktionen sind gleich, 2,7-Dibromfluoren wird zusammen mit Tetrabutylammoniumbromid als Phasetransferkatalysator mit einer 50 %igen NaOH-Lösung versetzt. Dann wird das jeweilige Alkylierungsmittel in 10-fachem Überschuss dazugegeben und bei 80 °C für 12 h gerührt. Bei 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-(2-(2-chlorethoxy)-ethoxy)ethyl)fluoren (**2**) dient 1,2-Bis-(2-chlorethoxy)ethan und bei 2,7-Dibrom-9,9'-dioctyl-9H-fluoren (**3**) 1-Bromooctan als Alkylierungsmittel. Beide gelb, kristallinen Produkte **2** und **3** können mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden.

Die Gewinnung des AA-Monomeres, 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**5**), für die auf der Suzuki-Miyaura-Reaktion basierenden Polykondensation, erfolgte durch eine Miyaura-Borylierung von **2** (Abbildung 18).^[90,91] Die Miyaura-Borylierung ermöglicht die Boronatsynthese durch eine Kreuzkupplung von Bis(pinacolato)diboron mit Aryl- oder Vinylhalogeniden unter verhältnismäßig milden Bedingungen.^[92]

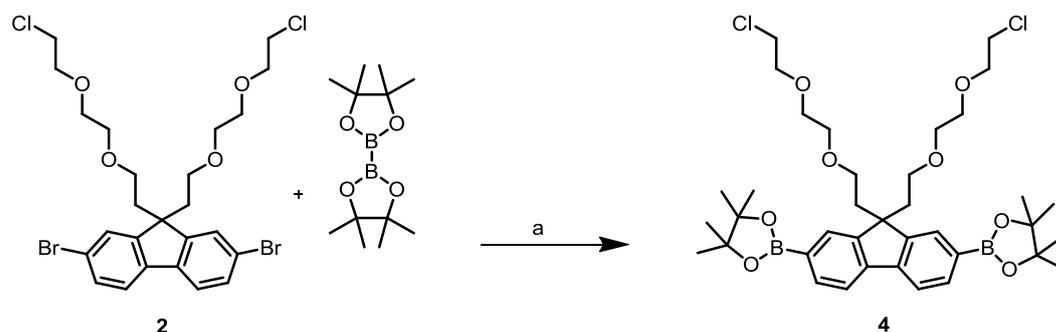


Abbildung 18: Miyaura-Borylierung von **2** zu **4**. (a) Dioxan, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, 80°C , 12 h.

Dabei ist für die erfolgreiche Borylierungs-Reaktion unter anderem die eingesetzte Base entscheidend, da das gebildete, aktivierte Säure-Base-Addukt die Suzuki-Kreuzkupplung initiiert. Die für diese Reaktion bevorzugte Base ist nach Miyaura *et al.* Kaliumacetat (KOAc).^[93] Die Reaktion wird gleichzeitig durch die hohe Sauerstoff-Affinität des Bor-Atoms begünstigt. Jedoch ist der zentrale Schritt bei der Reaktion die Bildung eines Acetato-Palladium-Komplexes, der einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsrate der stattfindenden Transmetallierung hat. Das HSAB-Prinzip zeigt, dass sich mit Palladium eine weiche Säure und mit Sauerstoff eine harte Base gegenüberstehen, was dazu führt, dass die Reaktivität der Pd-O-Bindung gegenüber der Pd-X-Bindung ($X = \text{Br}, \text{I}$) erhöht ist. Zugleich zeigt Bis(pinacolato)diboron als schwache Lewis-Säure keine Koordinierung des Acetoxy-Anions an das Bor-Atom.^[93]

Die Synthese von **4** gelang mit einer Ausbeute von 59 %. Durch die Analyse mittels LC-MS konnte ein m/z -Verhältnis von $m/z = 757,7$ [$\text{M}+\text{K}^+$] ermittelt werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich die Methylgruppen der Boronsäureester-Funktion bei $\delta = 1,41$ ppm nachweisen. Die aromatischen Wasserstoffe des Fluorens sind im Vergleich zur Vorstufe **2** durch das Bor tieffeldverschoben.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum treten erwartungsgemäß die Signale der Pinakolestergruppe bei $\delta = 25,0$ ppm und $\delta = 83,9$ ppm auf. Bei den aromatischen Kohlenstoff-Signalen des Fluorens ist das Kohlenstoffatom, an dem das Bor gebunden ist, nicht sichtbar. Dieses Phänomen wird oft in $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Kohlenstoffatomen in Nachbarschaft zu Boratomen beobachtet.^[94]

3.4 Synthese der Precursor-Polymere

Für die spätere polymeranaloge Synthese der Zielpolymere werden Polymere mit Alkohol-Endgruppen benötigt. Dafür wird im ersten Schritt das alternierende Copolymer α,ω -

Hydroxybenzyl-poly{[9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2,7-diyl]-alt-[9,9-bis(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-9*H*-fluoren-2,7-diyl]} (**P1**) aus den Monomeren **3** und **4** und 5,5 mol% 4-Brombenzylalkohol und 5,5 mol% (4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-methanol als Endcapper dargestellt. In einem zweiten Schritt wird durch die Einführung der Phosphonat-Gruppen an die Seitenketten **P2** synthetisiert (Abbildung 19).

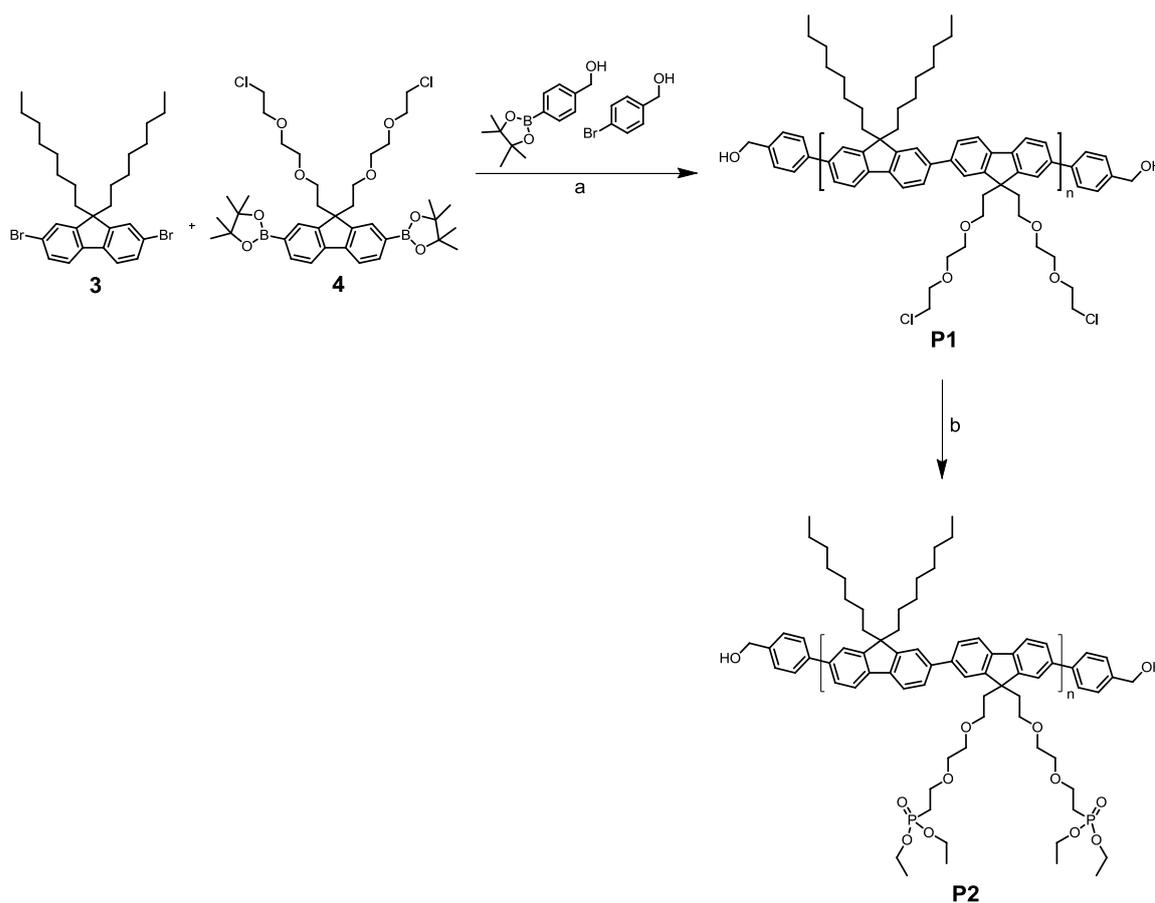


Abbildung 19: Syntheseroute zu **P1** und **P2**: (a) Pd(PPh₃)₄; 2 M Na₂CO₃, tr. Toluol, 120 °C, 72 h; (b) Triethylphosphit, 165 °C, 5 d.

Die Synthese von **P1** verläuft in einer Suzuki-Miyaura-Polykondensation und wird unter Schutzgas in Toluol mit einem äquivalenten Volumen von 2 M Na₂CO₃-Lösung und Tetraakis(triphenylphosphine)palladium(0) (Pd(PPh₃)₄) als Katalysator über drei Tage bei 120 °C durchgeführt (Abbildung 19). Die Stöchiometrie zwischen den Monomeren mit den Dibromo- und Diboronsäureester-Funktionalitäten bei der Synthese beträgt 1:1. Anschließend werden 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-methanol (**6**) und Brombenzylalkohol (**7**) als Endcapper in Toluol zu dem Reaktionsgemisch gegeben und für weitere 24 Stunden gerührt. Das Polyfluoren wird als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 43 % (Chloroformfraktion) erhalten.

Die Einführung der Phosphonat-Gruppen an die Seitenketten von **P1** verläuft in einer polymeranalogen Reaktion über den Arbuzov-Mechanismus.^[95] Hierfür wird **P1** in Triethylphosphit umgesetzt (Abbildung 19). Das neuentstandene Polyfluoren wird als blassgelber, feiner Feststoff in einer Ausbeute von 82 % erhalten.

Die Copolymere werden mittels GPC-, NMR-, UV/Vis-, PL-, DSC-, TGA- und AFM-Untersuchungen charakterisiert.

Die GPC-Messungen erfolgen gegen Polystyrolstandards und geben lediglich die Relativwerte, nicht die Absolutwerte, wieder. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit genannten Polymer-Parameter beziehen sich stets auf das größte, erreichte Molekulargewicht M_n für das jeweilige Copolymer. Die erreichten Molekulargewichte und Polydispersitäten der beiden Copolymere sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Molekulargewicht von **P2** ist etwas größer als das von **P1**, da es sich aber um Relativwerte handelt, können beide Copolymere als etwa gleich groß betrachtet werden.

Tabelle 1: GPC-Analyse der Copolymere **P1** und **P2**.

Copolymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
P1	9200	16000	1,7
P2	9500	17000	1,79

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 20) des gewonnenen Polymers **P1** zeigt zunächst die für Polymere typische Signalverbreiterung. Im aromatischen Bereich sind die Signale des Fluorengrundgerüsts bei $\delta = 7,93 - 7,61$ ppm und die des Endcappers bei $\delta = 7,62 - 7,65$ und $\delta = 7,48 - 7,53$ ppm zu sehen. Die Resonanzen der jeweiligen Seitenketten sind einmal zwischen $\delta = 3,71$ und $\delta = 2,62$ ppm und zwischen $\delta = 2,19$ und $\delta = 0,81$ ppm zu erkennen. Hervorzuheben ist die Singulett-Resonanz bei $\delta = 4,81$ ppm, das Signal stammt von den Methylengruppen der Benzylalkohol-Funktionen der Endgruppen. Über das Verhältnis des Integrals dieses Signales und denen der Seitenkette mit Vergleich des Molekulargewichtes des Copolymers lässt sich der Anteil an Polymeren mit Endcappern ermitteln. Das über die GPC-Analyse ermittelte Massen-Zahlenmittel M_n beträgt 9200 g/mol mit der Masse der Wiederholungseinheiten von 856,1 g/mol ergibt sich eine ungefähre durchschnittliche Anzahl an Wiederholungseinheiten (Polymerisationsgrad) von $\bar{n} = 10$. Das erwartete Verhältnis der Integrale der Resonanz der Methylengruppe des Endcappers zu den der Ethoxyethyl-Einheiten der Seitenketten sollte bei

einem vollständigen Endcapping der Polymere 1 : 10 betragen. Das ermittelte Verhältnis beträgt 1 : 14, das ergibt einen Anteil von 71 % Benzylalkohol-Endgruppen.

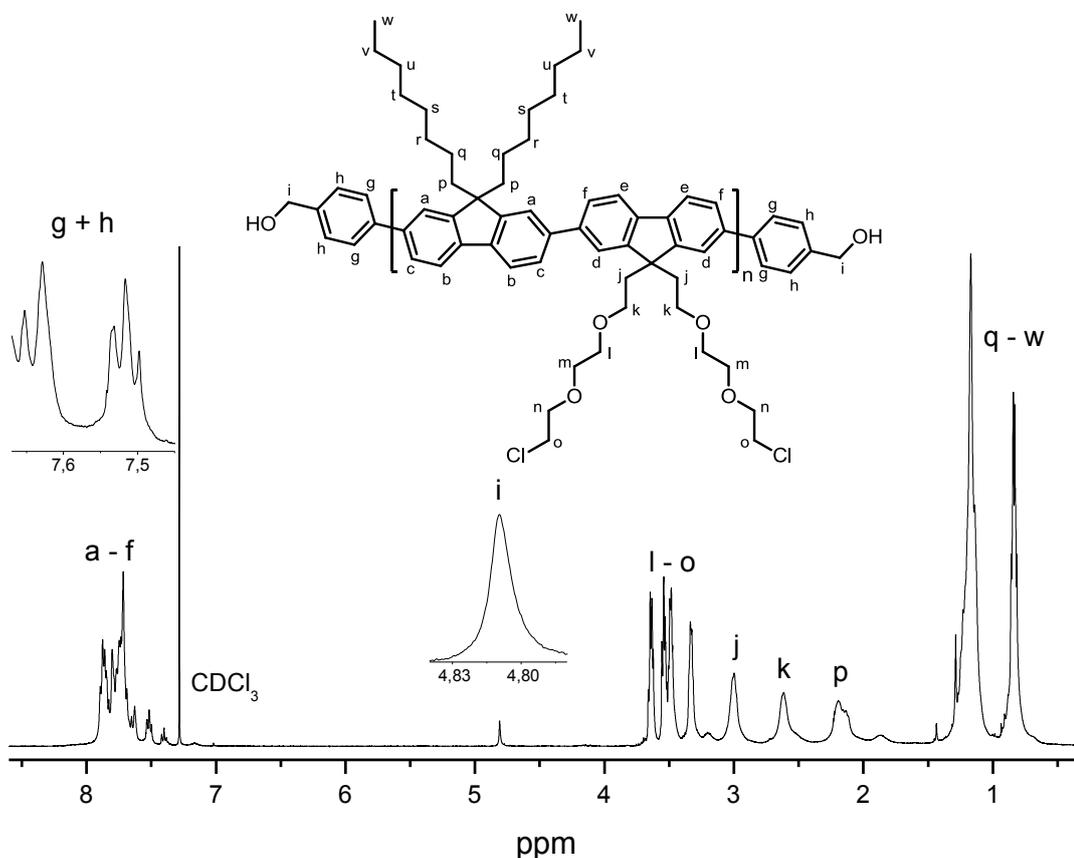


Abbildung 20: $^1\text{H-NMR}$ von **P1**, aufgenommen in CDCl_3

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des postfunktionalisierten Copolymers **P2** (Abbildung 21) zeigt sich wie bei **P1** eine Signalverbreiterung, zudem sind zwei neue Signale, ein Multiplett bei $\delta = 1,28 - 1,32$ und eines bei $\delta = 4,05 - 4,10$ ppm, zu sehen. Das Signal der Protonen des zur Phosphonat-Funktion alpha-ständigen Kohlenstoffatoms (o) ist im Vergleich zu **P1** mit der Chlor-Funktion hochfeldverschoben und ist als Multiplett-Resonanz bei $\delta = 2,01 - 2,13$ ppm zu erkennen. Die Resonanz bei $\delta = 4,05 - 4,10$ ppm kann als Nachweis der erfolgreichen Arbuzov-Reaktion gesehen werden und zeigt die Protonen (x) des Phosphonsäureethylester-Restes. Der Peak der Ester-Methylgruppen (y) erscheint zwischen $\delta = 1,28$ und $\delta = 1,32$ ppm.

Einen weiteren Beleg für den Erfolg der Postfunktionalisierung zeigt das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum. Hier ist das typische Phosphor-Signal der Phosphonat-Gruppe bei $\delta = 28,4$ ppm zu sehen.

Über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lässt sich zudem der Umsatzgrad der Phosphonat-Bildung errechnen. Hierzu wird das Integral des Signals x und das des Signals der Protonen der restlichen Ethoxy-Ethyl-Kette verglichen. Das erwartete Verhältnis von den Protonen der Phosphonat-Funktion zu denen der Kette liegt bei 2:1. Dieses Verhältnis lässt sich auch im Spektrum wieder finden. Somit liegt eine annähernd quantitative Funktionalisierung zur Phosphonat-Funktion vor.

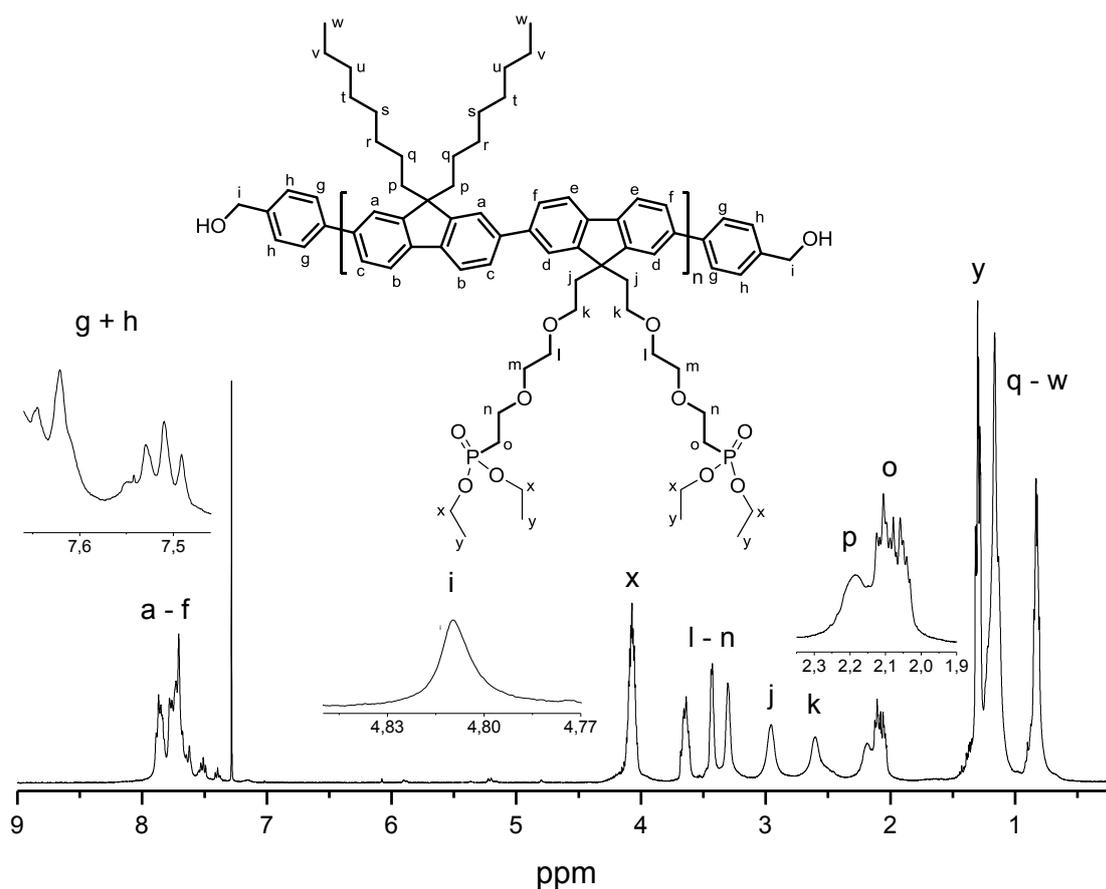


Abbildung 21: $^1\text{H-NMR}$ von **P2**, aufgenommen in CDCl_3 .

3.5 Funktionalisierung der Endgruppen

Die Funktionalisierung der Hydroxybenzyl-Endgruppen der beiden Copolymeren **P1** und **P2** erfolgt über eine polymeranaloge Reaktion mit Hilfe von **1** und Dibutylzinndilaurat als Katalysator in trockenem Chloroform (Abbildung 22).^[86]

bilden, werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Der erste Ansatz ist die Untersuchung der Wasserstoffbrücken über $^1\text{H-NMR}$ -Messungen. Hierbei werden einmal $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in deuteriertem CHCl_3 und Spektren nach Zugabe von Trifluoressigsäure aufgenommen. Die Zugabe der Säure soll die Bildung der Wasserstoffbrücken unterbinden und im $^1\text{H-NMR}$ sichtbar machen.^[96]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P3** in CDCl_3 (Abbildung 23) zeigt das Auftreten des NH-Protons der Carbamid-Funktion bei $\delta = 5,21$ ppm die erfolgreiche Kopplung der Hydroxybenzyl-Endgruppe mit dem Isocyanat an. Zudem ist das Signal der CH_2 -Gruppe des Benzylalkohols (m) des Precursor-Polymers tieffeldverschoben (von $\delta = 4,81$ nach $\delta = 5,86$ ppm). Die große Tieffeldverschiebung der NH-Protonen der Ureapyrimidin-Einheit ist ein unmittelbarer Hinweis auf die Bildung von Wasserstoffbrücken (H-Brücken-Resonanzen bei $\delta = 10,07$; $11,87$ und $13,11$ ppm). Durch Zugabe von Trifluoressigsäure kann beobachtet werden, dass die Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen, durch die Bildung der nichtassoziierten Polymer-Spezies unterdrückt wird, da die H-Brücken-Resonanzen (a-c) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 -TFA nicht mehr zu sehen sind. Darüber hinaus ist eine weite Tieffeldverschiebung des NH-Signals (l) (von $\delta = 5,21$ nach $\delta = 6,22$ ppm) zu erkennen, als Folge der vollständigen Dissoziation der assoziierten Spezies in isolierte Polymerketten.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich ferner der Umsatzgrad der Addition des Endcappers ermitteln. Hierzu wird das Integral des Signals des Hydroxybenzyl-Restes (o) und das des Carbamids (l) in Relation gesetzt. Das erwartete Verhältnis sollte bei vollständigen Funktionalisierung der Endgruppen $2 : 1$ betragen. Das ermittelte Verhältnis beträgt $5,7 : 1$; entsprechend einem Umsatzgrad von 35 %.

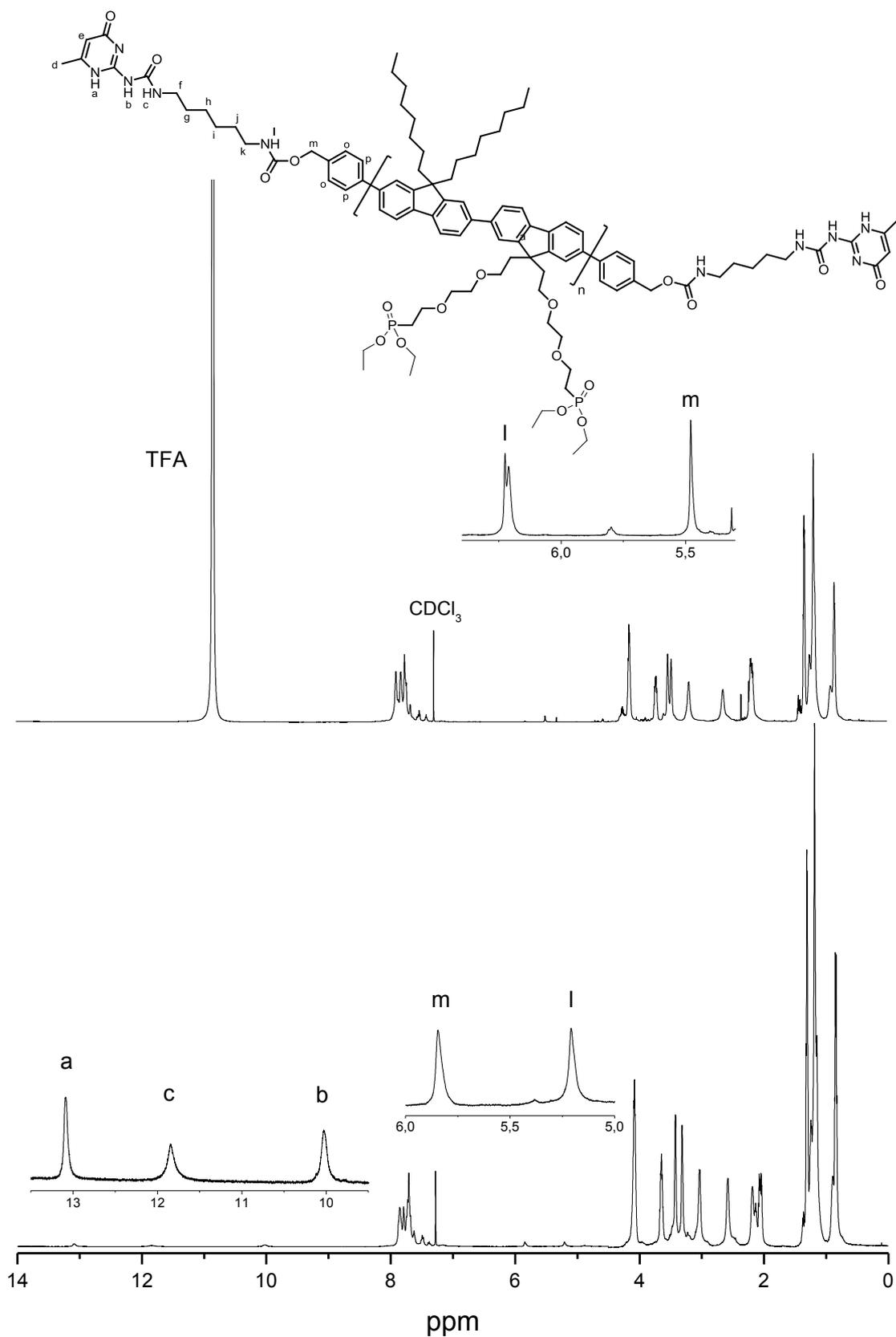


Abbildung 24: ¹H-NMR-Spektren von **P4** in CDCl₃-TFA (oben) und CDCl₃ (unten).

Analog zu den Spektren von **P3** wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P4** (Abbildung 24) in CDCl_3 eine erfolgreiche Kopplung der Hydroxybenzyl-Endgruppe mit dem Isocyanat durch das Signal des NH-Protons der Carbamid-Funktion bei $\delta = 5,21$ ppm und dem tieffeldverschobenem Signal der CH_2 -Gruppe des ursprünglichen Benzylalkohols (m) (von $\delta = 4,81$ nach $\delta = 5,84$ ppm) beobachtet. Die Wasserstoffbrücken-Resonanzen der NH-Protonen der Ureapyrimidin-Einheit sind bei $\delta = 10,02$; $11,84$ und $13,08$ ppm zu erkennen. Durch Zugabe von Trifluoressigsäure sind diese Signale, wie schon bei **P3**, nicht mehr zu sehen. Das zeigt das Unterbinden der Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen durch die TFA. Darüber hinaus kommt es auch zu einer weiten Tieffeldverschiebung des NH-Signals (l) (von $\delta = 5,21$ nach $\delta = 6,24$ ppm) als Folge der vollständigen Dissoziation der assoziierten Spezies in die isolierten Polymer-Einheiten.

Wie bei **P3** kann auch hier der Umsatzgrad des Endcappers über den Vergleich des Integrals des Signals des Hydroxybenzyl-Restes (o) und das des Carbamids (l) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt werden. Das ermittelte Verhältnis beträgt $5,4 : 1$, das entspricht einem Umsatz von 37 % der Benzylalkohol-Funktionen.

Eine weitere Möglichkeit, um eine Wasserstoffbrückenbildung zu belegen, ist eine GPC-Analyse. Hierfür werden von den Copolymeren GPC-Messungen in Chloroform und in DMF durchgeführt. In Chloroform sollten die Wasserstoffbrücken (Aggregation der Copolymere) ausgebildet sein, in polaren Lösungsmitteln wie DMF dagegen nicht.

In Abbildung 25 und sind die GPC-Messungen von **P3** und **P4** in Chloroform und in DMF zu sehen. Hier lässt sich erkennen, dass die Elutionsprofile der Chloroform-Messungen für beide Copolymere eine Schulter zeigen, wobei die Schulter des Peaks von **P4** durch den Einfluss der polaren Phosphonat-Funktion stärker ausgeprägt ist. Diese Schultern sind in den Messungen in DMF nicht mehr zu erkennen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Copolymere in Chloroform unter Bildung von Wasserstoffbrücken aggregieren und diese, wie erwartet, in polaren Lösungsmitteln wie DMF wieder dissoziieren.

Die gemessenen Molekulargewichte und Polydispersitäten der beiden Copolymeren **P3** und **P4** in Chloroform und in DMF sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Im Vergleich zu den beiden Precursor-Polymeren **P1** und **P2** (Tabelle 1) sind die Molekulargewichte von **P3** und **P4** aufgrund der Funktionalisierung der Endgruppen und der Fraktionierung bei der Aufarbeitung erwartungsgemäß größer. Vergleicht man außerdem die Molekulargewichte der GPC-Messungen von **P3** und **P4** in den unterschiedlichen Lösungsmitteln, sieht man, dass die Molekulargewichte in DMF kleiner als die in Chloroform sind. Dies weist darauf hin, dass sich auch die Molekulargewichte der Polymere in Chloroform durch Aggregation vergrößern.

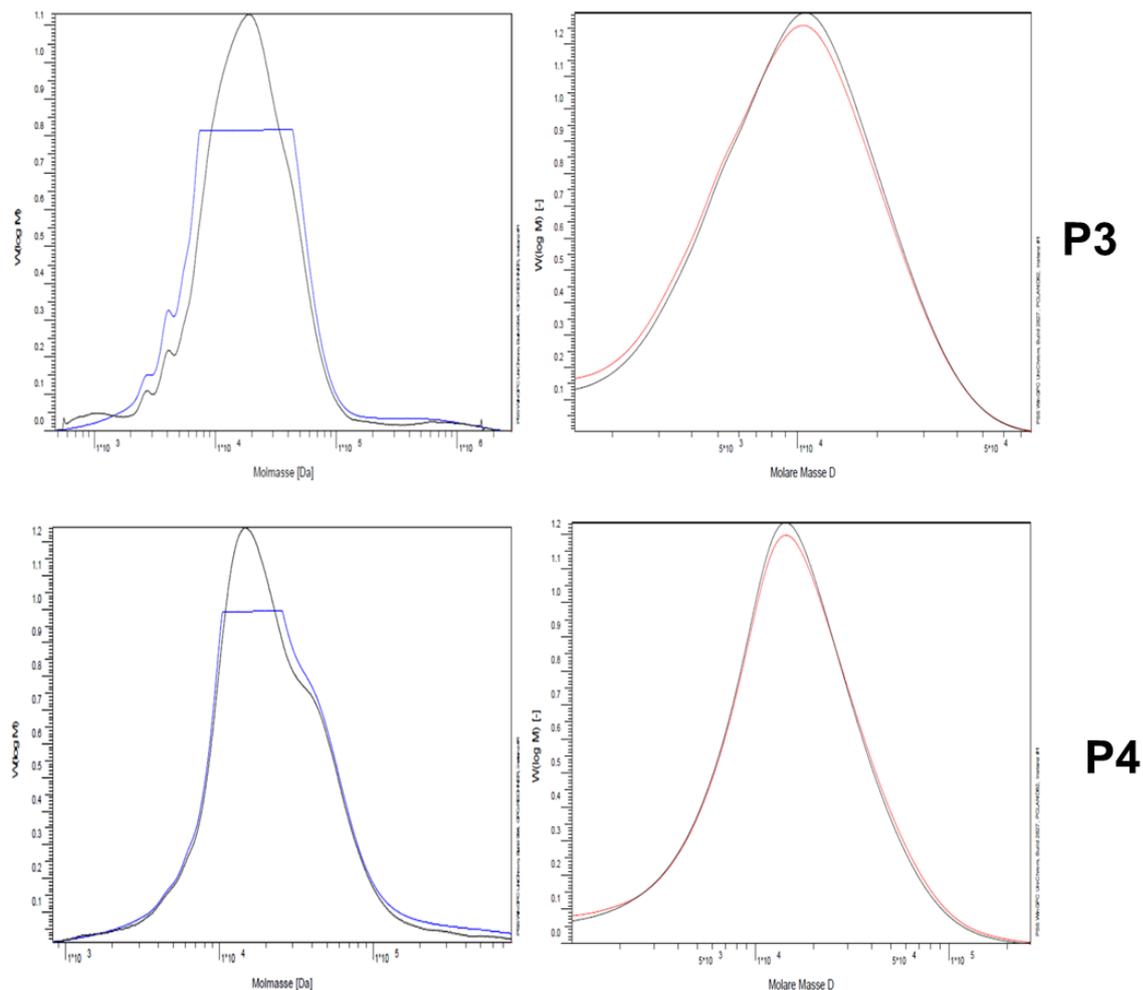


Abbildung 25: GPC-Messungen von **P3** (oben) und **P4** (unten) in CHCl_3 (links) und in DMF (rechts).

Tabelle 2: GPC-Analyse der Copolymere **P3** und **P4**

Lösungsmittel	CHCl_3			DMF		
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
P3	10600	36300	3,42	9300	15600	1,67
P4	14000	36000	2,57	9900	20700	2,08

3.5.2 Optische und optoelektronische Eigenschaften

Um die optischen Eigenschaften der Copolymere **P1** – **P4** zu untersuchen, wurden Absorptions- und Emissions-Spektren der jeweiligen Copolymere in Chloroform-Lösung

und im Festkörper (Film) aufgenommen. In Tabelle 3 sind die ermittelten optischen Eigenschaften der Polymere zusammengefasst.

