

# **Polyfluorene und Polythiophene für das Umwickeln von einwandigen Kohlenstoff- Nanoröhren**



## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Doktor rerum naturalium)

eingereicht in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

Bergische Universität Wuppertal

von

Martin Fritsch

aus Wuppertal

Wuppertal, Juli 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20161123-103539-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20161123-103539-5>]

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2012 bis März 2015 im Arbeitskreis für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf angefertigt.

An dieser Stelle sei Prof. Dr. Scherf für seine hervorragende Betreuung, die Überlassung des herausfordernden und spannenden Themas sowie seine stets offene Türe, seine Diskussionsbereitschaft und seine persönliche Unterstützung gedankt.

Prof. Dr. Jana Zaumseil danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf, Bergische Universität Wuppertal.
2. Gutachter: Prof. Dr. Jana Zaumseil, Universität Heidelberg.

Eingereicht am: 29.07.2016



Pia  
und  
meinen Eltern

*Lache nie über die Dummheit der anderen.*

*Sie ist deine Chance.*

*- Winston Churchill*

*Holzhacken ist deshalb so beliebt,*

*weil man bei dieser Tätigkeit den Erfolg sofort sieht.*

*- Albert Einstein*

*Das ? Was ist das?*

*Das ist blaues Licht!*

*Und was macht es?*

*Es leuchtet blau.*

*- Rambo III, 1988*

## Abstract

Despite its longer history, carbon nanotubes (CNT) became of great interest in economy and science in the last two decades. The future application of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) in electronic (nano)devices is closely coupled to the availability of pure, semiconducting SWNTs and preferably, their defined positioning on suited substrates. Commercially available carbon nanotube raw mixtures contain metallic as well as semiconducting tubes of different diameter and chirality. Although many methods such as density gradient ultracentrifugation, dielectrophoresis, and dispersion by surfactants or polar biopolymers have been developed, so-called conjugated polymer wrapping is one of the most promising purification and discrimination techniques. The procedure involves debundling and dispersion of SWNTs by wrapping semi-flexible conjugated polymers, such as poly(9,9-dialkylfluorene)s (PFx) or regioregular poly(3-alkylthiophene)s (*rr*P3AT), around the SWNTs. Furthermore the process is accompanied by SWNT discrimination by diameter and chirality. Thereby, the  $\pi$ -conjugated backbone of the conjugated polymers interacts with the two-dimensional, graphene-like  $\pi$ -electron surface of the nanotubes and the solubilizing alkyl side chains of optimal length support debundling and dispersion in organic solvents. Careful structural design of the conjugated polymers allows a selective and preferential dispersion of both small and large diameter SWNTs or SWNTs of specific chirality. The selectivity of the dispersion process can be monitored by a combination of absorption, photoluminescence, and photoluminescence excitation spectroscopy, allowing identification of nanotubes with specific chiral indices  $[(n,m)]$ . The polymer wrapping strategy enables the generation of SWNT dispersions containing exclusively semiconducting nanotubes.

For this thesis several polyfluorene-type homo- and copolymers with functionalized side chains, functionalized chain ends or containing pyridine-type structural units (Chapter 2) as well as longchained P3ATs (Chapter 3) were synthesized and characterized. For more defined positioning of SWNT polymer hybrids, reactive side chains for controlled anchoring onto prepatterned surfaces (e.g. self-assembly by interaction of thiol-terminated side chains with gold substrates) can be used as a suitable strategy. For this purpose, thiol-containing PFs with different substitution ratio were synthesized. The SWNT-wrapping was studied by my colleagues at the Zernike Institute of Advanced Materials in Groningen under supervision of Prof. Maria Loi. With purified SWNT dispersions of promising candidates carbon nanotube field effect transistors (CNT-FETs) were fabricated and further studied.



## Zusammenfassung

Obwohl Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) schon länger bekannt sind, sind diese erst seit den letzten zwei Dekaden von großem Interesse für die Wirtschaft und Wissenschaft geworden. Zukünftige Applikationen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) in elektronischen (Nano)-Bauteilen sind eng verknüpft mit der Verfügbarkeit von reinen, halbleitenden SWNTs und deren definierte Positionierung auf passenden Substraten. Kommerziell verfügbare CNT-Rohgemische enthalten sowohl metallische als auch halbleitende Nanoröhren mit unterschiedlichen Durchmessern und Chiralitäten. Obwohl viele Methoden, wie Dichtegradientenzentrifugation, Dielektrophorese und Dispergierung mit Tensiden oder polaren Biopolymeren, entwickelt wurden, ist das sogenannte Polymer-wrapping mit konjugierten Polymeren eine der vielversprechendsten Reinigungs- und Trennmethode. Das Verfahren umfasst Entbündeln und Dispergieren von SWNTs durch Umwickeln mit semiflexiblen, konjugierten Polymeren wie Poly(9,9-dialkylfluorene) (PFx) oder regioreguläre Poly(3-alkylthiophen) (rrP3AT). Gleichzeitig erfolgt eine Trennung der SWNTs nach Durchmesser und Chiralität. Dabei wechselwirkt das  $\pi$ -konjugierte Polymerrückgrat mit der zweidimensionalen, Graphen-artigen  $\pi$ -Elektronen-Oberfläche der CNT. Die solubilisierenden Alkylseitenketten mit optimaler Kettenlänge unterstützen das Entbündeln und die Dispergierung in organischen Lösungsmitteln. Gezieltes strukturelles Design der konjugierten Polymere ermöglicht eine selektive Dispergierung von SWNTs mit kleinen und großen Durchmessern oder SWNTs mit einer spezifischen Chiralität. Die Selektivität des Dispergierungsprozesses kann durch eine Kombination von Absorptions-, Photolumineszenz- und Photolumineszenzanregungs-Spektroskopie überwacht werden. Ferner ermöglichen diese Methoden die Identifizierung von SWNTs mit spezifischen chiralen Indizes  $[(n,m)]$ . Die Methode des Polymer-wrappings ermöglicht die Generierung von SWNT-Dispersionen, die exklusiv halbleitende Kohlenstoffnanoröhren beinhalten.

Für diese Arbeit wurden dafür Fluoren-Homo- und Copolymere mit funktionalisierten Seitengruppen, funktionalisierten Kettenenden oder mit Pyridin-basierten Untereinheiten (Kapitel 2), sowie langkettige, regioreguläre P3ATs (Kapitel 3) synthetisiert und charakterisiert. Als geeignete Strategie für eine besser definierte Positionierung von SWNTs können reaktive Seitengruppen im Polymer für kontrolliertes Ankern auf geeigneten Substraten (z.B. durch Selbstorganisation mittels Schwefel-Gold-Wechselwirkungen) verwendet werden. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Thiol-haltigen PFs mit variierendem Thiol-Gehalt (Kapitel 2.7.2) synthetisiert. Die Experimente zum SWNT-wrapping wurden von meinen Kollegen am Zernike Institute for Advanced Materials in Groningen unter Supervision von Prof. Maria Loi durchgeführt. Aus vielversprechenden SWNT-Dispersionen wurden dabei Kohlenstoffnanoröhren-basierte Feld-Effekt-Transistoren (CNT-FETs) hergestellt und studiert.

## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie
APJ	Arc-plasma jet (Lichtbogenplasmastrahl)
APLI	Atmospheric pressure laser ionisation (Laserionisation bei Atmosphärendruck)
BHJ	Bulk hetero junction (Bulk-Heteroübergang)
bpy	5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin
CD	Circulardichroismus
CFF	Cross flow filtration (Querstromfiltration)
CNT	Carbon nanotube (Kohlenstoffnanoröhre)
COD	1,5-Cyclooctadien
CoMoCAT	Cobalt molybdenum catalyzed disproportion of hydrocarbons (Kobalt und Molybdän katalysierte Disproportionierung von Kohlenwasserstoffen)
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DEA	Diethanolamin
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Density of states (Zustandsdichte)
FET	Feld-Effekt-Transistor
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GRIM	Grignard Metathese
HH	Head-to-head (Kopf-Kopf-Verknüpfung)
HiPco	High pressure carbon monoxide (katalysierte Disproportionierung von Kohlenstoffmonoxid unter Druck)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HT	Head-to-tail (Kopf-Schwanz-Verknüpfung)
IR	Infrarote Strahlung
ITO	Indiumzinnoxid
KWS	Kohlenwasserstoff(e)
LC	Flüssigchromatographie
LM	Lösungsmittel
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MD	Moleküldynamik
MS	Massenspektroskopie
MW(C)NT	Multi-walled carbon nanotube (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre)
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid

NCTP	Negishi katalysierte Transfer-Polykondensation
NIR	Nah-Infrarot
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
OPV(C)	Organische Photovoltaik(zelle)
( <i>rr</i> )P3AT	(regioreguläres) Poly(3-alkylthiophen)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCE	power conversion efficiency (Wirkungsgrad)
PD(I)	Polydispersität(sindex)
(M)PECVD	(Mikrowelleninduziertes) Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PF	Polyfluoren
PFAB	Poly[9,9-di( <i>N,N,N</i> -trimethylammoniumpropyl)fluoren]
PFDMA	Poly[9,9-di( <i>N,N</i> -dimethyl-aminopropyl)fluoren]
PFO	Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenzanregung
PLED	(Polymer Light Emitting Diode) Polymer Licht-emittierende Diode
PT	Polythiophen
PTC	Phasentransferkatalysator
PVD	Physical Vapor Deposition (physikalisches Dampfphasenabscheidung)
Py	2,5-Dibrompyridin
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation
SAM	Selbstorganisierende Monoschicht
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
SW(C)NT	Single-walled carbon nanotube (einwandige Kohlenstoffnanoröhre)
<i>m/sc</i> -SWNT	Metallische/ halbleitende, einwandige Kohlenstoffnanoröhre
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFT	(thin-film-transistor) Dünnschichttransistor
THF	Tetrahydrofuran
TOPEM®	Temperaturmodulierte DSC (TMDSC)-Methode
TT	Tail-to-tail (Schwanz-Schwanz-Verknüpfung)
UV	Ultraviolette Strahlung
Vis	Sichtbare Strahlung
XRD	Röntgendiffraktometrie

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung: Kohlenstoffnanoröhren.....	1
1.1	Geschichte .....	1
1.2	Nomenklatur.....	2
1.3	Herstellung .....	4
1.4	Eigenschaften der CNTs.....	7
1.4.1	Physikalische und thermische Eigenschaften.....	8
1.4.2	Elektronische und optische Eigenschaften von SWNTs .....	9
1.5	Separationsmethoden.....	11
1.5.1	Nicht kovalente Methoden.....	12
1.5.2	Umwickelung durch Polymere .....	13
1.6	Anwendung .....	17
1.6.1	Elektronische Anwendungen von CNTs.....	17
1.6.2	CNT-FETs.....	18
2	Polyfluorene für SWNT-wrapping.....	20
2.1	Einführung .....	20
2.2	Motivation .....	22
2.3	Synthesestrategie .....	25
2.4	Fluoren-Homopolymere .....	27
2.4.1	Synthese der Monomere.....	27
2.4.2	Synthese der Polyfluoren-Homopolymere.....	28
2.5	Endfunktionalisierte Fluoren-Homopolymere .....	30
2.5.1	Synthese der endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymere .....	31
2.6	Alternierende Fluoren-Copolymere .....	36
2.6.1	Synthese der Monomere.....	36
2.6.2	Alternierende Fluoren-Copolymere mit heteroatomaren Seitenketten.....	39
2.6.3	Stickstoffhaltige, alternierende Fluoren-Copolymere.....	47
2.7	Statistische Fluoren-Copolymere .....	50
2.7.1	Synthese der Monomere.....	51
2.7.2	Statistische Fluoren-Copolymere mit funktionalisierten Seitengruppen.....	52
2.7.3	Statistische Fluoren-Copolymere mit Binaphthyl-Einheiten .....	57
2.8	SWNT-wrapping mit Polyfluorenen.....	59
2.8.1	SWNT-wrapping mit Fluoren Homopolymeren.....	60
2.8.2	SWNT-wrapping mit Stickstoff-haltigen Fluoren-Copolymeren.....	64
2.8.3	SWNT-wrapping mit Phosphonat-funktionalisiertem Polyfluoren .....	66
2.8.4	SWNT-wrapping mit Silizium-funktionalisierten Polyfluorenen.....	67

2.8.5	SWNT-wrapping mit Thio-funktionalisierten Polyfluorenen.....	68
2.8.6	SWNT-wrapping mit Fluoren-Binaphthyl-Copolymeren .....	72
2.9	Organische Feldeffekt-Transistoren auf Basis von SWNT-Polyfluoren-Hybriden .....	73
2.9.1	CNT-FETs auf Basis von PF-Homopolymer-dispergierten SWNTs .....	73
2.9.2	Selbstorganisation von sc-SWNTs für ausgerichtete Netzwerk-CNT-FETs.....	74
2.10	Zusammenfassung und Ausblick .....	76
2.10.1	Zusammenfassung.....	76
2.10.2	Ausblick.....	82
2.11	Experimenteller Teil .....	85
2.11.1	Verwendete Geräte:.....	85
2.11.2	Monomer Synthesen .....	87
2.11.3	Polymersynthesen.....	95
3	Polythiophene für SWNT-wrapping.....	124
3.1	Einführung .....	124
3.1.1	Endgruppen-Funktionalisierung von P3ATs .....	128
3.1.2	SWNT-wrapping mit P3ATs .....	129
3.2	Motivation .....	130
3.3	Synthesestrategie .....	130
3.4	Langkettige Polythiophene.....	131
3.4.1	Synthese der Monomere.....	131
3.4.2	Synthese der Polythiophene .....	132
3.5	SWNT-wrapping mit Polythiophenen.....	143
3.5.1	SWNT-wrapping mit P3PDT und P3ODT.....	143
3.5.2	SWNT-wrapping mit P3DDT-endSH.....	145
3.5.3	SWNT-wrapping: P3DDT versus PF12.....	146
3.6	CNT-FETs auf Basis von P3AT-SWNT-Hybriden .....	148
3.7	Zusammenfassung und Ausblick .....	149
3.7.1	Zusammenfassung.....	149
3.7.2	Ausblick.....	150
3.8	Experimenteller Teil .....	152
3.8.1	Synthese Monomere .....	152
3.8.2	Synthese Polythiophene.....	156
4	Anhang.....	160
4.1	Danksagung .....	160
4.2	Literaturverzeichnis.....	161

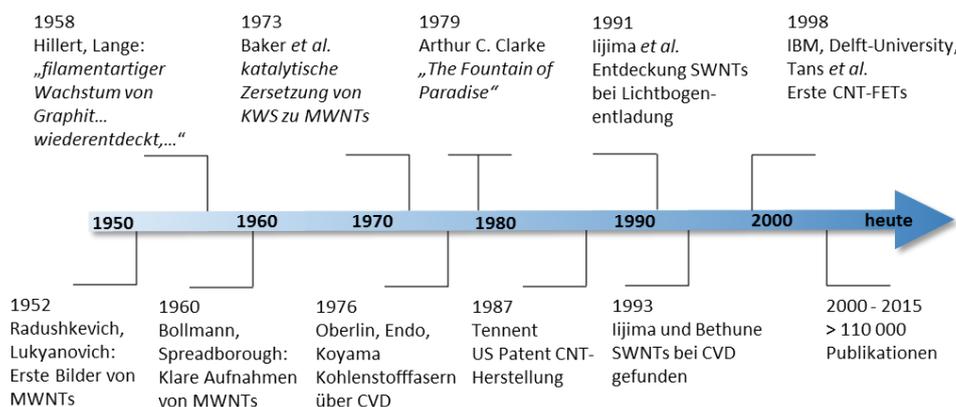


---

# 1 Einleitung: Kohlenstoffnanoröhren

## 1.1 Geschichte

Entgegen der weitverbreiteten Meinung in der Wissenschaft, Iijima *et al.* hätten 1991 Kohlenstoffnanoröhren entdeckt<sup>1</sup>, veröffentlichten Radushkevich und Lukyanovich bereits 1952 - knapp 40 Jahre früher - im „Journal of Physical Chemistry of Russia“ Bilder mit hohlen, graphitartigen Kohlenstofffasern, die einen Durchmesser von 50 nm besaßen und als mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs) erkennbar sind.<sup>2</sup> Auch weitere Entdeckungen (1958 durch Hillert und Lange<sup>3</sup>, 1960 durch Bollmann und Spreadborough<sup>4</sup>, sowie 1973 durch Baker *et al.*<sup>5</sup>) wurden weitestgehend nicht weiter in der Wissenschaft beachtet.<sup>6</sup> Erst Iijima *et al.*, die 1991 in dem angesehenen Journal NATURE publizierten, erreichten damit eine weitaus größere Aufmerksamkeit. Deshalb wird im Folgenden in Abbildung 1.1 eine kurze Zeitlinie einiger wichtiger Veröffentlichungen zum Thema CNTs gegeben und erläutert:



**Abbildung 1.1:** Zeitstrahl der wichtigsten Publikationen über CNTs bis 2000.

Nach der Publikation 1952 von Radushkevich und Lukyanovich wurde 1958 durch Hillert und Lange „filamentartiges Wachstum von Graphit“ beobachtet.<sup>3</sup>

Bei Reibungsversuchen an Graphitschichten im Jahre 1960 zeigten elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bollmann und Spreadborough klar mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWNTs).<sup>4</sup> Etliche Jahre später – 1976 - berichteten Oberlin, Endo und Koyama von der Bildung nanometer-großer Kohlestofffasern mit Hilfe des CVD-Verfahrens.<sup>7</sup>

Sogar in der Populärliteratur wurde diese Thematik aufgegriffen, so zum Beispiel in dem 1979 veröffentlichten Science-Fiction Roman „The Fountains of Paradise“ von Arthur C. Clarke. Dort wurde der Gedanke von Weltraumaufzügen popularisiert, die an einem „pseudo-eindimensionalem Diamantkristall“ befestigt sind.<sup>8</sup>

Das erste US-Patent für die katalytische Darstellung von CNTs durch Howard G. Tennent wurde im Jahre 1987 eingereicht.<sup>9</sup> 1991 wurde die schon weiter oben im Text erwähnte „Entdeckung“

---

von Iijima *et al.* in der NATURE publiziert. Bei Versuchen, mit Hilfe von Lichtbogenentladungen an Graphit katalysatorfrei Fullerene darzustellen, wurden CNTs zufällig gefunden und mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen.<sup>1</sup> Im Anschluss an die Publikation von Iijima *et al.* folgte 1992 die Entdeckung, dass CNTs auch bei CVD-Verfahren entstehen. Das war somit die Einleitung der Entwicklung einer Methode für monomolekulare Beschichtungen durch Thomas Maganas und Alan Harrington mit Hilfe des CVD-Verfahrens.<sup>10</sup>

Im Juni 1993 fanden die Gruppen um Iijima (NEC) und Bethune (IBM) unabhängig voneinander einwandige CNTs (SWNTs) und Methoden, diese Übergangsmetall-katalytisch herzustellen, als sie versuchten, MWNTs zu synthetisieren. Sie publizierten diese Entdeckung gleichzeitig im NATURE und gelten somit beide als die Entdecker der SWNTs.<sup>11,12</sup> Zwei Jahre später - 1995 - untersuchten Schweizer Forscher (de Heer *et al.*) als Erste die elektronischen Eigenschaften der SWNTs.<sup>13</sup>

1997 wurden durch Tans *et al.* (Delft-University)<sup>14</sup> und Bockratz *et al.* (UC Berkeley)<sup>15</sup> die ersten Ein-Elektronen Transistoren (SET - single electron transistor) auf Basis von CNTs hergestellt, die bei Niedrigtemperaturen arbeiteten. Das Besondere an Ein-Elektronen-Transistoren ist, dass sie zu einem bestimmten Zeitpunkt nur von jeweils einem Elektron passiert werden können.