Die UV/Vis-Spektren von allen Copolymeren **P1** – **P4** in Lösung (Abbildung 26) sind fast identisch und zeigen die für dialkylierte Polyfluorene typischen Absorptionsmaxima im Bereich von $\lambda_{\text{abs}} = 379 - 382 \text{ nm}$.^[97] Die Photolumineszenzspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$) sind ebenfalls sehr ähnlich und zeigen ein Maximum im Bereich von $\lambda_{\text{em}} = 414 - 416 \text{ nm}$ (0-0). Zudem sind hier die typischen vibronischen Progressionsbanden bei $\lambda_{\text{em}} = 439 - 441 \text{ nm}$ (0-1) und bei $\lambda_{\text{em}} = 467 - 473 \text{ nm}$ (0-2) zu erkennen. Dabei ist die Emissionsbande für den (0-1)-Übergang intensiver ausgebildet als die Bande des (0-2)-Übergangs, die nur als Schulter erscheint.

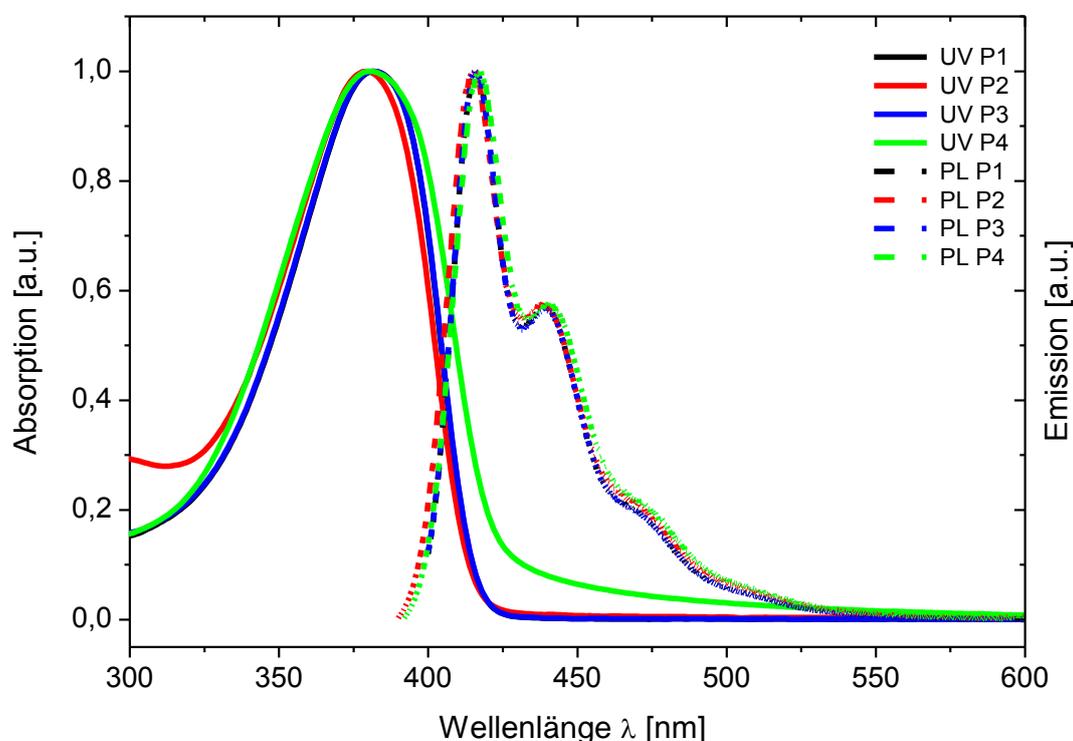


Abbildung 26: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Copolymere **P1** – **P4** in CHCl_3 ($c = 1 \text{ mg/ml}$).

Bei den Copolymeren **P1** – **P4** kommt es im Absorptionsspektrum beim Übergang zum Festkörper zu einer geringen bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums von $\lambda_{\text{em}} = 382$ zu $\lambda_{\text{abs}} = 383 \text{ nm}$ (**P1**), bzw. $\lambda_{\text{abs}} = 379$ zu $\lambda_{\text{abs}} = 392 \text{ nm}$ (**P2**), bzw. $\lambda_{\text{abs}} = 382$ zu $\lambda_{\text{abs}} = 384 \text{ nm}$ (**P3**), bzw. $\lambda_{\text{abs}} = 380$ zu $\lambda_{\text{abs}} = 386 \text{ nm}$ (**P4**). Dies kommt durch eine zusätzliche Planarisierung der konjugierten Polymerrückgrate im Festkörper zustande, die in Lösung etwas stärker verdreht vorliegen. Im Emissionsspektrum von **P1** und **P3** im Festkörper zeigen die Filme die erwartete Bandenstruktur der einzelnen Übergänge bei $\lambda_{\text{em}} = 422$ bzw. $\lambda_{\text{em}} = 424 \text{ nm}$ (0-0), $\lambda_{\text{em}} = 446$ bzw. $\lambda_{\text{em}} = 447 \text{ nm}$ (0-1)

sowie $\lambda_{em} = 473$ bzw. $\lambda_{em} = 474$ nm (0-2). Die Banden sind jeweils leicht bathochrom verschoben, was auf eine planarere Rückgrat-Struktur der Copolymere im Festkörper hindeutet. Im Filmspektrum ist jedoch zu beobachten, dass die Bande für den (0-1)-Übergang durch Selbstabsorptionseffekte der (0-0)-Bande an Intensität gewinnen. Zusätzlich lässt sich bei **P1** und **P3** eine breite Emissionsbande bei $\lambda_{em} = 517$ nm beobachten, die eventuell durch eine Aggregation hervorgerufen wird.^[98,99] Diese Bande ist bei den Polymeren **P2** und **P4** mit Emissionsmaxima bei $\lambda_{em} = 548$ bzw. $\lambda_{em} = 549$ nm stärker ausgeprägt, wobei auch eine Beteiligung der Phosphonat-Gruppen nicht ausgeschlossen werden kann.

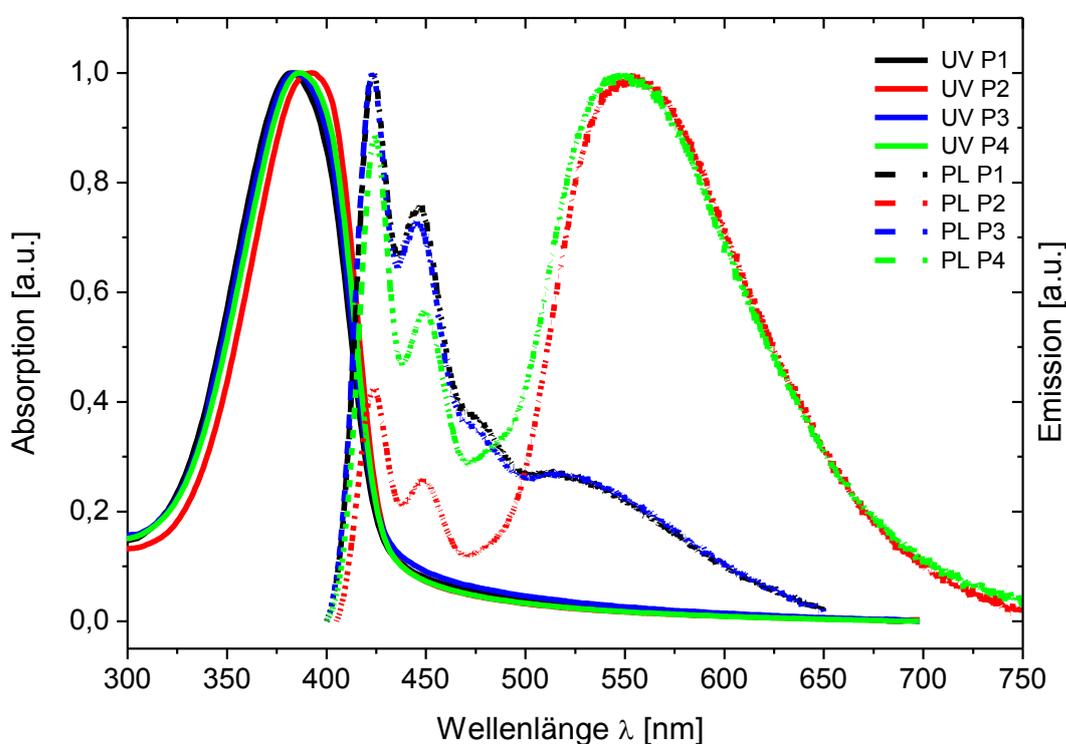


Abbildung 27: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere **P1** – **P4** als Film.

Zusätzlich zu den Messungen der optischen Eigenschaften der Copolymere wurde mittels AC-2-Messungen an einem AC-2-Photoelektronenspektrometer die Lage der HOMO-Energieniveaus der Copolymere bestimmt. Um das LUMO-Energieniveau und die optische Bandlücke E_g^{opt} ermitteln zu können, sind zunächst verschiedene Vereinfachungen für die Photonenenergie notwendig.

Für die Photonenenergie gilt:

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

Formel 2: Photonenenergie.

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

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

Formel 3: Vereinfachte Formel für die Photonenenergie.

Um die optische Bandlücke E_g^{opt} genauer angeben zu können, muss eine Korrektur für die Exzitonenbindungsenergie berücksichtigt werden, hier 0,3 eV, als Korrekturfaktor addiert.^[100] Daraus ergibt sich für die optische Bandlücke folgende empirische Formel:

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

Formel 4: Berechnung der optischen Bandlücke.

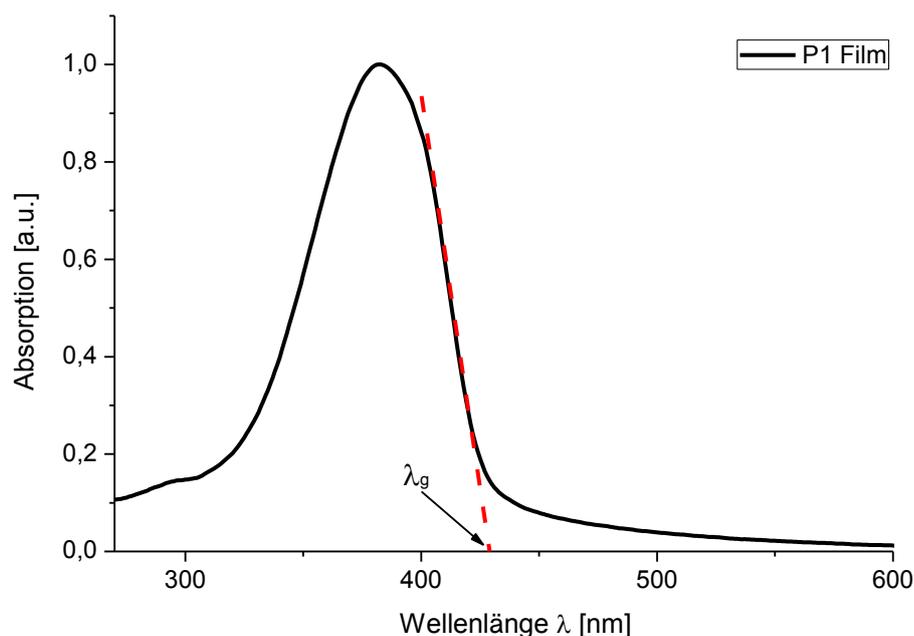


Abbildung 28: Bestimmung von E_g^{opt} aus dem UV/Vis- Festkörperspektrum (Film) eines Polyfluorens (Bsp. P1).

Mit Hilfe der jeweiligen UV/vis-Spektren im Festkörper (Film) der Polymere kann die optische Bandlücke E_g^{opt} des entsprechenden Polymers bestimmt werden. Hierzu wird an die langwellige Absorptionsbande des UV/vis-Festkörperspektrums eine Tangente angelegt, deren Schnittpunkt mit der Wellenlänge-Achse λ_g entspricht (Abbildung 28).^[101]

Die LUMO-Energieniveaus können dann über folgenden Zusammenhang berechnet werden:

$$E_g^{opt} = LUMO - HOMO$$

Formel 5: Berechnung der optischen Bandlücke über das HOMO und LUMO.

Die gemessenen und berechneten Energieniveaus und optischen Bandlücken der jeweiligen Copolymere **P1 – P4** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Optische Eigenschaften der Polymere **P1 – P4** in Chloroform und als Film.

Copolymer	Lösung			Film			HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_g^{opt} [eV]
	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]			
P1	382	380	469; 439; 416	383	380	517; 474; 447; 424	-5,71	-2,51	3,20
P2	379	380	469; 440; 416	392	390	554; 448; 423	-5,48	-2,29	3,19
P3	382	380	470; 439; 416	384	385	517; 473; 446; 422	-5,75	-2,56	3,19
P4	380	380	471; 440; 418	386	385	552; 449; 425	-5,48	-2,29	3,19

Um stabil gegen Oxidation durch Luft zu sein, sollten die Werte des HOMOs der Copolymere unter $-5,1$ eV liegen.^[102] Die AC-2-Messungen der Copolymere **P1** und **P3** ergab für das HOMO-Energieniveau einen Wert von $-5,71$ bzw. $-5,75$ eV. Die errechneten LUMO-Energie-niveaus von **P1** und **P3** liegen bei $-2,51$ bzw. $-2,56$ eV. Diese Energieniveaus liegen im typischen Bereich für dialkylierten Polyfluorene. Durch die Einführung der Phosphonatgruppe an die Seitenketten wird die Lage des HOMO-LUMO-Energieniveaus der Polymere **P2** und **P4** auf $-5,48$ eV (HOMO) und $-2,29$ eV (LUMO) erhöht. Die Einführung der wenigen Carbamat-Endcapper-Gruppen hat dagegen wie erwartet keinen entscheidenden Einfluss auf die Lage der HOMO-Energieniveaus. Die Werte für die optische Bandlücke E_g^{opt} sind für **P1** – **P4** ähnlich und betragen $3,19$ – $3,20$ eV.

3.5.3 Strukturelle und thermische Eigenschaften

Um die Polymere im Festkörper weiter zu untersuchen, wurden auch AFM-Messungen an aus CHCl_3 ($c = 4$ mg/mL) abgeschiedenen Filmen durchgeführt. Die entsprechenden Filme werden per spin-coating auf ITO-Glas aufgetragen. Die nachfolgenden AFM-Bilder wurden alle im intermittierenden Modus (engl. tapping mode) aufgenommen.

Zunächst werden die AFM-Aufnahmen der jeweiligen Copolymere mit und ohne Ureapyrimidin-Endcapper verglichen, also **P1** mit **P3** und **P2** mit **P4**.

In den AFM-Bildern von **P3** (Abbildung 30) sieht man die Bildung von Aggregaten mit einem mittleren Durchmesser von ca. 380 nm. Diese Aggregatbildung zeigt sich in den Bildern von **P1** (Abbildung 29) nicht.

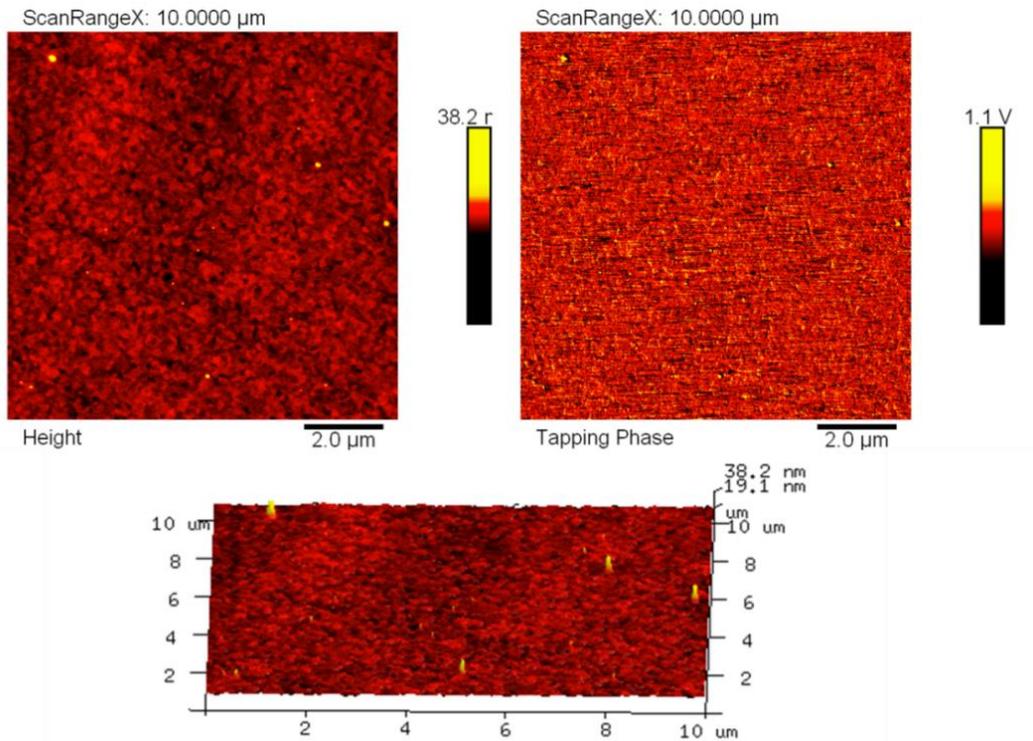


Abbildung 29: AFM-Aufnahmen von **P1** aus CHCl_3 ($c = 4 \text{ mg/mL}$): Topographie (links), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten).

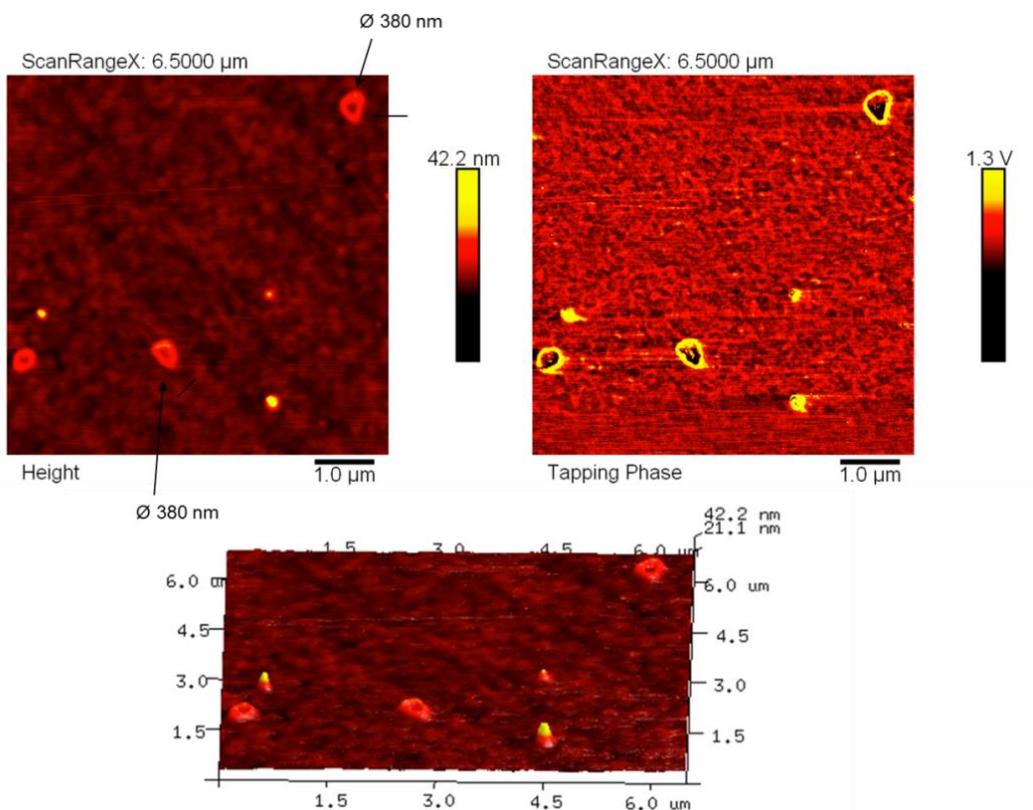


Abbildung 30: AFM-Aufnahmen von **P3** aus CHCl_3 ($c = 4 \text{ mg/mL}$): Topographie unter Angabe der Partikelgrößen (links), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten).

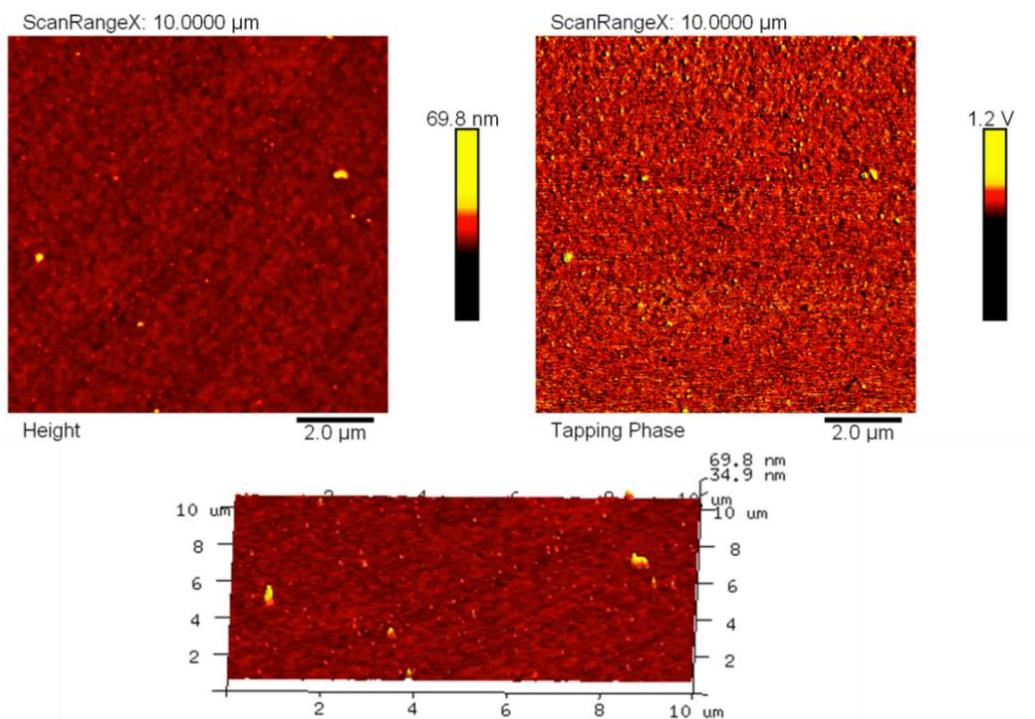


Abbildung 31: AFM-Aufnahmen von **P2** aus CHCl_3 ($c = 4 \text{ mg/mL}$): Topographie (links), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten).

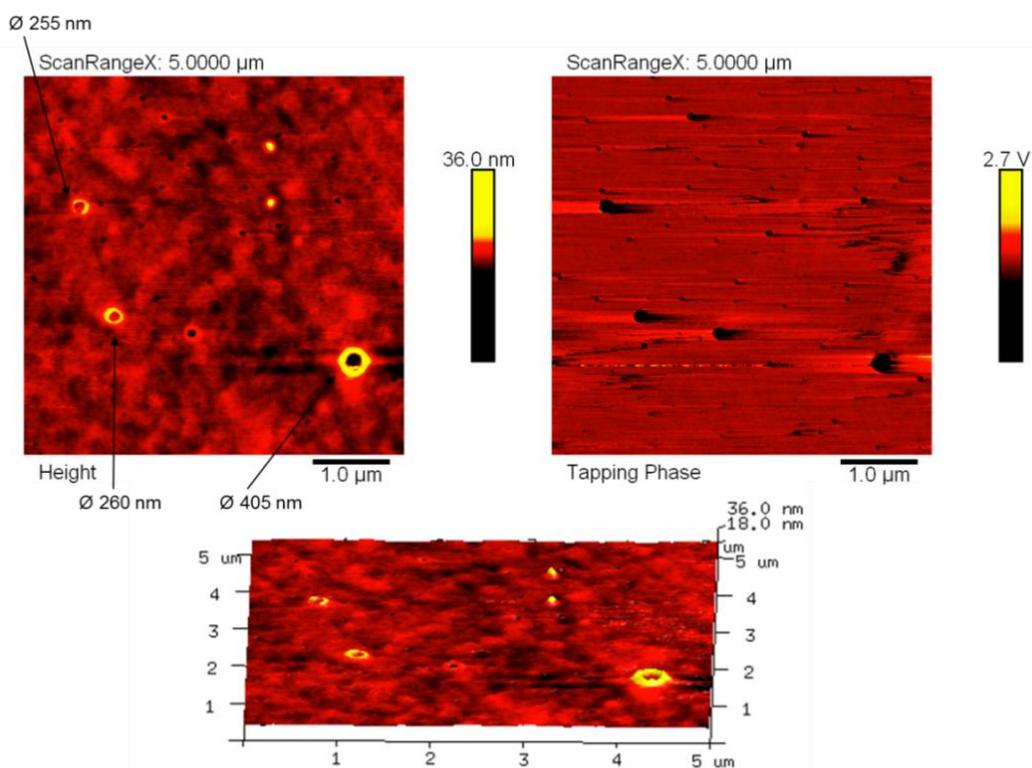


Abbildung 32: AFM-Aufnahmen von **P4** aus CHCl_3 (4 mg/mL): Topographie unter Angabe der Partikelgrößen (links), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten).

In den AFM-Aufnahmen von **P4** wird die Aggregatbildung ebenso beobachtet. Die AFM-Bilder von **P4** (Abbildung 32) zeigen im Gegensatz zu denen von **P2** (Abbildung 31) Aggregate mit einem Durchmesser von 255 – 405 nm. Diese Beobachtungen zeigen, dass sowohl **P3** als auch **P4** aufgrund der Ureapyrimidin-Endgruppen stärker aggregieren und so Polymeraggregate mit Durchmessern von 250 – 400 nm bilden.

Über die AFM-Bilder lassen sich darüber hinaus die Filmbildungseigenschaften der Copolymere mit und ohne Phosphonat-Gruppen untersuchen. Wie schon erwähnt, binden Phosphonate an den Hydroxylgruppen oder andere Oberflächensauerstoffspezies von Metalloxid-oberflächen, wie z.B. von ITO. Hierdurch kommt es zu einer besseren Anbindung der Polymere an die ITO-Anode. Da die AFM-Bilder auf ITO-Glas aufgenommen wurden, kann zunächst eine Aussage zur Rauigkeit (R_q) der Filme gemacht werden. In Tabelle 4 sind die Oberflächen-Rauigkeiten der jeweiligen Polymer-Filme auf ITO-Glas aufgeführt.

Vergleicht man die Rauigkeiten der Oberflächen von **P1** und **P3** ohne Phosphonat-Funktion in den Seitenketten jeweils mit denen der Copolymere **P2** und **P4** mit Phosphonat-Funktionen, stellt man fest, dass **P2** und **P4** eine geringere Rauigkeit (bei **P1** zu **P2** 0,8 nm zu 0,7 nm und bei **P3** zu **P4** 1,2 nm zu 0,56 nm) besitzen.

Tabelle 4: Oberflächen-Rauigkeit (R_q) der Polymere **P1** – **P4**.

Copolymer	R_q [nm]
P1	0,8
P2	0,7
P3	1,2
P4	0,56

Die thermischen Eigenschaften der Copolymere wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Die TGA-Messung erfolgt bei einer Heizrate von 10 K/min und gibt Auskunft über die thermische Stabilität der untersuchten Substanzen. Aufgenommen wird die Massenabnahme der Probe während des Aufheizens von 35 °C auf 500 °C. Wichtige Kenngrößen der Thermogravimetrie sind die Temperatur des einsetzenden Massenverlustes (Onset-Temperatur, T_d) sowie der prozentuale Massenverlust am Ende der Messung. Ist die

Massenabnahme einstufig und annähernd 100 %, so sublimiert das Material, bevor es sich thermisch zersetzt. Eine Zersetzung bzw. Zerfall der Materialien ist durch einen geringen Massenverlust oder durch eine mehrstufige Massenabnahme gekennzeichnet. In Tabelle 5 sind die Werte der TGA- und DSC-Messungen von **P1** – **P4** aufgeführt.

Tabelle 5: Die gemessenen Werte der thermischen Eigenschaften durch TGA- und DSC-Messungen von **P1** – **P4**.

Copolymer	T_g [°C]	T_d [°C]
P1	55	335
P2	58	337
P3	72	351
P4	76	365

In den TGA-Messungen zeichnen sich alle Polymere durch eine hohe thermische Stabilität aus. Die Onset-Temperaturen der Zersetzung liegen im Bereich von 335 °C (**P1**) bis 365 °C (**P4**), wobei die Copolymere **P3** und **P4** eine etwas höhere Zersetzungstemperatur (351 und 365 °C) im Vergleich zu den beiden Polymeren **P1** und **P2** ohne Ureapyrimidin-Endcapper (335 und 337 °C) besitzen.

Für eine Verwendung der Copolymere in Mehrschicht-OLEDs über Druckverfahren oder spin-coating müssen diese stabile amorphe Filme bilden können. Mittels DSC-Messung lassen sich die thermischen Eigenschaften der Substanzen untersuchen. DSC-Kurven geben grundsätzlich Informationen über die Phasenübergänge (Übergangstemperaturen, -energien, usw.) wieder.^[103] Besonders die Glasübergangstemperatur (T_g) ist für die Einschätzung der Stabilität von amorphen Filmen von Interesse. Die bevorzugte Glasübergangstemperatur für OLED-Polymere liegt bei mehr als 100 °C, vorzugsweise über 150 °C.^[104] Von den Copolymeren **P1** – **P4** werden jeweils zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve bei einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min unter Stickstoff von 0 – 150 °C aufgenommen. Für die Bestimmung der Übergangstemperaturen werden die ersten Aufheizkurven außer Acht gelassen, da hier noch mögliche Effekte aus der Aufarbeitung und der Probenpräparation eine Rolle spielen.

Die DSC-Thermodiagramme aller Copolymere **P1** – **P4** zeigen beim Aufheizen im Temperaturbereich von 0 – 150 °C Glasübergänge im Bereich von 55 – 76 °C. Bei den ge-

messenen Glasübergangstemperaturen erkennt man die Tendenz, dass sowohl durch die Ureapyrimidin-Endcapper als auch durch die Phosphonat-Gruppen in den Seitenketten die Glasübergangstemperatur der Copolymere steigt. Diese Verschiebung der Glasübergangstemperaturen der Copolymere liegt wahrscheinlich an einer erhöhten Interketten-wechselwirkung, wodurch mehr Energie benötigt wird, um die Polymerketten aus ihrem Verbund zu lösen. Die Glasübergangstemperaturen zeigen zudem, dass bei allen Copolymeren die amorphen Polymerfilme schon bei einer Temperatur zwischen 55° C und 76 °C aus dem glasartig erstarrten in einen erweichten Zustand übergehen.

4 Polare Fluoren-Copolymere

4.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel wird die Darstellung von Fluoren-Copolymeren, die in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder Ethanol löslich sind, vorgestellt. Um die Copolymere darstellen zu können, wird ein Monomer benötigt, welches die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln vermittelt. Hierfür wird ein Fluoren-Monomer mit Polyethylenglycol-Seitenketten (PEG-Ketten) synthetisiert (Abbildung 33). Durch die polaren PEG-Ketten des Monomers werden die Löslichkeitseigenschaften der resultierenden Copolymer so beeinflusst, dass diese in polaren Lösungsmitteln löslich sind.

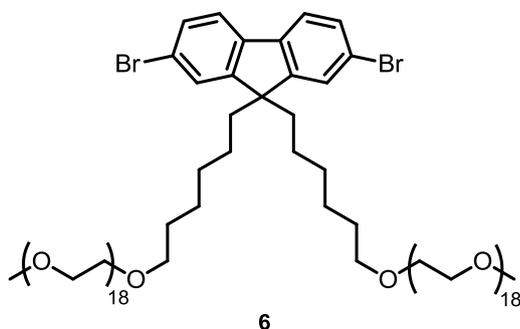


Abbildung 33: Fluoren-Monomer mit Polyethylenglycol-Seitenketten.

Zudem werden entsprechende polare Copolymere mit unterschiedlichen optoelektronischen Eigenschaften, wie z.B. unterschiedliche optische Bandlücken und verschiedenen HOMO-LUMO-Energieniveaus, synthetisiert. Für diesen Zweck werden verschiedene Triarylamin-, Thiophen- und Benzothiadiazol-Einheiten als Comonomere in die Copolymere eingebaut.

Als Comonomer-Bausteine für die polarlöslichen Copolymere werden 4-Brom-*N*-(4-brom-phenyl)-*N*-(*p*-tolyl)anilin (**7**), 4,4'-(2,7-Dibromo-9*H*-fluoren-9,9'-diyl)bis(*N,N*-diphenylanilin) (**8**), 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen (**9**), 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**10**) und 4,7-Bis(4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]-thiadiazol (**11**) verwendet (Abbildung 34).

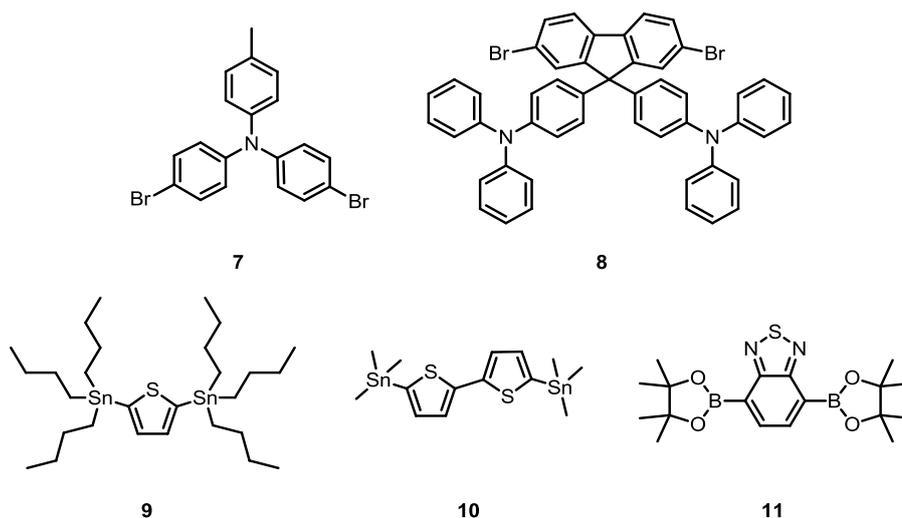


Abbildung 34: Übersicht über die verwendeten Comonomere.