Der erste Feld-Effekt-Transistor (FET) auf Basis von CNTs wurde 1998 von IBM in einer Kooperation mit der Delft-University, ebenfalls von Tans *et al.*, realisiert.<sup>16,17</sup>

Die erste Veröffentlichung zur Separierung von metallischen (*m*-CNTs) und halbleitenden (*sc*-CNTs) Kohlenstoff-Nanoröhren gab es im Jahr 2001 durch Collins *et al.*<sup>18</sup>

Ab der Jahrtausendwende stieg das Interesse der Wissenschaftler und somit die die Anzahl an Publikationen im Bereich der CNTs rasant an, als die Prozessierbarkeit, Separierung und mögliche Applikationen der CNTs in größerem Maße erkennbar wurden. Bis heute sind bereits über 110.000 Publikationen zu CNTs veröffentlicht worden.<sup>19</sup>

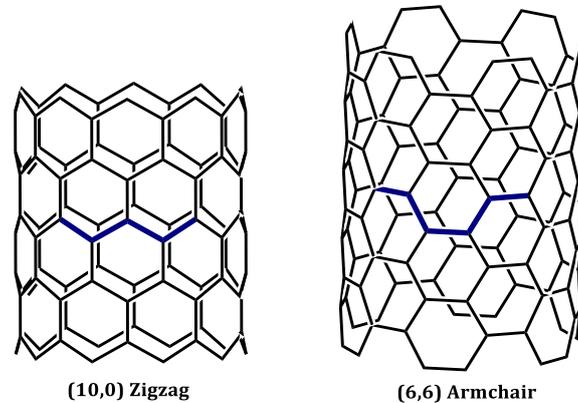
## 1.2 Nomenklatur

Die elektronischen Eigenschaften von SWNTs hängen von deren Struktur ab, beziehungsweise davon, wie das C-C-Bindungsgerüst entlang der Zylinderachse ausgerichtet ist. Formal wurde zur Kategorisierung ein Vektorsystem aufgestellt, in dem zwei chirale Indizes (*n,m*) als ganzzahlige Multiplikatoren der Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  das Vektorsystem beschreiben. Daraus resultiert für den chiralen Vektor  $C_h$  von SWNTs die Formel

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m).$$

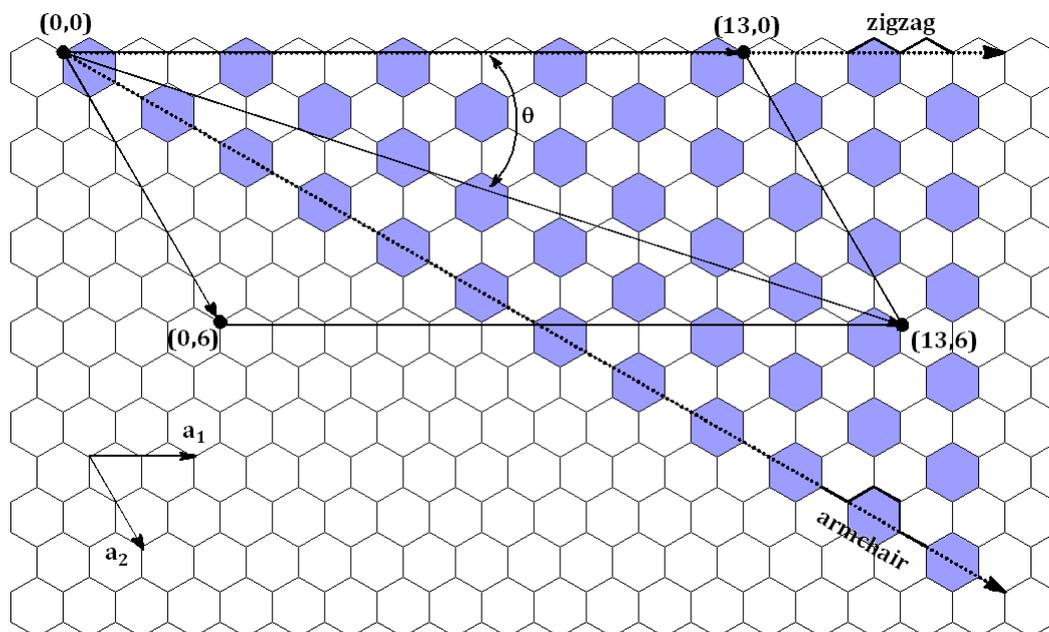
Die Vektoren  $a_1$  und  $a_2$  liegen aufgrund der hexagonalen Struktur der Graphitschicht in einem Winkel von 60 ° zueinander. Der chirale Winkel  $\theta(n, m)$  wird als Winkel zwischen den Vektoren  $\vec{C}_h$  und  $\vec{a}_1$  definiert und kann wegen der hexagonalen Geometrie nicht größer als 30° werden. Des

Weiteren lässt der chirale Winkel eine weitere Kategorisierung der SWNTs in chiral und achiral zu. Als achirale Strukturen sind dabei zwei Varianten möglich: für  $m = 0$  und  $\theta = 0^\circ$  liegt eine sogenannte „zigzag“-Konfiguration vor, während für  $n = m$  und  $\theta = 30^\circ$  eine „armchair“-Konfiguration gegeben ist (Abbildung 1.2).<sup>20</sup>



**Abbildung 1.2:** Links: (10,0) SWNT in "zigzag"-Konfiguration; rechts: (6,6) SWNT in "armchair"-Konfiguration. Das charakteristische Bindungsmuster ist in blau hervorgehoben.

Alle anderen Kombinationen resultieren in chirale Strukturen. Schematisch ist dies als Chiralitätskarte in Abbildung 1.3 festgehalten.



**Abbildung 1.3:** Chiralitätskarte SWNTs: Die Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  und deren ganzzahligen Multiplikatoren  $(n,m)$  geben hier die jeweilige Nanoröhre vor, die sich aus der zweidimensionalen Graphitschicht durch Abrollen bildet. Blau hinterlegt sind dabei alle metallischen SWNTs.

Die Chiralität der SWNTs gibt dabei vor, ob die jeweilige Nanoröhre metallisch ( $m$ -SWNT) oder halbleitend ( $sc$ -SWNT) ist. Während SWNTs der „armchair“-Konfiguration - also für  $n = m$  - immer metallischen Charakter besitzen, so gilt für alle anderen SWNTs die Regel  $|n - m| = 3q$ , wobei für (halb-)metallische SWNTs  $q$  ganzzahlig ist. Alle anderen Nanoröhren sind halbleitend. Daraus ergibt sich eine Verteilung von 33 zu 67 % metallischen zu halbleitenden SWNTs. Im

---

weiteren Verlauf werden als Nomenklatur für SWNTs nur noch die beiden chiralen Indizes ( $n,m$ ) in Klammern angegeben. Neben den chiralen Indizes besitzt die jeweilige SWNT noch die Möglichkeit rechts- oder linkshändig zu sein, je nachdem in welche Richtung die Graphitschicht aufgerollt wird (Abbildung 1.4). Der chirale Winkel  $\theta$  bleibt dabei gleich. Manche Autoren verwenden zur Veranschaulichung eines Enantiomers deshalb ein Vorzeichen vor dem chiralen Winkel. Die Enantiomere haben dabei, analog zu enantiomeren Molekülen in der organischen Chemie, identische chemische und physikalische Eigenschaften. Lediglich die optische Aktivität (z.B. Circular dichroismus), sowie die Interaktion mit chiralen Substanzen (z.B. zur Enantiomerentrennung über chirale Salze) sind unterschiedlich und können zur Strukturbestimmung herangezogen werden.<sup>20,21</sup>



**Abbildung 1.4:** Abbildung: Links mit blauer Kennzeichnung: Linkshändige halbleitende SWNT; Rechts mit roter Kennzeichnung: Rechtshändige halbleitende SWNT. Quelle:<sup>20</sup>, Copyright 2012 American Chemical Society.

### 1.3 Herstellung

Für die Darstellung von CNTs, und in erster Linie von SWNTs, unterscheidet man drei Methoden:

- Lichtbogenplasma (arc plasma)
- Laserabtragung (laser ablation)
- Gasphasen-Verfahren (HiPco und CoMoCAT)

Iijima *et al.* nutzten 1991 die Lichtbogenplasma-Technik, um Fullerene darzustellen und entdeckten dabei zufällig auch CNTs. In einem Lichtbogenplasmabrenner unter Gleichstrom und Helium- oder Argonatmosphäre wird durch eine Lichtbogenentladung zwischen zwei Graphitstäben eine der Graphitelektroden verdampft und so SWNTs generiert. Die Durchmesser der SWNTs variieren dabei zwischen 1,4 und 2,0 nm und werden im Weiteren als SO-SWNTs bezeichnet. Dabei ist die Graphit-Anode mit Übergangsmetallen wie Nickel oder Yttrium dotiert, während die Kathode aus reinem Graphit besteht. In der verbesserten Variante wird mit einem Lichtbogenplasmastrahl (arc plasma jet - APJ) die metalldotierte Anode für eine gewisse Zeit verdampft und der Abstand der beiden Elektroden durch stetiges Bewegen beibehalten. Der Vorteil der APJ-Methode gegenüber der von Iijima *et al.* verwendeten Verdampfung durch Lichtbogenentladung liegt in der niedrigeren Menge der anfallenden und unbrauchbaren

---

Kathodenablagerung (unter 20 % im Vergleich zu über 50 %).<sup>22,23</sup> Da dieses Verfahren jedoch immer noch vergleichsweise große Mengen an Verunreinigungen, wie amorphen Kohlenstoff, Fullerene, MWNTs und Metallreste produziert, ist eine weitere Aufreinigung nötig. Ein weiterer Nachteil der APJ-Methode ist die Schwierigkeit des Upscalings und die damit verbundenen höheren Kosten.

Die Laserabtragung, bei der ein gepulster, hochenergetischer Laser einen übergangsmetall-dotierten Graphitstab verdampft (PLV - pulsed laser vaporization), war ursprünglich ebenfalls eine Methode, um Fullerene darzustellen. Durch Variation dieser Technik können auch SWNTs synthetisiert werden. Die Methode ist jedoch vergleichsweise teuer und schwer auf industrielle Maßstäbe zu übertragen. Sie eignet sich jedoch, um SWNTs in hoher Reinheit herzustellen.<sup>24</sup> Bei dieser Methode werden über 50 Gew% SWNTs zu erhalten. Durch weitere Optimierung der Reaktionsapparatur (dual PLV) wurden SWNTs in 60 – 90 Gew%iger Ausbeute erhalten.<sup>25</sup> Die Durchmesser der mittels Laserabtragung erhaltenen SWNTs liegen zwischen 1,1 und 1,6 nm.

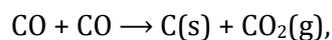
Für beide Verfahren ist eine umfangreiche Aufreinigung der SWNTs erforderlich. Bei dem APJ-Verfahren kann als Aufarbeitungsmethode das Erhitzen in einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung gewählt werden. Dem Peroxid werden katalytische Mengen von Eisenpartikeln beigelegt, die die Oxidationsaktivität des Peroxids erhöhen. Verunreinigungen werden oxidiert und können anschließend durch wässrige Aufarbeitung entfernt werden. Mit dieser Methode kann man SWNTs in Reinheiten von über 90 Gew% erhalten.<sup>26</sup> Neben der Aufreinigung mit Wasserstoffperoxid können die SWNTs, die mit Hilfe des PLV-Verfahrens dargestellt wurden, unter stark sauren Bedingungen (z.B. 2 - 3 M Salpetersäure) für etliche Stunden erhitzt werden, bis eine Gewichtskonstanz erkennbar ist. Durch Zentrifugation und Waschen mit vollentsalztem Wasser werden die SWNTs von der Säure getrennt. Da die damit erhaltenen CNTs Abbauprodukte der Säure sowie Fullerene, quervernetzte Strukturen und kleine polyzyklische Verbindungen enthalten, werden diese durch eine spezielle Filtrationstechnik - der sogenannten cross-flow filtration (CFF) - von den basisch-löslichen Nebenprodukten getrennt. CFF ist eine Filtration, bei der die zu filtrierende Suspension mit hohen Geschwindigkeiten parallel zu einer Membran geleitet wird. Dieser Reinigungszyklus wird mit weiteren, stärker oxidierenden Säuren wie Schwefelsäure/ Salpetersäure-Gemischen und Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid-Gemischen wiederholt. Im finalen Schritt werden die SWNTs im Vakuum bei 1.200 °C über 12 Stunden erhitzt. Der dabei erhaltene Filtratkuchen besitzt etwa 10 - 20 % der Masse des Ausgangsgemisches (45 % SWNT) mit einer Reinheit von etwa 99 %.<sup>25</sup>

Die Limitierung des Upscalings der APJ- und PLV-Verfahren, sowie der hohe Aufwand der Reinigung der SWNTs lieferte die Motivation, Gasphasen-Verfahren, wie z.B. das CVD-Verfahren, anzuwenden, bei denen ein kohlenstoffhaltiges Gas in einem Ofen erhitzt wird. CVD (chemical vapor deposition oder auch chemische Gasphasenabscheidung) bezeichnet die Abscheidung eines

---

festen Filmes auf einem Substrat aus der Gasphase. Anders als beim PVD-Verfahren (physical vapor deposition oder physikalische Dampfphasenabscheidung) zeichnet sich das CVD-Verfahren durch mindestens eine chemische Reaktion aus, die sich an der Oberfläche des Substrates abspielt. An dieser Reaktion müssen mindestens ein gasförmiges Edukt und mindestens zwei Reaktionsprodukte, von denen eines in der festen Phase vorliegt, beteiligt sein. Üblicherweise wird bei reduziertem Druck (1 – 1.000 Pa) gearbeitet um konkurrierende Reaktionen zu reduzieren und die erwünschte Reaktion zu fördern.<sup>27,28,29</sup> Zur Herstellung von SWNTs über CVD-Verfahren werden feste Katalysatoren, wie z.B. Kobalt- und Molybdänoxid (CoMoCAT), oder gasförmiges Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) eingesetzt. Im ersten Fall erfolgt eine katalytische Reaktion an der festen Katalysator-Oberfläche. Im zweiten Fall findet eine katalysierte Disproportionierung von Kohlenstoffmonoxid unter Druck statt (kurz: HiPco, für high pressure carbon monoxide disproportionation). Die über beide Verfahren hergestellten SWNTs weisen eine höhere Reinheit auf als durch APJ- oder PLV-Verfahren gewonnene SWNTs.<sup>30</sup> Im Falle des CoMoCAT-Verfahrens ist der Kobalt/Molybdän-Katalysator auf Kieselgel fixiert. Dabei konnte von Herrera *et al.* gezeigt werden, dass die Zusammensetzung des Produktes vom Verhältnis von Kobalt zu Molybdän und deren Oberflächenbeschaffenheit abhängt.<sup>31</sup> Durch Feinjustierung dieses Verhältnisses ließen sich Gemische mit über 50 % der halbleitenden SWNTs-Spezies (6,5) und (7,5) im Verhältnis zu allen *sc*-SWNTs darstellen.<sup>32,33</sup> SWNTs, die mit dem CoMoCAT-Verfahren synthetisiert werden, weisen üblicherweise Durchmesser um 1,0 nm auf und besitzen hohe Reinheiten.

Beim HiPco-Verfahren, das 1998 erstmals vorgestellt wurde, zerfällt gasförmiges  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  thermisch in Eisencluster und  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  ( $n = 0 - 4$ ). Die Eisencluster dienen als Kern, auf denen die SWNTs gebildet werden. Der dabei benötigte Kohlenstoff entsteht durch Disproportionierung von Kohlenstoffmonoxid in der Boudouard-Reaktion:<sup>34</sup>



Für die erfolgreiche thermische Zersetzung werden Temperaturen um 1.200 °C und Drücke von etwa 10 atm verwendet. Die Durchmesser der, über das HiPco-Verfahren synthetisierten, SWNTs ähneln dabei denen des CoMoCAT-Verfahrens. Das HiPco-Verfahren wird inzwischen auch kommerziell im Industriemaßstab verwendet. Heutzutage gibt es eine Vielzahl an Firmen, die CNTs in industrieller Größenordnung von über 500 t/Jahr herstellen (Stand 2010).<sup>35</sup> Die größten Mengen beziehen sich jedoch auf MWNTs, deren Herstellung weitaus einfacher und weniger kostenintensiv ist. Nichtsdestotrotz werden auch SWNTs inzwischen im Tonnenmaßstab hergestellt.

Eine verbesserte Version des CVD-Verfahrens (plasma-enhanced chemical vapor deposition - PECVD) ermöglicht SWNTs mit einer engeren Verteilung von Länge und Durchmesser auf

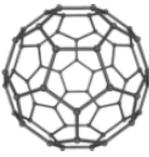
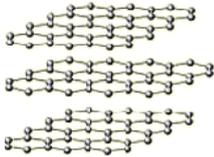
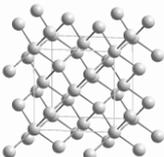
verschiedensten Substraten herzustellen. Darüber hinaus können die Nanoröhren auf dem Substrat ausgerichtet werden und kommen, nicht wie beim konventionellen CVD-Verfahren, in einer verdrehten, spaghettiartigen Struktur vor. Das bei dem PECVD-Verfahren verwendete Plasma wird durch eine Gleichstromquelle<sup>36,37,38</sup> oder Mikrowellenstrahlung (microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition – MPECVD)<sup>39,40,41,42,43</sup> angeregt. Durch Veränderung der Wachstumszeit und Temperatur werden die Länge und der Durchmesser der SWNTs variiert. Das Erzeugen des Gleichstromplasmas regt das Wachstum der Nanoröhren in Richtung des Plasmas an. Das Anregen des Plasmas mittels Mikrowellenstrahlung führt am Substrat zu einer Vorspannung, die die Nanoröhren ausrichtet.<sup>37</sup> Der Nachteil dieses speziellen CVD-Verfahrens ist der Gebrauch von speziellem Plasmaequipment und der damit verbundene hohe Preis sowie die Schwierigkeit des Upscalings auf Industriemaßstab. Die industrielle Verwendung der traditionellen CVD-Verfahren erhöht den möglichen Durchsatz an SWNTs auf Kosten der Kontrolle über Durchmesser, Länge und Struktur.

Die resultierenden SWNTs aller zuvor vorgestellten Herstellungsmethoden werden dabei stets im Verhältnis zwischen *sc*- und *m*-SWNTs von 2:1 erhalten, weswegen Trennmethode entwickelt wurden, die im Kapitel 1.5 näher erläutert werden.

## 1.4 Eigenschaften der CNTs

Kohlenstoffnanoröhren sind wie Graphit, Diamant und Fullerene eine Modifikation des Kohlenstoffes. CNTs bestehen aus einer Graphitschicht, die zu einem Zylinder gewickelt ist. Während ein Diamant aus einem dreidimensionalen Verbund aus  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff aufgebaut ist, sind Graphit, Nanoröhren und Fullerene  $sp^2$ -hybridisiert (Tabelle 1.1).<sup>44</sup>

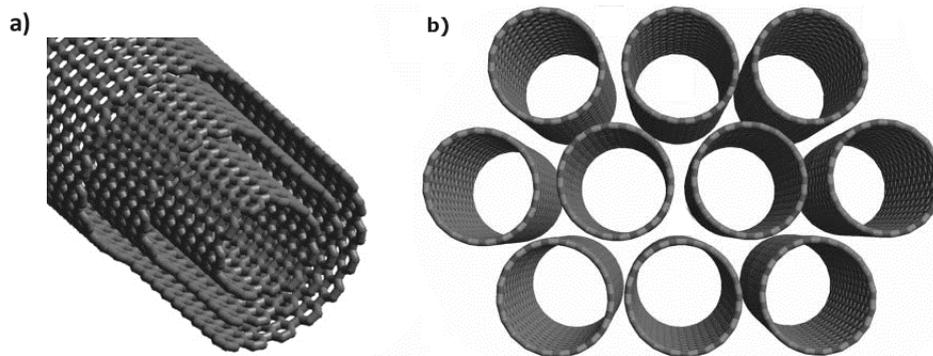
**Tabelle 1.1:** Strukturparameter und elektrische Typen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen.

<b>Dimension</b>	<b>0D</b>	<b>1D</b>	<b>2D</b>	<b>3D</b>
<b>Struktur</b>	Fullerene 	CNTs 	Graphit 	Diamant 
<b>Hybridisierung</b>	$sp^2$	$sp^2$	$sp^2$	$sp^3$
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,72	1,20 – 2,00	2,26	3,52
<b>Bindungslänge [Å]</b>	1,40	1,44	1,42	1,54
<b>Elektrischer Typ</b>	Halbleitend	Metallisch/ Halbleitend	Halbmetall	Isolator bei rt
<b>Bandlücke</b>	$E_g = \sim 1,9 \text{ eV}$	$E_g = \sim 1 \text{ eV} \cdot \text{nm}/d_t^*$		$E_g = 5,47 \text{ eV}$

\* $d_t$  entspricht dem Durchmesser der jeweiligen CNT.

---

CNTs kommen in zwei unterschiedlichen Strukturtypen vor. Der erste sind einwandige Nanoröhren (SWNTs), die ein eindimensionales konzentrisches System aufweisen und konzeptionell als gerolltes, einschichtiges Graphit gesehen werden können. SWNTs aggregieren aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen sehr leicht und formen Verbünde, die etwaige Applikationen erschweren (Abbildung 1.5 b). Der andere Strukturtyp sind mehrwandige Nanoröhren (MWNTs), die einen Durchmesser von 5 ~ 100 nm besitzen (Abbildung 1.5 a).<sup>44</sup>



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung von CNTs. a) Seitenschnitt MWNT; b) Frontansicht SWNT Bündel.  
Quelle: <http://www.msm.cam.ac.uk/polymer/research/nanointroCNT.html>

SWNTs sind zur fundamentalen Untersuchung der Struktur/Eigenschafts-Beziehung von CNTs favorisiert, da Wechselwirkungen zwischen den einzelnen CNTs innerhalb einer MWNT deren Eigenschaften verändern und die Untersuchungen erschweren. Dennoch können sowohl MWNTs wie auch SWNTs, aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften, für verschiedene Applikationen genutzt werden (siehe Kapitel 1.6).<sup>45</sup> Die üblichen Durchmesser von CNTs liegen im Bereich von 5 - 100 nm für MWNTs bzw. 0,4 - 3,0 nm für SWNTs mit Aspektverhältnissen von teilweise über 100.000.000:1. Das längste SWNT, das bis dato dargestellt werden konnte, ist 550 mm lang und wurde 2013 mit einem optimierten PECVD-Verfahren auf einem Silizium-Substrat hergestellt.<sup>46,47</sup>

#### 1.4.1 Physikalische und thermische Eigenschaften

Die simple, periodische Struktur der Nanoröhren gibt diesen eine Vielzahl interessanter physikalischer Eigenschaften. Theoretische und experimentelle Ergebnisse zeigen erstaunliche physikalische Begebenheiten: Die Elastizitätsmodule von CNTs sind größer als 1 TPa (Diamant liegt bei 1,2 TPa) und sind somit 10 – 100 Mal höher als der stärkste Stahl bei einem Bruchteil des Gewichtes.<sup>45</sup> Die Zugfestigkeit von CNTs variiert zwischen 30 GPa bei SWNTs bis 63 GPa bei MWNTs<sup>48</sup>, was einer Masse von 6.422 kg (bzw. einer Kraft von 62.980 N) auf einem 1 mm<sup>2</sup> dünnen Kabel entspricht. Eine Studie aus dem Jahre 2008 konnte zeigen, dass individuelle CNTs Zugfestigkeiten bis 100 GPa erreichen können, was im Einklang mit Quanten- und Atommodellen steht.<sup>49</sup> Die spezifische Reißfestigkeit  $R_{spez}$  (Zugfestigkeit  $R_m$  dividiert durch die Dichte  $\delta$ ) der CNTs

---

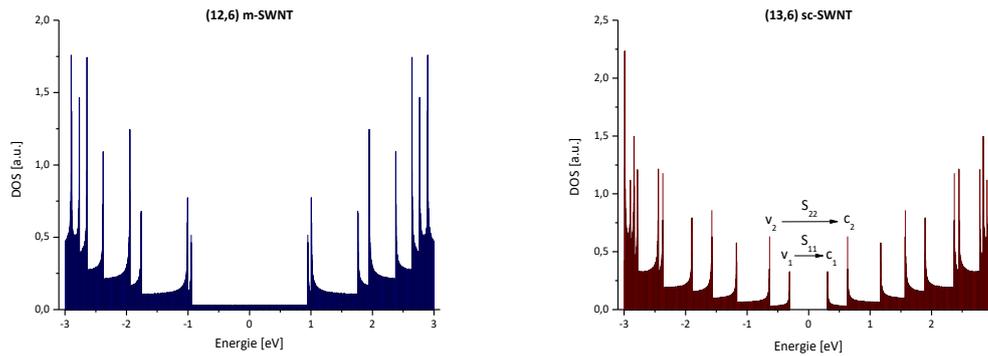
ist, zusammen mit Graphen, die höchste bekannte Reißfestigkeit und liegt, aufgrund der geringen Dichte von CNTs ( $\delta = 1,3 - 1,4 \text{ g/cm}^3$ )<sup>50</sup>, bei bis zu 48.000 kN\*m/kg. Im Vergleich dazu besitzt ein Stahl mit hohem Kohlenstoffanteil eine spezifische Reißfestigkeit von lediglich 254 kN\*m/kg.<sup>51</sup>

Neben den physikalischen Eigenschaften und der Morphologie sind auch die thermischen und elektronischen Eigenschaften von CNTs sehr interessant. So sind CNTs bis zu 2.800 °C im Vakuum und 750 °C an der Luft stabil und leiten Wärme entlang ihrer Achse etwa 2,5 Mal so gut wie Diamant (6000 W/m\*K zu 2190 W/m\*K); lateral zur Achse hingegen sind sie Isolatoren.<sup>50</sup> Das hohle Innere der Nanoröhren und deren hohe Oberfläche sind besonders für chemische Applikationen wie Katalyse oder Energiespeicher interessant.<sup>44,45</sup>

#### 1.4.2 Elektronische und optische Eigenschaften von SWNTs

Die faszinierendsten Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren sind ihre elektronischen Eigenschaften: Im Grunde sind CNTs perfekte eindimensionale Quantendrähte. Die maximale Stromdichte von metallischen CNTs ist um den Faktor 1.000 höher als die eines Kupferdrahtes ( $4 \cdot 10^9 \text{ A/cm}^2$ ).<sup>52</sup> Obwohl CNTs aus chemischer Sicht robust und nahezu inert sind, sind deren elektronischen Eigenschaften sehr sensibel gegenüber Ladungstransfers und Dotieren (doping) durch verschiedenste Moleküle. So wurde beispielsweise adsorbierter, molekularer Sauerstoff auf SWNTs als Ursache für „p-doping“ (Dotieren durch freie Löcher) bei SWNTs ausgemacht. Durch dessen Entfernen konnte nahezu ideales, intrinsisch-halbleitendes Verhalten (Eigenleitung) beobachtet werden.<sup>53,54</sup>

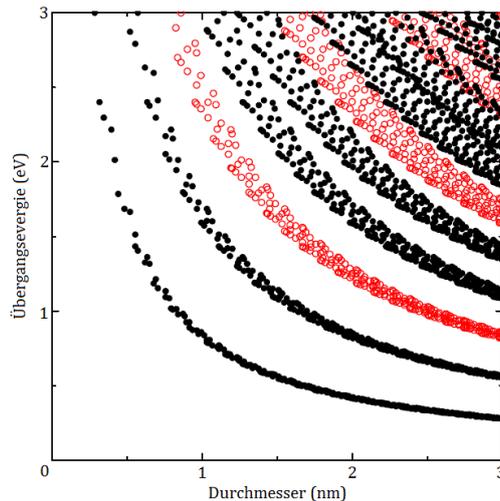
Die besonderen elektronischen Eigenschaften von SWNTs leiten sich dabei von der elektronischen Konfiguration von Graphit ab, bei dem die bindenden  $\pi$ -Orbitale die Valenz- und die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale die Leitungsbänder formen. Die besondere eindimensionale Struktur von SWNTs verursacht dabei eine eingeschränkte Leitfähigkeit der  $\pi$ -Elektronen entlang der Rollachse. Lateral zur Rollachse sind CNTs Isolatoren. Die periodischen Bindungsverhältnisse in den CNTs führen zu elektronischen Zuständen in Form von diskreten Banden in einem semiquantifizierten Zustand, die als Van-Hove-Singularitäten bezeichnet werden. In Abbildung 1.6 sind exemplarisch die Zustandsdichte-Diagramme (density of states plots – DOS) für metallische, sowie halbleitende SWNTs an zwei Beispielen dargestellt.<sup>20</sup>



**Abbildung 1.6:** Zustandsdichte-Diagramme für (12,6)-SWNTs (links: metallisch in Blau) und rechts (13,6)-SWNT (halbleitend, in Rot).  $v_1$  und  $v_2$  sind die Van Hove-Singularitäten des Valenzbandes und  $c_1$ ,  $c_2$  die des Leitungsbandes.<sup>55</sup>

Die Übergänge  $E_{11}$  und  $E_{22}$  - im Falle von Halbleitern  $S_{11}$  und  $S_{22}$  bzw.  $M_{11}$  und  $M_{22}$  bei Metallen - treten zwischen den oben gezeigten, korrespondierenden Van-Hove-Singularitäten  $E_{11} = v_1 - c_1$ ,  $E_{22} = v_2 - c_2$  auf. Kreuzübergänge wie  $E_{12} = v_2 - c_1$  oder  $E_{21} = v_1 - c_2$  sind dipol-verboten und dadurch extrem schwach. Gut erkennbar sind dabei unterschiedlich große Bandlücken der beiden strukturell ähnlichen SWNTs, sowie die fehlende Ladungsdichte in der Bandlücke bei dem rechten DOS-Diagramm für *sc*-SWNT, und die damit einhergehenden unterschiedlichen Leitereigenschaften.<sup>20</sup>

Die Exzitonen-Bindungsenergien in Elektronen-Loch-Paaren, entstehend durch Coulomb'sche Wechselwirkungen, liegen bei einigen hundert Millielektronenvolt. Optische Resonanz entsteht vorrangig in Beziehung zu diesen exzitonenischen Zuständen. Typischerweise liegen die scharfen Absorptionsbanden zwischen 450 und 550 nm für metallische SWNTs (Übergänge  $M_{11}$ ) mit kleinem Durchmesser (< 1,2 nm), sowie zwischen 650 und 900 nm (Übergänge  $S_{11}$ ) und 900 und 1.500 nm (Übergänge  $S_{22}$ ) für halbleitende SWNTs mit Durchmessern unter 1,2 nm.<sup>20</sup> Dementsprechend ist die Charakterisierung einer CNT-Probe mittels Absorptionsspektroskopie eine Methode, um festzustellen, welche Spezies von CNTs in dieser Probe enthalten sind. Des Weiteren ist es ebenso möglich, zwischen Bündeln und isolierten SWNTs zu differenzieren.<sup>56</sup> Zur Korrelierung der Absorptionsbanden mit den Koordinaten der jeweiligen SWNT-Spezies wurden spezielle Modelle, wie der Kataura-Plot, entwickelt (Abbildung 1.7). Mit Hilfe des unten dargestellten Kataura-Plots können die Struktur-/Eigenschafts-Beziehungen zwischen Bandlücke und Durchmesser aufgezeigt werden. Die rot-markierten Punkte zeigen dabei alle Übergänge der *m*-SWNT-Spezies, während die schwarzen Punkte die der *sc*-SWNTs darstellen. Die unterschiedlichen Banden sind dabei die verschiedenen Übergänge in den SWNTs ( $S_{11}$ ,  $S_{22}$  und  $M_{11}$  für die ersten drei Banden).<sup>57</sup>



**Abbildung 1.7:** Kataura-Plot für SWNTs. schwarz sind die Übergänge aller *sc*-SWNTs, rot die der Metallischen. Die ersten zwei dargestellten Banden sind dabei die Übergänge  $S_{11}$  und  $S_{22}$ .

Quelle: <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.

Mit Hilfe der Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE – photoluminescence excitation) können die chiralen Indizes der SWNTs gefunden werden. Hierzu wird die Emission der CNTs für unterschiedliche Anregungswellenlängen detektiert. Diese Technik ist jedoch nur für CNTs mit einer detektierbaren Emission möglich. Im Falle von *sc*-SWNTs ist dies gegeben, sofern diese zuvor erfolgreich entbündelt wurden. Metallische SWNTs oder Bündel von *sc*-SWNTs zeigen aufgrund von Energietransfervorgängen keine Photolumineszenz (PL). Dies gilt ebenfalls für Gemische von halbleitenden und metallischen SWNTs, da die vorhandenen metallischen CNTs die PL verringern oder ganz löschen. Werden zeitaufgelöste PL-Messungen durchgeführt, so wird die Präsenz von Bündeln oder *m*-SWNTs an der verringerten Halbwertszeit der PL erkannt, da die Energie strahlungsfrei an die metallischen CNTs, bzw. an die benachbarten SWNTs im Falle von Bündeln, übertragen wird. Die Größenordnung der PL-Halbwertszeiten von Polymer/SWNT-Hybriden liegt im Bereich von einigen Picosekunden. Üblicherweise werden zur Lebensdauer der PL die zwei Komponenten des PL-Abklingens,  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , angegeben.<sup>20,58</sup>

Des Weiteren kann auch die Raman-Spektroskopie zur Charakterisierung von SWNTs-Proben hinzugezogen werden. Die vibronischen Banden sind dabei stark vom Durchmesser und den chiralen Indizes der SWNTs abhängig.<sup>20,59,60</sup>

## 1.5 Separationsmethoden

Da die in Kapitel 1.3 genannten Herstellungsverfahren für SWNTs Gemische aus metallischen und halbleitenden SWNTs liefern, muss nach der Aufreinigung der SWNTs ein Separierungsschritt durchgeführt werden. Dafür gibt es verschiedenste Ansätze, die hauptsächlich in kovalente und nicht-kovalente Methoden aufzuteilen sind. Zur Chemie von CNTs gibt es inzwischen

---

umfangreiche Fachliteratur.<sup>61,62,63</sup> Folgende fünf Kategorien von kovalenten und nicht-kovalenten Transformationen seien an dieser Stelle genannt:<sup>64</sup>

- Kovalente Seitenwandchemie
- Kovalente Chemie an Defekten und offenen Enden
- Insertion von Molekülen
- Nicht kovalente Einkapselung von Tensiden
- Nicht kovalentes Umwickeln durch Polymere

Während kovalente Chemie an Nanoröhren zu den selektivsten Möglichkeiten der Separation gehört - metallische SWNTs lassen sich beispielsweise durch Funktionalisierung mit Diazoniumsalzen und anschließender Elektrophorese trennen<sup>65</sup> - haben sie den Nachteil, die Eigenschaften der CNTs irreversibel zu verändern.<sup>66</sup> Aus diesem Grund wird den nicht-kovalenten Methoden mehr Aufmerksamkeit geschenkt.

### 1.5.1 Nicht kovalente Methoden

Die Verwendung von Tensiden wie Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) oder Natriumcholat (Natriumsalz der Gallensäure) führt zu wässrigen CNT-Dispersionen. Dabei organisiert sich der hydrophobe Schwanz der Tenside entlang der Wände der SWNTs, während die hydrophilen Köpfe für die Löslichkeit der CNTs in Wasser sorgen. Zusätzlich dazu besitzen Tenside eine Selektivität gegenüber CNTs mit unterschiedlichen Durchmessern, wobei die nicht tensidisch-umkapselten SWNTs durch Wasserstoffperoxid entfernt werden können.<sup>67,68</sup> Analog zur Verwendung von Tensiden kann auch einsträngige DNA (single-stranded - ssDNA) genutzt werden, mit deren Hilfe ebenfalls SWNTs in Wasser dispergiert und SWNT-Konzentrationen von größer als 1 mg/mL erhalten werden können. Dabei interagiert die DNA über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Nukleinbasen und der  $\pi$ -Oberfläche der CNTs. Die Folge ist ein helikales Umwickeln der CNTs durch DNA.<sup>69</sup> Diese Methoden eignen sich zwar zur Individualisierung von SWNTs in wässrigen Medien führen jedoch nicht zur Separierung verschiedener SWNT-Typen.

Die Separierung durch Dichtegradientenzentrifugation stellt eine effektive Methode dafür dar. So kann nicht nur nach metallischen und halbleitenden SWNTs sortiert werden, sondern auch nach deren Durchmesser. Hierzu werden die CNTs mit Hilfe von Salzen der Gallen- oder Harnsäure (z.B. Natriumcholat) dispergiert und anschließend ultrazentrifugiert. Die dabei resultierenden *sc*-SWNTs besitzen Reinheiten > 97 % mit einer engen Durchmesser-Verteilung von  $\pm 0,1 \text{ \AA}$ .<sup>70</sup>

Wird ssDNA zum Dispergieren der SWNTs verwendet und kommen Anionentauscher zum Einsatz, so werden die DNA-SWNT-Hybride an der positiven stationären Phase gebunden.

---

Aufgrund der verschiedenen Bindungseigenschaften von *m*-SWNTs und *sc*-SWNTs ist daraufhin eine Separierung über Anionentauscher-Chromatographie möglich. Zheng *et al.* beschrieben die erfolgreiche Separierung von zwölf verschiedenen halbleitenden SWNT-Spezies mit Hilfe einer Reihe von spezifischen DNA-Sequenzen durch diese Chromatographie-Methode.<sup>71</sup> Ein kürzlich erschienener Report behandelt die Trennung von *sc*-SWNTs mittels pH-Wert-Kontrolle.<sup>72</sup> Ein Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der vollständigen Entfernung der DNA mittels pH-Änderung, ausgelöst durch eine Änderung der Morphologie der ssDNA in eine höher-geordnete Sekundärstruktur.

Andere erfolgreich verwendete Methoden zur Separierung von dispergierten SWNTs sind Dielektrophorese<sup>73</sup>, Größenausschluss-Chromatographie<sup>74</sup> und wässrige Zweiphasen-Extraktion.<sup>75,76</sup> Diese Methoden beschränken sich jedoch alle auf wässrige Systeme, sodass neuartige Methoden für die Dispergierung von SWNTs in organischen Lösungsmitteln erforderlich sind. Eine elegante Möglichkeit bietet das Umwickeln der SWNTs mit Polymeren.

### 1.5.2 Umwicklung durch Polymere

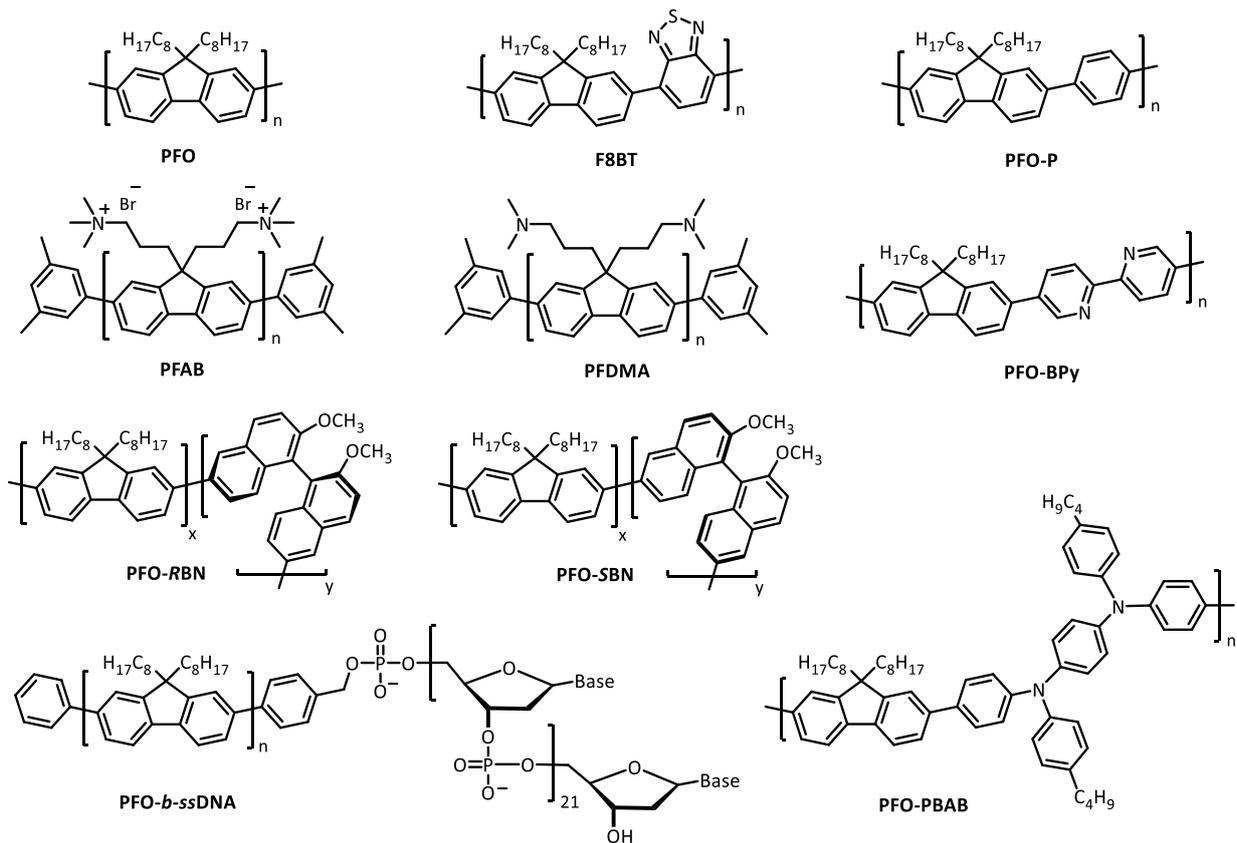
Zur Dispergierung und Separierung von SWNTs in organischen Lösungsmitteln mussten andere geeignete Methoden und Moleküle gefunden werden. Dabei erwiesen sich einige konjugierte Polymere, wie auch Blockcopolymere, die mindestens einen konjugierten Polymerblock besitzen, als geeignete Kandidaten. Das generelle Prinzip dieser Methode basiert dabei auf Van-der-Waals-Wechselwirkung des  $\pi$ -konjugierten Polymer-Rückgrats mit der Nanoröhrenwand und dem daraus resultierendem Umwickeln der SWNTs. Die Seitengruppen der Polymere unterstützen dabei die Isolierung und Solubilisierung der Hybride in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrahydrofuran, Toluol o.ä.. Die Effizienz dieses Prozesses ist abhängig von der Struktur des Polymerrückgrates (und den damit verbundenen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen), dem Molekulargewicht des Polymers, das die Kettenlänge definiert, und der Seitengruppenstruktur sowie -dichte. Bisher ist es nicht gelungen, ein systematisches Modell der zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten aufzustellen. Die erste Publikation, in der SWNTs mittels „polymer-wrapping“ (Umwickeln von CNTs durch Polymere) erfolgreich separiert wurden, wurde 2007 von Nish *et al.* veröffentlicht, bei der Poly(9,9-dioctylfluoren) (PFO) und Poly[(9,9-dioctylfluoren)-*alt*-(1,4-benzo-2,10,3-thiadiazol)] (F8BT) verwendet wurden.<sup>77</sup> Die dabei erhaltenen *sc*-SWNT-Dispersionen lieferten eine höhere Reinheit gegenüber denen, die durch Ultrazentrifugation mit Gallensäure-Salzen erhalten wurden. Mit Hilfe von Absorptions- und Ramanspektroskopie wurde die erfolgreiche Separierung nachgewiesen. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die erhöhte Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQYs) dieser SWNTs-Dispersionen, die mit 1,5 % 15 Mal so groß ist wie die der Tensid-dispergierten SWNTs (0,1 %).<sup>77</sup>

---

Untersuchungen des Einflusses von Polymerrückgrat und Lösungsmittel auf die Separierung der SWNTs durch Hwang *et al.* zeigten, dass Lösungsmittel mit mittelmäßigen bis schlechten Lösungseigenschaften gegenüber SWNTs, wie Toluol und Xylol, geeignete Kandidaten für die Separierung sind.<sup>78</sup> Gute Lösungsmittel wie Chlorform oder Tetrahydrofuran (THF) verschlechtern die Selektivität hingegen drastisch. Des Weiteren wurden andere Polyfluoren-basierte Copolymere wie Poly(9,9-dihexylfluoren) (PF6), Poly[(9,9-dioctylfluoren)-*alt*-(1,4-phenylen)] (PFO-P) und Poly[(9,9-dioctylfluoren)-*alt*-((*N,N'*-diphenyl)-*N,N'*-di(*p*-butyloxyphenyl)-1,4-diaminobenzol)] (PFO-PBAB) (Abbildung 1.8) getestet, auch wenn die Effizienz der Separierung von *sc*-SWNTs gegenüber der des PFOs schlechter waren. Zaumseil *et al.* konnten die Beobachtungen von Hwang *et al.* untermauern, als sie die Polymere PFO und F8BT mit schlechten und mittelguten Lösungsmittel testeten.<sup>79</sup> Darüber hinaus stieg die SWNT-Konzentration auf Kosten der Selektivität, sofern die Molekulargewichte der Polymere erhöht wurden. Zurückzuführen ist dies auf die Erhöhung der Viskosität der jeweiligen Dispersionen und eine damit einhergehende reduzierte Diffusionsfähigkeit der SWNTs.<sup>79</sup>

Die Durchmesser der SWNTs, die mit Hilfe von PFO separiert werden können, liegen im Bereich von 0,8 - 1,2 nm. Loi *et al.* untersuchten den Einfluss der Alkylkettenlänge der Fluoren-Bausteine auf die Separation von *sc*-SWNTs unterschiedlichster Chiralitäten und Durchmesser.<sup>80</sup> Weitere Details zu dieser Arbeit werden in Kapitel 2.8.1 behandelt.