Triphenylamin (TPA) als Funktionsbaustein ist in Forschung und Anwendung von enormem Interesse. Insbesondere das anerkanntermaßen ausgeprägte Elektronendonator-Verhalten, verbunden mit guten Elektronen-Lochleiter-Eigenschaften, und die sehr einfache chemische Funktionalisierbarkeit, haben zu einer großen Anzahl an Veröffentlichungen über Triphenylamine als elektronisch aktive Materialien in der Literatur geführt.^[105–107] Durch den Einbau solcher Triphenylamin-basierter Comonomere wird die Bandlücke des resultierenden Copolymers herabgesetzt. Viele aromatische Amine stellen Lochtransportmaterialien dar, bei denen das Stickstoffatom des Amins als Elektronendonator für das Lochtransportverhalten verantwortlich ist. Triarylamin-funktionelle Einheiten besitzen zwei grundlegende Eigenschaften: eine leichte Oxidierbarkeit des Aminstickstoffatoms und die Fähigkeit, positive Ladungen zu transportieren. Die Spezies, die am Transport der Ladungen beteiligt ist, sind Radikalkationen, die zwei Voraussetzungen erforderlich machen: die elektrische oder photophysische Bildung des Radikalkations und seine ausreichende Stabilität, um eine unendliche Anzahl von Redox-Zyklen zu durchlaufen. Jedoch unterliegen unter oxidativen Bedingungen unsubstituierte TPA-Reste einer Dimerisierung zu Tetraphenylbenzidin, allgemein zu Triaryllamin-Dimeren (TPD) (Abbildung 35), was den Lochtransport verschlechtert.^[107] Die Dimerisierung des TPA kann durch para-Substitution am Triphenylamin mit Methylresten unterbunden werden, so dass ein stabiler Lochtransport durch Bildung von stabilen Radikalkationen gewährleistet wird.

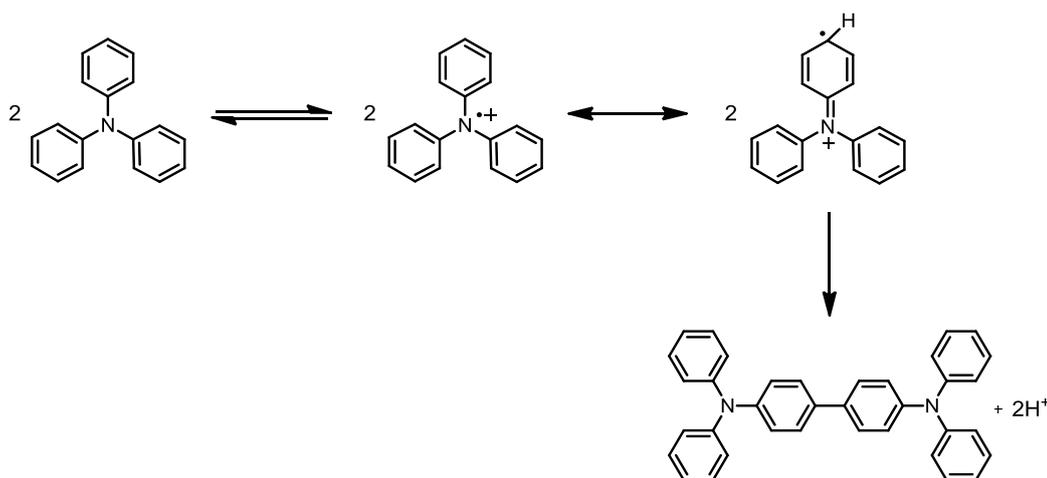


Abbildung 35: Dimerisierung von unsubstituierten TPA-Einheiten durch die Bildung von instabilen Radikal-kationen.

Thiophene zeigen aufgrund ihrer geringen aromatischen Stabilisierungsenergie (Resonanzenergie) eine stärkere Neigung zur Ausbildung quinoider Strukturen als benzoide Bausteine, wodurch sich die Einbindung solcher Monomerbausteine in das konjugierte Rückgrat eines halbleitenden Polymers zur Verkleinerung der Bandlücke eignet.^[14,108] Zudem gehören Thiophen-Monomere zu den typischen Donor-Monomeren. Werden innerhalb der Polymerketten alternierend elektronenreiche (Donor) und elektronenarme (Akzeptor) Gruppen angeordnet, kann die HOMO-LUMO-Energielücke (E_g) weiter gesenkt werden.^[14,109–111] Diese Verkleinerung der Bandlücke wird durch die Interaktion der Molekülorbitale der einzelnen Bausteine über den einsetzenden Push-Pull-Effekt bewirkt.^[111–113] Im entstandenen Donor-Akzeptor-Molekül sind die HOMO- und LUMO-Energieniveaus von Donor und Akzeptor energetisch stärker aufgespalten.^[14,114]

2,1,3-Benzothiadiazol (BTD) hingegen ist als typischer Akzeptor-Baustein (elektronenarm) bedeutsam.^[112] Eingebaut in konjugierten Polymeren, stabilisieren BTD-Einheiten die Ausbildung einer chinoiden Grenzstruktur. In der Literatur sind viele Copolymere aus Benzothiadiazol-Bausteinen und Fluoren-, Carbazol- oder Thiophen-Einheiten beschrieben.^[14,110,115,116] Diese Copolymere besitzen oft eine hohe Tendenz zur Ausbildung von Interkettenwechselwirkungen und zeigen eine hohe Ordnung im Festkörper. Außerdem zeigen solche Copolymere interessante optische Eigenschaften, bsp. intermolekulare CT (charge transfer)-Übergänge.^[117,118] Durch Einbau des Benzothiadiazols (BTD) in ein Polyfluoren-Rückgrat können durch den stärkeren chinoiden Charakter des Polymersystems neue Copolymere mit erniedrigten Bandgap-Energien dargestellt werden.^[116]

Für die Darstellung der verschiedenen Copolymere werden verschiedene Übergangsmetall-katalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen, z.B. nach Stille, Suzuki-Miyaura und Yamamoto, oft mit mikrowellenunterstützter Wärmezufuhr, herangezogen.

Die Synthese der Monomere folgte literaturbekannten Vorschriften bzw. wurde an diese adaptiert, die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.2 Synthese der Monomere

4.2.1 Synthese der Fluoren-Monomere mit Oligo-Ethylenglycol-Seitenketten

Für die Synthese von Copolymeren, die in polaren Lösungsmitteln löslich sind, müssen Monomere dargestellt werden, die die Lösungseigenschaften beeinflussen können. Hierfür wird ein Fluoren-Monomer mit PEG-Seitenketten synthetisiert. In einem ersten Schritt wird aus 2,7-Dibrom-9H-fluoren in einer Alkylierungsreaktion 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)-9H-fluoren (**12**) dargestellt. Die Bromhexyl-Kette fungiert in der darauffolgenden Williamson-Ethersynthese als Linker. Dazu wird **12** mit PEG 750 zum Zielmonomer 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9H-fluoren (**6**) umgesetzt (Abbildung 36).

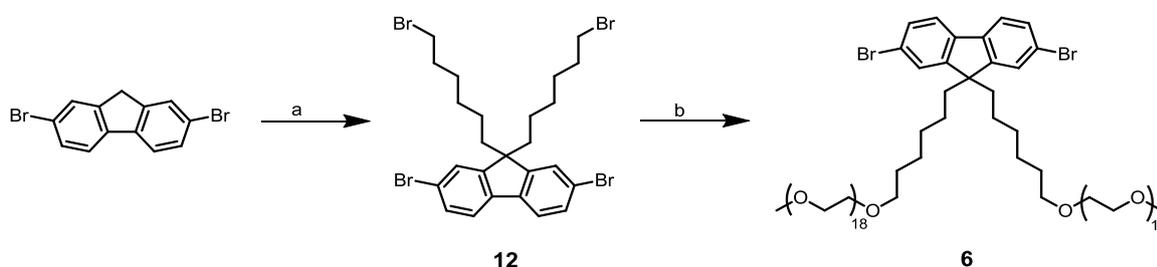


Abbildung 36: Alkylierungsreaktion von 2,7-Dibromfluoren zu 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)9H-fluoren (**12**) und Williamson-Ethersynthese von **12** zu 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-(poly-ethylenglycol)hexyl)-9H-fluoren (**6**). (a) 50 %ige wässrige NaOH, TBAB, 1,6-Dibromhexan, 80 °C, 12 h; (b) NaH, PEG 750, THF, RT, 96 h.

Ausgehend von 2,7-Dibromfluoren wird zu Beginn der Synthese in 9-Position des Fluorens alkyliert. Die Reaktionsbedingungen der Alkylierung sind analog zu der Darstellung der Fluorenmonomere **2** und **3**. Man erhält einen grau-weißen kristallinen Feststoff in einer 63 %igen Ausbeute. **12** wird mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

Die erfolgreiche Umsetzung vom unalkylierten Edukt zu 2,7-Dibrom-9,9-*bis*(6-bromhexyl)9*H*-fluoren (**12**) ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch eine Triplett-Resonanz und fünf Multipllett-Resonanzen zwischen $\delta = 0,54$ und $\delta = 3,29$ ppm für die aliphatischen Wasserstoffatome der Bromhexyl-Ketten erkennbar, dabei zeigt das Triplet bei $\delta = 3,29$ ppm die Verknüpfung der Ketten an die 9-Position des Fluorens an.

Die gewünschte Masse der Verbindung konnte in der APLI-MS bei einem Masse/Ladungsverhältnis von $m/z = 649,9$ und $651,9$ gefunden werden.

Im zweiten Schritt wird **12** in einer Williamson-Ethersynthese umgesetzt. Die Alkoholfunktion des Polyethylenglycols wird mit Hilfe von Natriumhydrid deprotoniert und das entstandene Alkoholat reagiert über eine nucleophile Substitution mit dem primären Bromid von 1,6-Dibromhexan (**12**).

Die Reinigung des Monomers **6** verlief in drei Schritten. Im ersten säulenchromatographischen Reinigungsschritt wird **12** vom Rohprodukt über Kieselgel mit 10 % MeOH/CH₂Cl₂ abgetrennt. In einer MALDI-TOF-MS-Untersuchung konnten drei verschiedene Substanzen detektiert werden: das Edukt PEG 750 (**13**), eine einfach PEG-substituierte Fluorenspezies (**14**) und das gewünschte Produkt **6** (Abbildung 37).

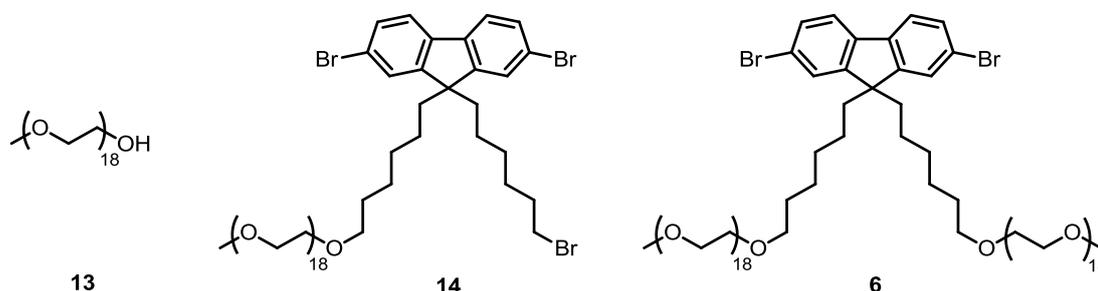


Abbildung 37: Bestandteile des Rohprodukts nach der ersten säulenchromatographischen Reinigung.

Mit Hilfe einer RP18-Säule (Korngröße: 40 μm , 60 \AA) und Acetonitril/Wasser als Eluent wird im zweiten Reinigungsschritt **13** und **14** abgetrennt und der restliche Anteil von **13** durch Umkristallisation aus Diethylether in der Kälte vom gewünschten Produkt entfernt. **6** konnte als farbloser seifiger Feststoff in 35-%iger Ausbeute gewonnen werden. Das Produkt wird mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht und charakterisiert.

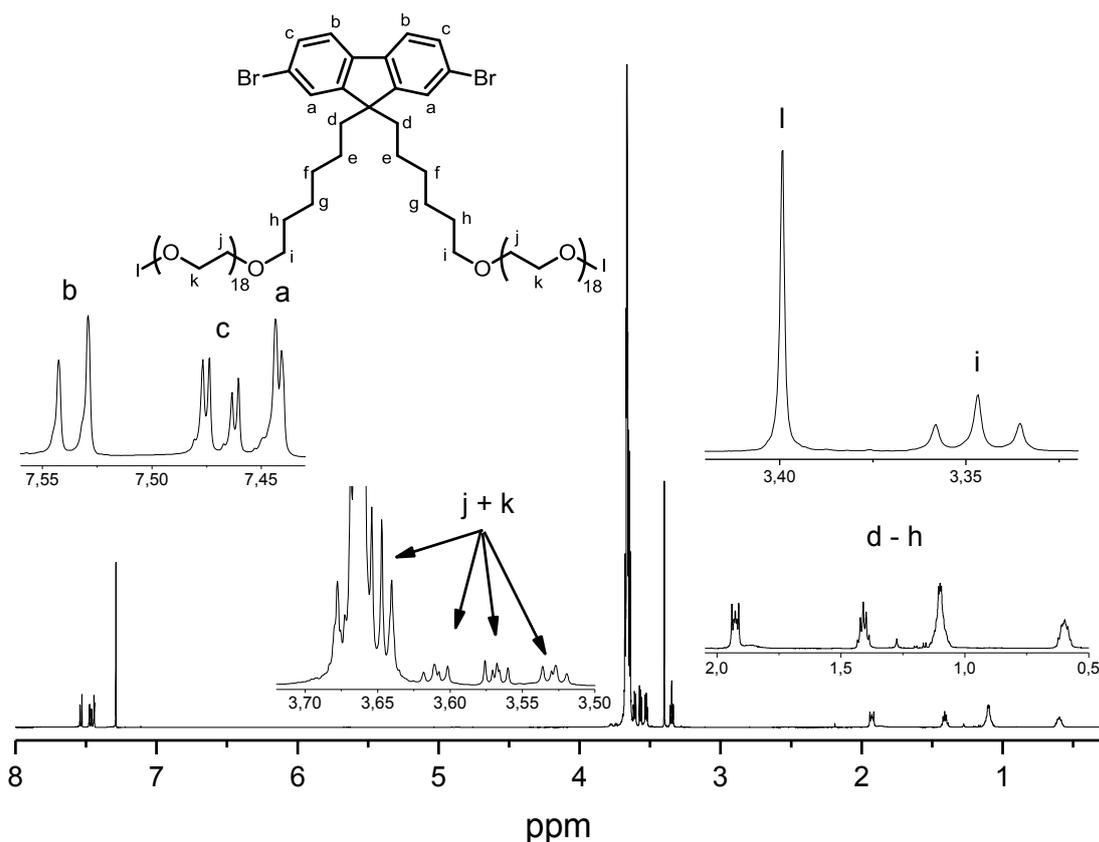


Abbildung 38: $^1\text{H-NMR}$ von **6**, aufgenommen in CDCl_3 .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 38) von **6** sind die Protonen der eingeführten Polyethylenglycol-Ketten als breites Multiplett bei $\delta = 3,64 - 3,72$ ppm zu sehen. Zudem sind drei weitere Multipletts zwischen $\delta = 3,52$ und $\delta = 3,62$ ppm zu erkennen, die auch den Protonen der eingefügten polymeren Ketten zu geordnet werden können. Das Singulett bei $\delta = 3,77$ ppm wird den endständigen Methyl-Protonen der PEG-Ketten zugeordnet. Außerdem lässt sich die erfolgreiche Verknüpfung der PEG-Ketten mit den Bromhexyl-Substituenten an der Triplet-Resonanz bei $\delta = 3,35$ ppm erkennen. Dieses Signal gehört zu den Methylen-Protonen in alpha-Stellung zu den PEG-Ketten. Die restlichen Protonen der Hexyl-Ketten lassen sich als Multipletts zwischen $\delta = 0,56$ und $\delta = 1,97$ ppm erkennen. Im aromatischen Bereich ist das typische Aufspaltungsmuster eines dibromierten Fluoren-Ringes zu sehen. Die Resonanzen erscheinen als zwei Dubletts bei $\delta = 7,54$ ppm mit der Kopplungskonstanten $^3J = 8,0$ Hz und bei $\delta = 7,44$ ppm mit der Kopplungskonstanten $^4J = 1,7$ Hz und als ein Dublett vom Dublett bei 7,47 ppm mit den Kopplungskonstanten $^3J = 8,0$ Hz und $^4J = 1,8$ Hz. Stellt man die Integrale aller Signale in Relation zueinander lässt sich erkennen, dass die Polyethylenketten, wie erwartet, aus durchschnittlich 17,5 Wiederholungseinheiten bestehen. Dies kann auch durch das Ergebnis der MALDI-TOF-MS Messung bestätigt werden. Hier zeigt sich ein „Signal-Berg“

zwischen 1700 g/mol und 2400 g/mol mit Peaks im Abstand von 44,0 g/mol, dies entspricht der molaren Masse der Wiederholungseinheit der PEG-Kette. Der größte Peak liegt bei 2069,8 g/mol, zieht man die molare Masse des Fluorens und der Hexylketten ab, kommt man auf eine durchschnittliche Anzahl an Wiederholungseinheiten von $\bar{n} = 17,3$.

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** finden sich die erwarteten sechs Kohlenstoffsignale der nichtäquivalenten Kohlenwasserstoffe der Fluoren-Einheit bei $\delta = 152,4$; 139,0; 130,2; 126,1; 121,5; 121,2 ppm wieder. Die Kohlenstoffatome der Polyethoxyethylketten zeigen Resonanzen bei $\delta = 72,5$; 71,9; 71,3; 70,6 (2*); 70,5; 70,0 ppm. Das zur PEG-Kette alpha-ständige Kohlenstoffatom der Hexyl-Kette, ist tieffeldverschoben und zeigt eine Resonanz bei $\delta = 59,0$ ppm. Die restlichen Kohlenstoffatome der Hexyl-Kette erscheinen bei $\delta = 40,1$; 29,7; 29,5; 25,7 und 23,5 ppm.

Für die Synthese eines alternierenden Copolymers aus Fluoren-Monomereinheiten mit kürzeren Ethoxy-Ethyl-Ketten, wird ein Comonomer mit Seitenketten, die aus drei Ethoxy-Ethyl-Einheiten bestehen, dargestellt. Die Polymerisation wird als Suzuki-Miyaura-Kupplung durchgeführt werden, daher wird der Boronsäureester 2,2'-(9,9-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)-ethyl)-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**17**) synthetisiert (Abbildung 39).

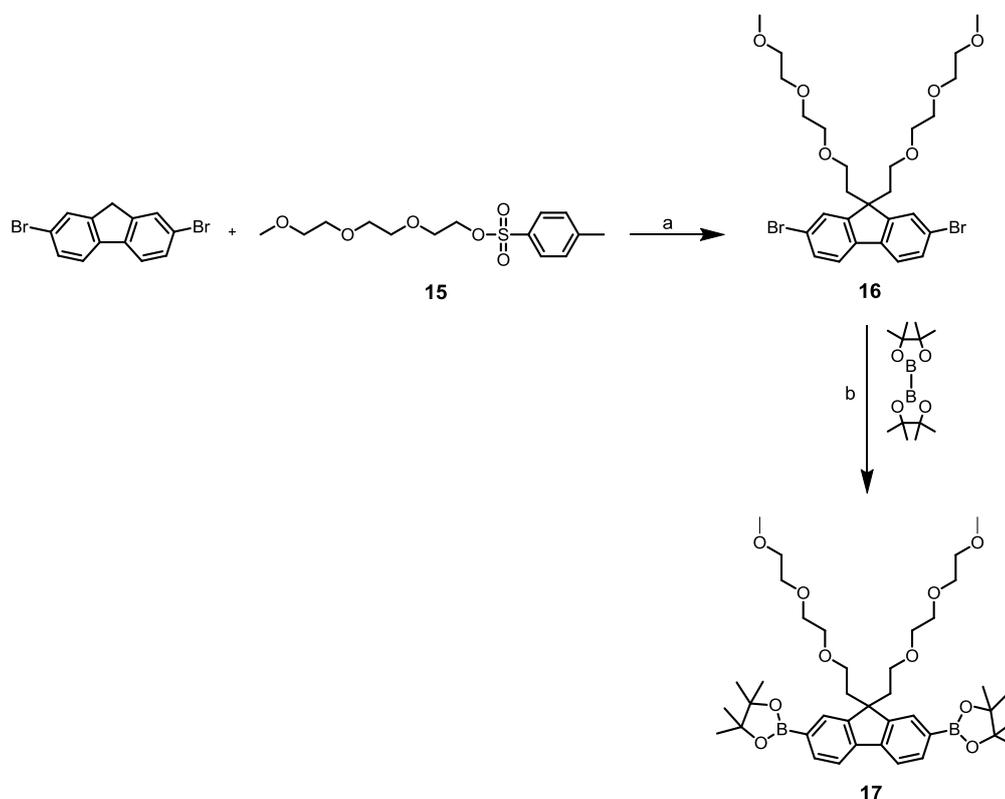


Abbildung 39: Darstellung von **19**: (a) NaH, tr. DMF, RT, 12 h; (b) tr. Dioxan, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$.

Analog zur Synthese von **4** wird zuerst 2,7-Dibromfluoren über eine Alkylierungsreaktion in 2,7-Dibrom-9,9-*bis*(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9*H*-fluoren (**16**) überführt. **16** reagiert anschließend in einer Miyaura-Borolierung mit Bis(pinacolato)diboron zu 2,2'-(9,9-*bis*(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9*H*-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**17**) weiter.

Das benötigte Alkylierungsreagenz, 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzolsulfonat (**15**), wird über eine Tosylierungsreaktion synthetisiert. Für die Reaktion wird 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethanol mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und Triethylamin in Dichlormethan umgesetzt. Hierbei wird der Alkohol durch Triethylamin deprotoniert und in einer nucleophilen Substitution die Tosylatgruppe eingeführt (Abbildung 40).

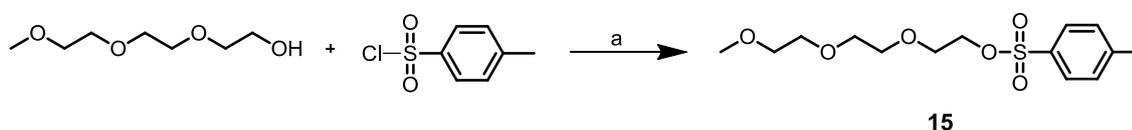


Abbildung 40: Tosylierungsreaktion von 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethanol mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid: (a) Triethylamin, CH₂Cl₂, RT, 5 h.

Es wird eine farblose, ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 86 % erhalten. Die Charakterisierung von **15** über NMR-Spektroskopie und LC-MS stimmen mit denen der Literatur überein.

Im nächsten Schritt wird 2,7-Dibromfluoren mit **15** in einer Alkylierungsreaktion zu 2,7-Dibrom-9,9-*bis*(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9*H*-fluoren (**16**) umgesetzt. Hierbei wird zunächst 2,7-Dibrom-9*H*-fluoren in DMF bei 0 °C mit Natriumhydrid an der Methylenbrücke deprotoniert und in einer anschließenden nucleophilen Substitution mit dem Tosylat zweifach alkyliert. **16** wird als weißer, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 72 % gewonnen. Die Charakterisierung von **16** erfolgt mittels NMR- und LC-MS-Messungen und stimmen mit denen der Literatur überein.^[119]

Das Zielmonomer 2,2'-(9,9-*bis*(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9*H*-fluoren-2,7-diyl)bis-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (**17**) wird im letzten Schritt durch Miyaura-Boro-lierung von **16** mit Bis(pinacolato)diboron analog zur Synthese von **4** dargestellt.

17 konnte als farblose Kristalle in einer Ausbeute von 53 % isoliert und mittels NMR- und GC-MS-Messungen charakterisiert werden. Die Analysedaten von **17** stimmen mit denen der Literatur überein.

4.2.2 Synthese der Comonomere für die Einstellung unterschiedlicher optoelektronischer Eigenschaften

Als erstes werden zwei Triphenylamin-basierte Monomere, das *para*-methyl-substituiertes Triphenylamin, 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)-*N*-(*p*-tolyl)anilin (**7**), und ein Bis(triphenylamin)-substituierte Fluoren, 4,4'-(9*H*-fluoren-9,9-diyl)*bis*(*N,N*-diphenylanilin) (**8**) dargestellt (Abbildung 34).

Das erste Monomer 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)-*N*-(*p*-tolyl)anilin (**7**) wird über eine Buchwald-Hartwig-Aminierung aus 1-Brom-4-Iodbenzol und *p*-Toluidin synthetisiert. Für diese Reaktion kommt ein Katalysatorsystem zum Einsatz, das aus Pd₂(dba)₃ (Katalysator) und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen DPPF (Ligand) zusammengesetzt ist. Solche katalytische Systeme mit zweizählige Chelatliganden sind am effektivsten für die Koppung von primären Aminen mit Arylhalogeniden, da diese eine β -Hydrideliminierung der reaktiven Palladium-Amin-Spezies vermeidet. Dies macht eine direkte "Doppel-Arylierung" des Anilins, des *p*-Toluidins, in einer Eintopfsynthese nach einem von Louie et al. modifizierten Verfahren möglich (Abbildung 41).^[120]

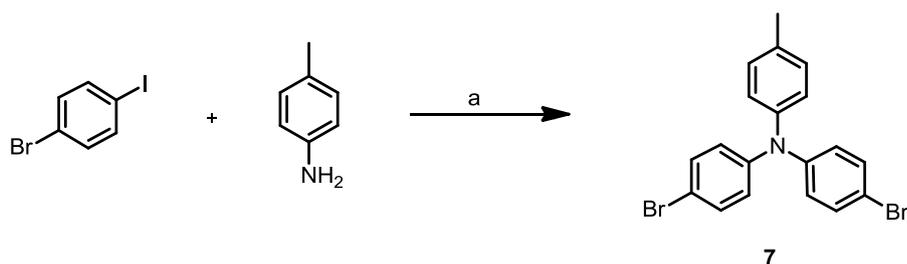


Abbildung 41: Aminierung nach Buchwald und Hartwig zum Triphenylamin-Monomer **7**: (a) Pd₂(dba)₃, DPPF, NaO-*t*-Bu, Toluol, 90 °C, 24 h.

Als Arylhalogenid wird 1-Brom-4-Iodbenzol verwendet. Dies gestattet die Synthese eines dibromfunktionalisierten Monomeres in einem Schritt, da durch die niedrigere Dissoziationsenergie der C-I-Bindung im Vergleich zu einer C-Br-Bindung bei der oxidativen Addition bevorzugt der Palladium(II)-Iodid-Komplex gebildet wird. Als Base wird das für diese Reaktion häufig verwendete Natrium-*tert*-butanolat NaO-*t*-Bu angewendet und Toluol als Lösungsmittel. Die Ausbeute der Kupplung liegt bei 61 %. Die Molekülstruktur von Monomer **7** wird durch Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** zeigt im aromatischen Bereich vier Dubletts, die den Protonen der Phenylringe zugeordnet werden können. Die Signale bei $\delta = 7,32$ ppm (³J = 8,9 Hz) und 7,09 ppm (³J = 8,1 Hz) lassen sich den Protonen der Phenylringe zuordnen, an denen der Brom-Substituent gebunden ist, wobei das Signal bei $\delta = 7,32$ ppm auf-

grund des Einflusses der benachbarten funktionellen Halogen-Gruppen weiter feldabwärts verschoben ist. Die anderen beiden Dubletts bei $\delta = 6,97$ ppm ($^3J = 8,4$ Hz) und bei $\delta = 6,92$ ppm ($^3J = 8,9$ Hz) gehören zu den Protonen des Phenylringes in ortho-Stellung zur Methylgruppe. Die aliphatische Methylgruppe zeigt ein Singulett bei $\delta = 2,33$ ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum können 8 aromatischen Signale neben dem der Resonanz für das Methylkohlenstoffatom ($\delta = 20,5$ ppm) beobachtet werden. Eine ^{13}C -NMR(DEPT135)-Analyse zeigt wie erwartet vier tertäre sowie vier quaternäre Kohlenstoffatome. Unter den quartären Signalen ist eine charakteristische Resonanz für ein C-Br bei $\delta = 115,0$ ppm zu sehen. Die molekulare Struktur von **9** wird auch durch die massenspektrometrischen Untersuchung mit dem erhaltenen Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 419$ g/mol bestätigt.

Das nächste Triphenylamin-basierte Monomer ist das Bis(triphenylamin)-substituierte Fluoren, 4,4'-(9H-fluoren-9,9-diyl)bis(*N,N*-diphenylanilin) (**8**).

Die Einführung der Triphenylamin-Gruppen an der 9-Position des Fluorens wird über eine Friedel-Crafts-Alkylierung mit 2,7-Dibromfluorenon und im großem Überschuss vorliegendem Triphenylamin erreicht. Unter den Reaktionsbedingungen mit Methansulfonsäure als Katalysator liegt das Fluorenon-Monomer als 9-Fluorenylkation vor.^[121] In Abbildung 42 ist die Syntheseroute gezeigt. Ein großer Überschuss des Amins muss verwendet werden, da eine Reaktion der freien para-Stellungen des Triphenylamins zu verbrückten Spezies verhindert werden soll. Das gewünschte Monomer **8** wird in Form weißer Kristalle in einer Ausbeute von 76 % gewonnen. Die Charakterisierung von **8** erfolgt mittels NMR- und GC-MS-Messungen und stimmen mit denen der Literatur überein.^[121]

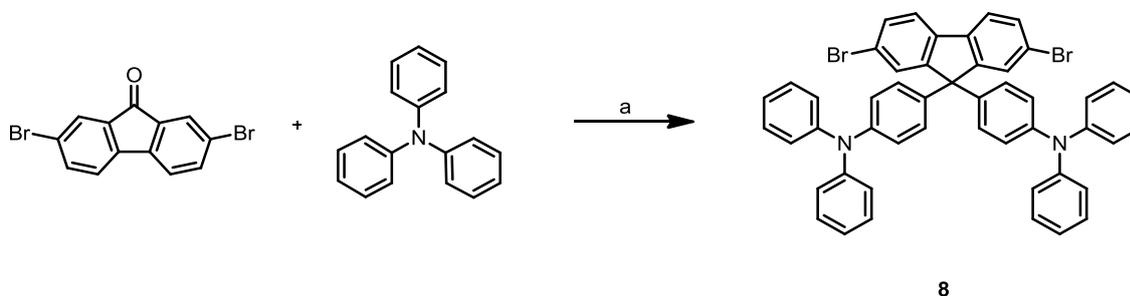


Abbildung 42: Synthese des Triphenylamin-basierten Monomers **8**: (a) Methansulfonsäure, 140°C, 6 h.

Die Darstellung der Thiophen-Copolymere verlaufen über eine Kupplung nach Stille, dafür werden zwei distannylierte Thiophen-Monomere, 2,5-Bis(tributylstannyl)thiophen

(**9**) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**10**), verwendet. **9** ist kommerziell erhältlich und **10** wird durch Stannylierung von 2,2'-Bithiophen erhalten (Abbildung 43).

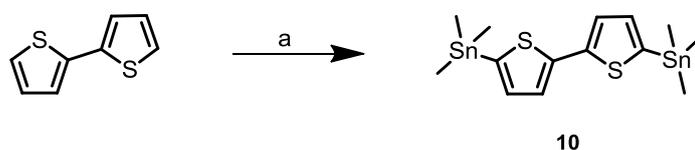


Abbildung 43: Stannylierung von 2,2'-Bithiophen zu **10**: (a) Trimethylzinnchlorid, *n*-BuLi, TMEDA, tr. *n*-Hexan, tr. THF, RT, 12h.

Für die Synthese von **10** wird zunächst 2,2'-Bithiophen mit Hilfe von *n*-BuLi in 5-Position dilithiiert und dann mit Trimethylzinnchlorid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Die Darstellung von Monomer **10** gelang in einer Ausbeute von 60 %. Über NMR-Spektroskopie und GC-MS kann **10** identifiziert werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** sind zwei Dubletts im aromatischen Bereich zu erkennen, wobei das Signal bei $\delta = 7,30\text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 3,3\text{ Hz}$ den Protonen zugeordnet werden kann, die in alpha-Stellung zur Stannylgruppe stehen, da diese durch die Stannyl-gruppe weiter tieffeldverschoben sind. Das andere Dublett bei $\delta = 7,11\text{ ppm}$ ($^3J = 3,4\text{ Hz}$) kann somit den anderen Protonen der Thiophen-Ringe zugeordnet werden. Die Protonen der Methylgruppen der Stannane zeigen ein Singulett bei $\delta = 0,41\text{ ppm}$.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt 4 aromatische Signale und eine charakteristische Resonanz für die Methylgruppen der Stannyl-Funktionen bei $\delta = -8,2\text{ ppm}$. Zudem lassen sich durch die $^{13}\text{C-NMR}$ -(DEPT135)-Analyse erwartungsgemäß zwei tertiäre sowie zwei quaternäre Kohlenstoffatome lokalisieren. Die GC-MS Untersuchung zeigt einen Molekül-Peak bei $m/z = 492,0$.

Bei der Synthese des 2,1,3-Benzothiadiazol-Monomers, 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**11**), erfolgt die Einführung der Boronat-Funktionen wie bei der Synthese von **4** und **17** über eine Miyaura-Borylierung durch eine Kreuzkupplung von Bis(pinacolato)diboron mit 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (Abbildung 44).