Werden die Seitengruppen hingegen um polarere Gruppen, z.B. Aminogruppen, wie in Poly[9,9-di(*N,N*-dimethylaminopropyl)fluoren] (PFDMA) oder dessen korrespondierenden Ammoniumsalz Poly(9,9-di(*N,N,N*-trimethylammoniumpropyl)fluoren) (PFAB, Abbildung 1.8), erweitert, lassen sich die Konzentration der resultierenden SWNT-Dispersionen erhöhen. Die Selektivität gegenüber *sc*-SWNTs hingegen sinkt durch die Präsenz von *m*-SWNTs und SWNT-Bündeln. Dies wurde durch Messungen der Halbwertszeiten der Exzitonen mittels zeitaufgelösten Photolumineszenz (PL) der *sc*-SWNT-Spezies (6,5) und (7,5) und Vergleich mit den Messungen der PFO-SWNT-Hybride bewiesen.<sup>81</sup> *m*-SWNTs führen zu einer Reduktion der Exzitonen-Halbwertszeiten aufgrund von Energietransfers der *sc*-SWNTs auf die *m*-SWNTs. Mit Hilfe von zeitaufgelöster PL-Spektroskopie konnte die Existenz von *m*-SWNTs durch reduzierte Halbwertszeiten der Exzitonen bestätigt werden.<sup>81</sup> Nähere Erläuterungen zu diesem Messverfahren folgen in Kapitel 2.8.



**Abbildung 1.8:** Polyfluoren-Derivate zur Untersuchung des "polymer wrappings" bei SWNTs.

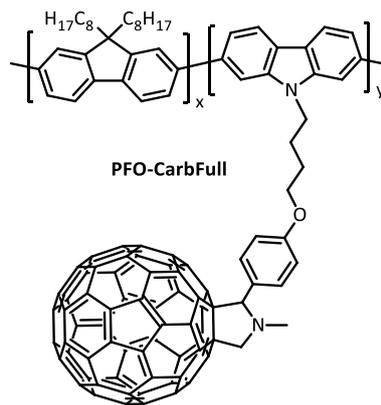
Durch Optimierung der Methoden konnten Ozawa *et al.* eine selektive „Ein-Topf“-Extraktion von (6,5) CoMoCAT SWNTs aus *m*- bzw. *p*-Xylol entwickeln, wobei die Anreicherungen dieser Spezies auf 96 - 97 % gesteigert werden konnte (Separierung mittels PFO liegt bei 90 %). Hierbei wurde das alternierende Copolymer aus Octylfluoren- und Bipyridin-Einheiten verwendet (PFO-BPy, Abbildung 1.8). PLE- und Raman-Spektroskopie stützten dabei ihre Beobachtungen. Während die Selektivität von PFO bei CoMoCAT SWNTs, welche einen hohen Gehalt an (6,5) und (7,5) SWNTs aufweisen, niedriger ist, konnte durch die höhere Polarität der Bipyridin-Einheiten mit PFO-BPy die Selektivität erhöht werden.<sup>82</sup>

Mit Hilfe von chiralen Polymeren wie dem statistischen Copolymer aus Octylfluoren und *R*- oder *S*-Binaphthyl-Einheiten ((PFO)<sub>x</sub>(BN)<sub>y</sub>), ist es Ozawa *et al.* gelungen, links- und rechtsdrehende SWNTs voneinander zu trennen.<sup>21</sup> Während die octylfunktionalisierte Fluoren-Einheit zur Dispersion der SWNT dient, ist die chirale Binaphthyl-Einheit zur Anreicherung eines Enantiomeres notwendig. Die Anreicherung der Enantiomere konnte mit Hilfe von CD-Spektroskopie nachgewiesen werden, indem hierbei die für die SWNTs charakteristischen Übergänge E<sub>11</sub> und E<sub>22</sub> analysiert wurden.<sup>21</sup>

Wie in Kapitel 1.5.1 bereits erwähnt, kann das CNT-wrapping mit Einzelstrang-DNA als mögliche Separierungs-Methode verwendet werden. Wird diese mit einem konjugierten Polymer wie PFO

zu einem Blockcopolymer (PFO-*b*-ssDNA) kombiniert, so resultiert daraus eine neue Strategie zur Selektierung und Manipulation von SWNTs.<sup>83</sup> Während der PFO-Block analog zum Homopolymer PFO mit den SWNTs interagiert, dient die ssDNA dazu, Selbstorganisationseffekte zu induzieren. Moleküldynamik-Simulationen (MD) konnten zeigen, dass die resultierenden Hybride äußerst stabil sind, solange der PFO-Block mit dem SWNT wechselwirkt. Falls der ssDNA-Block mit der Wand des SWNT interagiert, wird das Polymer aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen DNA und SWNT innerhalb von 1 ns abgespalten.<sup>83</sup>

In einer weiteren, erst kürzlich publizierten Arbeit von Ozawa *et al.* wurden statistische Copolymere aus Dioctylfluoren und Carbazol dargestellt, wobei das Carbazol durch einen Alkylketten-Spacer mit einem C<sub>60</sub>-Fulleren verknüpft war (Abbildung 1.9).<sup>84</sup> Je höher der Anteil an mit C<sub>60</sub>-derivatisiertem Carbazol im statistischen Copolymer war, desto höher war auch die resultierende *sc*-SWNT-Konzentration in den Dispersionen, wobei fünf *sc*-SWNT-Spezies parallel selektiert werden konnten. Die Nachweise erfolgten mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM), PL-, Absorptions- und Ramanspektroskopie.<sup>84</sup>



**Abbildung 1.9:** Statistisches Copolymer aus 9,9-Dioctylfluoren und C<sub>60</sub>-tragenenden Carbazol-Einheiten. Monomer-Verhältnisse der untersuchten Polymere (x:y) = 1:1, 5:1 und 10:1.<sup>84</sup>

Neben Polyfluorenen wurden auch andere Polymergerüste als geeignete Kandidaten für das SWNT-wrapping gefunden, darunter Poly(3-alkylthiophene) (P3ATs).<sup>85,86,87,88,89</sup> sowie Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazol)] (PCPDT-BT) und dessen Derivate.<sup>90,91</sup>

Alle zuvor erwähnten Methoden, die auf „polymer-wrapping“ durch konjugierte Polymere basieren, besitzen einen gravierenden Nachteil: Während hohe Reinheiten der *sc*-SWNT-Polymer-Hybride erhalten werden können, ist es hingegen schwierig, die Polymere von den SWNTs zu trennen. Die gängigen verwendeten konjugierten Polymere sind chemisch und thermisch sehr stabil (Zersetzungstemperaturen jenseits von 400 °C). Dies erschwert mögliche Applikationen der polymerumwickelten SWNTs, da die konjugierten Polymere die elektronischen Eigenschaften der SWNTs zu Ungunsten ihrer Verwendung in elektronischen Bauteilen verändern.<sup>79,92</sup> Im Ausblick dieser Arbeit (Kapitel 2.10.2) wird expliziter auf diese Thematik eingegangen.

---

## 1.6 Anwendung

Die heutigen Anwendungsbereiche von CNTs beschränken sich zumeist auf die Verwendung von Roh-CNT-Gemischen in Kompositmaterialien. Dabei werden unterschiedliche, physikalische Eigenschaften der CNTs ausgenutzt. Für tragende Konstruktionen erhöht die Zugabe von CNT-Pulver zu Beton, Polymeren oder Precursor und anderen Verbundstoffen generell die Steifheit, Stärke, Zugfestigkeit oder Feuerbeständigkeit des Materials.<sup>93</sup> Des Weiteren finden CNTs in Kompositmaterialien in den Bereichen Freizeit (Skier, Eishockey- und Baseballschläger, Pfeile, Surfbretter oder Fahrradkomponenten)<sup>94,95</sup>, Militär (Leichtbaukomponenten für Kampfflugzeuge<sup>96</sup> oder Seeschiffe<sup>97,98,99</sup>) und der Medizin (Polymernanokomposite bei der Gewebezüchtung<sup>100,101,102</sup>, Biosensoren<sup>93,103</sup> oder als Trägermaterial für Medikamente) Verwendung.<sup>93</sup> Der heutige Einsatz von CNTs in der Medizin wird allerdings durch die schlechte Biokompatibilität und Toxizität eingeschränkt.<sup>93</sup> Auch Beschichtungen und Filme, wie z.B. anti-biofouling Beschichtungen für Schiffe, sowie Garne auf Basis von CNTs werden erforscht oder bereits eingesetzt.<sup>93,104</sup> Während für die oben genannten Anwendungen keine hochreinen und/oder halbleitenden SWNTs benötigt werden, so ist die Verwendung von *sc*-SWNTs für (opto-)elektronische Anwendungsbereiche obligatorisch und wird im Weiteren näher beschrieben.

### 1.6.1 Elektronische Anwendungen von CNTs

CNTs lassen sich aufgrund ihrer hervorragenden leitenden Eigenschaften sehr gut für eine Vielzahl von elektronischen Anwendungen verwenden. Der Einsatz von CNTs im Kühlmanagement von Mikroprozessoren, als Hintergrundbeleuchtung von LCD-Bildschirmen oder als Faraday'scher Käfig wird ebenso in Betracht gezogen wie die Verwendung in Energiespeichern, der Photovoltaik oder der Mikroelektronik.<sup>105</sup> Mit Hilfe von dicht-wachsenden SWNTs (genannt „forest-grown“) und deren großen Oberfläche können Superkondensatoren gebaut werden, die Energiedichten von über 15 Wh/kg (3 - 10fache von kommerziellen Superkondensatoren) und Leistungsdichten von 117 kW/kg (10fache Verbesserung gegenüber kommerziellen Kondensatoren) erreichen können.<sup>106</sup> Dabei werden die CNTs an die Kondensatorplatten gebunden, deren Oberfläche dadurch drastisch erhöht wird.

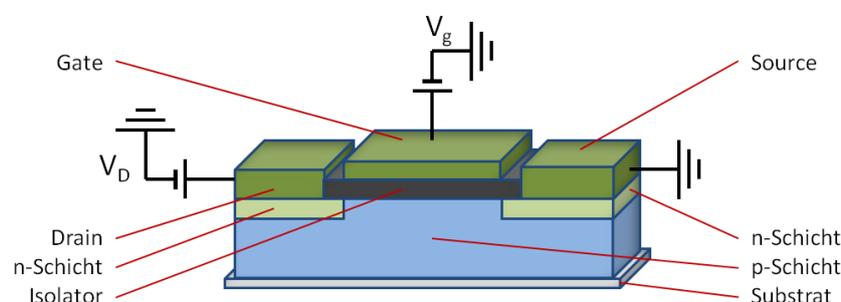
Die Verwendung von CNTs in der Photovoltaik stellt ein weiteres, vielversprechendes Anwendungsgebiet im Energiesektor dar. CNTs decken einen weiten Absorptionsbereich des Sonnenspektrums, bis hin zum NIR-Bereich, ab. Der hohe Ladungstransport und die niedrige Streuung der Ladungen sind weitere Vorteile der CNTs. Der photovoltaische Effekt kann in SWNT-Dioden realisiert werden. Dabei können CNTs nicht nur als photoaktive Substanz, sondern auch als Transportschicht für Ladungsträger verwendet werden. In „Heterojunction“-

Photovoltaikzellen aus n-dotiertem Silicium und p-dotierten SWNTs konnten PCEs (power conversion efficiencies – Wirkungsgrade) von 11 % erreicht werden.<sup>107</sup> Ferner kann die Kombination von konjugierten Polymeren als Donor-Substanz und CNTs als Akzeptor-Substanz für die photoaktive Schicht effiziente organische Bulkheterojunction-Photovoltaik (BHJ-OPV) hervorbringen.<sup>108</sup> Auch die Verwendung als transparente Elektrode und ITO-Ersatz (Indiumzinnoxid), z.B. in OPVs oder flexiblen Displays, ist denkbar.<sup>93</sup> CNTs lassen sich, im Gegensatz zu ITO, bei Raumtemperatur aus der Lösung prozessieren. Die Austrittsarbeit (work function) dieser SWNT-Netzwerke liegt mit 4,8 - 4,9 eV nah an der des ITOs (4,7 eV). SWNT-Netzwerke stellen somit effiziente Lochleiter dar.<sup>109</sup>

Besonders erwähnenswert ist an dieser Stelle die Verwendung von CNTs in der Transistor-Technologie. Im folgenden Kapitel wird auf den allgemeinen Aufbau von Feld-Effekt-Transistoren (FETs), auf die potentiellen Anwendungsbereiche von CNT-FETs und deren Vorteile gegenüber herkömmlichen FETs eingegangen.

## 1.6.2 CNT-FETs

Bereits 1998 wurden die ersten CNT-basierten Transistoren entwickelt.<sup>16,17</sup> Heutige CNT-Feld-Effekt-Transistoren (CNT-FETs) zeigen Stromdichten, die deutlich höher sind als in Silizium-basierten FETs. Der allgemeine Aufbau eines Feld-Effekt-Transistors ist in Abbildung 1.10 dargestellt. Auf einem n-dotierten Substrat ist das p-dotierte Halbleitermaterial, meist Silizium oder ein Silizium/Germanium-Gemisch, aufgebracht. In diesem Halbleitermaterial sind zwei n-dotierte Elektroden namens „Source“ (Zufluss/Quelle) und „Drain“ (Abfluss) eingebettet. Die dritte Elektrode, das „Gate“ (Tor/Gatter), ist die Steuerungselektrode und sitzt mit einer Isolationsschicht über dem Halbleitermaterial. Dieser Aufbau wird als „top-gate“ bezeichnet. Neben diesem Aufbau sind auch „bottom-gate“ Konstruktionen möglich.<sup>110,111</sup>



**Abbildung 1.10:** Allgemeiner Aufbau eines „top-gate“ Feld-Effekt-Transistors. Die oliv-markierten Flächen stellen die Elektroden Drain (links), Source (rechts) und Gate (mitte) dar. Die Gate-Elektrode sitzt, über eine Isolationsschicht (grau) geschützt über dem p-dotierten Halbleiter (blau), der auf dem Substrat (grau) aufgetragen ist. Die hellgrünen Flächen stellen die n-dotierten Regionen des Halbleiters dar.

---

Es gibt zwei wichtige Gruppen von Transistoren, Bipolartransistoren und FETs, die sich durch die Art der Ansteuerung voneinander unterscheiden. Anders als stromgesteuerte Bipolartransistoren sind FETs spannungsgesteuerte Schaltungselemente und bei niedrigen Frequenzen praktisch leitungslos. Bereits ein Elektron kann für die digitale Schaltung einer CNT-FET ausreichen.<sup>111</sup> Die Steuerung erfolgt dabei über die Spannung zwischen Gate und Source. Diese Gate-Source-Spannung  $V_{GS}$  reguliert den Kanalquerschnitt bzw. die Ladungsträgerdichte, indem es den Halbleiter-Widerstand  $R_{DS}$  zwischen Source und Drain verändert und so die Stärke des elektrischen Stromes  $I_{DS}$  zwischen Source und Drain schaltet bzw. steuert.<sup>112</sup>

Wichtige Kenngrößen für FETs liefert die  $I/V$ -Kennlinie, bei der der Drain-Strom  $I_D$  gegen die Gate-Spannung  $V_{GS}$  aufgetragen wird. Daraus leiten sich der maximale Drain-Strom  $I_{Dmax}$ , die Durchbruchspannung  $V_{GS(th)}$  (threshold voltage), die minimale Gate-Spannung, die benötigt wird um einen Stromfluss zwischen Source und Drain zu erzeugen, und die On/Off-ratio ab, die aus dem Verhältnis des Stroms bei gesättigtem Kanal zum Strom ohne Gate-Spannung  $V_{GS}$  bestimmt wird. Weitere Kenngrößen sind die Mobilität  $\mu$  der Ladungen in der FET in  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , die sich aus der  $I/V$ -Kennlinie sowie der Kanaldimensionen ermitteln lässt und die Leitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{S/m}$ . Dabei wird zwischen der Mobilität der Elektronen und der der Löcher differenziert. Die Leitfähigkeit  $\sigma$ , oder der inverse Widerstand  $1/R$ , ist die Änderung des Drain-Stromes  $\Delta I_D$ , der durch die Größe der Änderung der Gate-Spannung  $\Delta V_G$  geteilt wird.<sup>113,114,115</sup> Diese liegt üblicherweise bei 1 bis 30  $\text{mS}/\mu\text{m}$  bei FETs.<sup>116</sup> Bei CNT-FETs sind Leitfähigkeiten von 13  $\text{mS}/\mu\text{m}$  erreicht worden.<sup>117</sup>

Die am weitesten verbreiteten FETs sind Metalloxid-Halbleiter FETs (MOSFET) und Sperrschicht-FETs (Junction FETs – JFETs), die beide nach diesem Funktionsprinzip arbeiten.<sup>118,119,120</sup> Bei CNT-FETs ist die Halbleiterstruktur im Kanal durch einzelne SWNTs oder durch Gebinde von SWNTs ersetzt. Während die meisten FETs unsymmetrisch gebaut werden und nur einen unipolaren Betrieb bieten, kann bei vielen CNT-FETs, durch Vertauschen der Source- und Gate-Elektrode, auch ein ambipolarer Betrieb stattfinden.<sup>16,17</sup>

CNT-FETs können in einer Vielzahl von Gebieten Anwendung finden. Zwei Beispiele wären Feuchtigkeitssensoren<sup>121</sup> oder die, in Kapitel 1.6.1 erwähnten, Biosensoren.<sup>93,103</sup> Der Nachteil von CNT-FETs ist deren Stabilität in sauerstoffhaltiger Umgebung. Die Passivierung von CNTs mit Hilfe von Polymeren kann eine Lösung dafür darstellen.<sup>122</sup> Die Schwierigkeit der Massenproduktion und die Höhe der Kosten sind zurzeit jedoch noch die Haupthindernisse gegen eine Kommerzialisierung. Durch die Forschung an Herstellungsverfahren wie Drucktechniken, Prozessierbarkeit aus Lösungen und Entwicklung von Methoden des direkten Wachstums von CNT auf Substraten könnten CNT-FETs in naher Zukunft konkurrenzfähig zu Silizium-basierten FETs werden.<sup>123</sup>

---

## 2 Polyfluorene für SWNT-wrapping

### 2.1 Einführung

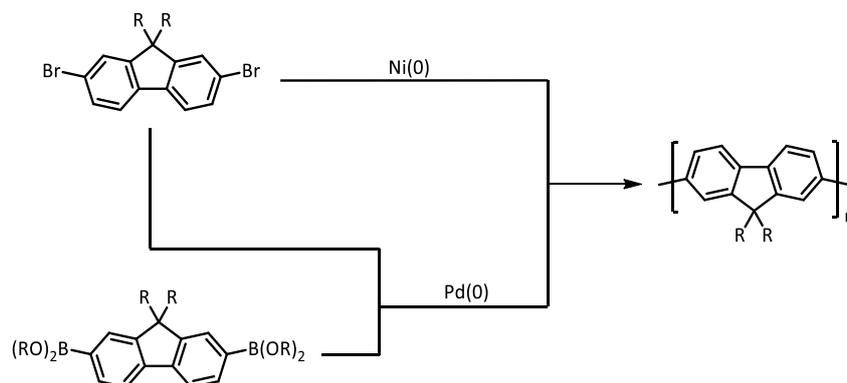
Polyfluorene stellen eine interessante Gruppe blau emittierender, konjugierter Polymere dar und zählen zur Klasse der Stufenleiter-Poly(*para*-phenylene). Ihre molekulare Struktur und die damit einhergehenden optischen und elektronischen Eigenschaften, sowie die hohe thermische Stabilität bis zu 450 °C, haben Polyfluorene im Laufe der vergangenen zwei Dekaden zu einer intensiv untersuchten Polymerklasse in industrieller und akademischer Forschung gemacht. Deren Molekularstruktur wird im Allgemeinen als starre Stäbchen (rigid rods) und im Falle von langkettigen Substituenten als „hairy-rods“ bezeichnet. Das Polymergerüst der Polyfluorene setzt sich periodisch aus Blöcken *para*-verknüpfter Phenylringen zusammen, die paarweise in der 9-Position verbrückt und damit planarisiert sind.<sup>124</sup> Aus diesem Grund werden Polyfluorene auch als Stufenleiter-Polymere bezeichnet. Durch die strukturbedingte, partielle Planarisierung der benachbarten Phenylringe ist die Konjugation über die Polymerkette verstärkt. Die Acidität der Protonen des Brückenkohlenstoffatoms in der 9-Position erlaubt eine Funktionalisierung der Monomere oder Polymere und ermöglicht es dadurch, Polymereigenschaften wie die Löslichkeit zu modifizieren ohne dabei Eingriffe in der Hauptkette vorzunehmen. Langkettige Alkylsubstituenten eignen sich dabei hervorragend, um die Löslichkeit des Polymers in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln zu verbessern. Dies ermöglicht unter anderem die Nutzung und Applikation von Polyfluorenen mittels Aufschleudertechnik („Spin-coating“) oder Druckverfahren aus Lösung.<sup>125</sup> Ferner können über diesen Weg auch die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten beeinflusst und somit die morphologischen Eigenschaften des Polymers verändert werden, ohne dabei die elektronischen Eigenschaften einer einzelnen Polymerkette signifikant zu verändern.<sup>126</sup>

In opto-elektronischer Hinsicht weisen Polyfluorene hohe Photolumineszenz-Quantenausbeuten (PLQY) von ca. 80 % in Lösung<sup>127</sup> und über 50 % im Festkörper<sup>128,129</sup> auf. Zusätzlich zu den sehr hohen Quantenausbeuten kommt eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, die für potentielle Anwendungen von signifikanter Bedeutung ist.<sup>125,130</sup> Die mangelnde Langzeitstabilität von Polyfluorenen, begründet durch die hohe Oxidationsanfälligkeit, hat eine bisherige Anwendung in der OLED-Technologie als blaue Emitter unterbunden.<sup>131,132,133,134</sup>

Die Synthese der ersten Polyfluorene wurde im Jahre 1989 von Yoshino *et al.* durch eine oxidativen Kupplung mit Hilfe von Eisen(III)chlorid realisiert. Auf Grund des hohen Anteiles an Strukturdefekten und Fehlverknüpfungen, bedingt durch den unspezifischen Oxidationsprozesses, wird diese Synthesemethode heutzutage nicht mehr verwendet.<sup>135</sup> Die heutigen Synthesemethoden von Polyfluorenen greifen weitestgehend auf Übergangsmetall-katalysierte bzw. -vermittelnde Reaktionen zurück. Als die wichtigsten Methoden seien hier die

---

Suzuki-Kreuzkupplung und die Nickel(0)-vermittelnde Kupplung nach Yamamoto genannt (Abbildung 2.1).



**Abbildung 2.1:** Darstellungsmethoden von Polyfluorenen über eine Ni(0)-vermittelte Kupplung nach Yamamoto sowie mittels Pd(0)-katalysierter Suzuki-Kreuzkupplung.

Die Suzuki-Kupplung stellt eine der potentesten Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden in der organischen Chemie dar. Durch Verwendung eines unimolaren Gemisches an AA- und BB-Typ Monomeren oder durch ein Monomer des AB-Typs können, mit Hilfe eines Palladium(0)-Katalysators - meistens Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) - und eines Phasentransferkatalysators,  $\pi$ -konjugierte Polymere in einem Zweiphasensystem synthetisiert werden.<sup>136,137,138</sup> Auch Einphasensysteme sind bei der Suzuki-Kupplung möglich. Als organische Lösungsmittel kommen dafür z.B. Dioxan, Toluol, Xylol oder THF in Frage.<sup>139,140,141,142</sup> Als funktionelle Gruppen der Monomere werden neben Arylhalogeniden meist Boronsäuren bzw. Boronsäureester verwendet. Auch Pseudohalogenide wie Triflate<sup>143</sup> oder Tosylate<sup>144</sup> bzw. Trifluorborat-Salze<sup>145,146</sup> anstelle der Boronsäure/Boronester sind ebenfalls mögliche funktionelle Gruppen. Mit Hilfe einer, von Dow Chemicals optimierten, Suzuki-Kreuzkupplung<sup>147,148</sup> oder den Einsatz von wasserlöslichen Pd(0)-Katalysatoren können die erzielten Molekulargewichte von Polyfluorenen von den üblichen  $M_n = 10.000 - 20.000$  g/mol auf  $M_n = 50.000 - 600.000$  g/mol erhöht werden.<sup>149,150</sup>

Eine alternative Herstellungsmethode für Polyfluorene ist die Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto. Für diese Übergangsmetall-vermittelnde Reaktion werden Arylhalogenide oder -tosylate vom AA-Typ verwendet. Im Falle von Polyfluorenen werden 2,7-Dibromfluorene, seltener auch 2,7-Diodfluorene, verwendet. Die erste Polymersynthese mittels Kupplung nach Yamamoto wurde 1996 von Pei und Yang beschrieben.<sup>127</sup> Bei dem Katalysatorsystem handelte es sich um Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) als „Katalysator“ und 2,2'-Bipyridyl (bpy) als Hilfsligand.<sup>151,152,153</sup> Der Begriff des Katalysators im Falle von Kupplungen nach Yamamoto ist insofern irreführend, da die Nickel(0)-Verbindung stöchiometrisch eingesetzt wird. Dementsprechend spricht man meistens von einer Übergangsmetall-vermittelnden Kupplungsreaktion. Wird die Nickel(0)-Spezies durch eine kostengünstigere Nickel(II)-Spezies in

---

Verbindung mit reduzierenden Reagenzien wie Zink ersetzt, so sind die dabei erhaltenen Molekulargewichte im Vergleich zu denen der Nickel(0)-vermittelten Synthesen kleiner. Die resultierenden Polymere weisen hohe Molekulargewichte (bis zu  $M_n \approx 400\,000$  g/mol), meistens jedoch mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung.

Vergleicht man die beiden Synthesemethoden, so zeigt sich, dass mit den Synthesen nach Yamamoto in den meisten Fällen höhere Molekulargewichte als mit der Suzuki-Kreuzkupplung erzielt werden, jedoch mit einer breiteren Molekulargewichtsverteilung. Die Aufarbeitung von Polyfluorenen, die durch Kupplungen nach Yamamoto synthetisiert wurden, wird durch den hohen Anteil an Nickel im Polymer erschwert und bedarf spezieller Methoden, wie dem Reinigen durch Komplexbildnern wie EDTA und Natriumdiethyldithiocarbamat, um eingeschlossene Nickelreste aus dem Polymer zu entfernen. Bei Suzuki-Kreuzkupplungen müssen hingegen nur geringe Anteile des rückständigen Palladiums entfernt werden. Die Suzuki-Kreuzkupplung zeigt zudem eine hohe Kompatibilität gegenüber funktionellen Gruppen wie Nitro- oder Aldehydgruppen. Ein weiterer Vorteil der Suzuki-Kupplung ist die Möglichkeit, alternierende  $\pi$ -konjugierte Copolymere darzustellen, die über eine Kupplung nach Yamamoto nicht zugänglich sind. Hierzu werden Monomere des AA- und BB-Typs verwendet, deren Grundgerüst unterschiedlich ist. Des Weiteren ist der Einsatz von Palladium(0) in katalytischen Mengen im Vergleich zu dem äquimolaren Einsatz von Nickel(0)-Spezies bei der Kupplung nach Yamamoto preiswerter. Jedoch erfordert die Reaktion zum Erzielen hoher Molekulargewichte einen genauen stöchiometrischen Einsatz der beiden Monomere, was experimentell teilweise schwer umzusetzen ist, wenn die bekannten Probleme, Boronsäuren und ihre Derivate aufzureinigen, mit in Betracht gezogen werden.<sup>150,154</sup>

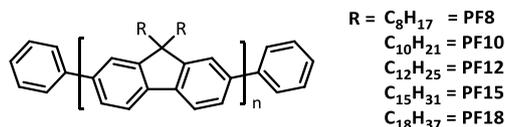
Da Stufenwachstums-Kupplungsreaktionen nach Yamamoto oder Suzuki zumeist zu Polyfluorenen mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung führen, wurden in den folgenden Jahren einige Polykondensationsmethoden entwickelt, die, über einen Kettenwachstumsmechanismus, Polyfluorene mit enger Molekulargewichtsverteilung hervorbringen. Als Beispiele seien hier eine modifizierte Suzuki-Miyaura-Kupplung mit einer extern hinzugefügten Initiator-Einheit - einem Derivat des Palladiumkatalysators<sup>155</sup> - und eine Nickel-Katalysator-gestützte Grignard-Metathese genannt.<sup>156,157</sup>

## 2.2 Motivation

Wie in Kapitel 1.5.2 bereits erläutert, zeigten Nish *et al.* 2007, dass Polyfluorene zur Selektierung und Separierung von einzelnen Einwand-Kohlenstoffnanoröhren (SWNT)-Spezies verwendet werden können.<sup>77</sup> Auf Basis dieser Publikation folgten etliche Arbeiten, die mit Hilfe

verschiedenster Polymere die Zusammenhänge zwischen Polymerstruktur und die Fähigkeit SWNTs zu selektieren, untersuchten.<sup>78,79,158,159</sup> Dennoch existieren, nach heutigem Stand der Wissenschaft, noch keine exakten Modelle der zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten für den Zusammenhang zwischen Polymerstruktur und deren Fähigkeit, SWNTs mittels „polymerwrapping“ zu selektieren. Demzufolge ist es das Ziel der Arbeit, eine weitreichende Polymerdatenbank mit variierendem Polymerrückgrat und Substituenten zu erstellen und die Polymere auf ihre Fähigkeit der SWNT-Selektierung zu untersuchen. Im Falle von Polyfluorenen geschieht dies in dieser Arbeit in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Maria Loi am Zernike Institute for Advanced Materials an der Universität Groningen in den Niederlanden. Mit Hilfe vielversprechende Kandidaten werden in Groningen angereicherte *sc*-SWNT-Dispersionen angefertigt und diese für den Bau von Kohlenstoffnanoröhren-Feld-Effekt-Transistoren (CNT-FETs) verwendet. Die elektronischen Bauteile werden anschließend auf ihre Eigenschaften untersucht und die Ergebnisse gemeinsam publiziert.

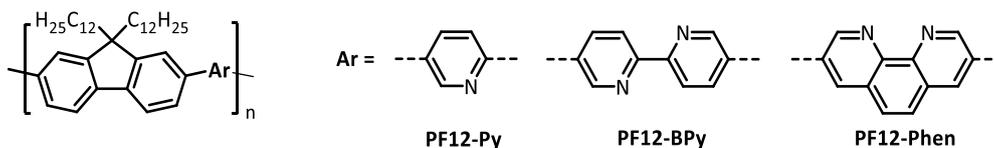
Durch die Synthese einer Serie von Poly(dialkylfluoren)en mit variierender Alkylkettenlänge in 9-Position (Abbildung 2.2) werden im Weiteren die Zusammenhänge zwischen der Kettenlänge der Alkylsubstituenten und der SWNT-Selektion ergründet. Die Dispersionen der dabei entstehenden Polymer-SWNT-Hybride werden mit Hilfe von Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie sowie zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen - durchgeführt in Groningen - charakterisiert. Die dabei erhaltenen PL-Halbwertszeiten geben Aufschluss über die Qualität der SWNT-Dispersion und die Präsenz von metallischen SWNTs (Kap. 1.4.2).



**Abbildung 2.2:** Polyfluoren-Homopolymere mit verschiedenen Alkylsubstituenten.

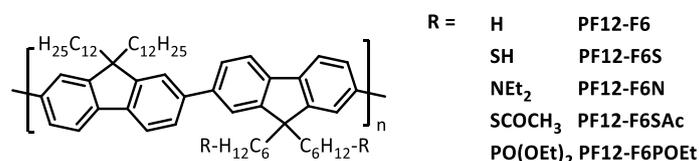
Das elektronenreiche Pyridin und seine Strukturverwandten finden durch die Fähigkeit Halogen- oder Wasserstoffbindungen einzugehen, weitverbreitete Anwendung als Liganden oder als molekulare Verknüpfung in Verbindung mit Metallkomplexen in der supramolekularen Chemie.<sup>160,161,162</sup> Im Zusammenhang mit dem „CNT-wrapping“ untersuchten die Arbeitsgruppen um Ozawa im Jahr 2011 und Mayor im Jahr 2013 pyridinhaltige Fluoren/Carbazol-Copolymere auf ihre Fähigkeit der Selektierung von SWNTs. Während Ozawa *et al.* die Untersuchungen für CoMoCat SWNT mit kleinen Durchmessern (0,8 nm) erfolgreich durchführte<sup>82</sup>, konnte Mayor *et al.* selektiv *sc*-SWNTs mit Durchmessern um 1,25 nm extrahieren.<sup>163</sup> Anschließend an die, in den genannten Publikationen untersuchten, Polymere werden in dieser Arbeit die Copolymere Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(pyridin-2,5-diyl)] (**PF12-Py**), Poly-[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (**PF12-BPy**) und Poly-[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(1,10-phenantrolin-3,8-diyl)] (**PF12-Phen**) (Abbildung 2.3) dargestellt,

charakterisiert und ihre Selektivität für die Dispergierung von *sc*-SWNTs mit Durchmessern im Bereich von 1,2 nm getestet.



**Abbildung 2.3:** Alternierende Polyfluoren-Copolymere auf Basis von stickstoffhaltigen Aromaten.

Durch das Einführen von Funktionalitäten wie Amine, Thiole, Silane und Phosphonate an den Enden der Alkylseitenketten soll den Einfluss auf die SWNT-Selektion aufgezeigt werden. Des Weiteren können durch funktionelle Gruppen Wechselwirkungen mit den Substraten von elektronischen Bauteilen ermöglicht werden (z.B. Thiol-Gold- oder Silan-Siliziumoxid-Bindungen). Die Intention dabei liegt in der Möglichkeit, die SWNT-Polymer-Hybride besser ausrichten zu können, indem diese kovalent an Substrate gebunden werden. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in aprotischen organischen Lösungsmitteln wurden diese Zielstrukturen als alternierende oder statistische Copolymere mit einem solubilisierenden Fluoren-Baustein synthetisiert. Dabei wird die jeweilige Synthesestrategie zu dem benötigten Polyfluoren auf die eingeführte Funktionalität angepasst und optimiert. Abbildung 2.4 zeigt die zu synthetisierenden alternierenden Polyfluoren-Copolymere Poly{[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)]} (**PF12-F6**), Poly{[(9,9-bis-(*N,N*-di-ethylhexyl-1-amin)-fluoren-2,7-diyl)-*alt*-(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)]} (**PF12-F6N**), Poly-[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thiol)fluoren-2,7-diyl)] (**PF12-F6S**), Poly{[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl)]} (**PF12-F6SAc**) und Poly{[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(9,9-bis(6-diethyl-phosphonato)hex-1-yl)fluoren-2,7-diyl)]} (**PF12-F6POEt**). Das Polymer **PF12-F6** wird dabei als Referenz zu den funktionalisierten Polyfluoren-Copolymeren hergestellt.

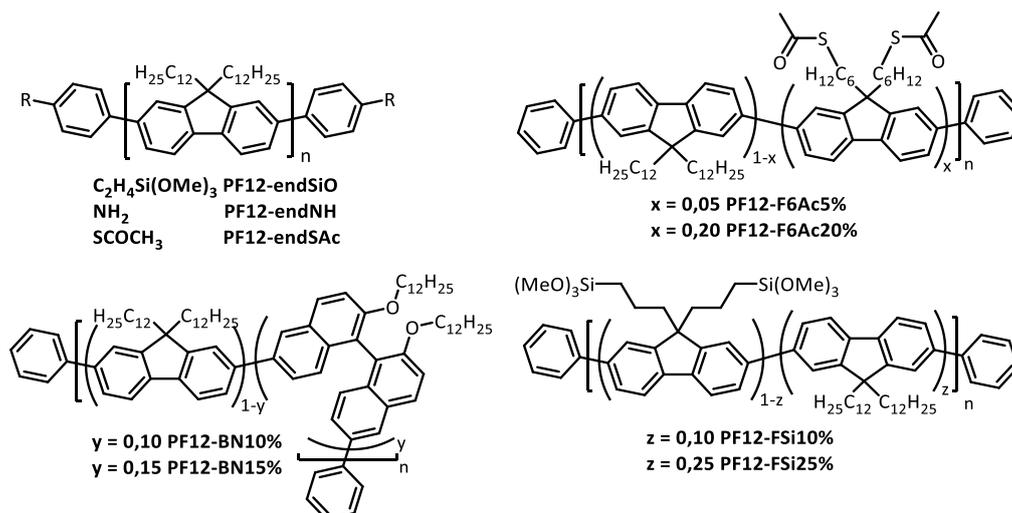


**Abbildung 2.4:** Alternierende Fluoren-Copolymere mit endfunktionalisierten Alkylsubstituenten.

Funktionelle Gruppen (Amin-, Thio- und Silan-Gruppen) werden im Weiteren auch an den Kettenenden des Polyfluorenrückgrats eingeführt und mit den Seitenketten-funktionalisierten Pendants verglichen. Ferner wird der Gehalt an funktionellen Gruppen im Polymer, anhand von Poly{[(9,9-di-dodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-(9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl)]} **PF12-F6SAcx%** und Poly{[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-(9,9-bis[3-(trimethoxy-silyl)propyl]fluoren-2,7-diyl)]} **PF12-F6Siz%**, variiert und der Einfluss auf das SWNT-wrapping

untersucht. In Abbildung 2.5 sind die für diese Arbeit synthetisierten Homopolymere und statistischen Fluoren-Copolymere dargestellt.

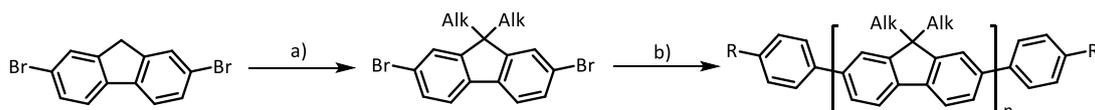
Arbeiten von Ozawa *et al.* Haben darüber hinaus gezeigt, dass sich auch Binaphthyl-Copolymere für das SWNT-wrapping eignen.<sup>21</sup> Aus diesem Grund werden zwei statistische Fluoren-Copolymere mit variierendem Gehalt von Binaphthyl-Einheiten ( $y = 0,10$  und  $0,15$ ) hergestellt (im Folgenden als **PF12-BN10%**, respektive **PF12-BN15%**, bezeichnet) und auf ihre Fähigkeiten des "polymer wrappings" untersucht.



**Abbildung 2.5:** Endfunktionalisierte Polyfluoren-Homopolymere und seitenkettenfunktionalisierte, statistische Polyfluoren-Copolymere.  $x$ ,  $y$  und  $z$  stellen die jeweiligen molaren Anteile der Monomere dar.