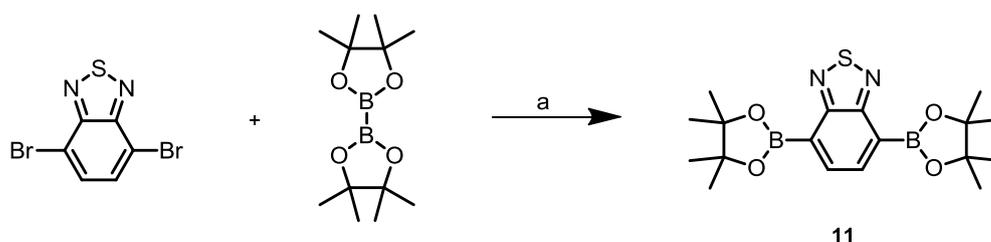


Abbildung 44: Miyaura-Borylierung von 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol zu **11**: (a) Dioxan, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** zeigt die erfolgreiche Borylierung durch das Auftreten des Singuletts bei 1,44 ppm der Methylgruppen des Boronsäureesters. Zudem ist im aromatischen Bereich im Vergleich zum Edukt ein tieffeldverschobenes Singulett bei 8,13 ppm zu erkennen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten erwartungsgemäß die Signale der Pinakolestergruppe bei $\delta = 24,9$ und $\delta = 84,4$ ppm auf. Die ^{13}C -NMR(DEPT135) Analyse zeigt die Kohlenstoffatome des Benzothiadiazol als ein tertiäres (137,7 ppm) sowie ein quaternäres (157,0 ppm) Signal. Wie im Spektrum von **4** und **17** ist das Signal des aromatischen Benzothiadiazol-Kohlenstoffes, an dem das Bor gebunden ist, nicht sichtbar. Im GC-Massenspektrum wird ein Molekülpeak bei $m/z = 388$ gefunden.

4.3 Synthese der polaren Fluoren-Copolymere

Im Rahmen dieser Arbeit werden nun einige in polaren Lösungsmitteln lösliche Copolymere synthetisiert (Abbildung 45).

Für die Synthese der Copolymere werden verschiedene Synthesemethoden verwendet, wobei bei allen Polymeren das Fluoren-Monomer mit PEG-Seitenketten **8** als Basismonomer dient. Die Synthesen erfolgen dabei zum einen durch Palladium(0)-katalysierte C-C-Kreuzkupplungsreaktionen nach Stille oder Suzuki (**P5** – **P8**) mit den entsprechenden di-stannylierten (**9** und **10**) bzw. diborylierten (**11** und **17**) Monomeren, zum anderen über eine Nickel(0)-vermittelte Kupplung nach Yamamoto (**P9** – **P10**) aus den dibromfunktionalen Monomeren (**7** und **8**).

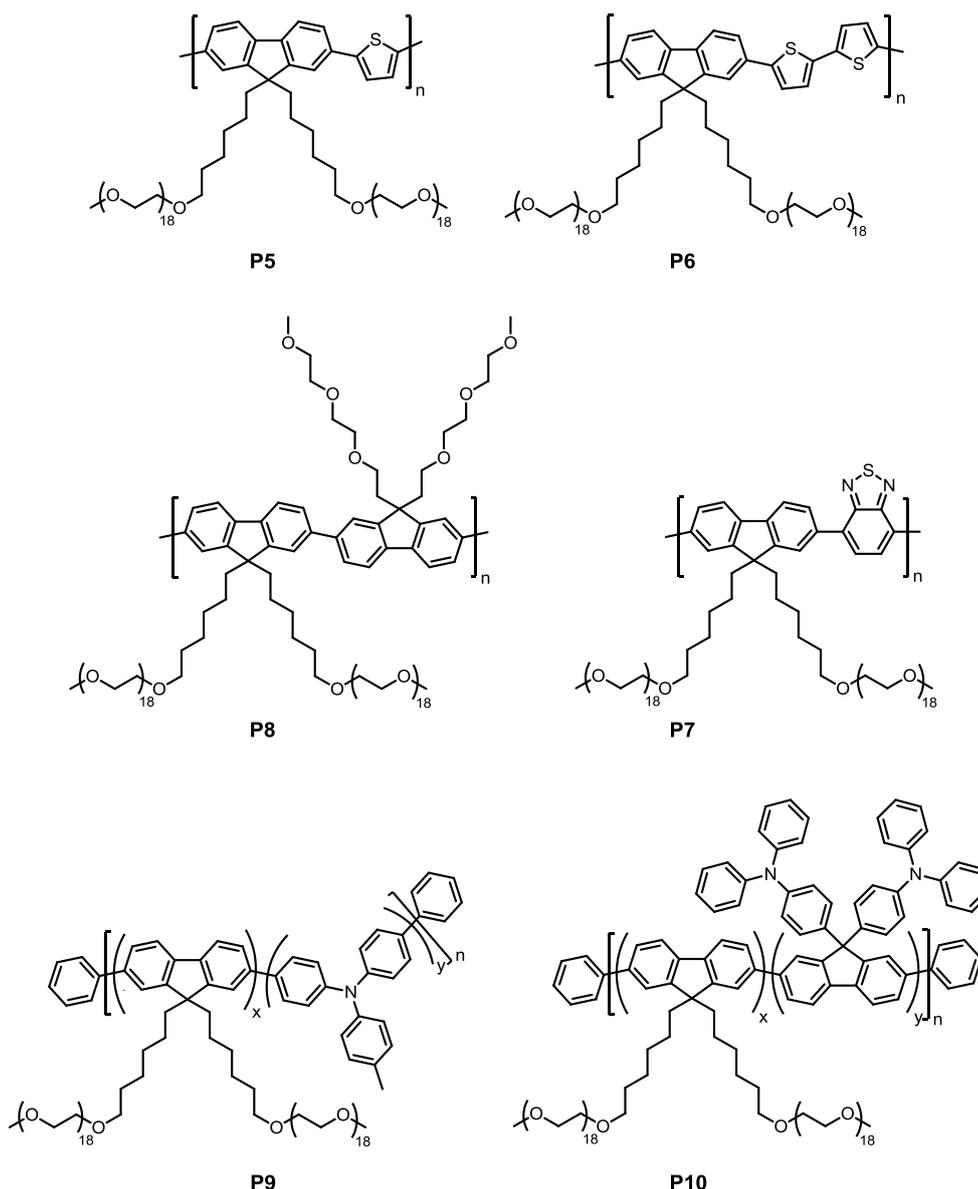


Abbildung 45: Übersicht über die synthetisierten Copolymere **P5 – P10**.

Zusätzlich zu den Charakterisierungsmethoden die schon bei den Copolymeren aus Kapitel 3 verwendet werden, wie NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie (GPC), thermischen Analysen (DSC/TGA), UV/Vis-Spektroskopie, Photolumineszenz-Spektroskopie und AC-2-Photoelektronenspektroskopie, werden die synthetisierten Copolymere auch auf ihre Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln getestet.

4.3.1 Synthese der Fluoren-Copolymere durch Stille-Reaktion

Die Synthese der alternierenden Copolymere **P5** und **P6** erfolgt mittels Stille-Kupplung mit den distannylierten Comonomeren **9** oder **10**, dem Monomer **6** und 5 mol%

Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chlorid ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) als Katalysator in einer trockenen Toluol/THF-Mischung mikrowellenunterstützt (bei 400 W und 120 °C) für 40 min (Abbildung 46).

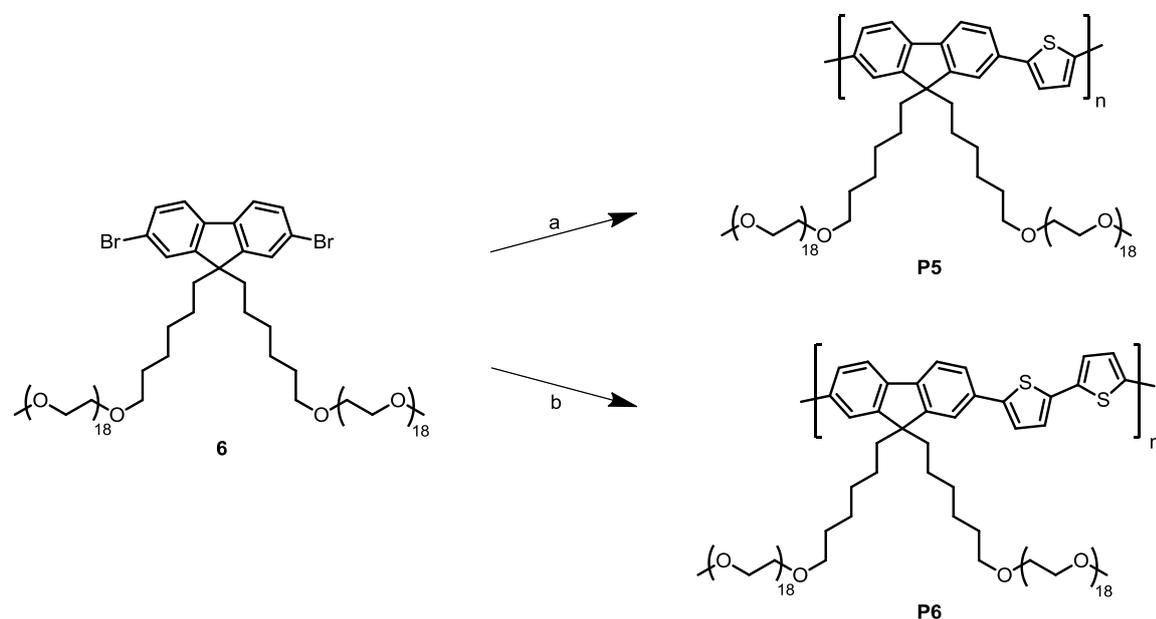


Abbildung 46: Synthese der alternierenden Copolymere **P5** und **P6** basierend auf Monomer **6** über Stille-Kupplung: (a) **9**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, tr. Toluol, tr. THF, μW 400, 120 °C, 40 min; (b) **10**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, tr. Toluol, tr. THF, μW 400 W, 120 °C, 40 min.

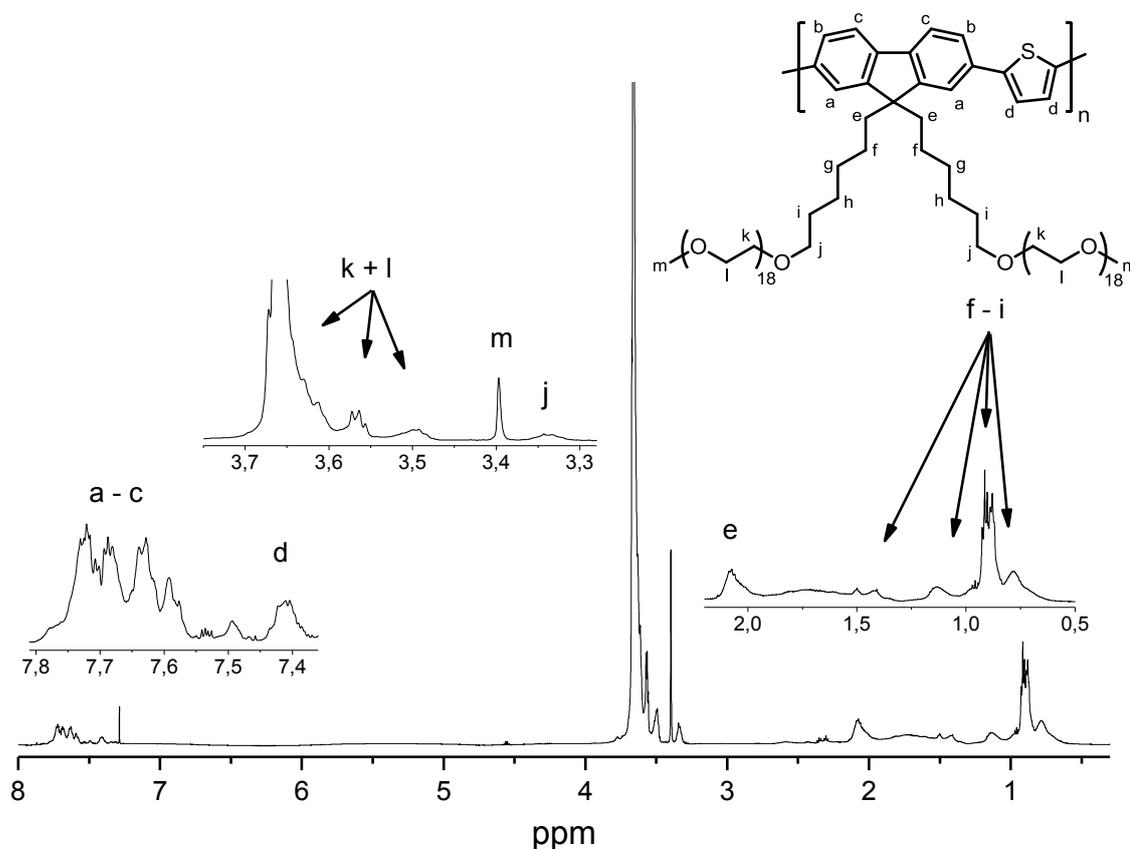
Nach wässriger Aufarbeitung wurden die Copolymere in Ethanol gelöst und mit dem Austauschharz Purolite 920[®] bei 50 °C für 48 h gerührt, um die Palladium-Reste des Katalysators zu entfernen. Da die Copolymere in verschiedenen Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Aceton, Methanol) nicht ausgefällt werden konnten, werden die niedermolekularen Fraktionen der Copolymere über eine Dialyse in 80% Wasser/ 20 % Ethanol mit einer Dialysemembran (cutoff 6000 - 8000 g/mol) abgetrennt. Anschließend werden die Copolymer-Lösungen in Chloroform extrahiert und im Hochvakuum getrocknet. Aufgrund der Polyethylenglycol-Ketten sind die Copolymere hygroskopisch, wodurch sich Wasser an die Polymere anlagert. Das Wasser wird über eine Lyophilisierung der Polymere entfernt. **P5** wird als rotes Öl in einer Ausbeute von 67 % und **P6** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 56 % erhalten.

Die GPC-Messungen erfolgen in Chloroform und ergeben für beide Copolymere recht ähnliche Molekulargewichte. Die erreichten Molekulargewichte und Polydispersitäten von **P5** und **P6** sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: GPC-Analyse der Copolymere **P5** und **P6**.

Copolymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
P5	13100	21600	1,65
P6	14000	23000	1,64

Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie der Copolymere stehen im Einklang mit den angenommenen Strukturen.

**Abbildung 47:** ¹H-NMR von **P5**, aufgenommen in CDCl₃

Das ¹H-NMR-Spektrum von **P5** (Abbildung 47) zeigt im aromatischen Bereich die Fluoren-Wasserstoffatome (a – c) als breites Multiplett bei $\delta = 7,58 - 7,73$ ppm und die Protonen des Thiophen-Rings (d) ebenfalls als eine breite Multiplett-Resonanz bei $\delta = 7,38 - 7,44$ ppm. Das Verhältnis der Integrale der Fluoren-Signale zu denen des Thiophens liegt erwartungsgemäß bei 3:1. Die Signale der PEG-Seitenketten (l + m) zeigen im aliphatischen Bereich des Spektrums wie erwartet ein breites Multiplett bei $\delta = 3,61 - 3,67$ ppm und zwei Multipletts mit Maxima bei $\delta = 3,49$ und $\delta = 3,56$ ppm. Zudem sieht man bei $\delta = 3,47$ ppm ein Singulett-Signal der endständigen Methyl-

Protonen der PEG-Ketten (o). Eine Multipllett-Resonanz bei $\delta = 3,33$ ppm zeigt die Wasserstoffatomen der Hexyl-Kette in alpha-Stellung zur PEG-Ketten (k) an. Die restlichen Protonen der Hexyl-Ketten (e – j) lassen sich als Multipletts zwischen $\delta = 0,78$ und $\delta = 2,08$ ppm erkennen.

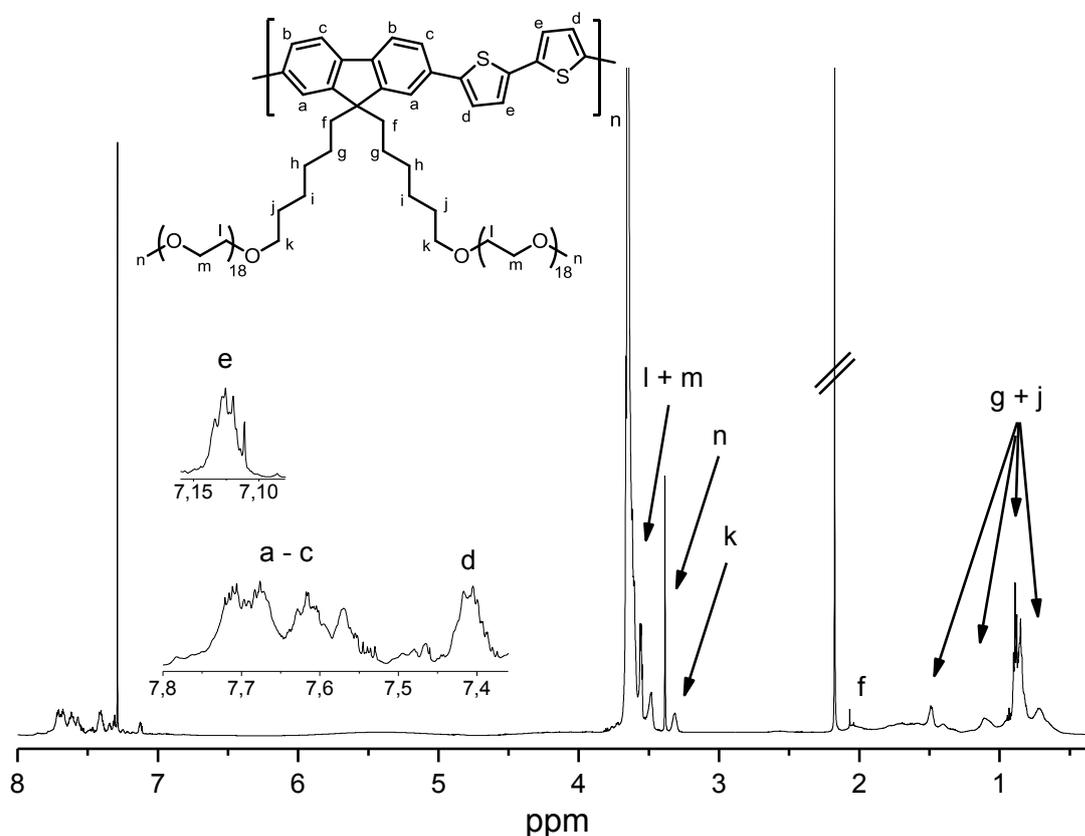


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ von **P6**, aufgenommen in CDCl_3 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P6** (Abbildung 48) ähnelt dem von **P5**, so weisen die Signale der PEG-Seitenketten und des Hexyl-Linkers im aliphatischen Bereich zwischen $\delta = 0,86$ und $\delta = 3,65$ ppm sehr ähnliche Resonanzen auf. Den Unterschied zu **P5** erkennt man im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. Da die zwei Thiophen-Ringe in direkter Nachbarschaft zueinander stehen, lässt sich eine zusätzliche Multipllett-Resonanz bei $\delta = 7,13$ ppm erkennen. Diese Protonen (e) sind aufgrund der jeweiligen benachbarten Thiophen-Ringe weiter hochfeldverschoben als die Protonen (d) bei $\delta = 7,35 - 7,43$ ppm, die in alpha-Stellung zum Fluoren-Ring stehen. Die Protonen des Fluoren-Rings (a – c) können als breites Multipllett bei $\delta = 7,46 - 7,75$ ppm detektiert werden. Das Verhältnis der Integrale der Fluoren-Signale zu denen der Thiophen-Ringe liegt erwartungsgemäß bei 3:1:1.

4.3.2 Synthese der Fluoren-Copolymere durch Suzuki-Reaktion

Die alternierenden Copolymere **P7** und **P8** werden mittels Suzuki-Kupplung aus den diborolierten Comonomeren **11** oder **17** und dem Monomer **6** in sauerstofffreier 2 M Natriumcarbonat-Lösung als Base und 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) in trockenem THF mikrowellenunterstützt (bei 400 W und 120 °C) für 40 min synthetisiert (Abbildung 49).

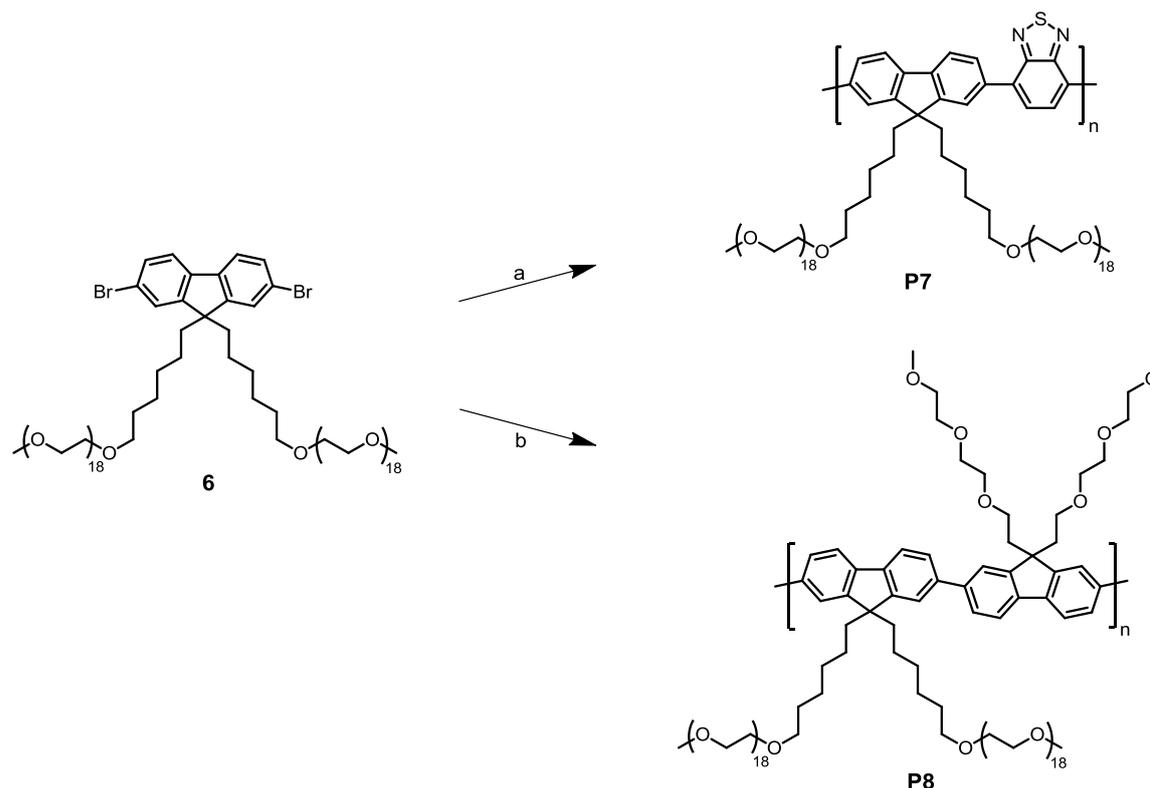


Abbildung 49: Synthese der alternierenden Copolymere **P7** und **P8** basierend auf Monomer **6** über eine Suzuki-Kupplung: (a) **11**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$; 2 M Na_2CO_3 , tr. Toluol, μW 400 W, 120 °C, 40 min; (b) **17**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$; 2 M Na_2CO_3 , tr. Toluol, μW 400 W, 120 °C, 40 min.

Die Reinigung der Copolymere **P7** und **P8** erfolgt analog zur Aufarbeitung der Copolymere **P5** und **P6**. Das Copolymer **P7** wird als rotes Öl in einer Ausbeute von 51 % und **P8** als gelber, wachsartiger Feststoff in einer Ausbeute von 60 % gewonnen.

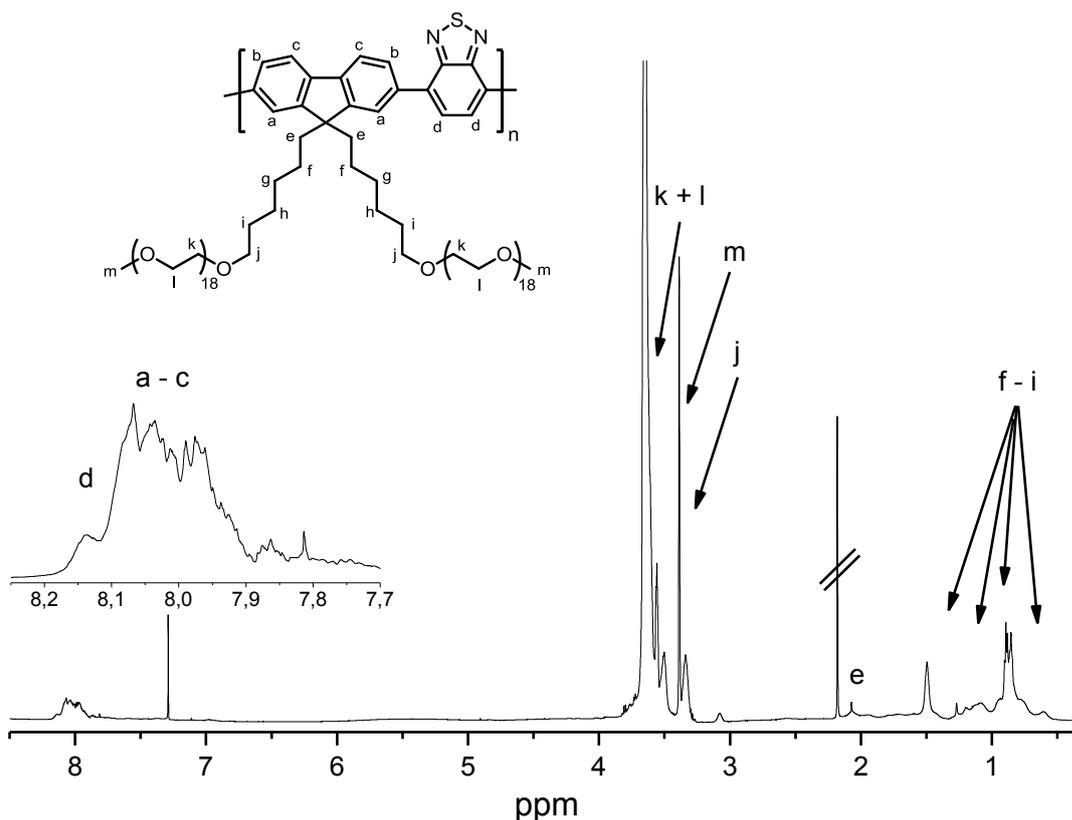
Die GPC-Messungen der Copolymere erfolgen in Chloroform. Die erreichten Molekulargewichte und Polydispersitäten von **P7** und **P8** sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: GPC-Analyse der Copolymere **P7** und **P8**.

Copolymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI
P7	12000	47000	3,92
P8	30600	101000	3,30

Das Molekulargewicht von **P8** liegt mit M_n = 30600 g/mol im Vergleich zu **P7** höher. Dies kann durch bessere Polymerisationseigenschaften der Fluoren-Monomere und durch das höhere Molgewicht des Fluoren-Comonomers **17** begründet werden.

Die angenommenen Strukturen der Copolymere **P7** und **P8** können durch NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Abbildung 50: ¹H-NMR von **P7**, aufgenommen in CDCl₃.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **P7** (Abbildung 50) zeigt im aromatischen Bereich zwei Multiplett-Signale, die sich überlagern. Dabei kann das weiter im Tieffeld liegende Signal bei δ = 8,14 ppm den Protonen des Benzothiadiazols (d) zugeordnet werden. Die Fluoren-Protonen (a – c) sind durch das Benzothiadiazol im Vergleich zu **P5** und **P6** hochfeldver-

schoben und zeigen ein breites Multiplett-Signal bei $\delta = 7,93 - 8,08$ ppm. Die Protonen der PEG- und Hexyl-Ketten des Fluoren-Monomers (e – m) zeigen keine unterschiedlichen Signatur der Signale im Vergleich zu den Spektren von **P5** bzw. **P6** und erscheinen im Bereich von $\delta = 0,74 - 3,65$ ppm.

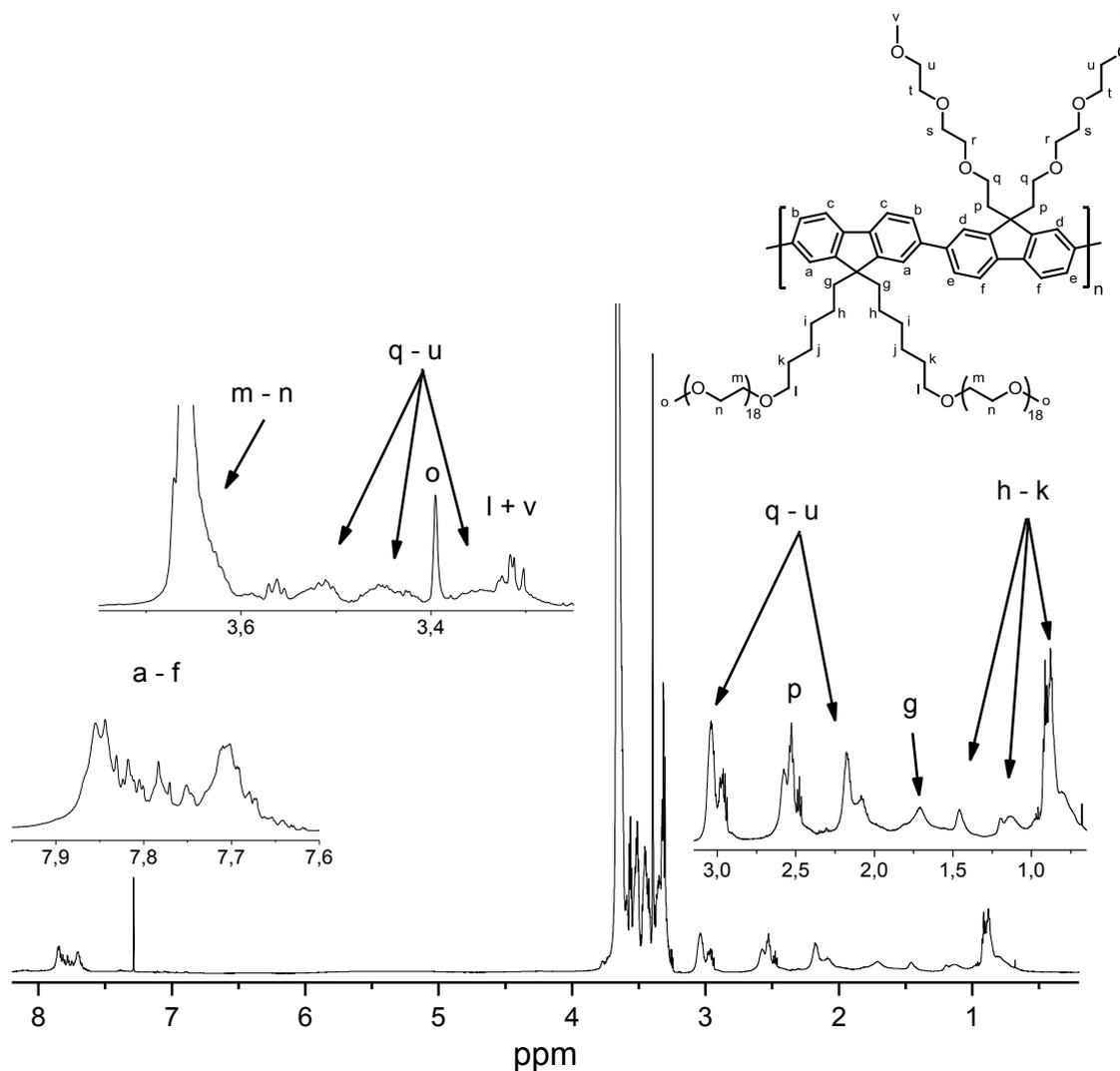


Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ von **P8**, aufgenommen in CDCl_3 .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P8** (Abbildung 51) werden die Protonen der beiden Fluoren-Monomerbausteine (a – f) als breites Multiplett bei $\delta = 7,65 - 7,85$ ppm angezeigt. Die Signale der jeweiligen Ethoxy-Ethyl-Ketten im aliphatischen Bereich des Spektrums spalten zumeist zu Multipletts ($\delta = 3,70 - 3,61$; $3,60 - 3,58$; $3,57 - 3,55$; $3,55 - 3,49$; $3,48 - 3,41$; $3,37 - 3,27$; $3,08 - 2,92$; $2,62 - 2,45$ ppm) und zu einem Singulett ($\delta = 3,40$ ppm) auf. Das Singulett bei $\delta = 3,40$ ppm kann den endständigen Methylgruppen der PEG-Ketten (o) und das Multiplett bei $\delta = 3,70 - 3,61$ ppm den Protonen (m + n) der PEG-Ketten zugeordnet werden. Den Wasserstoffatomen der Ethoxy-Ethyl-Ketten (p) in al-

pha-Stellung zum Fluoren-Ring wird das Multipllett bei 2,62 – 2,45 ppm zugeordnet. Die Protonen der Hexylketten (h – l) sind zwischen $\delta = 0,89$ und $\delta = 2,10$ ppm als drei Multiplletts und ein Singulett zu erkennen.

4.3.3 Synthese der Fluoren-Copolymere durch Yamamoto-Reaktion

Die Synthese der statistischen Copolymere **P10** und **P11** erfolgt mittels Yamamoto-Kupplung. Für die Synthese werden Monomer **6** und jeweils 15 mol% der Monomere **7** bzw. **8** verwendet. Die Reaktion verläuft unter Ausschluss von Sauerstoff und Licht mit dem Katalysator Bis(cyclooctadien)nickel(0) in einem Toluol/DMF-Gemisch mikrowellenunterstützt (bei 400 W und 120 °C) für 30 min. Nach der Reaktion wird Brombenzol als Endcapper dazugegeben und weiter 10 min im Mikrowellenreaktor bei gleicher Temperatur gerührt (Abbildung 52).