## 2.3 Synthesestrategie

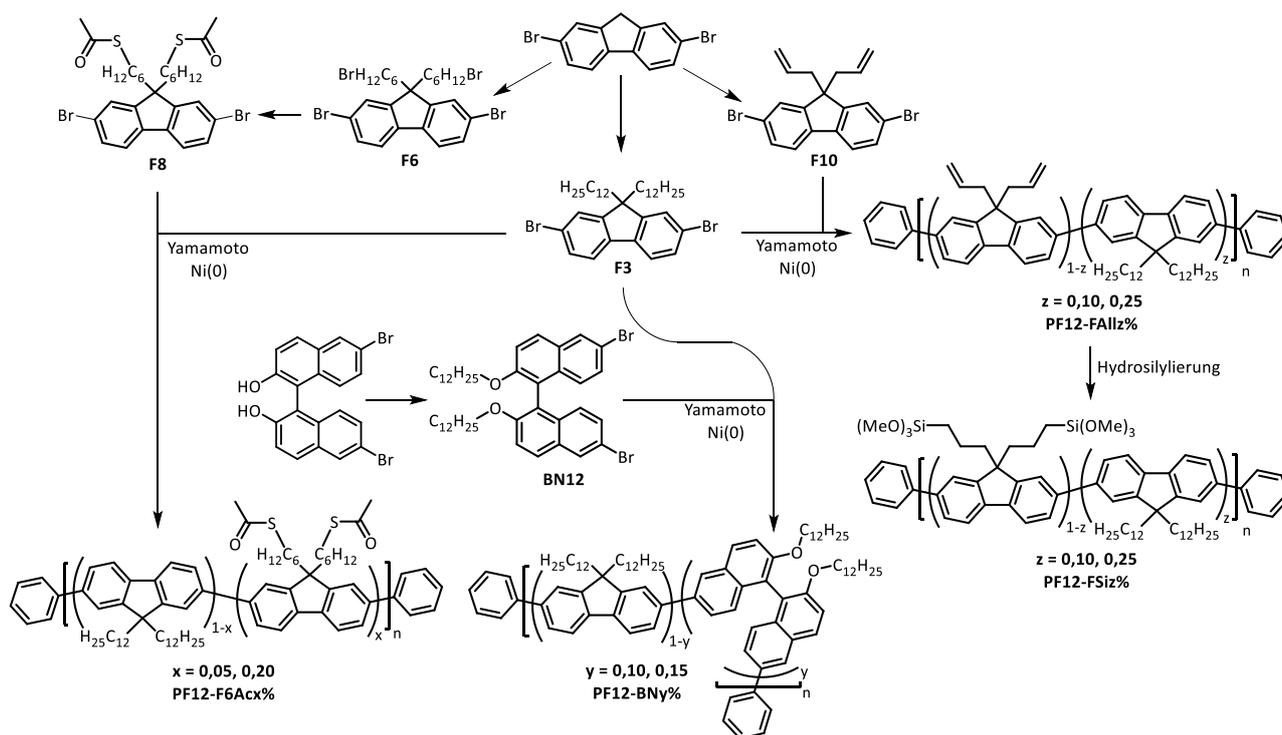
Für diese Arbeit wird eine Serie von Poly(9,9-dialkylfluoren)en über mikrowellengestützte Aryl-Aryl-Kupplungen nach Yamamoto synthetisiert. Die dafür benötigten 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluorene werden nach Nothofer *et al.*<sup>164</sup> unter basischen Bedingungen mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators aus 2,7-Dibromfluoren und dem jeweiligen Alkylhalogenid hergestellt (Abbildung 2.6). Die Polyfluoren-Homopolymere werden mit Brombenzol oder, im Falle von funktionalisierten Kettenenden, mit *p*-Bromstyrol, *p*-Bromanilin oder *p*-Bromphenylthioacetat endfunktionalisiert.



**Abbildung 2.6:** Syntheseroute zu Fluoren-Homopolymeren. **a)** Alk-Br, NaOH, TBAB, DMSO, 80 °C, 3 h. **b)** 1) Ni(COD)<sub>2</sub>, bpy, COD, THF, 120 °C, 15 min, MW; 2) Br-Ph-R, 120 °C, 5 min, MW. R = H, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH, SAC.

Das, für die statistischen Binaphthyl-Copolymere benötigte, 2,2'-Didodecyloxy-6,6'-dibrom-1,1'-binaphthyl (**BN12**) wird basisch aus 6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol und 1-Bromdodecan synthetisiert (siehe Abbildung 2.7).

Die Silan-Funktionalitäten der vorgestellten statistischen Copolymere Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-{9,9-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-fluoren-2,7-diyl}} (**PF12-FSi**) werden polymeranalog durch Hydrosilylierung von Allyl-Gruppen eingeführt. Dafür werden statistische Copolymere durch Polykondensation mit 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren in einer Kupplungsreaktion nach Yamamoto synthetisiert (Abbildung 2.7). Die Thioacetat-Gruppen der statistischen Copolymere Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-[9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl]} (**PF12-F6SAcx%**) werden über eine Kupplung nach Yamamoto von 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (**F3**) mit variierenden Anteilen des Monomers 2,7-Dibrom-9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren (**F8**) durchgeführt.



**Abbildung 2.7:** Syntheseroute zu den statistischen Copolymeren **PF12-F6SAcx%**, **PF12-BNy%** und **PF12-FSiz%**. x, y und z entsprechen den jeweiligen molaren Anteilen der Monomere in den Copolymeren.

Die für diese Arbeit herzustellenden alternierenden Polyfluorene werden mittels Pd(0)-katalysierter Suzuki-Kreuzkupplung synthetisiert. Das dafür benötigte Monomer 2,7-Bis(4,4,5,5-tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren (**F9**) wird mittels Miyaura-Borylierung, mit Bis(pinacolato)diboron und Pd(II) als Katalysator, aus 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren unter basischen Bedingungen hergestellt (Abbildung 2.8.).<sup>165,166</sup> Die Comonomere werden nach bekannten Synthesen aus 2,7-Dibromfluoren und, im Fall von 3,8-Dibromphenanthrolin, aus Phenanthrolin dargestellt.<sup>167</sup> Funktionelle Gruppen wie Thiole, Thioester und Phosphonate, die unter den Reaktionsbedingungen einer Suzuki-Kreuzkupplung nicht stabil sind, werden polymeranalog eingeführt.

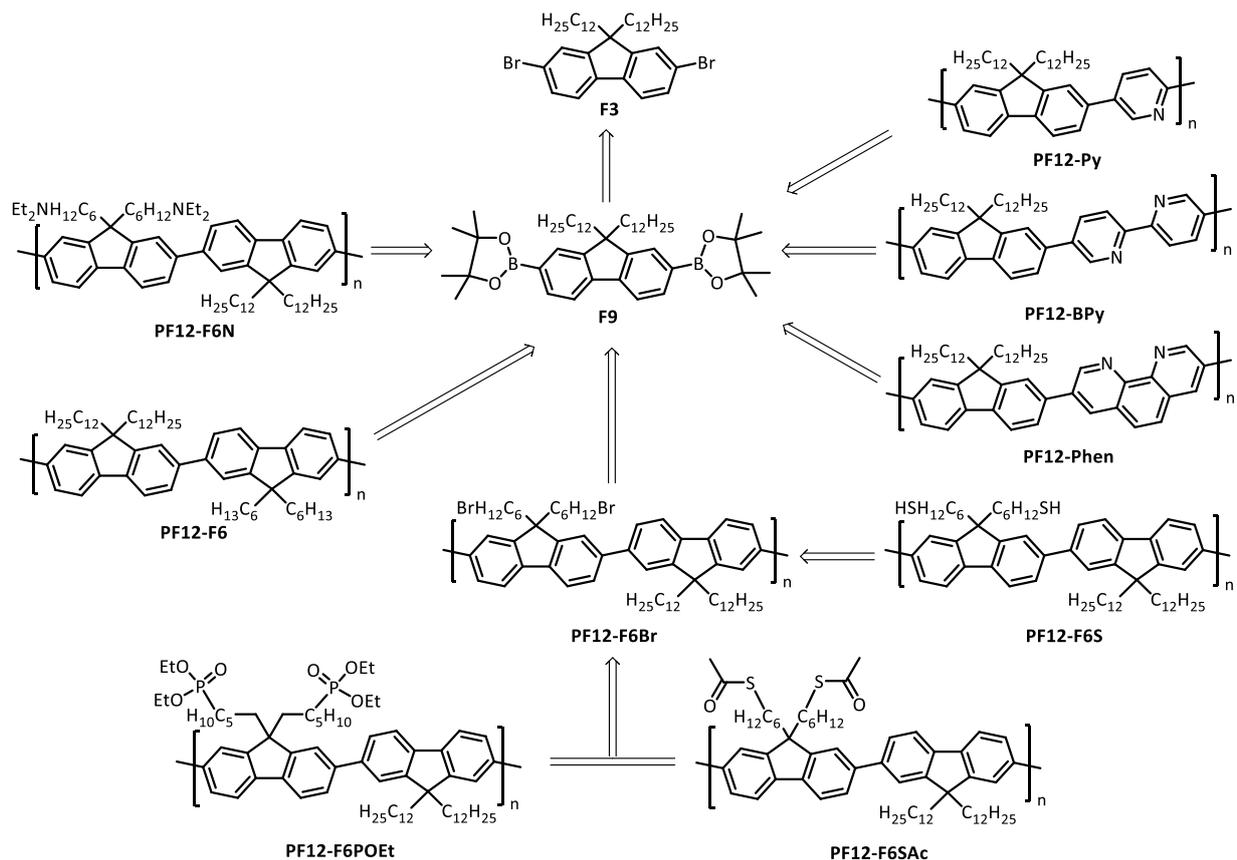


Abbildung 2.8: Retrosynthetische Übersicht zur Darstellung von alternierenden Polyfluorenen.

## 2.4 Fluoren-Homopolymere

### 2.4.1 Synthese der Monomere

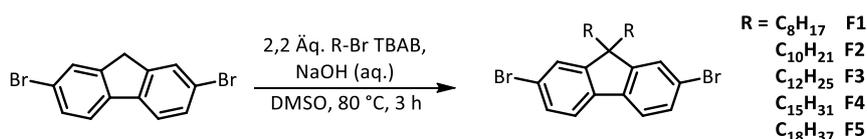


Abbildung 2.9: Synthese der Monomere **F1** - **F5** mittels basischer Alkylierung von 2,7-Dibromfluoren.

R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>.

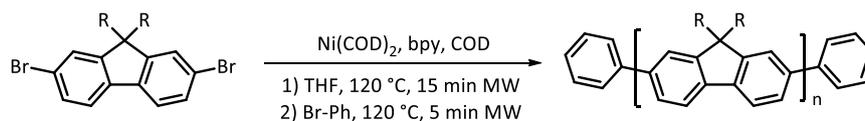
Die Synthese der 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluorene **F1** bis **F5** (Abbildung 2.9) erfolgte nach Nothofer *et al.* durch Alkylierung von 2,7-Dibromfluoren mit 2,2 Äquivalenten des jeweiligen Bromalkans, wässriger Natriumhydroxid-Lösung als Base und Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Phasentransferkatalysator in DMSO bei 80 °C.<sup>164</sup> Die Ausbeuten und die mittels GC-MS gemessenen Masse/Ladungsverhältnisse sind tabellarisch aufgeführt:

**Tabelle 2.1:** Ausbeuten und kalkulierte sowie experimentell ermittelte Masse/Ladungsverhältnisse der Monomere **F1 - F5**.

	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>F4</b>	<b>F5</b>
<b>Alkylsubstituenten</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
<b>Ausbeute [%]</b>	76	89	91	79	63
<b>Masse exp. [m/z]</b>	548	604	660	744	828
<b>Masse ber. [m/z]</b>	548	604	660	744	828

Die gemessenen Masse-/Ladungsverhältnisse stimmen für alle Monomere mit den berechneten Werten überein. Des Weiteren wird das im Massenspektrum typische Isotopenmuster für dibromierte Substanzen von 1:2:1 beobachtet, das auf die nahezu identischen Anteile der beiden natürlich vorkommenden Brom-Isotope <sup>79</sup>Br (50,69 %) und <sup>81</sup>Br (49,31 %) zurückzuführen ist. Die Zuordnung der NMR-Signale kann dem experimentellen Teil der Arbeit entnommen werden (Kapitel 2.11.2.2 - 2.11.2.6).

## 2.4.2 Synthese der Polyfluoren-Homopolymere



**Abbildung 2.10:** Synthese der Fluoren-Homopolymere **PF8 - PF18** mittels mikrowellengestützter Kupplung nach Yamamoto.  
R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> (**PF8**), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (**PF10**), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (**PF12**), C<sub>15</sub>H<sub>31</sub> (**PF15**), C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> (**PF18**).

Die Synthese der Homopolymere Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) **PF8**, Poly(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl) **PF10**, Poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) **PF12**, Poly(9,9-dipentadecylfluoren-2,7-diyl) **PF15** und Poly(9,9-dioctadecylfluoren-2,7-diyl) **PF18** (Abbildung 2.10) erfolgte durch mikrowellengestützte Kupplung nach Yamamoto. Dabei wurde Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) als Ni(0)-vermittelndes Reagenz und 2,2'-Bipyridyl (bpy) sowie 2,5-Cyclooctadien (COD) als Hilfsliganden verwendet. Als Lösungsmittel kam THF zum Einsatz, da dieses eine gute Löslichkeit für die entstehenden Polymere gewährleistet und im Vergleich zu Toluol zu höheren Molmassen führt. Brombenzol diente als Endcapper, der zum Ende der Polykondensation zugesetzt wurde. Der Einsatz des Endcappers hat den Zweck, Brom-Endfunktionalitäten im Hinblick auf eine Verbesserung der elektronischen Eigenschaften zu unterbinden. Brom-endfunktionalisierte Polymere neigen vermehrt zu sogenanntem "hole-trapping" (Bildung von Lochfallen<sup>168</sup>), was die halbleitenden Eigenschaften des Polymers und somit etwaige Applikationen beeinträchtigt.

Die Polyfluorene wurden mittels einer Soxhlet-Apparatur fraktioniert und die hochmolekularen Fraktionen mit einem Chelat-Liganden (Natriumdiethyldithiocarbamat) behandelt, um Nickelreste zu entfernen. Die nach Fällen aus kaltem Methanol erhaltenen Polymere wurden mittels GPC-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, UV/Vis- und Photolumineszenz-

Spektroskopie, sowie auch mittels DSC und TGA charakterisiert. Die Ausbeuten der hochmolekularen Chloroform-Fraktion, die zahlen-, sowie gewichtsmittleren Molekulargewichte und die Polydispersitäten können Tabelle 2.2 entnommen werden.

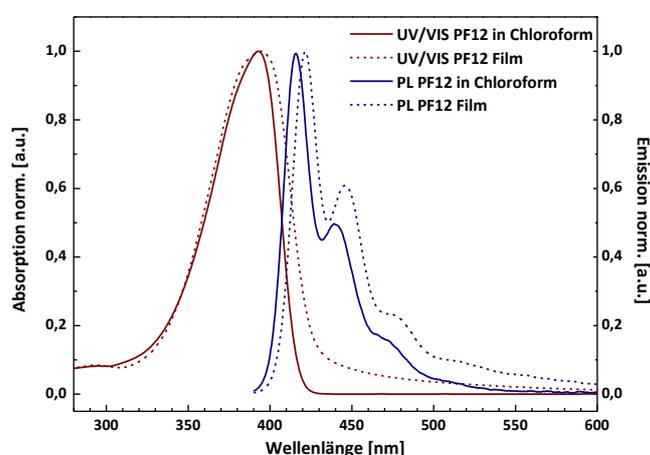
**Tabelle 2.2:** Ausbeuten, Molekulargewichte, Polydispersität und Polymerisationsgrad der Homopolymere **PF8** bis **PF18**.

<b>Polymer</b>	<b>Alkylsub.</b>	<b>Ausbeute [%]</b>	<b><math>M_n</math> [g/mol]</b>	<b><math>M_w</math> [g/mol]</b>	<b>PDI</b>	<b>DP</b>
<b>PF8</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	84	99 400	270 000	2,71	254
<b>PF10</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	87	322 000	850 000	2,64	720
<b>PF12</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	95	272 000	589 000	2,17	541
<b>PF15</b>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	70	351 000	1 080 000	3,08	598
<b>PF18</b>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	95	336 000	840 000	2,50	501

Alle Dialkylfluoren Homopolymere weisen Zersetzungstemperaturen um 450 °C (>5 % Masseverlust) auf und zeigten in der DSC keinen Phasenübergang. Charakteristisch für Poly(dialkylfluorene) sind die aromatischen <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei  $\delta = 8,0 - 7,8$  ppm und  $\delta = 7,8 - 7,5$  ppm im Integralverhältnis 1:2, sowie das Protonensignal bei  $\delta = 2,4 - 1,8$  ppm für die vier aliphatischen Protonen der  $\alpha$ -ständigen Methylen-Gruppen der Alkylsubstituenten. Ferner ist das am weitesten ins Hochfeld verschobene Triplett-Signal bei  $\delta = 0,9$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 6,8$  Hz den Protonen der endständigen Methyl-Gruppe der Alkylsubstituenten zuzuordnen. Dieses Signal überlagert ein weiteres Signal für die Protonen der  $\beta$ -ständigen Methylen-Gruppe, das jedoch aufgrund der Signalverbreiterung meist schlecht oder nicht sichtbar ist. Bei PFs mit kürzeren Alkylseitenketten (z.B. **PF8**) ist dieses überlagerte Signal deutlicher erkennbar. Dies steht im Einklang zur Literatur und den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Dialkylfluoren-Monomere, wo ein Methylen-Signal bei  $\delta = 0,60$  ppm dem Methyl-Signal vorgelagert vorzufinden ist (Kapitel 2.11.2.2 - 2.11.2.6).<sup>169</sup> Im Vergleich zu den Monomeren hat es sich durch den Einfluss des benachbarten konjugierten  $\pi$ -Systems tieffeldverschoben. Die Gesamtanzahl der Protonen ist für dieses kombinierte Signal zehn, was zwei Methyl-Gruppen und zwei Methylen-Gruppen entspricht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **PF15** und die vollständige NMR-Auswertung kann dem Experimentaltel entnommen werden (Kapitel 2.11.3.62.11.2.5). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist die chemische Verschiebung des Brückenkohlenstoffatoms in 9-Position bei  $\delta = 55$  ppm erwähnenswert. Im aliphatischen Bereich des Spektrums kann das Signal des Kohlenstoffs der  $\alpha$ -ständigen Methylen-Gruppe bei  $\delta = 40,4$  ppm beobachtet werden.

Alle zuvor beschriebenen Fluoren-Homopolymere wurden auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Charakteristisch für Polyfluorene ist deren Absorption zwischen 330 und 420 nm mit einem Maximum bei  $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}} \approx 390$  nm und deren blaue Photolumineszenz um  $\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}} \approx 420$  nm. Somit besitzen Polyfluorene nur eine kleine Stokes-Verschiebung von lediglich  $\Delta\lambda = 30$  nm, was ein Indiz für die hohe Planarität des Polyfluoren-Gerüsts ist. Bei dem Vergleich der Absorptionsspektren in Lösung mit den Filmspektren zeigt sich nahezu keine Verschiebung der

Absorptionsmaxima. In den Emissionsspektren ist eine Rotverschiebung (bathochrom) der Emissionsmaxima von  $\Delta\lambda = 4 - 8 \text{ nm}$  zu beobachten. Photolumineszenz-Messungen von Polyfluorenen zeigen neben dem Fluoreszenzmaximum bei  $\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}} \approx 420 \text{ nm}$  zwei Schultern bei  $\lambda_{\text{Em}} = 445$  und  $475 \text{ nm}$ . Während die intensivste Bande dem 0-0-Übergang zugeordnet werden kann, sind die beiden schwächeren Emissionsbanden dem 0-1- bzw. 0-2-Übergang zuzuordnen. Entgegen den meisten anderen, weniger geordneten, konjugierten Polymeren, wie beispielsweise Polythiophenen, ist der 0-0-Übergang auf Grund der hohen Symmetrie und Planarität des Polyfluoren-Systems intensiver als der 0-1-Übergang. Abbildung 2.11 zeigt ein typisches Absorptions- und Emissionsspektrum eines Polyfluorens in Chloroform und als Film aus Chloroform anhand von **PF12**.



**Abbildung 2.11:** Absorptions- (Rot) und Emissionsspektrum (Blau) von **PF12** in Chloroform (durchgezogene Linie) und im Film aus Chloroform (gestrichelte Linie).

## 2.5 Endfunktionalisierte Fluoren-Homopolymere

Die Synthese der in dieser Arbeit vorgestellten endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymere erfolgte analog der, in Kapitel 2.4.2 beschriebenen, Synthesemethode. Als Endcapper wurden halogenierte Benzolderivate wie *p*-Bromanilin verwendet. Im Falle der Thioacetat- und Silanendfunktionalisierten Polymere wurden 4-Bromphenylthioacetat und *p*-Bromstyrol als Endcapper verwendet und die Polykondensation über eine Kupplung nach Yamamoto unter konventionellen Bedingungen durchgeführt.<sup>152,164</sup> Das Styrol-endfunktionalisierte Polyfluoren  $\alpha,\omega$ -Bis(4-styrol)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (**PF12-endStyr**) wurde anschließend in einem polymeranalogen Reaktionsschritt mittels Hydrosilylierung unter Verwendung eines Platin-Katalysators (Karstedt-Katalysator) in das gewünschte  $\alpha,\omega$ -Trimethoxysilan-Polymer überführt. Abbildung 2.12 zeigt die drei Polymere  $\alpha,\omega$ -Bis(4-anilin)poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (**PF12-endNH**),  $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenyl-1-thioacetat)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (**PF12-endSAc**) und  $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenyl-1-trimethoxysilan)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (**PF12-endSiOMe**) sowie dessen Precursor-Polymer **PF12-endStyr**.

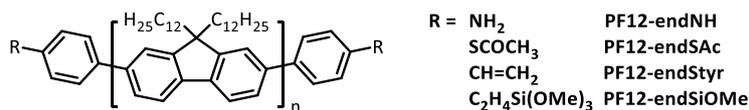


Abbildung 2.12: Endfunktionalisierte Polyfluoren Homopolymere auf Basis von PF12.