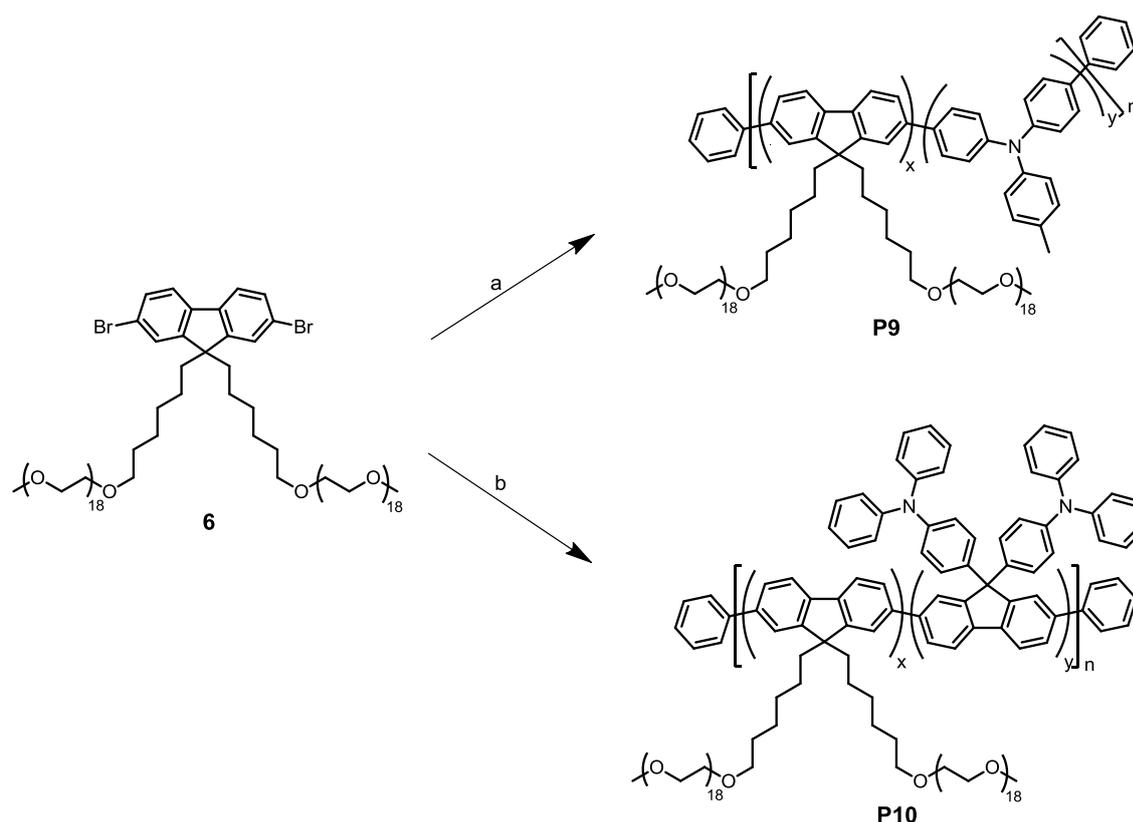


Abbildung 52: Synthese der statistischen Copolymere **P9** und **P10** basierend auf Monomer **6** und den Comonomeren **7** bzw. **8** über Yamamoto-Kupplung: (a) **7** (15 mol%), Brombenzol, Ni(COD)₂, COD, tr. Toluol, tr. DMF, μ W 400 W, 120 °C, 40 min; (b) **8** (15 mol%), Brombenzol, Ni(COD)₂, COD, tr. Toluol, tr. DMF, μ W 400 W, 120 °C, 40 min.

Die Reinigung der Copolymere **P9** und **P10** erfolgt analog zu den Aufarbeitungsschritten der Copolymere **P5** – **P8**. Die Copolymere **P9** und **P10** werden als gelbe, wachsartige Feststoffe in einer Ausbeute von 52 % (**P9**) bzw. 47 % (**P10**) erhalten.

Die GPC-Messungen erfolgten in Chloroform. Die erreichten Molekulargewichte und Polydispersitäten von **P9** und **P10** sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: GPC-Analyse der Copolymere **P9** und **P10**.

Copolymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
P9	17300	32700	1,90
P10	40100	81600	2,04

Das Molekulargewicht von **P10** ($M_n = 40100$ g/mol) ist aufgrund des höheren Molgewichtes des Fluoren-Comonomers **8** und der höheren Reaktivität der Fluoren-Monomere höher als das von **P9**.

Über die NMR-Spektroskopie konnten die angenommenen Strukturen der einzelnen Polymere **P9** und **P10** bestätigt werden.

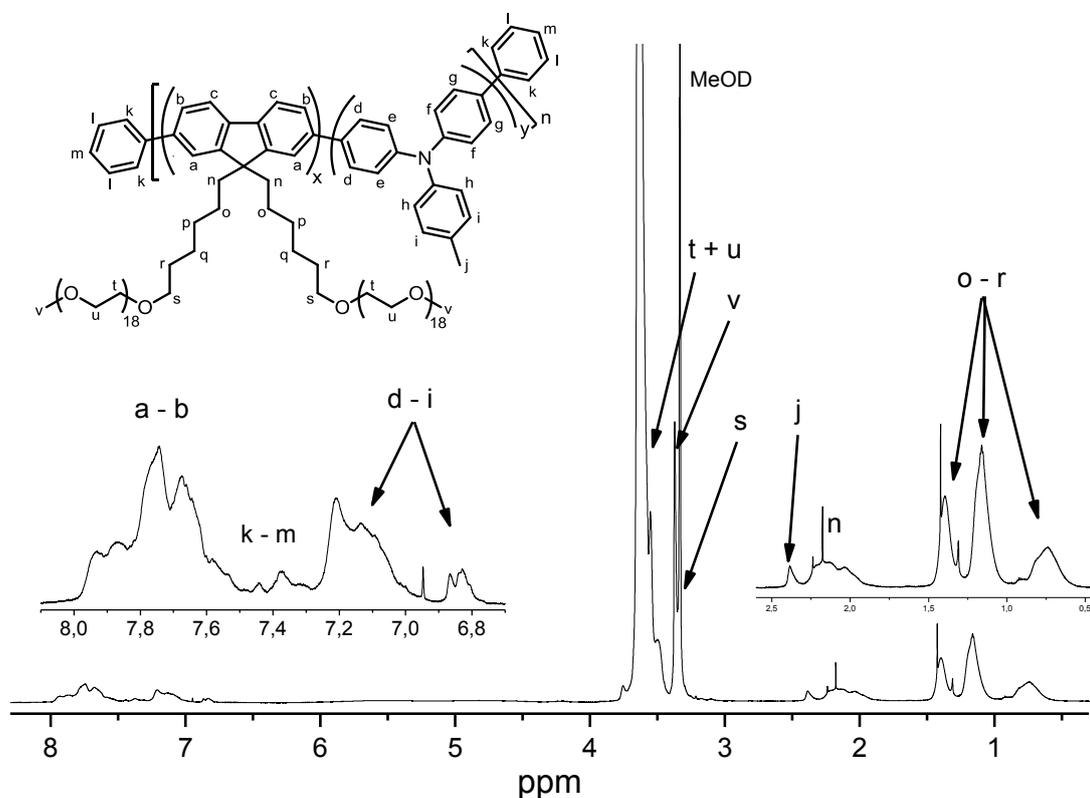


Abbildung 53: $^1\text{H-NMR}$ von **P9**, aufgenommen in MeOD.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers **P9** (Abbildung 53) zeigt im aromatischen Bereich drei Multipllett-Signale. Das Signal bei $\delta = 7,51 - 7,98$ ppm wird den Protonen der Fluoren-Monomerbausteine (a – c) und die Signale bei $\delta = 6,97 - 7,28$ ppm und $\delta = 6,91 - 6,76$ ppm den Protonen der Triphenylamin-Einheiten zugeordnet. Zudem erkennt man bei $\delta = 7,47 - 7,28$ ppm das Signal der Phenyl-Endgruppen. Die Resonanzen der Seitenketten des Fluoren-Monomers sind im aliphatischen Bereich zwischen $\delta = 3,70$ und $\delta = 0,74$ ppm zu sehen. Zusätzlich zu diesen Signalen lässt sich im aliphatischen Bereich ein Signal bei $\delta = 2,39$ ppm der Methylgruppe des Triphenylamin-Monomers zuordnen. Beim Copolymer **P9** handelt es sich um ein statistisches Copolymer mit einem Monomer-Verhältnis von 85 : 15. Im NMR wird durch Auswerten der Integrale der Signale im aromatischen Bereich des Fluorens und die des Triphenylamins das tatsächliche Verhältnis der Comonomerbausteine im entstandenen Copolymer bestimmt. Der Vergleich der berechneten Integrale der jeweiligen Monomere ergibt einen molaren Anteil des Triphenylamin-Monomers im Polymer von 14,8 %, somit wurde bei der Synthese Monomer **9** fast vollständig ins Copolymer eingebaut.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers **P10** (Abbildung 54) lassen sich im aromatischen Bereich ein breites Multipllett der Fluoren-Protonen (a – f) bei $\delta = 7,94 - 7,56$ ppm und drei Multipllett-Resonanzen der Protonen der Triphenylamin-Ringe (g – k) bei $\delta = 7,27 - 7,15$, $\delta = 7,13 - 7,04$ und $\delta = 7,04 - 6,86$ ppm erkennen. Zusätzlich ist ein Multipllett-Signal bei $\delta = 7,40 - 7,31$ ppm zu sehen, das den Phenyl-Endgruppen zugeordnet werden kann. Im aliphatischen Bereich sind die Resonanzen der Hexyl/PEG-Seitenketten (o – w) zwischen $\delta = 3,70$ und $\delta = 0,85$ ppm zu sehen. Wie bei **P9** handelt es sich bei **P10** auch um ein statistisches Copolymer mit einem Monomer-Verhältnis von 85 : 15. Da beide Monomere ein Fluorengrundgerüst besitzen, werden die Integrale der Signale des Triphenylamins und das gut getrennte Singulett-Signal der endständigen Methylgruppe der PEG-Seitenkette (w) bei $\delta = 3,39$ ppm zur Auswertung herangezogen, um das tatsächliche Verhältnis der Comonomerbausteine im entstandenen Copolymer zu bestimmen. Der Vergleich der berechneten Integrale der jeweiligen Monomere ergibt einen molaren Anteil des Triphenylamin-Monomers im Polymer von 19,3 %. Der Triphenylamin-Monomerbaustein hat somit einen höheren Anteil im entstandenen Copolymer, als bei der Synthese eingesetzt wurde. Daraus könnte geschlossen werden, dass das Monomer **10** im Vergleich zu Monomer **8** bevorzugt eingebaut wird. Dies lässt sich eventuell durch die PEG-Seitenketten des Monomers **8** begründen, die eine größere sterische Abschirmung bewirken. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass bei der Integration der NMR-Signale erhebliche Fehler auftreten können.

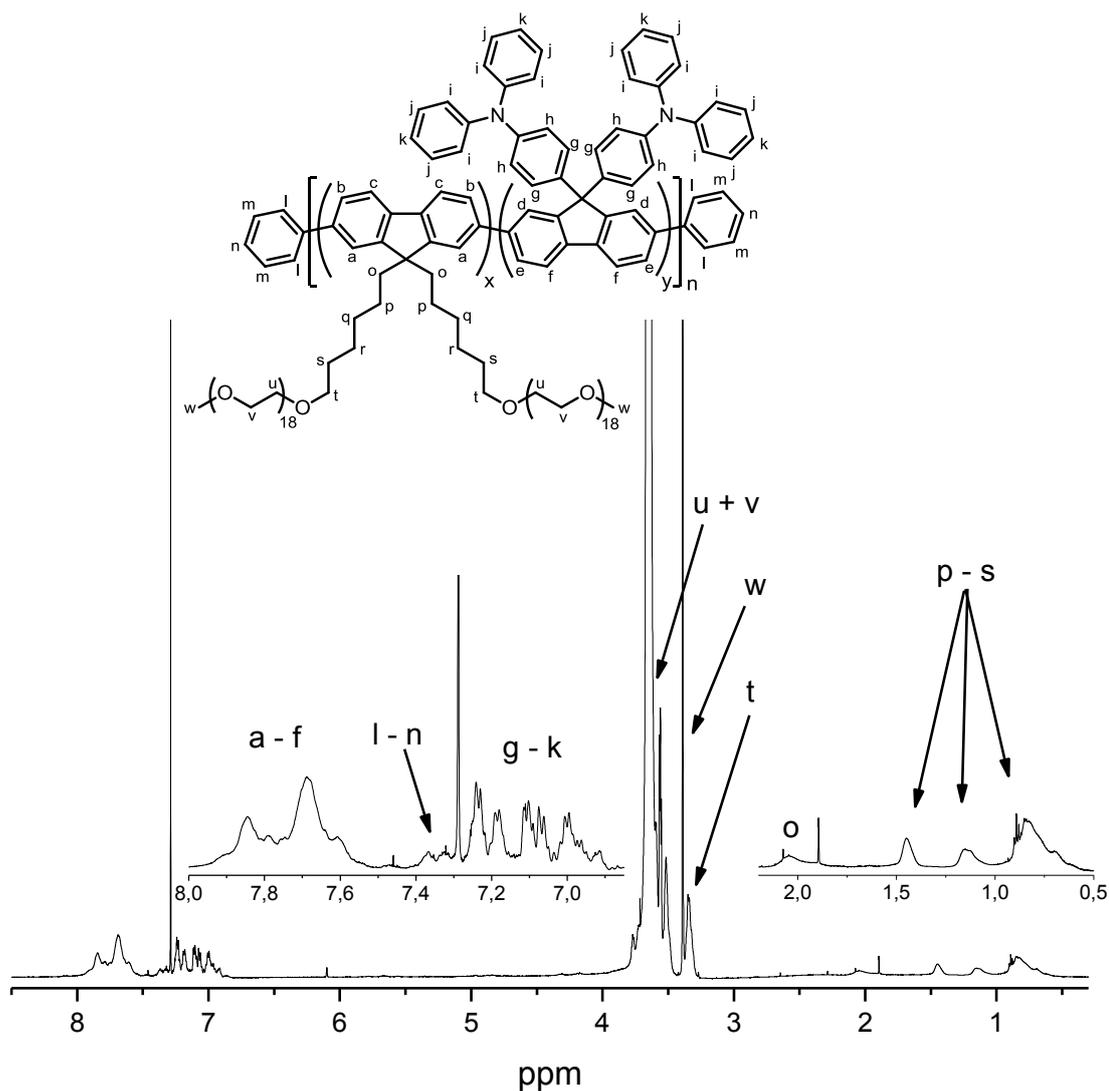


Abbildung 54: $^1\text{H-NMR}$ von **P10**, aufgenommen in CDCl_3 .

4.3.4 Optische und optoelektronische Eigenschaften

Die UV/vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Copolymere **P5** – **P10** wurden in Lösung (Ethanol) und im Festkörper (spin-coating aus CHCl_3 auf Quarzglas) aufgenommen. In Tabelle 9 sind die gemessenen Werte für die Copolymere **P5** – **P10** zusammengefasst.

Die UV/Vis-Spektren der Copolymere **P8** und **P10** in Ethanol (Abbildung 55) zeigen die für Polyfluorene typischen Absorptionsmaxima im Bereich von $\lambda_{\text{abs}} = 374 - 387 \text{ nm}$.^[97] Die Photolumineszenzspektren der Polymere **P8** und **P10** ($\lambda_{\text{ex}} = 375$ und 385 nm) sind fast identisch und zeigen ein Maximum im Bereich von $\lambda_{\text{em}} = 414 - 420 \text{ nm}$ (0-0). Zudem sind hier die typischen vibronischen Progressionsbanden bei $\lambda_{\text{em}} = 434 - 439$ (0-1) und

$\lambda_{em} = 470 - 473 \text{ nm}$ (0-2) zu erkennen. Dabei erscheinen die Emissionsbanden für die (0-1)- und (0-2)-Übergänge als Schulter. In den UV/vis-Spektren sind die Maxima der beiden Fluoren-Thiophen Copolymere **P5** und **P6** im Vergleich zu **P8** und **P10** aufgrund des Einbaus der Thiophen-Einheiten bathochrom verschoben, wobei das Spektrum von **P6** wegen der eingebauten Dithiophen-Einheiten etwas weiter verschoben ist. Die Absorptionsmaxima betragen für **P6** $\lambda_{abs} = 431 \text{ nm}$ und für **P5** $\lambda_{abs} = 410 \text{ nm}$. Das PL-Spektrum von **P6** ist im Vergleich zu **P5** rotverschoben und besitzt zwei Maxima bei $\lambda_{em} = 491$ und $\lambda_{em} = 516 \text{ nm}$ ($\lambda_{ex} = 430 \text{ nm}$). Die beiden Maxima von **P5** liegen bei $\lambda_{em} = 466$ und $\lambda_{ex} = 482 \text{ nm}$ ($\lambda_{ex} = 410 \text{ nm}$). Absorptions- und Emissionsmaxima von Polymer **P7** sind durch den Einbau der Benzothiadiazol-Einheit ebenfalls bathochrom verschoben und weisen ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{abs} = 429 \text{ nm}$ und ein Emissions-Maximum bei $\lambda_{em} = 552 \text{ nm}$ auf. Das langwellige Absorptionsmaximum im UV/vis-Spektrum von **P9** ($\lambda_{abs} = 364 \text{ nm}$) ist durch den Einbau der Triarylamin-Einheit in das Polymerrückgrat im Vergleich zu den Fluoren-Copolymeren **P8** und **P10** hypsochrom verschoben. Das Emissionsmaximum hingegen liegt im Vergleich zu **P8** und **P10** weiter im roten Bereich und erscheint bei $\lambda_{em} = 436 \text{ nm}$ ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$). Die große STOKES-Verschiebung weist hierbei auf die verdrehte, nichtplanare Geometrie der Polymerketten von **P9** hin.

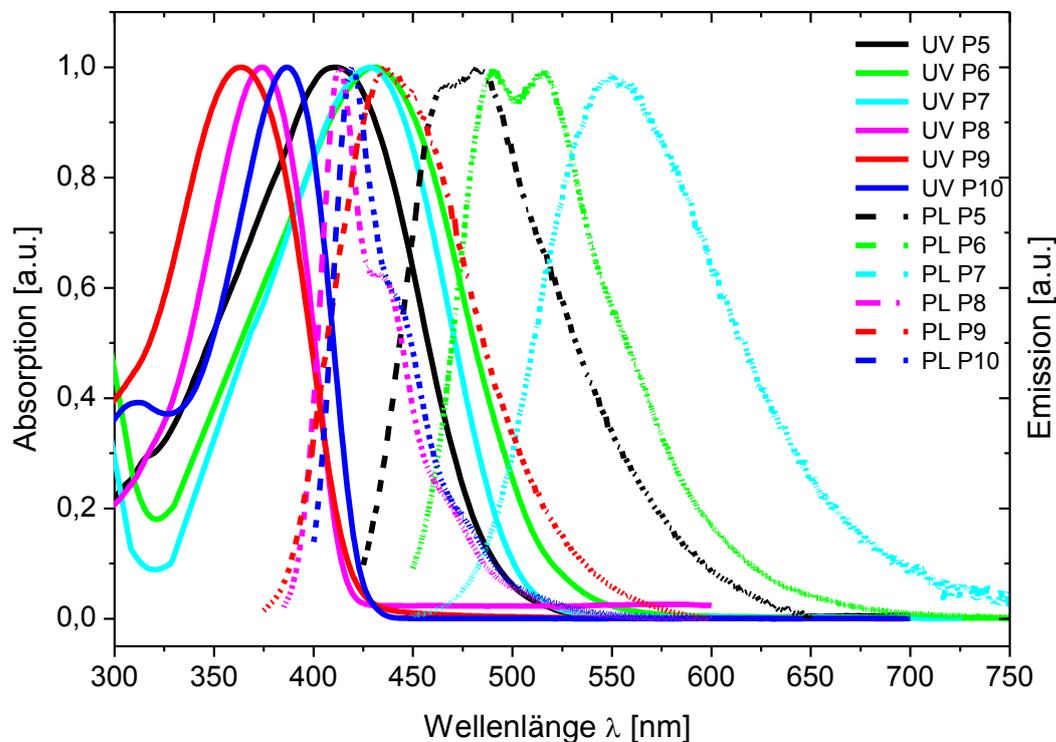


Abbildung 55: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere **P5** – **P10** in Ethanol ($c = 10 \text{ mg/ml}$).

Alle Copolymere **P5** – **P10** weisen in ihren Absorptionsspektren (Abbildung 56) im Film eine bathochrome Verschiebung der jeweiligen Maxima zwischen 1 und 16 nm auf, wobei die größten Verschiebungen bei **P5** – **P7** zu beobachten sind. Dies deutet auf eine Planarisierung des Polymerrückgrates und/oder intermolekulare π - π -Wechselwirkungen im Festkörper hin. Bei allen Copolymeren **P8** – **P10** findet im Film auch eine Rotverschiebung der Emission statt, wobei diese für **P8** – **P10** nur zwischen 2 und 5 nm liegt. Die Copolymere **P5** und **P6** weisen dagegen eine weit höhere Rotverschiebung beim Übergang von der Lösung zum Festkörper auf, diese liegt bei **P5** bei 76 nm und bei **P6** bei 60 nm, was auf eine höhere Ordnung im Film durch Ausbildung von π - π -Stacking-Anordnungen hinweist.

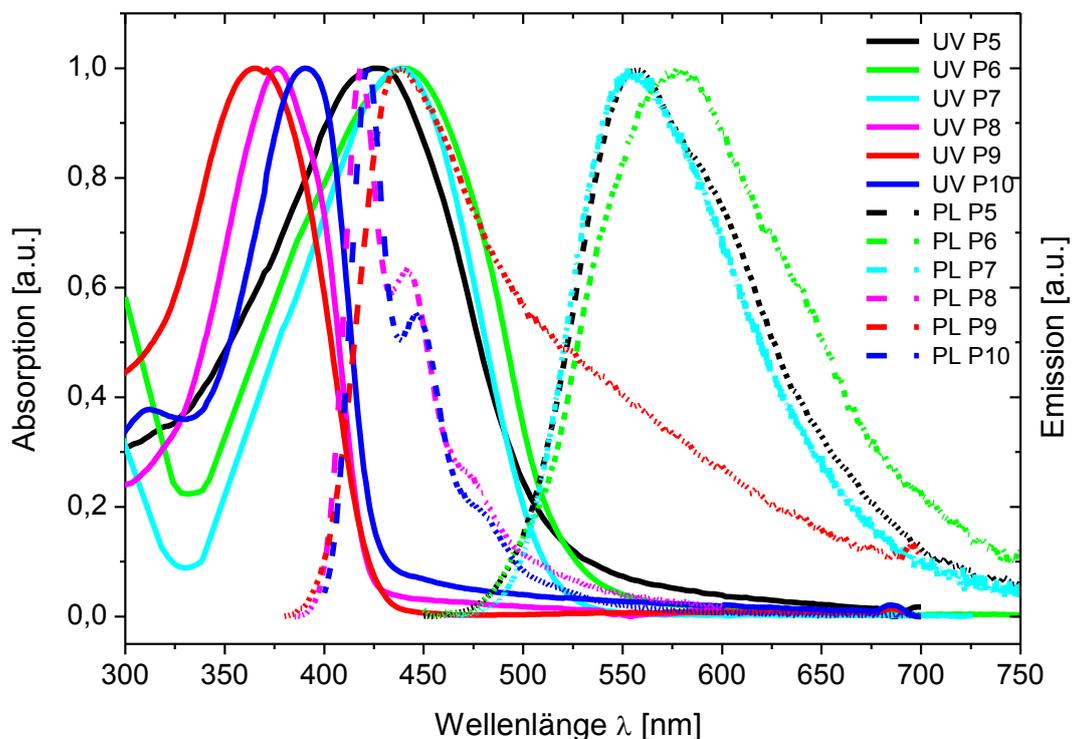


Abbildung 56: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere **P5** – **P10** als Film.

Wie bei den Copolymeren **P1** – **P4** wird die Lage des HOMO-Energieniveaus der Copolymere **P5** – **P10** durch AC-2-Messungen bestimmt. Aus den gemessenen HOMO-Energien und den aus den jeweiligen UV/vis-Festkörperspektren der Copolymere ermittelten Werten der optischen Bandlücke (E_g^{opt}), wie bereits in Abschnitt 3.5.2 beschrieben, werden die entsprechenden LUMO-Energieniveaus der Copolymere berechnet (Tabelle 9 und Abbildung 57).

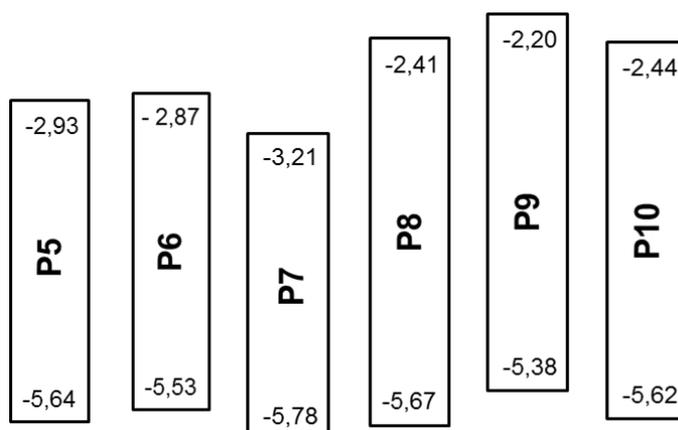


Abbildung 57: Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energielevel [eV] der Copolymere **P5 – P10**.

Tabelle 9: Optische Eigenschaften der Polymere **P5 – P10** in Ethanol und als Film.

Copolymer	Lösung			Film			HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_g^{opt} [eV]
	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]			
P5	410	410	482; 466	426	425	586; 558	-5,64	-2,93	2,71
P6	431	430	516; 491	441	440	576	-5,53	-2,87	2,66
P7	429	430	551	439	440	552	-5,78	-3,21	2,57
P8	374	375	470; 434; 414	377	375	472; 441; 418	-5,67	-2,40	3,27
P9	364	365	436	365	365	438	-5,38	-2,20	3,18
P10	387	385	473; 439; 420	391 λ_{max} ; 312	390	477; 447; 422	-5,62	-2,44	3,18

Alle Copolymere **P5 – P10** besitzen Ionisierungspotentiale unter -5,1 eV, was eine gute Stabilität gegenüber Luftsauerstoff in Aussicht stellt.^[102] Die gemessenen HOMO-Energielevel der Copolymere **P5 – P10** liegen mit Werten zwischen -5,38 eV und -5,78 eV deutlich darunter. Die kleinsten Bandlücken werden durch die Einführung der

Thiophen- und Benzothiadiazol-Einheiten erreicht. Dabei liegt der Wert für **P5** bei -2,71 eV, durch die zusätzliche Thiopheneinheit im Dithiophen-basiertem **P6** konnte eine weitere Verkleinerung der Bandlücke um 0,05 eV realisiert werden. Beim Polymer **P7** wird durch den Einbau der Benzothiadiazol-Einheit als Akzeptorbaustein eine Erniedrigung des Wertes des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) erreicht sowie die optische Bandlücke weiter verkleinert. Auch der Einbau der Triphenylamin-Monomere, als Lochleiter-Untereinheit, führt bei **P9** und **P10** im Vergleich zu **P8** zu einer Verringerung der optischen Bandlücke. Beide Polymere kommen dabei auf einen Wert für E_g^{opt} von -3,18 eV, wobei die HOMO- und LUMO-Energieniveaus von **P9** jeweils um 0,24 eV höher liegen als die von **P10**.

4.3.5 Strukturelle und thermische Eigenschaften

Für die Untersuchung der Filmbildungs-Eigenschaften der polaren Copolymere werden Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) durchgeführt. Die Filme werden aus einer 0,1 mg/mL Lösung des entsprechenden Copolymers in MeOH/CHCl₃ (9:1) per spin-coating auf Glimmer aufgetragen. Die nachfolgenden AFM-Bilder wurden alle im intermittierenden Modus (engl. tapping mode) aufgenommen.

Einige der polaren Copolymere zeigen in den AFM-Phasenbildern typische Fraktalmuster wie sie auch in einlagigen PEG-Kristallen beobachtet werden können.^[118] So erkennt man für **P5**- und **P6**-Filme dendritische Strukturen (Abbildung 58).

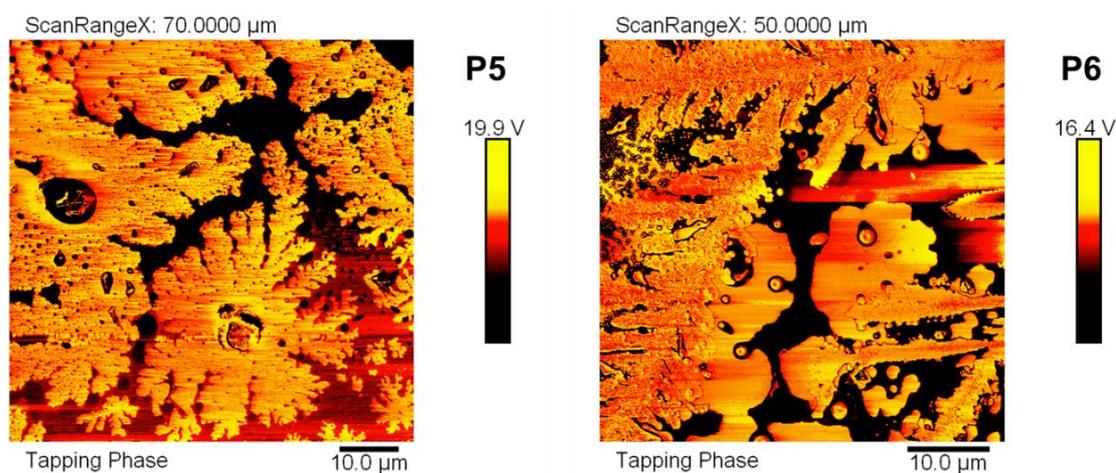


Abbildung 58: AFM-Phasenbilder von **P5** und **P6** aus MeOH/CHCl₃ (9:1) (c = 0,1 mg/mL) auf Glimmer

Die Copolymere **P8** - **P10** zeigen faserartige laminare Strukturen mit Lamellenbreiten von 0,015 (**P7** und **P9**), 0,010 – 0,015 (**P8**), bzw. 0,019 – 0,026 µm (**P10**) (Abbildung 59).

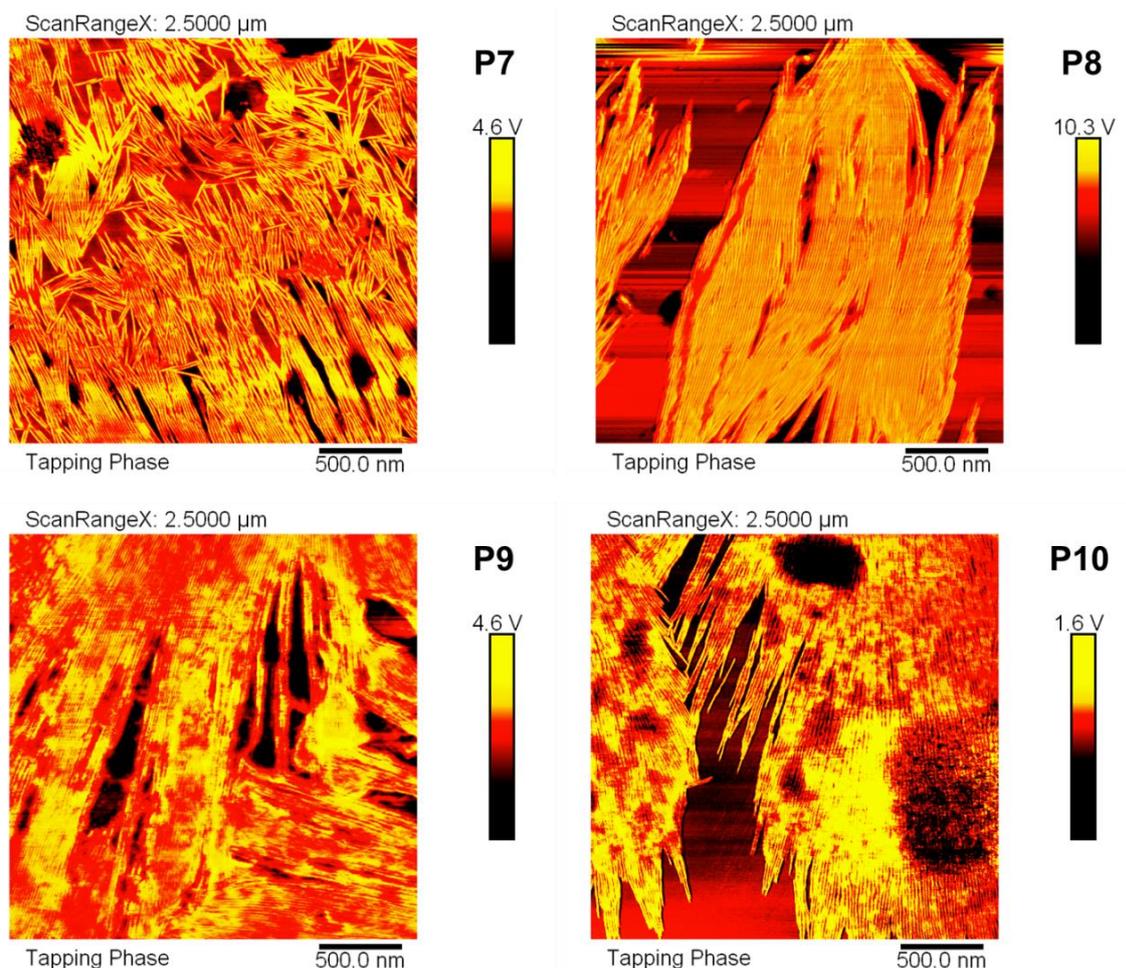


Abbildung 59: AFM-Phasenbilder von **P7** – **P10** aus MeOH/CHCl₃ (9:1) (c = 0,1 mg/mL) auf Glimmer.