### 2.5.1 Synthese der endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymere

Die endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymere auf Basis von **PF12** - **PF12-endNH**, **PF12-endSAc** und **PF12-endStyr** - wurden wie die anderen Fluoren-Homopolymere mittels Kupplung nach Yamamoto durch Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und Endfunktionalisierung mit *p*-Bromanilin, 4-Bromphenylthioacetat bzw. *p*-Bromstyrol hergestellt. Die Reaktionsbedingungen der Synthese von **PF12-endNH** sind dabei mit denen der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Homopolymere identisch. **PF12-endSAc** und **PF12-endStyr** wurden über eine konventionelle Kupplung nach Yamamoto in einem Toluol/DMF-Gemisch über vier Tage synthetisiert.<sup>151,152,153</sup> Die hochmolekularen Chloroform-Fractionen lieferten blass-gelbe Polymere. In Tabelle 2.3 sind die Ausbeuten, die Molekulargewichte mittels GPC in THF, die Polydispersitäten (*PDI*) und die Polymerisationsgrade (*DP*) zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Ausbeuten und erzielte Molekulargewichte der endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymere.

<b>Polymer</b>	<b>Ausbeute [%]</b>	<b><math>M_n</math> [g/mol]</b>	<b><math>M_w</math> [g/mol]</b>	<b><i>PDI</i></b>	<b><i>DP</i></b>
<b>PF12-endNH</b>	90	38 600*	105 800*	2,74	77
<b>PF12-endSAc</b>	59	22 400	40 800	1,82	45
<b>PF12-endStyr</b>	79	38 400	69 700	1,82	76
<b>PF12-endSiOMe</b>	87	38 400	69 700	1,82	76

\*Die GPC von **PF12-endNH** wurde in Trichlorbenzol bei 135 °C durchgeführt.

Die bei **PF12-endNH** mittels GPC in THF ermittelten Molekulargewichte des Polymers liegen bei  $M_n = 128.000$  g/mol und  $M_w = 280.000$  g/mol, bei einer Polydispersität  $PDI = 2,20$  und einem Polymerisationsgrad von  $DP = 255$ . Zusätzlich wurde eine Hochtemperatur-GPC in Trichlorbenzol bei 135 °C durchgeführt. Dabei wurden Molekulargewichte von  $M_n = 38.600$  g/mol und  $M_w = 105.800$  g/mol sowie eine Polydispersität von  $PDI = 2,74$  und einen Polymerisationsgrad von  $DP = 77$  erhalten. Die große Abweichung zum GPC-Ergebnis in THF bei Raumtemperatur ist möglicherweise auf die polaren Eigenschaften der Amin-Endgruppen und die damit einhergehende Wechselwirkung mit der stationären Phase der GPC-Säule zurückzuführen.<sup>170</sup>

Die Herstellung von  $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenyl-1-thioacetat)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl] (**PF12-endSAc**) erfolgte ebenfalls in einer Kupplungsreaktion nach Yamamoto (Abbildung 2.10). Jedoch wurde die Reaktion konventionell für vier Tage in einem Toluol/DMF-Gemisch durchgeführt und der Endcapper 4-Bromphenylthioacetat in geringen Anteilen bereits zu Reaktionsbeginn

beigefügt.<sup>164</sup> Nach Aufarbeitung und Soxhlet-Extraktion konnte das Polymer in 17 %iger Ausbeute aus der Ethylacetat-Fraktion und 59 %iger Ausbeute aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden. Die erzielten Molekulargewichte sowie der, aus dem zahlengemittelte Molekulargewicht errechnete, Polymerisationsgrad  $DP$  sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Die im Vergleich zu den übrigen endfunktionalisierten Polyfluorenen signifikant kleineren Molekulargewichte sind darauf zurückzuführen, dass der Endcapper bereits zu Beginn der Reaktion in einem Anteil von 10 % zugefügt wurde. Die Reduzierung der Molekulargewichte führt zu einer besseren Vergleichbarkeit mit funktionalisierten Copolymeren, die mittels Suzuki-Kreuzkupplungen synthetisiert wurden und kleinere Molmassen - im Bereich von  $M_n = 10.000 - 20.000 \text{ g/mol}$  - aufweisen.

Wie auch für **PF12-endSAc** erfolgte die Synthese des Precursor-Polymers  $\alpha,\omega$ -Bis(4-styryl)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (**PF12-endStyr**) über eine Kupplungsreaktion nach Yamamoto (Abbildung 2.10). Als Endcapper wurde *p*-Bromstyrol verwendet, das ebenfalls mit 10 Mol% zum Beginn der konventionell geführten Synthese beigefügt wurde. Das daraus resultierende Polymer konnte mit 10 % Ausbeute aus der Ethylacetat-Fraktion und 79 % aus der hochmolekularen Chloroform-Fraktion erhalten werden. Die erzielten Molekulargewichte, Polydispersität und der Polymerisationsgrad sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. Im Vergleich zu **PF12-endSAc** konnte **PF12-endStyr** mit größerem Molekulargewicht und höherer Ausbeute erhalten werden. Möglicherweise führt die Verwendung von 4-Bromphenylthioacetat als schwefelhaltiger Endcapper für **PF12-endSAc** zu einer Einschränkung der Effektivität der Nickel(0)-vermittelnden Reaktion. Elementarer Schwefel sowie Schwefelwasserstoff und organische Sulfide zählen zu den Katalysatorgiften für Nickel, da sie durch die starke Nickel-Schwefel Bindung das aktive katalytische Zentrum durch Komplexierung deaktivieren können.<sup>171</sup> Geschützte Thiole wie Thioacetate werden partiell bereits unter milden Bedingungen gespalten und setzen dadurch Thiole frei.<sup>172</sup> Aus diesem Grund wurde bei **PF12-endSAc** mit einem Überschuss an Nickel(0) gearbeitet, um dennoch ein Polymer zu erhalten.

Das Polyfluoren **PF12-endSiOMe** wurde mittels polymeranaloger Hydrosilylierung aus **PF12-endStyr** mit Trimethoxysilan erhalten. Da die Silan-Gruppen keine Beständigkeit gegen wässrige Aufarbeitungen haben, musste diese funktionelle Gruppe polymeranalog eingeführt werden. Als Katalysator für die Hydrosilylierung diente der Karstedt-Katalysator, ein Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex, gelöst in Xylol, der gleichmäßig verteilt zu Beginn und zwei Mal im Laufe der Reaktion beigefügt wurde (Abbildung 2.13). Dies begünstigt einen quantitativen Umsatz zum Silan.

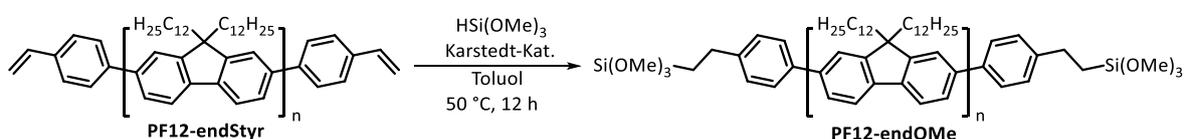


Abbildung 2.13: Synthese von **PF12-endSiOMe**.

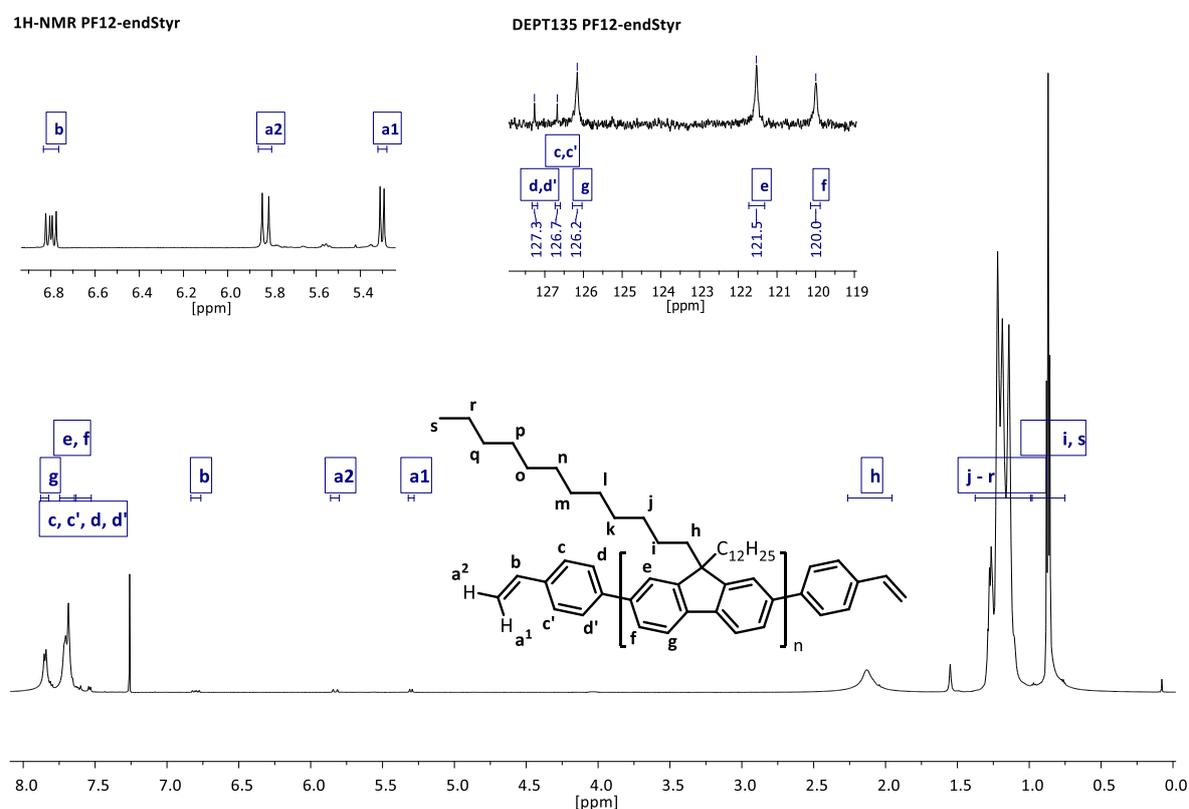
---

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit erfolgte die Aufarbeitung unter Wasserausschluss und unter Schutzgasatmosphäre. Das im Hochvakuum getrocknete Polymer  $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenyl-1-trimethoxysilan)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (**PF12-endSiOMe**) konnte in 87 %iger Ausbeute isoliert werden. Das Polymer muss unter Wasserausschluss gelagert werden. Bereits eine kurze Exposition mit Feuchtigkeit und/oder Raumluft führte innerhalb kürzester Zeit zur Hydrolyse, die sich durch eine bräunliche Verfärbung des Polymers und Unlöslichkeit in organischen Lösungsmittel bemerkbar machte. Eine GPC-Messung konnte aus oben genannten Gründen nicht durchgeführt werden. Da es sich jedoch um eine polymeranaloge Reaktion unter milden Bedingungen handelt, kann in Annäherung die Molmasse des Precursor-Polymers **PF12-endStyr** zugrunde gelegt werden (Tabelle 2.3).

Die NMR-Spektren der endfunktionalisierten Polymere gleichen in hohem Maße denen des, in Kapitel 2.4.2 charakterisierten, **PF12s**. Im Falle von **PF12-endNH** ist die Präsenz der Amin-Gruppen durch das intensivere und verbreitete Protonensignal bei  $\delta = 1,60$  ppm im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennbar. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **PF12-endNH** zeigt keinerlei Unterschiede zu **PF12**. Bei **PF12-endSAC** kann im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei  $\delta = 2,50$  ppm das Singulett-Signal der Protonen der endständigen Thioacetat-Gruppen beobachtet werden. Über das Integralverhältnis des Signals bei  $\delta = 2,50$  ppm und das Signal bei  $\delta = 0,90$  ppm, welches von den Protonen der endständigen Methylgruppen der Alkylsubstituenten herrührt, kann der Gehalt der Endgruppe auf 2,5 % berechnet werden. Dies entspricht  $n = 40$  Wiederholungseinheiten und stimmt in Näherung mit dem mittels Molekulargewichten kalkulierten Polymerisationsgrad  $\text{DP} = 45$  überein. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum kann ein Signal der tertiären Kohlenstoffatome der endständigen Phenylgruppe bei  $\delta = 127,6$  ppm beobachtet werden. Die eindeutige Zuordnung erfolgte durch das DEPT135-Spektrum. Das zweite zu erwartende Signal wird von einem der intensiveren Signalen der Fluoren-Kohlenstoffe überlagert und liegt bei  $\delta = 126,0$  ppm. Bei  $\delta = 21,9$  ppm kann ein sehr schwaches Kohlenstoffsignal beobachtet werden, das ein positives Signal im DEPT135-Spektrum liefert und dementsprechend dem Methylkohlenstoff der Thioacetat-Gruppe zugeordnet werden kann.

Neben den für Fluoren-Homopolymere erwarteten Protonensignalen im aromatischen und aliphatischen Bereich können im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PF12-endStyr** bei  $\delta = 6,80$ ; 5,83 und 5,30 ppm die Signale der olefinischen Endgruppe des Styrols beobachtet werden (Abbildung 2.14). Dabei zeigen die drei Signale der Protonen für die olefinischen Endgruppe das typische Aufspaltungsmuster für Olefine: Das Protonen-Signal **b** bei  $\delta = 6,80$  ppm für die CH-Gruppe weist ein Aufspaltungsmuster in Form eines Multiplets auf, das aus der Kopplung der chemisch nicht äquivalenten Protonen der endständigen Methylen-Gruppe **a<sup>1</sup>** und **a<sup>2</sup>** ihren Ursprung findet. Das Protonen-Signal bei  $\delta = 5,83$  ppm kann aufgrund der großen Kopplungskonstante von  $J = 17,7$  Hz dem *trans*-ständigen Proton **a<sup>2</sup>** der endständigen Methylen-Gruppe zugeordnet werden. Das

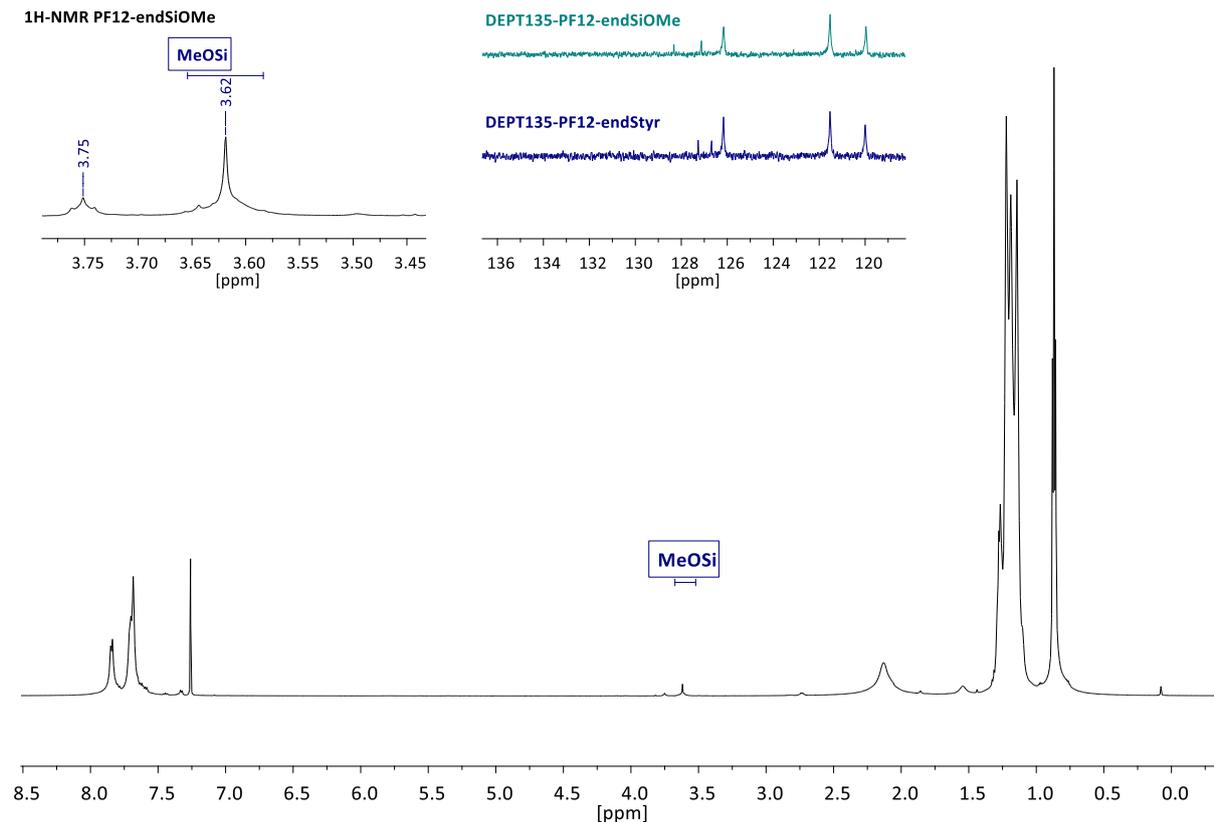
zweite Protonen-Signal der Methylen-Gruppe bei  $\delta = 5,30$  ppm ist mit der Kopplungskonstante  $J = 10,8$  Hz dem *cis*-ständigen Proton **a**<sup>1</sup> zuzuordnen. Ein Integralvergleich dieser Signale mit dem der  $\alpha$ -Methylen-Gruppe des Alkylsubstituenten liefert einen Anteil von etwa 2,5 % Endgruppen, das wiederum einer Kettenlänge von  $n = 40$  entspricht. Der über die GPC errechnete Polymerisationsgrad liegt mit  $DP = 76$  knapp doppelt so hoch und begründet sich vermutlich auf den Fehler der GPC-Messungen mit Polyfluorenen durch Eichung mit Polystyrol-Standards.<sup>170</sup> Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die Signale der Kohlenstoffatome der endständigen Styrol-Gruppe ebenfalls zu beobachten. Neben den drei Signalen der tertiären Kohlenstoffatome für das Fluorengerüst bei  $\delta = 126,2$ ,  $121,5$  und  $120,0$  ppm sind zwei schwache Signale bei  $\delta = 127,3$  und  $126,7$  ppm zu beobachten die bei dem DEPT135-Spektrum ein positives Signal liefern und somit den Kohlenstoffen des Styrols zuzuordnen sind. Abbildung 2.14 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und einen Ausschnitt des DEPT135-NMR-Spektrums.



**Abbildung 2.14:** Links oben und mittig: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und -Ausschnitt von **PF12-endStyr**. Mittig oben: DEPT135-NMR-Spektrum von **PF12-endStyr**.

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie von **PF12-endSiOMe** wurde unter Schutzgasatmosphäre und mit getrockneten deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte die Umsetzung durch das Fehlen der olefinischen Proton-Signale von **PF12-endStyr** sowie durch ein schwaches Signal bei  $\delta = 3,62$  ppm für die Protonen der Methoxy-Gruppen der endständigen Silane nachgewiesen werden. Der Gehalt an Endcapper wurde nach Integralvergleich mit dem Triplettsignal der Protonen **i** und **s** auf etwa 1 % bestimmt, was jedoch geringer ist als der Anteil der Styrol-Gruppen im Precursor-Polymer **PF12-endStyr** (2,5 %). Ein kleines Signal bei

$\delta = 3,75$  ppm in Form eines Triplets zeigt erste Anzeichen der partiellen Hydrolyse des Polymers. Dies ist ein Indiz für die Ursachen des zu geringeren Gehalts der Silan-Endgruppen im Vergleich zu **PF12-endStyr**. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum äußert sich die erfolgreiche Hydrosilylierung durch eine Tieffeldverschiebung der Signale der tertiären Phenyl-Kohlenstoffatome von  $\delta = 127,3$  und  $126,7$  ppm bei **PF12-endStyr** zu  $\delta = 128,3$  und  $127,1$  ppm bei **PF12-SiOMe**. Abbildung 2.15 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **PF12-endSiOMe** sowie den Vergleich der DEPT135-Experimente des Ziel- und Precursor-Polymers:



**Abbildung 2.15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **PF12-endSiOMe** mit Ausschnitt (oben links) und DEPT135-NMR-Spektren-Ausschnitte von **PF12-endStyr** und **PF12-endSiOMe** (oben rechts).

Die optischen Eigenschaften der endfunktionalisierten Polyfluoren-Homopolymere wurden mittels UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie (PL-Spektroskopie) in Lösungen (Chloroform) und als Film (aus Chloroform) untersucht. Die dabei erhaltenen Absorptions- und Emissionsspektren sind mit denen des **PF12** nahezu identisch. Folgend werden die Maxima in Tabelle 2.4 zusammengefasst – **PF12** dient als Referenz:

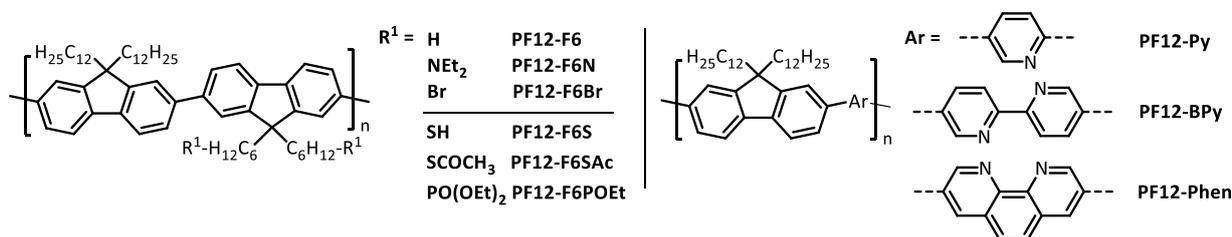
**Tabelle 2.4:** Absorptions- und Emissionsmaxima der endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymere und **PF12** als Referenz.