Für alle polaren Fluoren-Copolymere werden die thermischen Eigenschaften mittels TGA und DSC untersucht. Aus den DSC-Messungen der Polymere **P5** - **P11** werden jeweils zwei Aufheizkurven und eine Abkühlkurve bei einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min unter Stickstoff von -70 – 150 °C aufgenommen, in denen sich die Übergangstemperaturen und die Enthalpien der einzelnen Übergänge bestimmen lassen.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der thermischen Untersuchung der Copolymere **P5** – **P10** aufgeführt. Durch die PEG-Seitenketten, die als mesogene Gruppen angesehen werden können,^[122] zeigen fast alle Copolymere typische Aufheiz- und Abkühlkurven teilkristalliner Polymere mit Glasübergang (T_g), einer Rekristallisierung beim Aufheizen (T_{rekr}), Schmelztemperatur (T_m) und einer Kristallisierung beim Abkühlen (T_{kr}), mit $T_{\text{rekr}} > T_{\text{kr}}$. Vor allem für die Copolymere **P5**, **P7** und **P8** lassen die DSC-Messungen flüssigkristalline Eigenschaften vermuten. So deuten die DSC-Verläufe während des Aufheizens auf die Bildung einer thermotroper Mesophase hin.^[122] Nach einem breiten, exothermen Rekristallisationspeak folgt der Schmelzübergang hin zu einem isotropen flüssigen Zustand. Der isotrope Zustand wird bei einer Temperatur von 95,3 °C (**P5**) und 96,1 °C

(P7) durch einen endothermen Peak (Schmelzenthalpie ca. 1,6 mJ) angezeigt. Beim Abkühlen der Copolymer-Proben wird außerdem ein deutlicher Glasübergang (T_g) beobachtet, der auch beim Heizprozess reversibel auftritt. Die restlichen Copolymere besitzen einen Schmelzpunkt bei sehr tiefen Temperaturen. Diese niedrigen Temperaturen resultieren von den sehr langen PEG-Ketten der Copolymere.

Tabelle 10: Thermische Eigenschaften der Copolymere **P5 – P10** aus TGA- und DSC-Messungen.

Copolymer	T_g [°C]	T_{rekr} [°C]	T_m [°C]	T_{kr} [°C]	T_{iso} [°C]	T_d [°C]
P5	-61,5	-36,5	24,7	-	95,3	275
P6	-37,5	42,2	62,0	-	-	237
P7	-53,3	-9,2	21,0	-	96,1	298
P8	-48,0	-24,0	16,1	-34,0	-	361
P9	-36,5	-	25,6	-30,2	-	278
P10	-39,3	-	28,0	-33,0	-	299

Die thermische Stabilität der PEG-basierenden Copolymere werde auch mit Hilfe der TGA untersucht (Tabelle 10). Die TGA-Messungen erfolgten von 35 °C auf 700 °C bei einer Heizrate von 10 K/min: Wie schon in Kapitel 3.5.3 erwähnt, sind bei der Thermogravimetrie die Temperatur des einsetzenden Massenverlustes (Onset-Temperatur, T_d) sowie der prozentuale Massenverlust am Ende der Messung wichtige Kenngrößen. Alle untersuchten polaren Polymere zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Ihre Onset-Temperaturen liegen im Bereich von 271 °C (**P6**) bis 361 °C (**P8**). Bei **P5** und **P7** wird schon eine leichte Massenabnahme von 10 % ab ca. 110 °C detektiert, was den Wasserverlust der Hydrokopischen Proben anzeigt, die eigentliche Zersetzung beginnt erst bei 275 °C (**P5**) bzw. 298 °C (**P7**).

4.3.6 Löslichkeits-Eigenschaften der Copolymere in polaren Lösungsmitteln

Die Copolymere **P5 – P10** werden neben ihren physikalischen und thermischen Eigenschaften noch zusätzlich auf ihre Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln (Wasser, Metha-

nol und Ethanol) hin untersucht. Dazu werden jeweils ungefähr 100 mg der Polymere in den jeweiligen Lösungsmitteln bei 20 – 25 °C gelöst, wobei schrittweise 0,1 mL der Lösungsmitteln zu den Polymeren hinzugegeben wurde.

In Tabelle 11 sind die Löslichkeiten der einzelnen Polymere in Wasser, Methanol und Ethanol aufgeführt.

Tabelle 11: Löslichkeiten in mg/mL der Copolymere **P5** – **P10** in polaren Lösungsmitteln (T = 20 – 25 °C).

Copolymer	Wasser [mg/mL]	Methanol [mg/mL]	Ethanol [mg/mL]
P5	13,5	22,4	29,6
P6	9,9	19,3	27,1
P7	11,4	19,1	28,2
P8	21,0	36,0	46,2
P9	16,6	27,2	32,6
P10	15,0	26,5	32,0

Aus dem Löslichkeitstest erkennt man, dass alle Copolymere in den jeweiligen polaren Lösungsmitteln gut löslich sind. Dabei nimmt die Löslichkeit von Wasser zu Ethanol zu. Auffällig ist die relativ hohe Löslichkeit des Copolymers **P8** in Wasser (21,0 mg/mL). Auch die Löslichkeit in Methanol und Ethanol ist bei **P8** höher als bei den anderen Copolymeren. Diese bessere Löslichkeit wird durch die neben den PEG-Ketten zusätzlich vorhandenen kürzeren Oligoethylenglycol-Seitenketten am alternierenden Fluoren-Copolymer **P8** verursacht.

5 Fazit und Ausblick

In ersten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene neuartige Fluoren-Copolymere mit funktionellen Endgruppen hinsichtlich ihrer Synthese und Charakterisierung vorgestellt. Dabei wurden für die Polyfluorene zwei Fluoren-Monomere mit zwei unterschiedlichen Seitenketten mit Octyl- und Chlor-Ethoxy-Ethyl-Substituenten an der 9-Position eingesetzt. In einer späteren polymeranalogen Reaktion wurde eine Phosphonat-Funktion in die Seitenketten eingeführt. In einer weiteren polymeranalogen Reaktion wurde an den Hydroxybenzyl-Endcapper der Copolymere mit 1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)harnstoff (**1**) funktionalisiert. Es konnte gezeigt werden, dass über die funktionellen Endgruppen bei den Copolymeren (**P3** und **P4**) Wasserstoffbrücken in unpolaren Lösungsmitteln gebildet werden.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Copolymeren, die in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder Ethanol löslich sind. Dafür wurde zunächst erfolgreich ein Fluoren-Monomer mit PEG-Seitenketten dargestellt, das die Löslichkeitseigenschaften der Copolymere so beeinflusst, dass diese in polaren Lösungsmitteln löslich sind. Neben der Untersuchung der Löslichkeit-Eigenschaften lag ein weiteres Hauptaugenmerk in der Untersuchung der optischen und optoelektronischen Eigenschaften der Copolymere. Dafür wurden alternierende Copolymere mit Triarylamin-, Thiophen- und Benzothiodiazol-Einheiten dargestellt, die unterschiedliche HOMO-LUMO-Energieniveaus besitzen. Zudem konnte über AFM-Aufnahmen gezeigt werden, dass die Copolymere aufgrund des Vorhandenseins der PEG-Seitenketten teilkristalline Strukturen ausbilden. Alle in diesem Kapitel dargestellten Copolymere sind in Wasser, Methanol und Ethanol gut löslich, wobei die Löslichkeit von Wasser zu Ethanol zunimmt.

Alle hier vorgestellten Copolymere müssen noch auf ihre Anwendung in OLED-Devices hin untersucht werden. Hier sollte der Schwerpunkt auf den Aufbau von Mehrschicht-Bauelemente liegen, die durch die Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln hergestellt werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas

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

Chemikalien

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

Präparative Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Reinigung wurde mit Kieselgel 60 (Korngröße: 0,06–0,2 mm, 60 Å) der Firma Acros, sowie mit Kieselgel 60 (Korngröße: 40–63 µm) der Firma Merck durchgeführt. Neben der „klassischen“ präparativen Säulenchromatographie wurde ein Isolera One Flash Purification System der Firma Biotage mit SNAP Ultra cartridges (Firma Biotage) und Grace Resolv Silica Cartridges (Firma Grace) verwendet.

NMR-Spektroskopie

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

Mikrowellensyntheseapparatur

Initiator 2.5 der Firma Biotage mit 400 W.

Massenspektrometrie

LC-MS

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

APLI-MS

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

GC-MS

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

MALDI-TOF

Bruker Reflex TOF (Flugzeitmassenspektrometer).

IR-Spektroskopie

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

Gel-Permeations-Chromatographie

Analytische Anlage für THF: PSS/ Agilent SECurity GPC System, Detektoren ALS G1329A (DAD), RID G1362A (RI). Als Säulen werden PSS SDV analytical linear M 5 μm , 30*0,8 cm (2x) mit Vorsäule 5*0,8 cm eingesetzt.

Analytische Anlage für Toluol und CHCl_3 : PSS/ Agilent SECurity System, Detektoren VWD G1329A ALS (UV), RID C1362A (RI). Als Säulen werden MZ Gel SDplus linear 5 μm , 30*0,8 cm (2x) mit Vorsäule 5*0,8 cm eingesetzt.

UV/Vis-Spektroskopie

V-670 der Firma Jasco.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Cary Eclipse der Firma Varian.

Dünnschichtchromatographie (DC)

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

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

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

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

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

HPLC

Präparative Anlage für Trennung über RP Phase: Aufgabepumpe Jasco PU-2080 Intelligente HPLC Pumpe, Lösemittelpumpen Jasco PU-2087Plus Intelligente HPLC Pumpe, In-Line Entgaser Jasco DG-2080-54 (4-Wege), Säulenofen Jasco CO-2060Plus, Detektor Jasco MD-2015Plus Intelligenter UV/Vis Multiwellenlängen-Detektor. Als Säulen werden für die Trennungen über die RP-Phase eine Orbit 100 C18 5 μm , 250*20 mm mit einer 50*20 mm Vorsäule.

AC-2

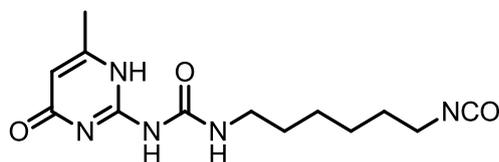
AC-2-Photoelektronenspektrometer der Firma Riken Keiki Co.

AFM

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

6.2 Vorstufen- und Monomersynthese

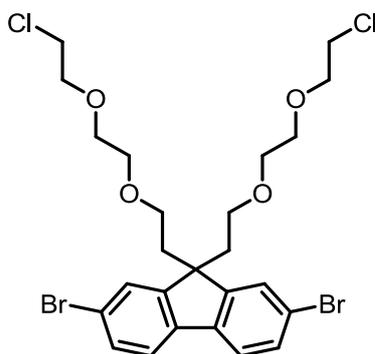
6.2.1 1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)harnstoff (1)



In einem 50 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin (213 mg, 1,70 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt. Danach wird Hexamethylendiisocyanat (1,85 mL, 11,59 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 16 h bei 85 °C erhitzt, ehe das Gemisch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Hexan (5 mL) wird hinzugegeben und der entstehende Rückstand filtriert und mit Pentan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wird das gewünschte Produkt **1** als weißes Pulver erhalten (467 mg, 1,59 mmol, 94 %).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 13,08 (s, 1 H, NH); 11,83 (s, 1 H, NH); 10,05 (s, 1 H, NH); 5,82 (s, 1 H, CH); 3,47 – 3,09 (m, 4 H, NCH₂); 2,26 (s, 3 H, CH₃); 1,67 – 1,64 (m, 4 H, CH₂); 1,49 – 1,39 (m, 4 H, CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 172,9; 156,7; 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/z = 294,0 [M⁺].

6.2.2 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-(2-(2-chlorethoxy)ethoxy)ethyl)fluoren (2)

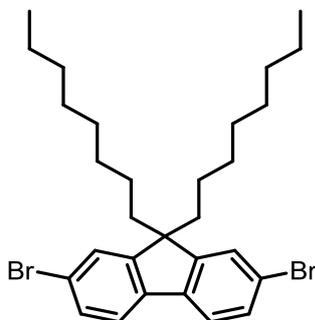


2,7-Dibromfluoren (4,0 g, 12,35 mmol) und Tetrabutylammoniumbromid (390 mg, 1,20 mmol) als Phasentransferkatalysator werden in einem 250 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt und mit 10 mL einer frisch hergestellten 50 %igen NaOH-Lösung (10,0 g, 250 mmol) versetzt. 1,2-Bis(2-chlorethoxy)ethan (21 mL, 133,5 mmol)

werden dem Reaktionsgemisch zugegeben und die Lösung bei 80 °C für 12 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter mit 100 mL Wasser und 250 mL Dichlormethan gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 2,0 M wässriger HCl, ges. NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird entfernt, das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit 25 % EtAc in Hexan gereinigt und anschließend in Ethanol bei -18 °C auskristallisiert. **2** wird in Form blass-gelber Kristalle (6,03 g, 9,64 mmol, 78 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,56 (d, 2 H, Ar-H, ⁴J = 1,7 Hz); 7,54 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 8,1 Hz); 7,49 (dd, 2 H, Ar-H, ³J = 8,1 Hz, ⁴J = 1,7 Hz); 3,68 – 3,63 (m, 4 H, OCH₂); 3,60 – 3,55 (m, 4 H, CH₂); 3,47 – 3,39 (m, 4 H, OCH₂); 3,25 – 3,18 (m, 4 H, OCH₂); 2,83 (t, 4 H, ³J = 7,2 Hz, OCH₂); 2,36 (t, 4 H, ³J = 7,2 Hz, CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 150,9; 138,5; 130,7; 126,77; 121,6; 121,2; 71,3; 70,5; 70,0; 66,9; 52,0; 42,6; 39,5. **LC-MS** (ESI): m/z = 649,1 [M+Na⁺].

6.2.3 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9H-fluoren (**3**)

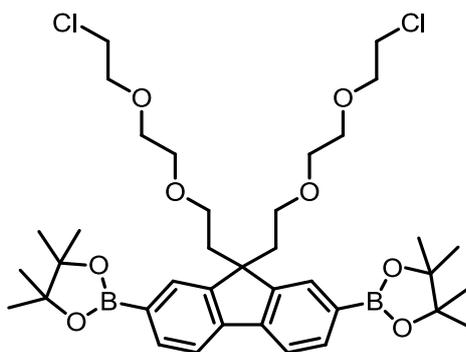


Die Synthese erfolgt analog zu Vorschrift 6.2.2 mit 2,7-Dibrom-9H-fluoren (6,00 g, 18,48 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (0,59 g, 1,85 mmol), 15 mL 50 %ige NaOH-Lösung (15 g, 374 mmol) und 1-Bromooctan (32,5 mL, 186,79 mmol). Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit Hexan und Umkristallisation in Hexan in der Kälte liefern 54 % 2,7-Dibromo-9,9'-dioctyl-9H-fluorene (**3**) als gelblichen Feststoff (5,47 g, 9,98 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 305 K): δ [ppm] = 7,4 – 7,55 (m, 6 H, Ar-H); 1,82 – 1,97 (m, 4 H, CH₂); 1,10 (q, 4 H, CH₂); 0,97 – 1,05 (m, 8 H, CH₂), 0,76 (t, 6 H, CH₃), 0,52 – 0,61 (m, 4 H, CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 305 K): δ [ppm] =

152,3; 138,8; 129,8; 125,9; 121,0; 120,9; 54,2; 39,9; 31,1; 29,9; 29,2; 28,9; 23,2; 22,2; 13,5. **LC-MS** (ESI): $m/z = 548,0 [M^+]$.

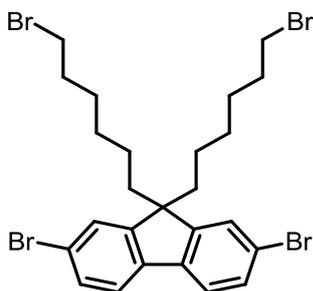
6.2.4 2,2'-(9,9-dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (4)



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden **2** (5,0 g, 8,00 mmol), Kaliumacetat (6,27 g, 64,00 mmol), Bis(pinacolato)diboron (8,12 g, 32,00 mmol) und [1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocenyl]-palladium(II)dichlorid] ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})$) (293 mg, 0,40 mmol) unter Argon vorgelegt und in 100 mL trockenem 1,4-Dioxan gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 2,0 M wässriger HCl, ges. NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird zunächst säulenchromatographisch (Kieselgel, 30 % EtAc in Hexan) gereinigt und anschließend in der Kälte in Hexan auskristallisiert. Das als farblose Kristalle ausfallende Produkt **4** (3,40 g, 4,73 mmol, 59 %) wird abfiltriert und getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 7,87 (s, 2 H, Ar-H); 7,84 (dd, 2 H, Ar-H, $^3J = 7,5$ Hz, $^4J = 0,7$ Hz); 7,73 (d, 2 H, Ar-H, $^3J = 7,5$ Hz); 3,63 (t, 4 H, OCH_2 , $^3J = 5,9$ Hz); 3,56 (t, 4 H, CH_2 , $^3J = 5,8$ Hz); 3,45 – 3,37 (m, 4 H, OCH_2); 3,24 – 3,12 (m, 4 H, OCH_2), 2,77 – 2,67 (m, 4 H, OCH_2); 2,48 – 2,45 (m, 4 H, OCH_2); 1,41 (s, 24 H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 148,6; 143,1; 134,1; 129,2; 119,5; 83,9; 71,3; 70,5; 70,0; 67,0; 51,1; 42,5; 39,5; 25,0. **LC-MS** (ESI): $m/z = 757,7 [M+K^+]$.

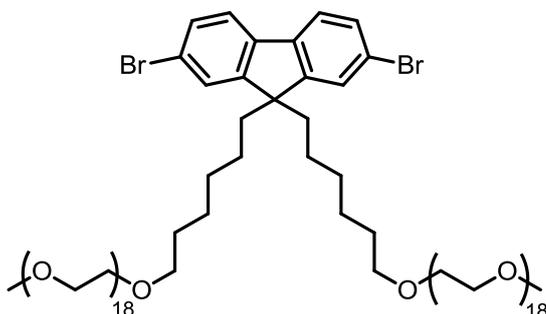
6.2.5 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)-9H-fluoren (14)



Die Synthese erfolgt nach Vorschrift 6.2.2 mit 2,7-Dibrom-9H-fluoren (5,00 g, 15,4 mmol), Tetrabutylammoniumbromid (0,49 g, 1,54 mmol), 12,4 mL 50 %ige Natriumhydroxid-Lösung (12,4 g, 309 mmol) und 1,6-Dibromhexan (23,4 ml, 154 mmol). Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit Hexan und Umkristallisation in Hexan in der Kälte liefern 63 %. Das Produkt **14** wird als grau-weißer kristalliner Feststoff (6,31 g, 9,71 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,53 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 8,0 Hz); 7,46 (dd, 2 H, Ar-H, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,8 Hz); 7,44 (d, 2 H, Ar-H, ⁴J = 1,8 Hz); 3,29 (t, 4 H, CH₂, ³J = 7,0 Hz), 1,97 – 1,89 (m, 4 H, CH₂); 1,72 – 1,63 (m, 4 H, CH₂); 1,25 – 1,16 (m, 6 H, CH₃); 1,14 – 1,04 (m, 4 H, CH₂); 0,65 – 0,54 (m, 4 H, CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 152,4; 139,1; 130,2; 126,2; 121,7; 121,4; 55,7; 42,1; 40,1; 33,7; 29,7; 26,5; 23,6. **APLI-MS**: m/z = 649,9; 651,9.

6.2.6 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9H-fluoren (6)

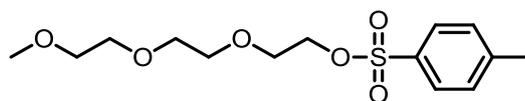


In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben wird Natriumhydrid (2,77 g, 92,0 mmol) unter Argon in 20 mL trockenem THF gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Dazu wird eine Lösung aus PEG 750 (27,7 g, 36,9 mmol) in 50 mL trockenem THF langsam getropft und anschließend 0,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Mit Hilfe einer Spritze wird **14** (4,0 g, 6,15 mmol) in 10 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 96 h bei

Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen der Reaktion mit Wasser werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. In einem ersten säulenchromatographischen Reinigungsschritt über Kieselgel mit 10 % MeOH/CH₂Cl₂ wird das Edukt **14** abgetrennt. Mit Hilfe einer RP18-Säule und Acetonitril/Wasser als Eluent wird das gewünschte Produkt **6** vom überschüssigen PEG 750 und von der einfach PEG-substituierten Fluorenspezies gereinigt. Um das restliche PEG-Edukt abzutrennen, wird das Rohprodukt in Diethylether gelöst und in der Kälte gefällt und abfiltriert. Dieser Schritt wurde zweimal durchgeführt, so dass man nach Trocknen im Vakuum das gewünschte Produkt **6** rein als farblosen, seifigen Feststoff in 35 %iger Ausbeute (4,45 g; 2,15 mmol) erhält.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,54 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 8,0 Hz); 7,47 (dd, 2 H, Ar-H, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,8 Hz); 7,44 (d, 2 H, Ar-H, ⁴J = 1,7 Hz); 3,72 – 3,64 (m, 128 H, OCH₂); 3,62 – 3,61 (m, 4 H, OCH₂); 3,58 – 3,56 (m, 4 H, OCH₂); 3,54 – 3,52 (m, 4 H, OCH₂); 3,40 (s, 6 H, OCH₃); 3,35 (t, 4 H, OCH₂, ³J = 6,8 Hz); 1,97 – 1,90 (m, 4 H, CH₂); 1,46 – 1,37 (m, 4 H, CH₂); 1,14 – 1,06 (m, 8 H, CH₂); 0,64 – 0,56 (m, 4 H, CH₂).
¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 152,4; 139,0; 130,2; 126,1; 121,5; 121,2; 72,5; 71,9; 71,3; 70,6 (2*); 70,5; 70,0; 59,0; 55,6; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,5.
MALDI-TOF-MS: m/z = 2069,8 g/mol.

6.2.7 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-4-methylbenzolsulfonat (15)

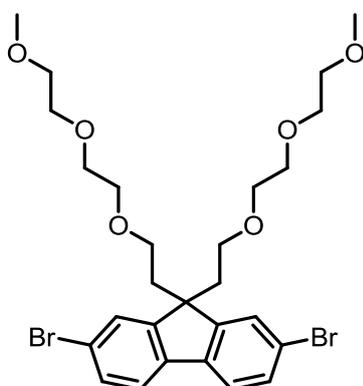


In einen 250 mL-Schlenkkolben wird 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethanol (3,40 ml, 21,2 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 30 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und Triethylamin (15 ml, 108 mmol) hinzugegeben. Anschließend wird eine Lösung aus p-Toluolsulfonsäurechlorid (4,50g, 96,0 mmol) in Dichlormethan (6 mL) tropfenweise dem Reaktionsgemisch beigelegt. Bei Raumtemperatur wird für 5 h gerührt, ehe die Reaktion zum Abbruch auf ein salzsaures Eis/Wasser-Gemisch (pH 1) gegeben wird. Die wässrige Lösung wird dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt über eine säulenchromatographische

Trennung (Kieselgel, 30 % EtAc in Hexan). Das Produkt **15** wird als farbloses Öl (5,86 g, 18,4 mmol, 86 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,80 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 8,3 Hz); 7,34 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 7,9 Hz); 4,18 – 4,15 (m, 2 H, OCH₂); 3,70 – 3,67 (m, 2 H, OCH₂); 3,63 – 3,57 (m, 6 H, OCH₂); 3,54 – 3,51 (m, 2 H, OCH₂); 3,37 (s, 3 H, CH₃); 2,44 (s, 3 H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 144,9; 133,3; 129,9; 128,1; 72,08; 70,91; 70,71; 69,36; 68,84; 59,16; 21,76. **LC-MS** (ESI): m/z = 319 [M⁺].

6.2.8 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9H-fluoren (16)

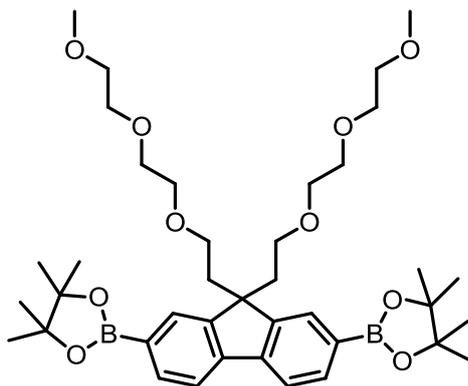


In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben wird Natriumhydrid (1,11 g, 46,3 mmol) unter Argon in 25 mL trockenem DMF gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Dazu wird eine Lösung aus 2,7-Dibrom-9H-fluoren (1,50 g, 4,63 mmol) in 10 mL DMF langsam zugetropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird eine Lösung aus **15** (4,43 g, 13,9 mmol) in DMF (5 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser gequencht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Natriumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird zunächst säulenchromatographisch (Kieselgel, 30 % EtAc in Hexan) gereinigt und anschließend in der Kälte in Hexan auskristallisiert. Das als farblose Kristalle ausfallende Produkt **16** (2,07 g, 3,35 mmol, 72 %) wird abfiltriert und getrocknet.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,53 (d, 2 H, Ar-H, ⁴J = 1,7 Hz) 7,50 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 8,0 Hz); 7,46 (dd, 2 H, Ar-H, ³J = 8,1 Hz, ⁴J = 1,7 Hz); 3,54 – 3,50 (m, 4 H, OCH₂); 3,49 – 3,46 (m, 4 H, OCH₂); 3,40 – 3,37 (m, 4 H, OCH₂); 3,34 (s, 6 H, OCH₃); 3,22 – 3,18 (m, 4 H, OCH₂); 2,78 (t, 4 H, OCH₂, ³J = 7,0 Hz); 2,33 (t, 4 H, CH₂,

$^3J = 7,0$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 151,0; 138,5; 130,7; 126,7; 121,6; 121,2; 83,5; 71,9; 70,5; 70,1; 66,8; 59,0; 51,9; 39,5. **LC-MS** (ESI): m/z = 617 [M^+].

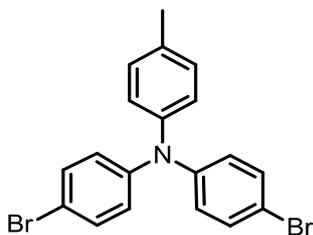
6.2.9 2,2'-(9,9-Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (17)



Die Synthese erfolgt analog zu Kapitel 6.2.4 mit **16** (5,0 g, 8,11 mmol), Kaliumacetat (6,37 g, 64,9 mmol), Bis(pinacolato)diboron (8,24 g, 32,4 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (297 mg, 0,406 mmol) in 100 mL trockenem 1,4-Dioxan. Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit 30% EtAc in Hexan und anschließender Umkristallisation aus Hexan in der Kälte liefern 53 % des gewünschten Produktes **17** als farblose Kristalle (3,07 g, 4,32 mmol).

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 7,86 (s, 2 H, Ar-H); 7,82 (d, 2 H, Ar-H, $^3J = 7,5$ Hz); 7,71 (d, 2 H, Ar-H, $^3J = 7,5$ Hz); 3,54 – 3,50 (m, 4 H, OCH_2); 3,50 – 3,45 (m, 4 H, OCH_2); 3,44 – 3,37 (m, 4 H, OCH_2); 3,34 (s, 6 H, OCH_3); 3,23 – 3,17 (m, 4 H, OCH_2); 2,75 – 2,67 (m, 4 H, OCH_2); 2,50 – 2,42 (m, 4 H, CH_2); 1,41 (s, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 148,6; 143,1; 134,0; 129,2; 119,5; 83,8; 71,8; 70,5; 70,4; 70,0; 66,9; 58,9; 51,0; 39,5; 24,9. **GC-MS** (CI): m/z = 710,5.

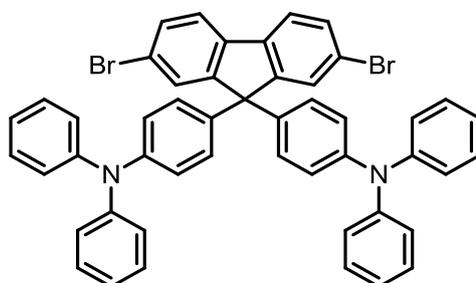
6.2.10 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)-*N*-(*p*-tolyl)anilin (7)



In einem ausgeheizten 250 mL-Zweihalskolben werden 1-Brom-4-iodbenzol (12,5 g, 44,0 mmol), Pd₂(dba)₃ (0,14 g, 0,15 mmol), 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (0,26 g, 0,46 mmol), und Natrium-*tert*-butanolat (4,02 g, 55,0 mmol) unter Argonatmosphäre in 30 mL Toluol gelöst und auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird eine Lösung aus frisch destilliertem *p*-Toluidin (2,56 g, 22,0 mmol) in 10 mL Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 90 °C gerührt. Nach Ende der Reaktion wird das Gemisch mit warmem Ethylacetat verdünnt und mit Celite vermischt. Der unlösliche Feststoff wird abfiltriert und mehrmals mit Ethylacetat gewaschen. Das Filtrat wird mehrfach mit wässriger, ges. EDTA-Lösung und Wasser gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt über eine säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Hexan) Das gewünschte Produkt **7** wird als weißer, kristalliner Feststoff (5,60 g, 13,42 mmol, 61 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,32 (d, 4 H, Ar-H, ³J = 8,9 Hz); 7,09 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 8,1 Hz); 6,97 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 8,4 Hz); 6,92 (d, 4 H, Ar-H, ³J = 8,9 Hz), 2,33 (s, 3 H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 146,7; 144,3; 133,9; 132,2; 130,2; 125,2; 124,9; 115,0; 20,5. **GC-MS** (CI): m/z = 417,0.

6.2.11 4,4'-(9*H*-Fluoren-9,9-diyl)*bis*(*N,N*-diphenylanilin) (8)

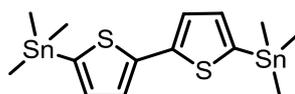


2,7-Dibromfluorenol (2,0 g, 5,92 mmol) und Triphenylamin (8,71 g, 35,5 mmol) werden in einen 250 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler vorgelegt und mit 0,2 mL Methansulfonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Argonatmosphäre auf 140 °C

erwärmt und für 6 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit ges. Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit 25 % EtAc in Hexan wird das gewünschte Produkt **8** als weißer, kristalliner Feststoff (3,65 g, 4,50 mmol, 76 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,60 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 8,1 Hz); 7,56 (d, 2 H, Ar-H, ⁴J = 1,7 Hz); 7,51 (dd, 2 H, Ar-H, ³J = 8,1 Hz, ⁴J = 1,7 Hz); 7,24 – 7,30 (m, 12 H, Ar-H); 7,11 (dd, 8 H, Ar-H, ³J = 8,8 Hz, ⁴J = 0,8 Hz); 7,01 – 7,06 (m, 4 H, Ar-H); 6,95 (d, 4 H, Ar-H, ³J = 8,8 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 153,4; 147,5; 146,7; 137,9; 137,6; 130,8; 129,3; 129,2; 129,1; 128,6; 124,6; 124,4; 123,0; 122,9; 122,8; 122,7; 121,7; 121,5; 64,6. **GC-MS** (CI): m/z = 810,6.

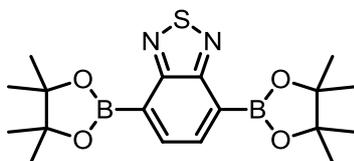
6.2.12 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**10**)



Zu 2,2'-Dithiophen (1,5 g, 9,02 mmol) werden unter Argon N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin (3,27 ml, 21,65 mmol) und 25 mL trockenes THF gegeben und die Lösung auf -50 °C abgekühlt. Zu der Lösung wird *n*-Butyllithium (2,8 M in *n*-Hexan, 7,73 ml, 21,65 mmol) getropft und die Reaktionslösung anschließend 45 min unter Rückfluss erhitzt. Dann wird erneut auf -78 °C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (1 M in *n*-Hexan, 21,65 ml, 21,65 mmol) zu getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt und die Reaktion durch Zugabe von NH₄Cl-Lösung gequenchet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird mehrmals in Ethanol gelöst und bei -18 °C auskristallisiert. Das gewünschte Produkt **10** wird als weißer, kristalliner Feststoff (2,65 g, 5,39 mmol, 60 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 305 K): δ [ppm] = 7,30 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 3,3 Hz); 7,11 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 3,4 Hz); 0,41 (s, 18 H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 305 K): δ [ppm] = 143,0; 137,1; 135,9; 124,9; -8,2. **GC-MS** (CI): m/z = 492,0.

6.2.13 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[c][1,2,5]-thiadiazol (11)

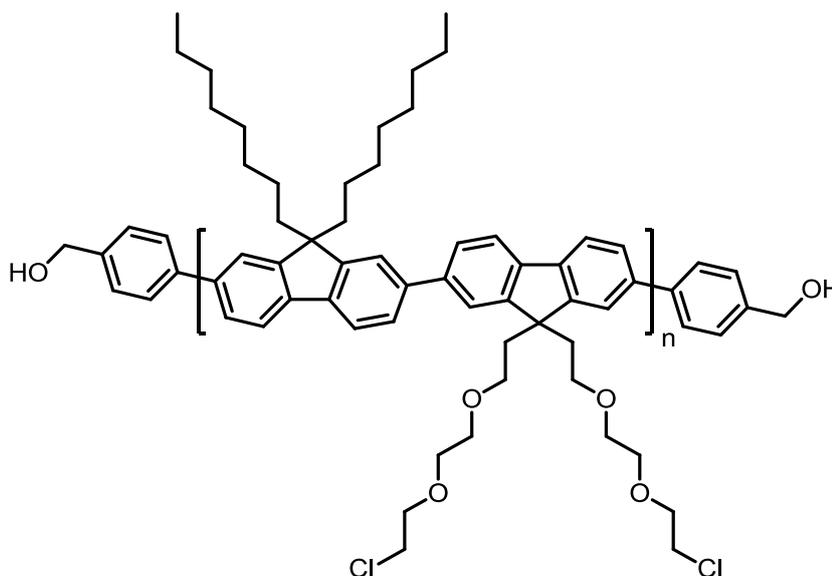


Die Synthese erfolgt analog zu Kapitel 6.2.4 mit 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (2,0 g, 6,80 mmol), Kaliumacetat (4,01 g, 40,80 mmol), Bis(pinacolato)diboron (5,18 g, 20,41 mmol) und PdCl₂(dppf) (249 mg, 0,340 mmol) in 30 mL trockenem 1,4-Dioxan. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit 20 % EtAc in Hexan gereinigt und anschließend zweimal in Ethanol gelöst und bei -18 °C auskristallisiert. Das gewünschte Produkt **11** wird als gelber Feststoff (1,66 g, 4,29 mmol, 63 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 8,13 (s, 2 H, Ar-H); 1,44 (s, 24 H, CH₃).
¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 157,0; 137,7; 132,4; 84,4; 24,9. GC-MS (CI): m/z = 388,2.

6.3 Polymersynthesen

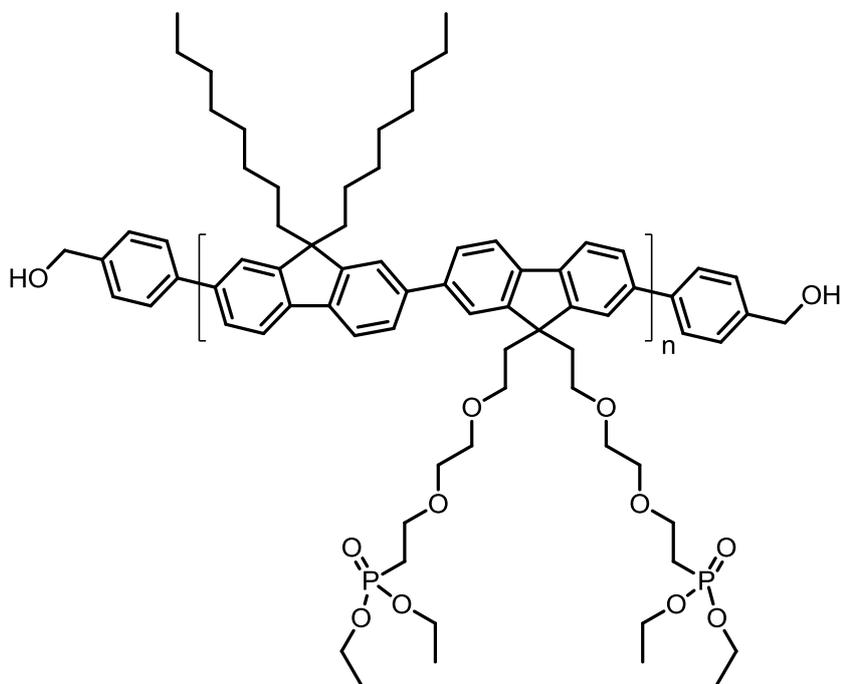
6.3.1 α,ω-Hydroxybenzyl-poly{[9,9-dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl]-alt-[9,9-bis(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]} (P1)



In einem ausgeheizten 100 mL-Schlenkkolben werden **3** (2,65 g, 3,68 mmol), **4** (2,02 g, 3,68 mmol), Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) Pd(PPh₃)₄ (200 mg, 0,182 mmol) und Natriumcarbonat (2,756 g, 0,026 mmol) vorgelegt und der Kolben mit Argon gespült. Über die „freeze-pump“-Technik entgastes Toluol (30 mL) und entgastes Wasser (13 mL) werden zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird unter Lichtausschluss 72 h bei 120 °C kräftig gerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 4-Brombenzylalkohol (76 mg, 0,407 mmol) in Toluol (2 mL) und eine Lösung aus (4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanol (95 mg, 0,407 mmol) in Toluol (2 mL) zur Reaktionslösung gegeben und für weitere 24 h gerührt. Nach beendeter Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 2 M Salzsäure, einmal mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit gesättigter, wässriger EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen der Lösung wird das Rohprodukt in kaltem Methanol gefällt und mittels Soxhlet-Extraktion mit Ethanol, Aceton und Chloroform fraktioniert. Die Chloroform-Fraktion wird zusätzlich mit einer wässrigen Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung behandelt und in Methanol gefällt, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Als Produkt **P1** werden 1,34 g eines grünen Feststoffes erhalten (29 %, Chloroform-Fraktion).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 7,93 – 7,66 (bm, Ar-H); 7,65 – 7,62 (m, Ar-H), 7,53 – 7,48 (m, Ar-H); 4,81 (s, HO-CH₂); 3,71 – 3,60 (m, OCH₂); 3,58 – 3,52 (m, CH₂); 3,50 – 3,42 (m, OCH₂); 3,33 (d, ³J = 4,5 Hz, OCH₂); 3,00 (bs, OCH₂); 2,62 (bs, CH₂); 2,19 – 2,12 (m, CH₂); 1,27 – 1,14 (m, CH₂); 0,86 – 0,81 (m, CH₂, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 151,9; 149,9; 140,9; 140,2; 139,4; 128,8; 127,2; 126,7; 126,2; 121,6; 121,3; 120,2; 71,3; 70,6; 70,0; 67,3; 55,5; 51,5; 42,5; 40,4; 39,9; 31,8; 30,1; 29,3; 29,2; 23,9; 22,6; 14,1. **GPC** (CHCl₃): Chloroformfraktion: M_n = 9200 g/mol, M_w = 16000 g/mol, PDI = 1,70. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 382. **UV** (Film) λ [nm] = 382. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 380 nm) λ [nm] = 469; 439; 416 λ_{max}. **PL** (Film, λ_{ex} = 380 nm) λ [nm] = 517; 474; 447; 424 λ_{max}. **HOMO**: -5,71 eV. **LUMO**: -2,51 eV. **E_g^{opt}**: 3,20 eV. **TGA** (Argon): T_d = 335 °C. **DSC**: 85 °C.

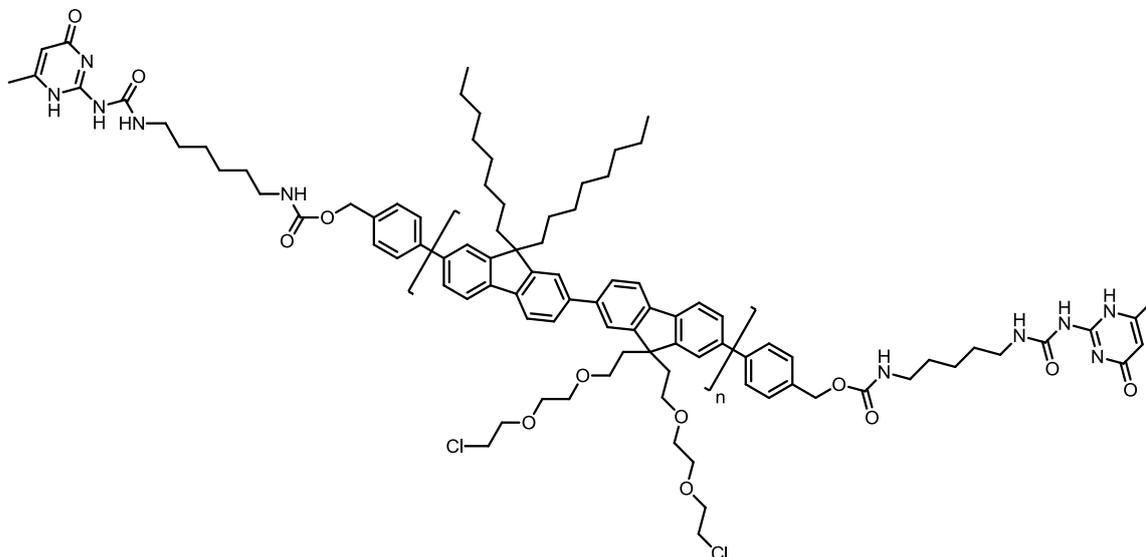
6.3.2 α,ω -Hydroxybenzyl-poly{[9,9-dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9,9-bis(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-6,6'-tetraethylidiphosphonat-9H-fluoren-2,7-diyl]} (P2)



P1 (600 mg, 0,051 mmol) wird in einem 50 mL-Zweihalskolben mit Rückflusskühler unter Argonatmosphäre vorgelegt. Triethylphosphit (10 mL, 62,04 mmol) wird hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 5 Tage bei 165 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Triethylphosphit abdestilliert (20 mbar, 60 – 70 °C) und das Polymer in kaltem Hexan gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Das Copolymer **P2** wird als gelber Feststoff (555 mg, 0,042 mmol, 82 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 7,94 – 7,68 (bm, Ar-H), 7,65 – 7,62 (m, Ar-H); 7,52 (t, $^3J = 6,9$ Hz, Ar-H); 4,80 (s, OH-CH₂); 4,10 – 4,05 (m, OCH₂); 3,73 – 3,58 (m, OCH₂); 3,43 (d, $^3J = 4,2$ Hz, OCH₂); 3,30 (bs, OCH₂); 2,96 (bs, OCH₂); 2,60 (bs, OCH₂); 2,19 (bs, CH₂); 2,13 – 2,01 (m, PCH₂); 1,32 – 1,28 (m, CH₃); 1,15 (bs, CH₂); 0,85 – 0,81 (m, CH₂, CH₃). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 151,9; 149,8; 141,0; 140,2; 139,3; 128,8; 127,2; 126,8; 126,2; 121,6; 121,3; 120,2; 70,0; 69,9; 67,3; 65,1; 61,6; 61,5; 55,5; 51,3; 40,5; 31,8; 30,1; 29,7; 29,3; 27,6; 26,2; 23,9; 22,6; 16,4; 16,3; 14,1. **$^{31}\text{P-NMR}$** (162 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 28,4. **GPC** (CHCl_3): $M_n = 9500$ g/mol, $M_w = 17000$ g/mol, PDI = 1,79. **UV** (CHCl_3) λ_{abs} [nm] = 379. **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 392. **PL** (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) λ_{em} [nm] = 469; 440; 416 λ_{max} . **PL** (Film, $\lambda_{\text{ex}} = 390$ nm) λ_{em} [nm] = 554 λ_{max} ; 448; 423. **HOMO**: -5,48 eV. **LUMO**: -2,29 eV. **E_g^{opt}** : 3,19 eV. **TGA** (Argon): $T_d = 337$ °C. **DSC** (Argon): $T_g = 88$ °C.

6.3.3 α,ω -Benzyl-(5-(3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)ureido)-pentyl)carbamato-poly{[9,9-dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9,9-bis(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]} (P3)

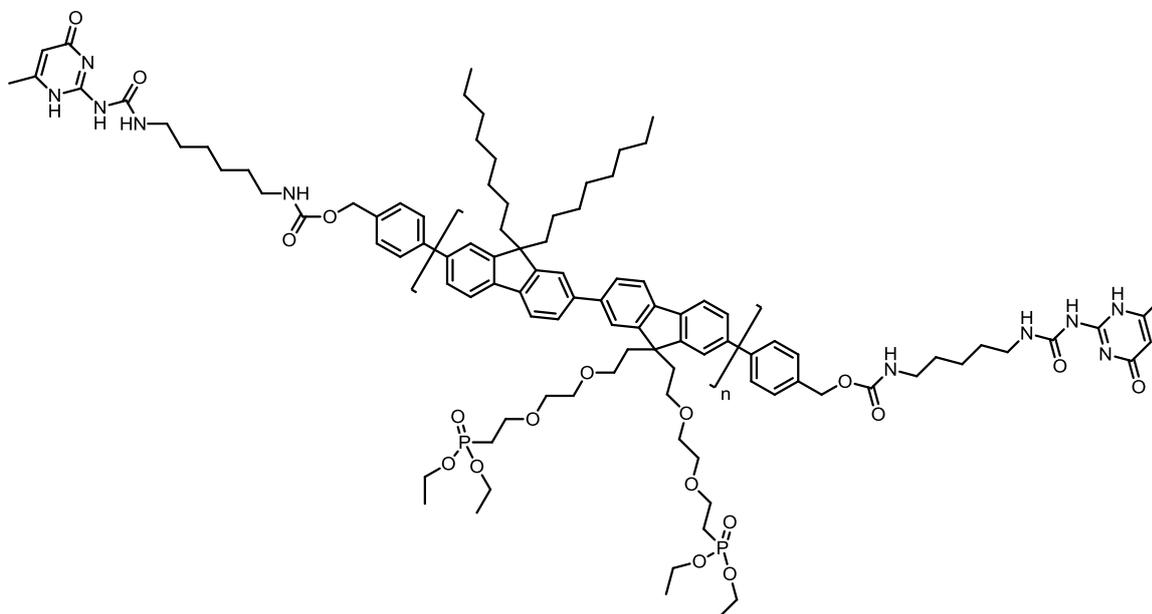


In einem 100 mL-Schlenkkolben werden **P1** (200 mg, 0,017 mmol) und **1** (44 mg, 0,149 mmol) unter Argon vorgelegt und in 20 mL trockenem Chloroform gelöst. Anschließend werden zwei Tropfen Dibutylzinn-dilaurat zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h bei 60 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion werden weitere 20 mL trockenes Chloroform dazugegeben und die Lösung filtriert. Die Lösung wird auf ca. 20 mL konzentriert und 1 g Kieselgel und ein weiterer Tropfen Dibutyl-dilaurat dazugegeben. Das Gemisch wird für eine weitere Stunde bei 60 °C gerührt, ehe das Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel abgetrennt wird. Das Polymer wird in kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 228 mg eines gelben Feststoffes erhalten (9,7 μ mol, 57 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 13,11 (bs, NH); 11,87 (bs, NH); 10,07 (bs, NH), 7,85 – 7,69 (bm, Ar-H); 7,63 (t, $^3J = 8,5$ Hz, Ar-H); 7,50 (t, $^3J = 7,5$ Hz, Ar-H); 5,86 (bs, CH); 5,21 (bs, NH); 3,67 (s, OCH_2); 3,63 (dd, $^3J = 11,3$ Hz, $^3J = 5,6$ Hz, CH_2); 3,51 (dd, $^3J = 11,4$ Hz, $^3J = 5,7$ Hz, OCH_2), 3,48 (d, $^3J = 4,1$ Hz, OCH_2); 3,34 (d, $^3J = 3,6$ Hz, OCH_2); 3,29 – 3,23 (m, NCH_2); 3,07 (d, $^3J = 6,1$ Hz, OCH_2); 2,59 (bs, OCH_2); 2,19 (bs, CH_2); 2,15 – 2,13 (m, CH_3); 1,70 – 1,56 (m, CH_2); 1,44 (bs, CH_2); 1,19 – 1,15 (m, CH_2); 0,87 – 0,83 (m, CH_2 , CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 173,1; 156,5; 154,9; 152,1; 150,3; 148,1; 141,1; 140,3; 139,5; 128,8; 127,3; 126,8; 126,3; 122,3; 121,9; 121,6; 120,2; 106,8; 71,4; 70,7; 70,2; 67,6; 55,6; 51,9; 42,6; 42,5; 40,5; 40,3; 40,0; 39,4; 31,8; 30,1; 29,7; 29,3; 29,2; 24,1; 22,6; 18,8; 14,0. **GPC**

(CHCl₃): $M_n = 10600$ g/mol, $M_w = 36300$ g/mol, PDI = 3,42. **GPC** (DMF): $M_n = 7300$ g/mol, $M_w = 12200$ g/mol, PDI = 1,67. **UV** (CHCl₃) λ_{abs} [nm] = 382. **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 384. **PL** (CHCl₃, $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) λ_{em} [nm] = 470; 439; 416 λ_{max} . **PL** (Film, $\lambda_{\text{ex}} = 385$ nm) λ_{em} [nm] = 517; 473; 446; 422 λ_{max} . **HOMO**: -5,75 eV. **LUMO**: -2,56 eV. **E_g^{opt}**: 3,19 eV. **TGA** (Argon): $T_d = 351$ °C. **DSC** (Argon): $T_g = 92$ °C.

6.3.4 α,ω -Benzyl-(5-(3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)ureido)pentyl)carbamato-poly{[9,9-dioctyl-9H-fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9,9-bis(2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethyl)-6,6'-tetraethylidiphosphonat-9H-fluoren-2,7-diyl]} (P4)

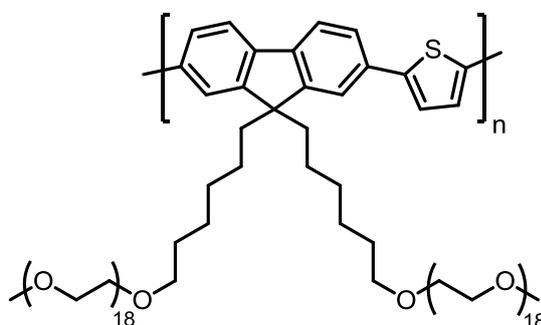


Die Synthese erfolgt analog zu Kapitel 6.3.3 mit **P2** (120 mg, 9,1 μmol) und **1** (26 mg, 0,091 mmol) in 10 mL trockenem Chloroform. Es werden 125 mg eines gelben Feststoffes erhalten (4,4 μmol , 48 %).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 13,08 (bs, NH); 11,84 (bs, NH); 10,02 (bs, NH); 7,92 – 7,59 (bm, Ar-H); 7,53 – 7,45 (m, Ar-H); 7,38 (t, $^3J = 7.4$ Hz, Ar-H); 5,84 (bs, CH); 5,21 (bs, NH); 4,17 – 4,01 (m, OCH₂); 3,68 – 3,63 (m, OCH₂); 3,43 (d, $^3J = 4,2$ Hz, OCH₂); 3,32 (d, $^3J = 3,6$ Hz, PCH₂); 3,23 – 3,20 (m, NCH₂); 3,04 (d, $^3J = 6,0$ Hz, OCH₂); 2,58 (bs, OCH₂); 2,19 – 2,12 (m, CH₂); 2,11 – 2,02 (m, CH₂); 1,70 – 1,56 (m, CH₂); 1,42 – 1,34 (m, CH₂); 1,32 – 1,30 (m, CH₃); 1,17 (bs, CH₂); 0,90 – 0,85 (m, CH₂, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 173,2;

156,4; 155,0; 152,1; 150,2; 148,0; 141,2; 140,4; 139,5; 128,8; 127,3; 126,8; 126,3; 122,2; 121,9; 121,6; 120,2; 106,9; 70,2; 70,0; 69,2; 67,5; 65,2; 61,6; 61,5; 55,6; 51,7; 42,6; 42,5; 40,5; 40,3; 40,0; 31,8; 31,3; 30,1; 29,7; 29,3; 29,2; 27,7; 26,7; 26,2; 24,1; 23,8; 22,6; 18,7; 16,4; 16,3; 14,0. **GPC** (CHCl₃): M_n = 14000 g/mol, M_w = 36000 g/mol, PDI = 2,57. **GPC** (DMF): M_n = 9900 g/mol, M_w = 20700 g/mol, PDI = 2,08. **UV** (CHCl₃) λ_{abs} [nm] = 380 **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 386. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 380 nm) λ_{em} [nm] = 471; 440; 417 λ_{max}. **PL** (Film, λ_{ex} = 385 nm) λ_{em} [nm] = 552 λ_{max}; 449; 425. **HOMO**: -5,48 eV. **LUMO**: -2,29 eV. **E_g^{opt}**: 3,19 eV. **TGA** (Argon): T_d = 365 °C. **DSC** (Argon): T_g = 95 °C.

6.3.5 Poly{[9,9-bis(6-(polyethylen glycol)hexyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]-alt-[thiophen-2,-diyl]} (P5)

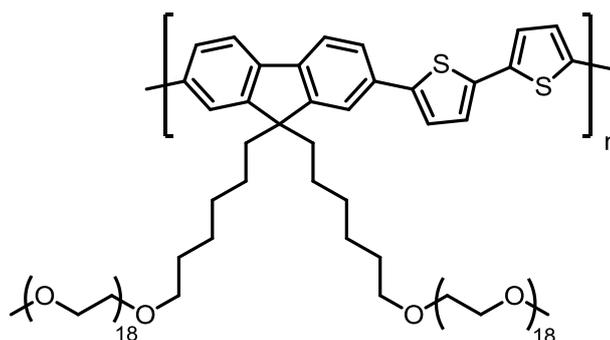


In einem Mikrowellengefäß werden **6** (500 mg, 0,234 mmol) und 2,5-Bis(tributylstannyl)-thiophen **9** (0,13 ml, 0,234 mmol) unter Argon vorgelegt und in trockenem Toluol (8 mL) gelöst. In einem weiteren Kolben wird Bis(triphenylphosphine)palladium(II)chlorid Pd(PPh₃)₂Cl₂ (16,5 mg, 0,024 mmol, 5 mol%) unter Argon in 4 ml THF gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird im Mikrowellenreaktor unter Rühren für 40 min bei 400 W auf 120 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird mit Chloroform verdünnt und dreimal mit 2 M wässriger Salzsäure, einmal mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit gesättigter, wässriger EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und das entstehende Rohpolymer in Ethanol gelöst und mit 2 M wässriger Salzsäure sauer gestellt. Zur Lösung werden 5 g Austauschharz Purolite 920© hinzugegeben und bei 50 °C 48 h gerührt. Das Harz wird abfiltriert, die Lösung in eine Dialysemembran (cutoff: 6000 – 8000 g/mol) gegeben und eine Dialyse gegen 80 % Wasser/ 20 % Ethanol für die Dauer von 10 Tagen (10-maliger Austausch des Lösungsmittels) durchgeführt, Anschließend wird die Polymer-Lösung in Chloroform extrahiert und daraufhin mit gesättigter, wässriger Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung versetzt und über Nacht

gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und noch einmal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden abermals mit 2 M wässriger Salzsäure, gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, gesättigter, wässriger EDTA-Lösung, gesättigter NaCl-Lösung und Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und das Polymer im Hochvakuum getrocknet und anschließend lyophilisiert. Es werden 441 mg (67 %) eines roten, öligen Polymers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 7,73 – 7,49 (bm, Ar-H); 7,44 – 7,31 (bm, Ar-H); 3,67 – 3,61 (m, OCH_2); 3,57 – 3,54 (m, OCH_2); 3,54 – 3,50 (m, OCH_2); 3,47 (s, OCH_3); 3,37 – 3,27 (m, OCH_2 , OCH_3); 2,08 – 2,02 (m, CH_2); 1,46 – 1,37 (m, CH_2); 1,14 – 1,06 (m, CH_2); 0,70 – 0,78 (m, CH_2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 154,2; 151,5; 129,2; 127,9; 126,6; 123,9; 121,8; 119,9. 72,5; 71,9; 71,3; 70,6 (2^*); 70,5; 70,0; 59,0; 55,6; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,5. **GPC** (CHCl_3): M_n = 13100 g/mol, M_w = 21600 g/mol, PDI = 1,65. **UV** (EtOH) λ_{abs} [nm] = 410 λ_{max} ; 317. **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 426. **PL** (EtOH, λ_{ex} = 410 nm) λ_{em} [nm] = 482 λ_{max} ; 466. **PL** (Film, λ_{ex} = 425 nm) λ_{em} [nm] = 586; 558 λ_{max} . **HOMO**: -5,64 eV. **LUMO**: -2,93 eV. **E_g^{opt}** : 2,71 eV. **TGA** (Argon): T_d = 275 °C. **DSC** (Argon): T_g = -61,5 °C.

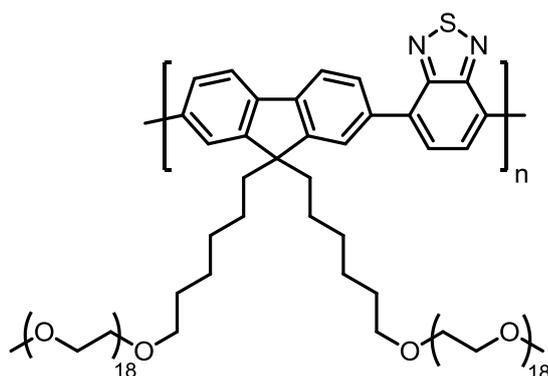
6.3.6 Poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]-alt-[dithiophen-2,2'-diyl]} (P6)



Die Synthese erfolgt nach Vorschrift 6.3.5 aus **6** (600 mg, 0,281 mmol), **10** (138 mg, 0,281 mmol) und Bis(triphenylphosphino)palladium(II)chloride $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (19,7 mg, 0,028 mmol, 5 mol%) in THF (4 mL) und Toluol (8 mL). Die Fraktionierung durch Dialyse mit einer Dialysemembran (cutoff: 6000 – 8000 g/mol) gegen 80 % Wasser/ 20 % Ethanol für eine Dauer von 10 Tagen (10-maliger Austausch des Lösungsmittels) und anschließender Aufarbeitung liefert 411 mg (56 %) eines roten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 7,75 – 7,46 (bm, Ar-H); 7,43 – 7,35 (bm, Ar-H); 7,26 – 7,21 (bm, Ar-H); 3,65 – 3,61 (m, OCH_2); 3,57 – 3,54 (m, OCH_2); 3,54 – 3,50 (m, OCH_2); 3,47 (s, OCH_3); 3,37 – 3,27 (m, OCH_2 , OCH_3); 2,07 – 2,02 (m, CH_2); 1,45 – 1,37 (m, CH_2); 1,13 – 1,06 (m, CH_2); 0,86 – 0,81 (m, CH_2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, CDCl_3 , 353 K): δ [ppm] = 154,2; 151,1; 129,2; 128,3; 127,6; 126,6; 124,0; 121,8; 120,3; 120,0; 72,5; 71,9; 71,3; 70,6 (2^*); 70,5; 70,0; 59,0; 55,6; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,5. **GPC** (CHCl_3): M_n = 14000 g/mol, M_w = 23000 g/mol, PDI = 1,64. **UV** (EtOH) λ_{abs} [nm] = 431. **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 441. **PL** (EtOH, λ_{ex} = 430 nm) λ_{em} [nm] = 516; 491. **PL** (Film, λ_{ex} = 440 nm) λ [nm] = 576. **HOMO**: -5,53 eV. **LUMO**: -2,87 eV. E_g^{opt} : 2,66 eV. **TGA** (Argon): T_d = 237 °C. **DSC** (Argon): T_g = -37,5 °C.

6.3.7 Poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]-alt-[benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl]} (P7)

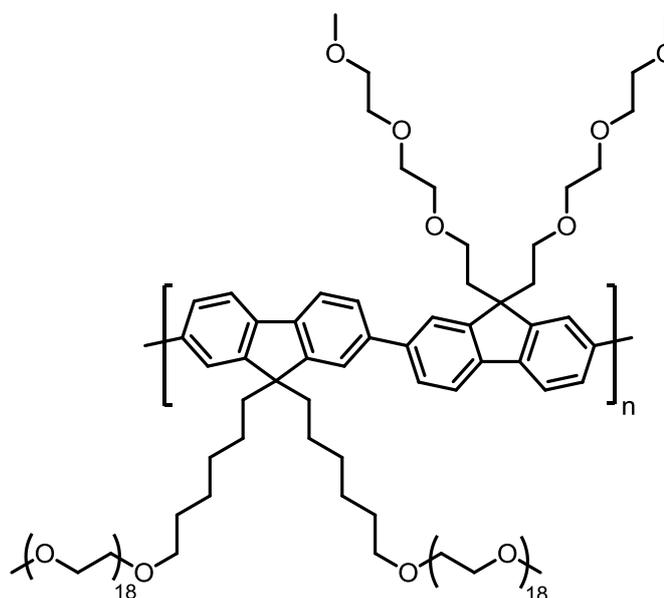


In einem Mikrowellengefäß werden **6** (526 mg, 0,258 mmol), **11** (100 mg, 0,258 mmol) und festes Natriumcarbonat (546 mg, 5,15 mmol) unter Argon vorgelegt. Anschließend werden 2,6 mL sauerstofffreies Wasser und 4 ml trockenes THF hinzugefügt. In einem weiteren Kolben wird Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,015 g, 0,013 mmol, 5 mol%) unter Argon in 2 ml THF gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird im Mikrowellenreaktor unter Rühren für 40 min bei 400 W auf 120 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird mit Chloroform verdünnt und dreimal mit 2 M wässriger Salzsäure, einmal mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit gesättigter, wässriger EDTA-Lösung und einmal mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gründlich gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und das entstehende Rohpolymer in Ethanol gelöst und mit 2 M wässriger Salzsäure sauer gestellt. Zur Lösung werden 5 g Austauschharz Purolite 920© hinzugegeben und bei 50 °C 48 h gerührt. Das Harz wird abfiltriert, die Lösung in eine Dialyseapparatur

(cutoff: der Dialysemembran 6000 – 8000 g/mol) gegeben und eine Dialyse gegen 80 Wasser/ 20 % Ethanol 10 Tagen (10-maliger Austausch des Lösungsmittels) durchgeführt. Die Polymer-Lösung wird in Chloroform extrahiert und anschließend gesättigte, wässrige Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung hinzugegeben und über Nacht gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und noch einmal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigte organische Fraktion wird abermals mit 2 M wässriger Salzsäure, gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, gesättigter, wässriger EDTA-Lösung, gesättigter, wässriger Kochsalzlösung und Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und das Polymer im Hochvakuum getrocknet und anschließend lyophilisiert. Es werden 492 mg (78 %) eines roten öligen Polymers erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 8,08 – 8,00 (bm, Ar-H); 7,44 – 7,31 (bm, Ar-H); 3,65 – 3,61 (m, OCH₂); 3,58 – 3,54 (m, OCH₂); 3,53 – 3,50 (m, OCH₂); 3,47 (s, OCH₃); 3,38 – 3,27 (m, OCH₂, OCH₃); 2,05 – 2,00 (m, CH₂); 1,46 – 1,37 (m, CH₂); 1,14 – 1,06 (m, CH₂); 0,80 – 0,84 (m, CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 192,5; 154,0; 151,1; 140,3; 129,2; 128,3; 127,6; 124,0; 120,3; 72,5; 71,9; 71,3; 70,6 (2*); 70,5; 70,0; 59,0; 55,6; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,5. **GPC** (CHCl₃): M_n = 12000 g/mol, M_w = 47000 g/mol, PDI = 3,92. **UV** (EtOH) λ_{abs} [nm] = 429. **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 439. **PL** (EtOH, λ_{ex} = 430 nm) λ_{em} [nm] = 551. **PL** (Film, λ_{ex} = 440 nm) λ_{em} [nm] = 552. **HOMO**: -5,78 eV. **LUMO**: -3,21 eV. **E_g^{opt}**: 2,57 eV. **TGA** (Argon): T_d = 298 °C. **DSC** (Argon): -53,3 °C.

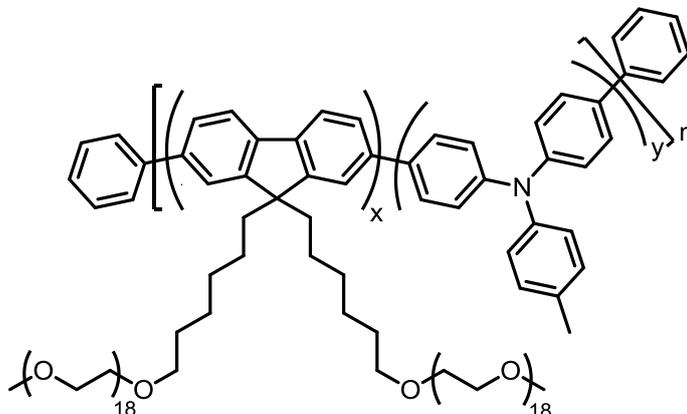
6.3.8 Poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]-*alt*-[9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]} (P8)



Die Synthese erfolgt analog zu Kapitel 6.3.7 mit **6** (800 mg, 0,375 mmol), **17** (266 mg, 0,375 mmol), festes Natriumcarbonat (850 mg, 8,0 mmol) und Tetraakis(triphenylphosphine)-palladium(0) Pd(PPh₃)₄ (0,022 g, 0,019 mmol, 5 mol%) in 4,0 mL sauerstofffreiem Wasser und 5 ml trockenem THF. Die Fraktionierung mittels Dialyse (cutoff der Dialysemembran: 6000 – 8000 g/mol) gegen 80% Wasser/ 20 % Ethanol für eine Dauer von 10 Tagen (10-maliger Austausch des Lösungsmittels) und anschließender Aufarbeitung liefert 560 mg (73 %) eines gelben, wachsartigen Feststoffes.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 7,89 – 7,61 (bm, Ar-H); 3,70 – 3,61 (m, OCH₂); 3,60 – 3,58 (m, OCH₂); 3,57 – 3,55 (m, OCH₂); 3,55 – 3,49 (m, OCH₂); 3,48 – 3,41 (m, OCH₂); 3,40 (s, OCH₃); 3,37 – 3,27 (m, OCH₂, OCH₃); 3,08 – 2,92 (m, OCH₂); 2,62 – 2,45 (m, CH₂); 2,24 – 2,02 (m, CH₂); 1,46 (bs, CH₂); 1,17 (m, CH₂); 0,93 – 0,89 (m, CH₂). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 151,8; 150,3; 141,5; 140,4; 139,6; 128,8; 127,2; 126,8; 126,6; 122,0; 121,4; 120,2; 72,5; 71,9; 71,3; 70,6 (2*); 70,5; 70,0; 59,0; 55,6; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,5. **GPC** (CHCl₃): M_n = 30600 g/mol, M_w = 101000 g/mol, PDI = 3,30. **UV** (EtOH) λ_{abs} [nm] = 374 λ_{max}; 297. **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 377 λ_{max}; 297. **PL** (EtOH, λ_{ex} = 375 nm) λ_{em} [nm] = 470; 433; 414 λ_{max}. **PL** (Film, λ_{ex} = 375 nm) λ_{em} [nm] = 472; 441; 418 λ_{max}. **HOMO**: -5,67 eV. **LUMO**: -2,41 eV. **E_g^{opt}**: 3,26 eV. **TGA** (Argon): T_d = 361 °C. **DSC** (Argon): T_g = -48 °C.

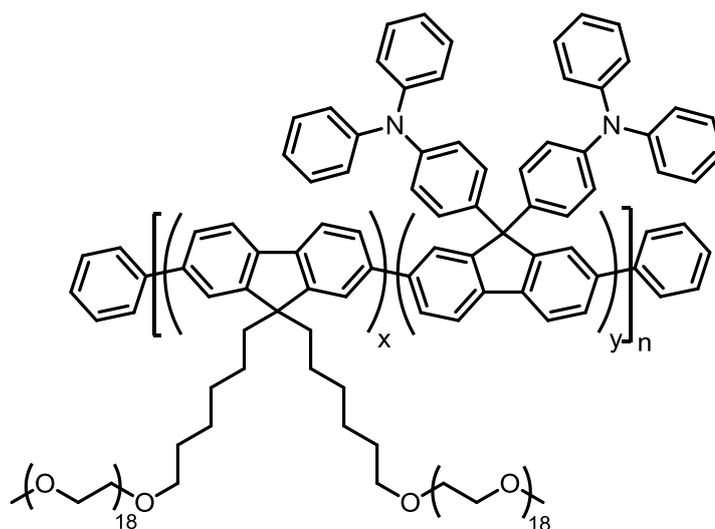
6.3.9 α,ω -Phenyl-poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]-*stat*-[N-4-methyl-N,N-diphenylamin-4,4'-diyl]} (P9)



In einem 20 mL-Mikrowellengefäß wird **6** (540 mg, 0,272 mmol) und **7** (20 mg, 0,048 mmol) vorgelegt und Bis(cyclooctadien)nickel(0) ((212 mg, 0,768 mmol) und 2,2'-Bipyridin (120 mg, 0,768 mmol) zugefügt. Unter Lichtausschluss und Argonatmosphäre werden Cyclooctadien (0,1 mL, 0,768 mmol) und entgastes DMF (5 mL) und Toluol (10 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird im Mikrowellenreaktor unter Rühren für 30 min bei 400 W auf 120 °C erhitzt, ehe Brombenzol (0,05 ml, 0,473 mmol) als Endcapper hinzugefügt und für weitere 10 min auf 120 °C erhitzt wird. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform verdünnt und dreimal mit 2 M wässriger Salzsäure, einmal mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit gesättigter, wässriger EDTA-Lösung, einmal mit gesättigter, wässriger Kochsalzlösung und einmal mit Wasser gründlich gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und das entstehende Rohpolymer in Ethanol gelöst, in eine Dialyseapparatur (cutoff der Dialysemembran: 6000 – 8000 g/mol) gegeben und eine Dialyse gegen 80 % Wasser/ 20 % Ethanol für eine Dauer von 10 Tagen (10-maliger Austausch des Lösungsmittels) durchgeführt. Anschließend wird die Polymer-Lösung mit Chloroform extrahiert, mit einer gesättigten, wässrigen Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung versetzt und über Nacht gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und noch einmal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden abermals mit 2 M wässriger Salzsäure, gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, gesättigter, wässriger EDTA-Lösung, gesättigter, wässriger NaCl-Lösung und Wasser gründlich gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgetrennt und das Polymer im Hochvakuum getrocknet und anschließend lyophilisiert. Es werden 290 mg (52 %) eines gelben, wachsartigen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD, 353 K): δ [ppm] = 8,01 – 7,51 (bm, Ar-H); 7,47 – 7,28 (m, Ar-H); 7,28 – 6,97 (bm, Ar-H); 6,91 – 6,76 (m, Ar-H); 3,70 – 3,46 (m, OCH₃); 3,37 (s, OCH₃); 3,34 – 3,33 (m, OCH₂); 2,39 (bs, CH₃); 2,12 – 2,04 (m, CH₂); 1,40 (bs, CH₂); 1,16 (bs, CH₂); 0,74 (bs, CH₂). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, MeOD, 353 K): δ [ppm] = 151,3; 150,7; 146,7; 144,3; 140,0; 133,9; 132,2; 130,0; 126,8; 125,2; 124,9; 122,9; 119,7; 115,0; 72,5; 71,9; 71,3; 70,6 (2*); 70,5; 70,0; 59,0; 55,6; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,5; 20,6. **GPC** (CHCl₃): M_n = 17300 g/mol, M_w = 32700 g/mol. PDI = 1,90. **UV** (EtOH) λ_{abs} [nm] = 364 λ_{max} ; 310. **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 365 λ_{max} ; 303. **PL** (EtOH, λ_{ex} = 365 nm) λ_{em} [nm] = 436. **PL** (Film, λ_{ex} = 365 nm) λ_{em} [nm] = 438. **HOMO**: -5,38 eV. **LUMO**: -2,20 eV. **E_g^{opt}** : 3,18 eV. **TGA** (Argon): T_d = 278 °C. **DSC** (Argon): T_g = -36,5 °C.

6.3.10 α,ω -Phenyl-poly{[9,9-bis(6-(polyethylenglycol)hexyl)-9H-fluoren-2,7-diyl]-*stat*-[9,9-(4,4'-bis(N,N,N-triphenylamin-4-yl)-9H-fluoren-2,7-diyl)]} (P10)



Die Synthese erfolgt nach Vorschrift 6.3.9 aus **6** (918 mg, 0,430 mmol) und **8** (60 mg, 0,074 mmol) mit Bis(cyclooctadien)nickel(0) (355 mg, 1,289 mmol), 2,2'-Bipyridin (200 mg, 1,283 mmol), Cyclooctadien (0,16 mL, 1,305 mmol) und Brombenzol (0,05 mL, 0,473 mmol) in DMF (5 mL) und Toluol (10 mL). Die Fraktionierung mittels Dialyse mit einer Dialysemembran (cutoff: 6000 – 8000 g/mol) gegen 80 % Wasser/ 20 % Ethanol für die Dauer von 10 Tagen (10-maliger Austausch des Lösungsmittels) und anschließender Aufarbeitung liefert 460 mg (47 %) eines gelben, wachsartigen Polymers.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 7,94 – 7,56 (bm, Ar-H); 7,40 – 7,31 (m, Ar-H); 7,27 – 7,15 (m, Ar-H); 7,13 – 7,04 (m, Ar-H); 7,04 – 6,86 (m, Ar-H);

3,70 – 3,60 (m, OCH₂); 3,58 – 3,54 (m, OCH₂); 3,52 (bs, OCH₂); 3,39 (s, OCH₃); 3,37 – 3,29 (m, OCH₂); 2,05 (bs, CH₂); 1,43 (bs, CH₂); 1,16 (bs, CH₂); 0,85 (bs, CH₂). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 353 K): δ [ppm] = 153,6; 151,2; 150,7; 147,6; 146,8; 141,2; 140,7; 140,4; 137,6; 130,9; 129,1; 128,7; 127,0; 126,7; 126,2; 124,6; 122,9; 121,7; 121,1; 119,7; 72,5; 71,9; 71,3; 70,6 (2*); 70,5; 70,0; 59,0; 55,6; 40,1; 29,7; 29,5; 25,7; 23,5. **GPC** (CHCl₃): M_n = 40100 g/mol, M_w = 81600 g/mol, PDI = 2,04. **UV** (EtOH) λ_{abs} [nm] = 387 λ_{max}; 312. **UV** (Film) λ_{abs} [nm] = 391 λ_{max}; 312. **PL** (EtOH, λ_{ex} = 390 nm) λ_{em} [nm] = 473; 439; 420 λ_{max}. **PL** (Film, λ_{ex} = 390 nm) λ_{em} [nm] = 477; 447; 422 λ_{max}. **HOMO**: -5,62 eV. **LUMO**: -2,44 eV. **E_g^{opt}**: 3,18 eV. **TGA** (Argon): T_d = 299 °C. **DSC** (Argon): T_g = -39,3 °C.

7 Anhang

7.1 Danksagung

Das Anfertigen dieser Dissertation wäre ohne die große Unterstützung nicht geglückt. Daher möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, die mir geholfen haben, diese Arbeit zu schreiben.

Als erstes möchte ich Prof. Dr. Ullrich Scherf für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und Übernahme der exzellenten Betreuung meiner Dissertation, sowie für seine fachliche und persönliche Unterstützung danken.

Auch möchte ich mich bei Dr. Elisabeth Holder für die Überlassung der Themenstellung bedanken.

Prof. Dr. Michael Tausch danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Michael Forster danke ich für seine Hilfe während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe Scherf. Vor allem für die Unterstützung bei den alljährlichen Vorträgen beim DPI in den Niederlanden und für das Korrekturlesen aller Berichte und meiner Dissertation.

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

Anke Helfer gilt mein Dank für die Messung zahlreicher GPC-, TGA-, DSC- und APLI-MS-Proben.

Andreas Siebert danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren. Des Weiteren danke ich Jürgen Dönecke für die Messungen der GC-MS Proben.

Ich möchte auch bei allen Kooperationspartnern bedanken, vor allem bei M. Sc. D. Abbazadeh aus der Gruppe von Prof. P. Bloom an der Universität Eindhoven, Niederlande, für die Polymer-OLEDs Herstellung und Untersuchung ihrer Eigenschaften.

Des Weiteren danke ich dem Dutch Polymer Institute (DPI) für die Finanzierung und der Unterstützung meiner Forschungsaktivitäten.

Besonders danke ich allen Insassen aus dem Labor „SV Brünen“, Monique „Mo“ Bötzer, Eike „Eikowski“ Heuser, Ioannis „Rotavap Lualua“ Kanelidis, Cüneyt „Schneet“ Karakus, Jinming, „Kakaka“ Zhang, die den Laboralltag mit schlechten Witzen, guten Gesprächen und dem wöchentlichen Kicken aufge bessert haben.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der Scherf Group und ganz ausdrücklich Anika Eckert, Kim-Julia Kass, Martin Fritsch, Tina Keller, Christian Widling, Eike Heuser und

Monique Bötzer für das tägliche Zusammensitzen beim Mittagessen. Eike Heuser danke ich zusätzlich noch für die Akkordvorkorrektur dieser Arbeit.

Vielen Dank auch an alle Freunde und Kommilitonen, die mich in den letzten Jahren begleitet haben und hier nicht einzeln genannt werden.

Ich möchte meiner Familie ein riesiges Dankeschön aussprechen. Ihr habt mich die ganzen Jahre unterstützt und ohne euch wäre ich niemals so weit gekommen.

Zu guter Letzt möchte ich meinem Julchen von ganzen Herzen danken. Ohne dich und deiner jahrelangen Unterstützung hätte ich das wahrscheinlich nicht geschaffen.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

Abs.	Absorption
AFM	atomic force microscopy - Rasterkraftmikroskopie
Alq3	Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium
AMOLED	active matrix organic light emitting diode – Aktivmatrix organische Leuchtdiode
Ar-H	arylischer Wasserstoff
APLI	atmospheric pressure laser ionization – Laserionisation bei Atmosphärendruck
BCP	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin
bpy	2,2'-Bipyridyl
BTD	2,1,3-Benzothiadiazol
bzw.	beziehungsweise
CI	Chemische Ionisation
COD	1,5-Cyclooctadien
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DSC	differential scanning calorimetry – Dynamische Differenzkalorimetrie
EBL	electron blocking layer - Elektronblockerschicht
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
E_g	Energie der Bandlücke
Em.	Emission
EML	emission layer - Emitterschicht
EtAc	Ethylacetat
ETL	electron transport layer - Elektronentransportschicht

EU	Europäische Union
exc.	excitation – Anregung
(fac-Ir(ppy) ₃)	<i>fac</i> -Tris-(2-phenylpyridin)iridium(III)]
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBL	hole blocking layer - Lochblockerschicht
HOMO	highest occupied molecular orbital – höchstes, besetztes Molekularorbital
HPLC	high performance liquid chromatography – Hochleistungsflussigkeitschromatographie
HTL	hole transport layer - Lochleitungsschicht
ISC	intersystem crossing
ITO	indium tin oxide - Indiumzinnoxid
<i>j</i>	Kopplungskonstante
LCD	liquid crystal display - Flüssigkristall-Display)
LED	light emitting diode - Leuchtdiode
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital – niedrigstes, unbesetztes Molekularorbital
m	Multiplett
m/z	Masse/Ladungszahl-Verhältnis
MALDI-TOF	matrix-assisted-laser-desorption induced time-of-flight - Matrix-unterstützte Laser-Desorption Flugzeitanalyse
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
M _n	Zahlenmittlere Molekülmasse
MS	Massenspektrometrie
M _w	Gewichtsmittlere Molekülmasse
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
Ni(COD) ₂	Bis(cyclooctadien)nickel(0)

NMR	nuclear magnetic resonance – Kernspinresonanz
OFET	organic field-effect transistor – organischer Feldeffekttransistor
OLED	organic light emitting diode – organische Leuchtdiode
OPV	organic photovoltaics – organische Solarzellen
OTf	Triflate
PA	Polyacetylen
PAN	Polyacrylnitril
PANI	Polyanilin
PBD	2-(biphenyl-4-yl)-5-(4-tertbutylphenyl)-1,3,4-oxadiazol
PdCl ₂ (dppf)	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenyl]palladium(II)dichloride
Pd ₂ (dba) ₃	Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)
Pd[(PPh ₃) ₄]	Tetrakis(triphenylphosphino)palladium(0)
Pd(PPh ₃) ₃ Cl ₂	Bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichlorid
PDI	Polydispersitätsindex
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen) / Poly(styrolsulfonat)
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PF	Polyfluoren
PL	Photolumineszenz
PLED	polymer light emitting diodes - Polymer-Leuchtdiode
PPV	Poly(p-phenylenvinylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
t	Triplett
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid

TCTA	4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TPA	Triphenylamin
TPBI	1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzol
TPD	Triphenylamin-Dimer
tr.	trocken
UV/vis	ultraviolett/visible (dt. ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich) 200 - 800 nm
z.B.	zum Beispiel

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturen einiger Alltags-Polymere.....	1
Abbildung 2: Verschiedene konjugierte Polymere.....	2
Abbildung 3: Vereinfachtes Molekülorbital Schema der Aufspaltung einer π - π -Bindung der Entstehung der HOMO-LUMO-Energielücke (a); Darstellung der klassische Leitungsband-Valenzband-Analogie von Metallhalbleitern (b).	3
Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Zweischicht-OLED nach van Slyke <i>et al.</i> mit transparenter ITO-Anode, Elektronentransportschicht (ETL) / Emitterschicht, Lochtransportschicht (HTL) und Metallkathode (links); Tris(8-hydroxyquinolin)aluminium (Alq3) als Emitter und Elektronenleiter (rechts) . ^[36]	6
Abbildung 5: a) Energiediagramm einer Zweischicht-OLED ohne angelegte Betriebsspannung ^[40] : χ_H : Injektions-barriere für Löcher von der Anode in das HOMO der HTL; χ_E : Injektionsbarriere für Elektronen von der Kathode in das LUMO der ETL; ξ_E und ξ_H : Energiebarrieren für Löcher und Elektronen in Sperrichtung; $E_{F,A}$ und $E_{F,K}$: Fermi-Niveau oder Fermi-Energie der Anode bzw. Kathode ^[41] c) Energiediagramm einer Zweischicht-OLED bei angelegter Betriebsspannung; Funktionsweise der OLED ist in vier Schritten unterteilt: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination der Ladungsträger unter Bildung eines Excitons (3) und Lichtemission (4). ^[42]	7
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Redoxprozesse beim Ladungsträgertransport: a) Elektronentransport; b) Lochtransport. ^[40]	9
Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Multischicht-OLED. ^[55]	10
Abbildung 8: Chemische Strukturen einiger Loch- (oben) und Elektronentransportmaterialien (unten): 1,3,5-Tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzol (TPBI), 4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)-triphenylamin (TCTA), 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (BCP), N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidin (TPD), 2-(biphenyl-4-yl)-5-(4-tertbutylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD). ^[55]	12
Abbildung 9: Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten C-C-Kreuzkupplungsreaktionen.	15
Abbildung 10: Polykondensation-Reaktion von Poly(<i>p</i> -phenylen) nach Stille.....	17
Abbildung 11: Polykondensation-Reaktion von Poly(<i>p</i> -phenylen) nach Suzuki-Miyaura; mit zwei Monomere des AA/BB-Typs (A) und ein Monomer des AB-Typs (B)	18
Abbildung 12: Übersicht der Teilschritte einer Übergangsmetall-vermittelten Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto.	19
Abbildung 13: Wasserstoffbrückenbildung der Polymer-Endgruppen in unpolaren Lösungsmitteln.....	20

Abbildung 14: Schematische Herstellung von Mehrschicht-PLEDS über ein Druckverfahren: a) die Polymere sind in dem gleichen Lösungsmittel löslich b) die Polymere sind in orthogonalen Lösungsmitteln löslich.	21
Abbildung 15: Darstellung von 1	23
Abbildung 16: ¹ H-NMR-Spektrum von 1-(6-isocyanatohexyl)-3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)harnstoff (1) aufgenommen in CDCl ₃	24
Abbildung 17: Alkylierungsreaktion von 2,7-Dibromfluoren zu 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-(2-(2-chlorethoxy)-ethoxy)-ethyl)fluoren (2) und 2,7-Dibrom-9,9'-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren (3): (a) 1,2-Bis-(2-chlorethoxy)-ethan, 50 % wässrige NaOH, TBAB, 80 °C, 12 h; (b) C ₈ H ₁₇ Br, 50% wässrige NaOH, TBAB, 80 °C, 12 h.....	25
Abbildung 18: Miyaura-Borolierung von 2 zu 4 . (a) Dioxan, CH ₃ CO ₂ K, PdCl ₂ (dppf), 80 °C, 12 h.....	26
Abbildung 19: Syntheseroute zu P1 und P2 : (a) Pd(PPh ₃) ₄ ; 2 M Na ₂ CO ₃ , tr. Toluol, 120 °C, 72 h; (b) Triethylphosphit, 165 °C, 5 d.....	27
Abbildung 20: ¹ H-NMR von P1 , aufgenommen in CDCl ₃	29
Abbildung 21: ¹ H-NMR von P2 , aufgenommen in CDCl ₃	30
Abbildung 22: Endgruppen-Funktionalisierung von P1 und P2 : (a) Dibutylzinndilaurat, tr. CHCl ₃ , 60 °C, 16 h.	31
Abbildung 23: ¹ H-NMR-Spektren von P3 in CDCl ₃ -TFA (oben) und in CDCl ₃ (unten)..	33
Abbildung 24: ¹ H-NMR-Spektren von P4 in CDCl ₃ -TFA (oben) und CDCl ₃ (unten).....	34
Abbildung 25: GPC-Messungen von P3 (oben) und P4 (unten) in CHCl ₃ (links) und in DMF (rechts).....	36
Abbildung 26: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Copolymere P1 – P4 in CHCl ₃ (c = 1 mg/ml).....	37
Abbildung 27: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere P1 – P4 als Film.....	38
Abbildung 28: Bestimmung von E _g ^{opt} aus dem UV/Vis- Festkörperspektrum (Film) eines Polyfluoren (Bsp. P1).	39
Abbildung 29: AFM-Aufnahmen von P1 aus CHCl ₃ (c = 4 mg/mL): Topographie (links), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten).....	42
Abbildung 30: AFM-Aufnahmen von P3 aus CHCl ₃ (c = 4 mg/mL): Topographie unter Angabe der Partikelgrößen (links), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten).	42
Abbildung 31: AFM-Aufnahmen von P2 aus CHCl ₃ (c = 4 mg/mL): Topographie (links), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten).....	43
Abbildung 32: AFM-Aufnahmen von P4 aus CHCl ₃ (4 mg/mL): Topographie unter Angabe der Partikelgrößen (links), Phasenbild (rechts) und 3-dimensionales Bild (unten).	43

Abbildung 33: Fluoren-Monomer mit Polyethylenglycol-Seitenketten.....	47
Abbildung 34: Übersicht über die verwendeten Comonomere.	48
Abbildung 35: Dimerisierung von unsubstituierten TPA-Einheiten durch die Bildung von instabilen Radikalkationen.....	49
Abbildung 36: Alkylierungsreaktion von 2,7-Dibromfluoren zu 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)9 <i>H</i> -fluoren (12) und Williamsen-Ethersynthese von 12 zu 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-(poly-ethylenglycol)hexyl)-9 <i>H</i> -fluoren (6). (a) 50 %ige wässrige NaOH, TBAB, 1,6-Dibromhexan, 80 °C, 12 h; (b) NaH, PEG 750, THF, RT, 96 h.	50
Abbildung 37: Bestandteile des Rohprodukts nach der ersten säulenchromatographischen Reinigung.....	51
Abbildung 38: ¹ H-NMR von 6 , aufgenommen in CDCl ₃	52
Abbildung 39: Darstellung von 19 : (a) NaH, tr. DMF, RT, 12 h; (b) tr. Dioxan, CH ₃ CO ₂ K, PdCl ₂ (dppf).....	53
Abbildung 40: Tosylierungsreaktion von 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethanol mit p-Toluolsulfonsäurechlorid: (a) Triethylamin, CH ₂ Cl ₂ , RT, 5 h.....	54
Abbildung 41: Aminierung nach Buchwald und Hartwig zum Triphenylamin-Monomer 7 : (a) Pd ₂ (dba) ₃ , DPPF, NaO- <i>t</i> -Bu, Toluol, 90 °C, 24 h.	55
Abbildung 42: Synthese des Triphenylamin-basierten Monomers 8 : (a) Methansulfonsäure, 140°C, 6 h.	56
Abbildung 43: Stannylierung von 2,2'-Bithiophen zu 10 : (a) Trimethylzinnchlorid, n-BuLi, TMEDA, tr. n-Hexan, tr. THF, RT, 12h.....	57
Abbildung 44: Miyaura-Borolierung von 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol zu 11 : (a) Dioxan, CH ₃ CO ₂ K, PdCl ₂ (dppf).	58
Abbildung 45: Übersicht über die synthetisierten Copolymere P5 – P10	59
Abbildung 46: Synthese der alternierenden Copolymere P5 und P6 basierend auf Monomer 6 über Stille-Kupplung: (a) 9 , Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₄ , tr. Toluol, tr. THF, μ W 400, 120 °C, 40 min; (b) 10 , Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₄ , tr. Toluol, tr. THF, μ W 400 W, 120 °C, 40 min.	60
Abbildung 47: ¹ H-NMR von P5 , aufgenommen in CDCl ₃	61
Abbildung 48: ¹ H-NMR von P6 , aufgenommen in CDCl ₃	62
Abbildung 49: Synthese der alternierenden Copolymere P7 und P8 basierend auf Monomer 6 über eine Suzuki-Kupplung: (a) 11 , Pd(PPh ₃) ₄ ; 2 M Na ₂ CO ₃ , tr. Toluol, μ W 400 W, 120 °C, 40 min; (b) 17 , Pd(PPh ₃) ₄ ; 2 M Na ₂ CO ₃ , tr. Toluol, μ W 400 W, 120 °C, 40 min.	63
Abbildung 50: ¹ H-NMR von P7 , aufgenommen in CDCl ₃	64
Abbildung 51: ¹ H-NMR von P8 , aufgenommen in CDCl ₃	65
Abbildung 52: Synthese der statistischen Copolymere P9 und P10 basierend auf Monomer 6 und den Comonomeren 7 bzw. 8 über Yamamoto-Kupplung: (a) 7	

(15 mol%), Brombenzol, Ni(COD) ₂ , COD, tr. Toluol, tr. DMF, μ W 400 W, 120 °C, 40 min;	
(b) 8 (15 mol%), Brombenzol, Ni(COD) ₂ , COD, tr. Toluol, tr. DMF, μ W 400 W, 120 °C, 40 min.....	66
Abbildung 53: ¹ H-NMR von P9 , aufgenommen in MeOD.....	67
Abbildung 54: ¹ H-NMR von P10 , aufgenommen in CDCl ₃	69
Abbildung 55: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere P5 – P10 in Ethanol (c = 10 mg/ml).....	70
Abbildung 56: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere P5 – P10 als Film...	71
Abbildung 57: Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energielevel [eV] der Copolymere P5 – P10	72
Abbildung 58: AFM-Phasenbilder von P5 und P6 aus MeOH/CHCl ₃ (9:1) (c = 0,1 mg/mL) auf Glimmer	73
Abbildung 59: AFM-Phasenbilder von P7 – P10 aus MeOH/CHCl ₃ (9:1) (c = 0,1 mg/mL) auf Glimmer.	74

7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: GPC-Analyse der Copolymere P1 und P2	28
Tabelle 2: GPC-Analyse der Copolymere P3 und P4	36
Tabelle 3: Optische Eigenschaften der Polymere P1 – P4 in Chloroform und als Film..	40
Tabelle 4: Oberflächen-Rauigkeit (R_q) der Polymere P1 – P4	44
Tabelle 5: Die gemessenen Werte der thermischen Eigenschaften durch TGA- und DSC-Messungen von P1 – P4	45
Tabelle 6: GPC-Analyse der Copolymere P5 und P6	61
Tabelle 7: GPC-Analyse der Copolymere P7 und P8	64
Tabelle 8: GPC-Analyse der Copolymere P9 und P10	67
Tabelle 9: Optische Eigenschaften der Polymere P5 – P10 in Ethanol und als Film.	72
Tabelle 10: Thermische Eigenschaften der Copolymere P5 – P10 aus TGA- und DSC-Messungen.	75
Tabelle 11: Löslichkeiten in mg/mL der Copolymere P5 – P10 in polaren Lösungsmitteln ($T = 20 - 25$ °C).	76

7.5 Formelverzeichnis

Formel 1: Berechnung der Schottky-Barrieren für Löcher (1) und für Elektronen (2): I: Ionisationsenergie der HTL; A: Elektronenaffinität der ETL; ϕ : Austrittsarbeit der jeweiligen Elektrode. ^[45]	8
Formel 2: Photonenenergie.	39
Formel 3: Vereinfachte Formel für die Photonenenergie.....	39
Formel 4: Berechnung der optischen Bandlücke.	39
Formel 5: Berechnung der optischen Bandlücke über das HOMO und LUMO.....	40

7.6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte ; mit 71 Tabellen*, Hanser, München **2001**.
- [2] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen ; mit 275 Tabellen*, Springer, Heidelberg [u.a] **2012**.
- [3] M. Bonnet, *Kunststofftechnik: Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2014**.
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 474, 578.
- [5] 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.
- [6] A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 681.
- [7] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013.
- [8] M. Rehahn, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, 37, 18.
- [9] C. J. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf, *Organic photovoltaics: Materials, device physics, and manufacturing technologies*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
- [10] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, 428, 911.
- [11] M. Berggren, D. Nilsson, N. D. Robinson, *Nature mater.* **2007**, 6, 3.
- [12] J. H. Burroughes, Bradley, D. D. C., A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- [13] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.s* **2007**, 28, 1676.
- [14] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. rev.* **2009**, 109, 5868.
- [15] I. Kanelidis, A. Vaneski, D. Lenkeit, S. Pelz, V. Elsner, R. M. Stewart, J. Rodríguez-Fernández, A. A. Lutich, A. S. Sussha, R. Theissmann, S. Adamczyk, A. L. Rogach, E. Holder, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2656.
- [16] R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti, M. Muccini, *Nature mater.* **2010**, 9, 496.
- [17] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley **2006**.
- [18] G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, 31, 2007.
- [19] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater* **1995**, 7.
- [20] Europäische Union, *Festlegung von Anforderungen an die umweltgerechte Gestaltung von Haushaltslampen mit ungebündeltem Licht: VERORDNUNG (EG) Nr. 244/2009* **2009**.
- [21] <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/12512/umfrage/prognose-zum-stromverbrauch-der-eu-27-bis-2020/> ((aufgerufen am 16.06.2016).

- [22] C. J. Humphreys, *MRS Bull.* **2008**, 33, 459.
- [23] www.lighting.philips.com (aufgerufen am 17.07.15).
- [24] www.osram.com (aufgerufen am 17.07.15).
- [25] Y. Kawabe, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1290.
- [26] S. O. Kim, K. H. Lee, G. Y. Kim, J. H. Seo, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *Synth. Met.* **2010**, 160, 1259.
- [27] <http://www.samsung.com/de/nextisnow/> (aufgerufen am 18.07.15).
- [28] <http://www.lg.com/de/handy/lg-G-Flex>.
- [29] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229.
- [30] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- [31] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [32] P. Ravirajan, Bradley, D. D. C., J. Nelson, S. Haque, J. R. Durrant, H. J. P. Smit, J. M. Kroon, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 143101.
- [33] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase, D. E. Vogel, S. D. Theiss, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4413.
- [34] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 5048.
- [35] M. Deußen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 31, 76.
- [36] E. Fermi, *Z. Physik*, 36, 902.
- [37] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39.
- [38] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 1656.
- [39] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol.* **1993**, 175, 15.
- [40] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 848.
- [41] L. J. Rothberg, A. J. Lovinger, *J. Mater. Res.* **1996**, 11, 3174.
- [42] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 2030.
- [43] W. Brütting, in *Physics of Organic Semiconductors* (Ed.: W. Brütting), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG **2005**, p. 1.
- [44] D. Chaudhuri, E. Sigmund, A. Meyer, L. Röck, P. Klemm, S. Lautenschlager, A. Schmid, S. R. Yost, T. van Voorhis, S. Bange, S. Höger, J. M. Lupton, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 13691.
- [45] V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Macromol. Symp.* **1998**, 125, 83.
- [46] U. Albrecht, H. Bässler, *Chemical Physics* **1995**, 199, 207.
- [47] E. B. Namdas, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, S.-C. Lo, P. L. Burn, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 1570.

- [48] H. Yersin, in *Transition Metal and Rare Earth Compounds*, Vol. 241 (Ed.: H. Yersin), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2004**, p. 1.
- [49] G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 53311.
- [50] J.-H. Kwon, R. Pode, in *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices* (Ed.: S. H. Ko), InTech **2011**.
- [51] L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6392.
- [52] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9945.
- [53] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 326.
- [54] C. A. Zuniga, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 658.
- [55] M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*.
- [56] S.-R. Tseng, H.-F. Meng, C.-H. Yeh, H.-C. Lai, S.-F. Horng, H.-H. Liao, C.-S. Hsu, L.-C. Lin, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 130.
- [57] D. Yu, Y.-Q. Yang, Z. Chen, Y. Tao, Y.-F. Liu, *Opt. Commun.* **2016**, *362*, 43.
- [58] U. Scherf, D. Neher, *Polyfluorenes*, Springer, Berlin **2008**.
- [59] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
- [60] A. Tsami, X.-H. Yang, F. Galbrecht, T. Farrell, H. Li, S. Adamczyk, R. Heiderhoff, L. J. Balk, D. Neher, E. Holder, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4773.
- [61] U. Scherf, E. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- [62] R. Abbel, Schenning, Albertus P. H. J., E. W. Meijer, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4215.
- [63] A. J. Cadby, P. A. Lane, H. Mellor, S. J. Martin, M. Grell, C. Giebeler, Bradley, D. D. C., M. Wohlgenannt, C. An, Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 15604.
- [64] Q. Pei, Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
- [65] K. Akagi, J. Oguma, S. Shibata, R. Toyoshima, I. Osaka, H. Shirakawa, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1287.
- [66] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*.
- [67] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [68] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350.
- [69] N. Miyaura, S. L. Buchwald, *Cross-coupling reactions: A practical guide*, Springer, Berlin **2002**.
- [70] A. Godard, P. Rocca, V. Pomel, L. Thomas-dit-Dumont, J. C. Rovera, J. F. Thaburet, F. Marsais, G. Quéguiner, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 25.
- [71] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, M. Beller, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, C1.

- [72] D. J. Cárdenas, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 838.
- [73] T.-Y. Luh, M.-k. Leung, K.-T. Wong, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3187.
- [74] D. Azarian, S. S. Dua, C. Eaborn, D. R. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, C55.
- [75] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636.
- [76] W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3033.
- [77] Z. Bao, W. K. Chan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12426.
- [78] Z. Bao, W. Chan, L. Yu, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 2.
- [79] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- [80] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- [81] H. Geissler, in *Transition metals for organic synthesis: Building blocks and fine chemicals* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, New York **1998**, p. 158.
- [82] I. Parrot, *Synthesis* **1999**, *1999*, 1163.
- [83] T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
- [84] T. Yamamoto, *J. Syn. Org. Chem., Jpn.* **1995**, *53*, 999.
- [85] M. Zembayashi, K. Tamao, J.-i. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 4089.
- [86] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, van der Rijt, J. A. J., E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874.
- [87] J. A. Bardecker, H. Ma, T. Kim, F. Huang, M. S. Liu, Y.-J. Cheng, G. Ting, A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3964.
- [88] A. Sharma, P. J. Hotchkiss, S. R. Marder, B. Kippelen, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 84507.
- [89] S.-Y. Yu, D.-C. Huang, Y.-L. Chen, K.-Y. Wu, Y.-T. Tao, *Langmuir* **2012**, *28*, 424.
- [90] F. Huang, Y. Zhang, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2457.
- [91] J. Takagi, K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8001.
- [92] T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 392.
- [93] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [94] M. H. Todd, S. Balasubramanian, C. Abell, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6781.
- [95] C. Qin, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7798.
- [96] V. Marin, E. Holder, R. Hoogenboom, E. Tekin, U. S. Schubert, *Dalton Trans. (Cambridge, England 2003)* **2006**.
- [97] A. C. Grimsdale, K. Müllen, in *Emissive Materials Nanomaterials*, Vol. 199, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2006**, p. 1.

- [98] J.-H. Hsu, W. Fann, P.-H. Tsao, K.-R. Chuang, S.-A. Chen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2375.
- [99] C. L. Gettinger, A. J. Heeger, J. M. Drake, D. J. Pine, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1673.
- [100] Y. Gao, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 247.
- [101] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [102] B. C. Thompson, Y.-G. Kim, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5359.
- [103] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2003**.
- [104] J. Li, Di Liu, Y. Li, C.-S. Lee, H.-L. Kwong, S. Lee, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1208.
- [105] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1.
- [106] X.-C. Li, Y. Liu, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1568.
- [107] R. R. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3925.
- [108] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 570.
- [109] R. Yang, R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, Y. Cao, *Macromolecules* **2005**, *38*, 244.
- [110] M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988.
- [111] O. Inganäs, M. Svensson, A. Gadisa, F. Zhang, N. K. Persson, X. Wang, M. R. Andersson, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 31.
- [112] Mullekom, H. A. M. van, Vekemans, J. A. J. M., E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1235.
- [113] C. R. McNeill, J. J. M. Halls, R. Wilson, G. L. Whiting, S. Berkebile, M. G. Ramsey, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2309.
- [114] U. Scherf, S. Adamczyk, A. Gutacker, N. Koenen, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*.
- [115] Y. Zou, M. Wan, G. Sang, M. Ye, Y. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2724.
- [116] K. G. Jespersen, W. J. D. Beenken, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Andersson, T. Pullerits, V. Sundstrom, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12613.
- [117] P. C. Rodrigues, L. S. Berlim, D. Azevedo, N. C. Saavedra, P. N. Prasad, W. H. Schreiner, T. D. Z. Atvars, L. Akcelrud, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 3681.
- [118] G. Zhang, X. Zhai, Z. Ma, L. Jin, P. Zheng, W. Wang, S. Z. D. Cheng, B. Lotz, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 217.
- [119] J. M. Behrendt, Y. Wang, H. Willcock, L. Wall, M. C. McCairn, R. K. O'Reilly, M. L. Turner, *Poly. Chem.* **2013**, *4*, 1333.
- [120] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609.

- [121] C. Ego, A. C. Grimsdale, F. Uckert, G. Yu, G. Srdanov, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 809.
- [122] C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6340.