<i>Polymer</i>	$\lambda_{Abs}^{max}$	$\lambda_{Abs}^{max}$	$\lambda_{Em}^{max}$	$\lambda_{Em}^{max}$
	<i>Lsg</i> [nm]	<i>Film</i> [nm]	<i>Lsg</i> [nm]*	<i>Film</i> [nm]*
<b>PF12-endNH</b>	392	392	416	420
<b>PF12-endSAc</b>	388	390	416	421
<b>PF12-endStyr</b>	392	387	416	424
<b>PF12-endSiOMe</b>	392	387	418	429
<b>PF12</b>	390	386	418	424

\* die Emissionsspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge  $\lambda_{ex} = 380$  nm gemessen.

## 2.6 Alternierende Fluoren-Copolymere

Die in Abbildung 2.16 gezeigten alternierenden Polyfluorene wurden über die Palladium(0)-katalysierte Suzuki-Kreuzkupplung synthetisiert. Die Ausnahme bilden **PF12-F6S**, **PF12-F6SAc** und **PF12-F6POEt**, die polymeranalog aus **PF12-F6Br** gewonnen wurden. Details zu den jeweiligen Synthesen werden in Kapitel 2.6.2 behandelt. Die für die Polykondensationen benötigten Monomere werden in Kapitel 2.6.1 beschrieben sofern diese nicht kommerziell erworben wurden.



**Abbildung 2.16:** Für diese Arbeit synthetisierte, alternierende Polyfluoren-Copolymere. Die Polymere unter dem Strich wurden polymeranalog dargestellt.

### 2.6.1 Synthese der Monomere

Für die Herstellung der oben gezeigten alternierenden Copolymere mittels Suzuki-Kreuzkupplung werden jeweils zwei Monomere benötigt: ein Dialkylfluorendiboronsäureester als AA-Typ-Monomer sowie ein Dibrom-Comonomer als BB-Typ-Monomer. Für die Polymere **PF12-Py** und **PF12-BPy** wurden die Comonomere 2,5-Dibrompyridin (Py) und 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin (BPy) kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Synthesen der übrigen Monomere werden im Folgenden kurz vorgestellt.

### 2.6.1.1 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromohexyl)fluoren

Die Herstellung von 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromohexyl)fluoren (**F6**) erfolgte analog der Synthesen der bereits vorgestellten Dibromdialkylfluorene **F1-F5** (Abbildung 2.9). Das Alkylreagenzes 1,6-Dibromhexan wurde im starken Überschuss und als Lösungsmittel eingesetzt um die Bildung von Spiro-Derivaten oder Dimeren zu unterbinden. Das Produkt konnte in 60 %iger Ausbeute isoliert werden und wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie charakterisiert (Kapitel 2.11.2.7).

### 2.6.1.2 2,7-Dibrom-9,9-bis-[6-(N,N'-diethylamino)hexyl]fluoren

2,7-Dibrom-9,9-bis[6-(N,N'-diethylamino)hexyl]fluoren (**F7**) wurde nach Duan *et al.* in einer Substitutionsreaktion aus **F6** mit einem Überschuss an Diethylamin in DMF synthetisiert (Abbildung 2.17).<sup>173</sup> Das erhaltene Rohprodukt wurde nach säulenchromatographischer Trennung in 75 %iger Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung kann dem Experimentalteil entnommen werden (Kapitel 2.11.2.8).

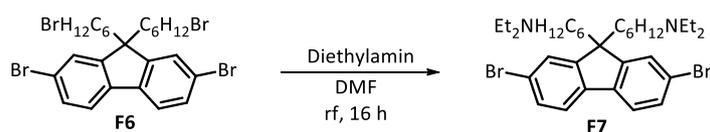


Abbildung 2.17: Synthese von **F7** über einer Substitutionsreaktion aus **F6**.

### 2.6.1.3 2,7-Dibrom-9,9-bis(S,S'-hexyl-6-thioacetat)fluoren

Die Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-bis(S,S'-hexyl-6-thioacetat)fluoren (**F8**) erfolgte in Anlehnung zu einer Vorschrift von Sahu *et al.*<sup>174</sup> Dazu wurde **F6** mit Kaliumthioacetat in einer Substitutionsreaktion zu **F8** umgesetzt (Abbildung 2.18).

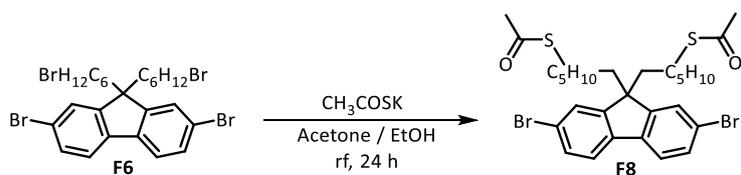


Abbildung 2.18: Synthese von **F8** aus **F6** über eine Substitutionsreaktion.

Das Produkt konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung in nahezu quantitativem Umsatz von 99 % erhalten werden. Das mittels HPLC-MS gemessene Masse/Ladungsverhältnis  $m/z = 640$  stimmt mit dem errechneten Wert überein. Die erfolgreiche Darstellung von **F8** kann ebenso leicht mittels NMR-Spektroskopie verifiziert werden. Durch die Einführung der Thioacetat-Gruppe zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 2,29$  ppm ein Singulett-Protonensignal für deren Methylgruppe. Das Protonensignal der endständigen Methylen-Gruppe verschiebt sich von  $\delta = 3,29$  ppm auf  $\delta = 2,75$  ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum kann die erfolgreiche Synthese durch das Beobachten des quaternären Kohlenstoffsignals des Thioesters bei  $\delta = 195,9$  ppm verifiziert werden.

#### 2.6.1.4 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren

Das Monomer 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren (**F9**) wurde über eine Miyaura-Borylierung unter Verwendung von Bis(pinacolato)diboran, Kaliumacetat und [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)dichlorid [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] hergestellt (Abbildung 2.19) und in 78 %iger Ausbeute erhalten.<sup>165,166</sup> Es dient bei allen in dieser Arbeit synthetisierten alternierenden Copolymeren als AA-Typ-Monomer.

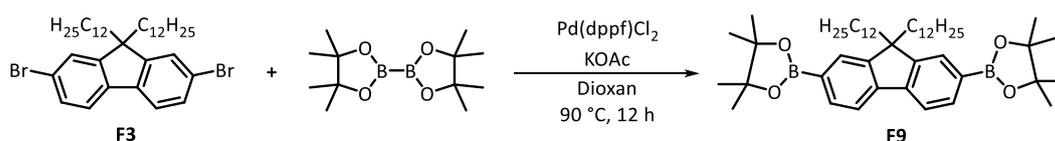


Abbildung 2.19: Darstellung vom Boronsäureester **F9** durch Miyaura Borylierung von **F3**.

Die erfolgreiche Synthese wurde mittels MS, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie verifiziert (Kapitel 2.11.2.10).

#### 2.6.1.5 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin

Da eine Bromierung von 1,10-Phenanthrolin aufgrund der deaktivierenden Wirkung der Stickstoffe im Aromaten erschwert ist, wurden zur Darstellung von 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin (**PhenBr**) optimierte Reaktionsbedingungen von Saitoh *et al.* verwendet (Abbildung 2.20).<sup>167</sup>

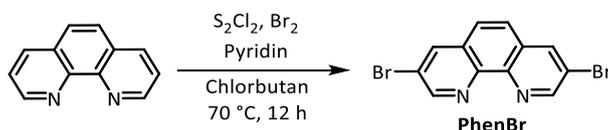
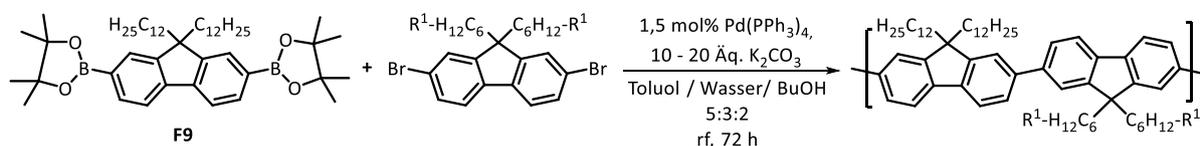


Abbildung 2.20: Synthese von **PhenBr** durch Bromierung von Phenanthrolin.<sup>167</sup>

Bromierungen in elementarem Brom ohne Zusatz von Dischwefeldichlorid unter Rückfluss erzielten bisweilen keine zufriedenstellenden Resultate, da Nebenprodukte überwogen und sehr geringe Ausbeuten erzielt wurden.<sup>167</sup> Durch den Einsatz von Dischwefeldichlorid und Pyridin wird der Aromat für die Bromierung an den 2- und 8-Positionen aktiviert und das Reaktionsgemisch durch die Verwendung eines inerten Lösungsmittels - 1-Chlorbutan - verdünnt. Aufgrund der dennoch nicht selektiv verlaufenden Reaktion musste das Rohprodukt (43 %) sukzessive säulenchromatographisch von mono-, dibrom-fehlsubstituierten und tribromierten Verunreinigungen befreit werden, sodass nur noch 9 % Ausbeute erzielt werden konnte. Die Charakterisierung erfolgte mittels GC-MS, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (Kapitel 2.11.2.12).<sup>167</sup>

## 2.6.2 Alternierende Fluoren-Copolymere mit heteroatomaren Seitenketten

Die in Abbildung 2.21 dargestellten, alternierenden Fluoren-Copolymere wurden mittels konventioneller Suzuki-Kreuzkupplung synthetisiert.<sup>175</sup> Als AA-Typ-Monomer diente der Boronsäureester 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren (**F9**). Die zum jeweiligen Copolymer korrespondierende Dibrom-Verbindung (2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren bei **PF12-F6**, 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren (**F6**) für **PF12-F6Br** und 2,7-Dibrom-9,9-bis-[6-(*N,N'*-diethylamino)hexyl]fluoren (**F7**) für **PF12-F6N**) wurde als BB-Typ-Monomer verwendet, Kaliumcarbonat fungierte als Base und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator. Entgastes Toluol, Wasser und *n*-Butanol wurden als Lösungsmittelgemisch im Verhältnis 5:3:2 eingesetzt. *n*-Butanol ersetzt dabei den Phasentransferkatalysator.



**Abbildung 2.21:** Synthese der alternierenden Polyfluoren-Copolymere mittels Suzuki-Kreuzkupplung.  
 $R^1 = \text{H}$  (**PF12-F6**),  $\text{Br}$  (**PF12-F6Br**),  $\text{NEt}_2$  (**PF12-F6N**).

Das Polymer Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)] (**PF12-F6**) dient als Referenzpolymer zu den alternierenden Heteroatom-funktionalisierten Polyfluorenen. Tabelle 2.5 stellt die Eckdaten (Ausbeute, mittels GPC ermittelte zahlen- und gewichtsgemittelten Molekulargewichte, Polydispersität und Polymerisationsgrad der hochmolekularen Fraktion) aller synthetisierten, alternierenden Copolymere dar. Die letzten drei Polymere (**PF12-F6S**, **PF12-F6SAc**, **PF12-F6POEt**) wurden über eine polymeranaloge Reaktion aus **PF12-F6Br** synthetisiert und werden im späteren Verlauf dieses Kapitels vorgestellt.

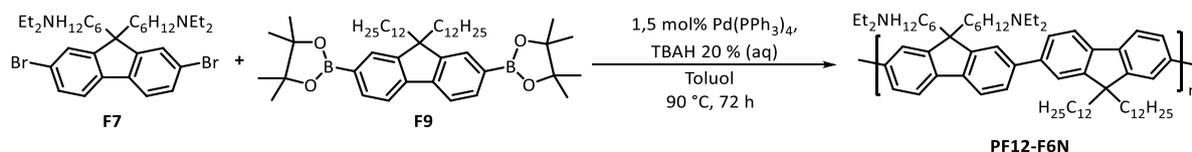
**Tabelle 2.5:** Ausbeuten und erzielte Molekulargewichte der synthetisierten alternierenden Polyfluoren-Copolymere.  
 \*GPC-Daten des Precursor-Polymers **PF12-F6Br**.

<b>Polymer</b>	<b>Ausbeute [%]</b>	<b><math>M_n</math> [g/mol]</b>	<b><math>M_w</math> [g/mol]</b>	<b>PDI</b>	<b>DP</b>
<b>PF12-F6</b>	47	28 900	44 600	1,55	35
<b>PF12-F6N</b>	66	16 000	44 600	2,77	16
<b>PF12-F6Br</b>	44	35 000	55 000	1,58	35
<b>PF12-F6S</b>	89	35 000*	55 000*	1,58*	-
<b>PF12-F6SAc</b>	77	35 000*	55 000*	1,58*	-
<b>PF12-F6POEt</b>	94	35 000*	55 000*	1,58*	-

**PF12-F6** wurde im Weiteren mittels NMR-, UV/Vis- und PL-Spektroskopie untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **PF12-F6** ist dem von **PF12** sehr ähnlich. Im Signal bei  $\delta = 0,95 - 0,64$  ppm sind im Unterschied zu **PF12** deutlich die zwei Triplets der Protonen der Methyl-Gruppen der unterschiedlichen Alkylsubstituenten zu erkennen. Ein Vergleich der Intensität der Integrale mit

dem Protonensignal der  $\alpha$ -ständigen Methyl-Gruppen gibt eine Protonenanzahl von 20 an, was in Summe den vier Methyl-Gruppen und vier Methylen-Gruppen entspricht. Im aromatischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind neben den zwei Protonensignalen des Fluoren-Gerüsts bei  $\delta = 7,94 - 7,77$  und  $7,75 - 7,60$  ppm die Protonensignale der endständigen Fluorene hochfeldverschoben bei  $\delta = 7,38$  und  $7,49$  ppm zu erkennen, deren Anteile auf ca. 4 % bestimmt wurden. Die daraus errechnete Zahl an Wiederholungseinheiten von  $n = 25$  sind dabei kleiner als der, über das zahlengemittelte Molekulargewicht kalkulierte, Polymerisationsgrad PD. Dies ist jedoch im Einklang mit anderen Ergebnissen für Polyfluorene, die, aufgrund von Kalibrationsfehlern mit Polymerstandards wie Polystyrol, im Allgemeinen weitaus höhere Molekulargewichte in der GPC zeigen als Absolutmethoden wie statistische Lichtstreuung (SLS) oder Mehrwinkel-Laser-Lichtstreuung (multi-angle laser light scattering - MALLS).<sup>170</sup> Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist erwartungsgemäß große Ähnlichkeiten mit den in Kapitel 2.5.1 charakterisierten Dialkylfluoren-Homopolymeren auf. Der aromatische Bereich zeigt aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Fluoren-Gerüste der beiden Monomerbausteine keine Signalverdopplung.

Das stickstoffhaltige Polymer Poly{[9,9-bis(*N,N*-diethylhexyl-1-amino)fluoren-2,7-diyl]-*alt*-(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)} (**PF12-F6N**) wurde literaturanalog über eine Suzuki-Kreuzkupplung mit geringfügig geänderter Reaktionsführung dargestellt.<sup>173</sup> Hierzu wurde als Base und Phasentransferkatalysator (PTC) eine wässrige Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (TBAH) verwendet. Als organisches Lösungsmittel wurde entgastetes Toluol verwendet. Abbildung 2.22 zeigt die Reaktionsbedingungen der Polykondensation von **PF12-F6N**:



**Abbildung 2.22:** Synthese von **PF12-F6N** mittels Suzuki-Kreuzkupplung mit TBAH als Base und PTC.

Das Polymer konnte in 66 %iger Ausbeute aus der Chloroform-Fraktion isoliert werden und wurde mittels GPC, NMR-, UV/Vis-, PL-Spektroskopie und TGA charakterisiert. Des Weiteren wurden Lösungsmitteltests mit gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (chlorierte LM, Toluol, THF, *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), DMF, Dimethylacetamid (DMAc), Aceton, Acetonitril, Methanol und DMSO) durchgeführt, um den Einfluss der Diethylamin-Gruppe auf die Löslichkeit zu untersuchen. Chlorierte Lösungsmittel wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorethan sowie THF zeigten eine Löslichkeit im Bereich von  $c = 1 - 10$  mg/mL. *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), DMF, Toluol oder Dichlorbenzol sind für das oben dargestellte Polymer schlechte Lösungsmittel mit geringem Löslichkeitsvermögen  $c < 1$  mg/mL. In polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol, Acetonitril oder DMSO hingegen zeigt das Polymer keine Löslichkeit, was vermutlich auf die Dominanz der aliphatischen Dodecyl-Seitengruppen zurückzuführen ist. Dies

---

ist ein Indiz für den geringen Einfluss der Aminogruppe auf die Löslichkeit des Polymers, obgleich sich die Löslichkeit in den für Polyfluorene üblichen Lösungsmitteln leicht verschlechtert hat. Aufgrund des polaren Einflusses der Amin-Gruppe, und die damit einhergehenden Wechselwirkungen mit der stationären Phase von GPC-Säulen, wurde die GPC bei PSS Polymer Standards Service GmbH in Mainz bei Raumtemperatur durchgeführt, wo THF als Lösungsmittel mit einem 0,05 molaren Zusatz an Diethanolamin (DEA) sowie Polystyrolstandards verwendet wurden. Die über GPC-ermittelten Molekulargewichte liegen bei  $M_n = 16.000$  g/mol bzw.  $M_w = 44.200$  g/mol und der damit einhergehende Polydispersitätsindex bei 2,77. Der über das zahlengemittelte Molekulargewicht errechnete Polymerisationsgrad  $DP$  liegt bei 16. Die TGA lieferte eine Zersetzungstemperatur von  $T = 412$  °C und zeigt eine zweite Zersetzungsstufe bei  $T = 452$  °C. Der Masseverlust der ersten Stufe liegt bei etwa 20 % und kann somit der Abspaltung der *N,N*-Diethylhexyl-1-amin-Seitengruppen zugeordnet werden. Die zweite Stufe mit 38,5 % Masseverlust wird der Zersetzung des verbliebenen Fluorengerüsts zugeordnet und liegt im Bereich der Polyfluoren-Homopolymere (siehe Kapitel 2.4.2). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PF12-F6N** treten zwei Protonensignale für die *N*-Ethyl-Gruppen bei  $\delta = 2,95$  und  $1,29$  ppm auf. Die Methylen-Gruppen der Hexyl- und Dodecylketten überlagern das Signal der Methyl-Gruppe bei  $\delta = 1,29$  ppm. Dennoch ist in der Multipllett-Struktur das zu erwartende Triplet für die Methyl-Gruppe erkennbar. Bei diesem Polymer ist eine Signalverdoppelung der aromatischen Kohlenstoffsignale und des Brückenkohlenstoffatom-Signals bei  $\delta = 55,6$  bzw.  $55,4$  ppm im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennbar. Markant sind hierbei die Kohlenstoffsignale bei  $\delta = 46,8$  ppm für die Methylen-Gruppe bzw.  $\delta = 8,9$  ppm für die terminale Methyl-Gruppe der *N*-Ethylen-Funktionalitäten und das Signal der  $\omega$ -ständigen Methylen-Gruppe der Hexylkette bei  $\delta = 51,2$  ppm.

Für die Einführung funktioneller Gruppen wie Thiole, Thioester und Phosphonate in Polymeren bedarf es polymeranaloger Reaktionen. Das hierfür dargestellte Precursor-Polymer Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-[9,9-bis(6-bromohexyl)fluoren-2,7-diyl]} (**PF12-F6Br**) wurde, wie **PF12-F6**, über eine Suzuki-Kreuzkupplung synthetisiert. Zum Einsatz kam der Boronsäureester **F9** als AA-Typ-Monomer und 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromohexyl)fluoren (**F6**) als BB-Typ-Monomer (Abbildung 2.21). Das Polymer konnte in 44 %iger Ausbeute aus der Chloroform-Fraktion und in 25 %iger Ausbeute aus der Ethylacetat-Fraktion isoliert werden. In Tabelle 2.5 können die mittels GPC ermittelten Molekulargewichte  $M_n$  und  $M_w$ , der Polydispersitätsindex  $PDI$  und der Polymerisationsgrad  $DP$  entnommen werden. Sowohl die Ausbeute als auch die resultierenden Molekulargewichte, der Polydispersitätsindex und der Polymerisationsgrad liegen in einem vergleichbaren Bereich gegenüber dem zuvor untersuchten Referenzpolymer **PF12-F6**. Das isolierte Polymer wurde des Weiteren mittels NMR-, UV/Vis- und PL-Spektroskopie, DSC, TGA und Elementaranalyse charakterisiert. Die in der Elementaranalyse

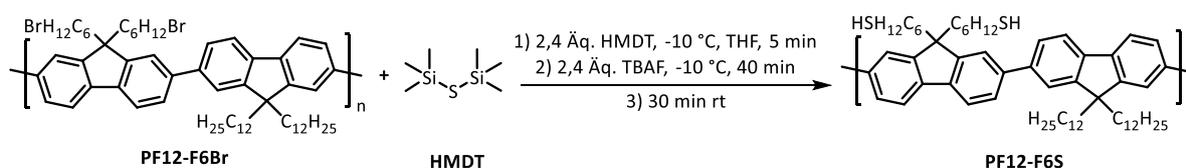
erhaltenen prozentualen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Brom stimmen in guter Näherung mit den errechneten Werten überein (Tabelle 2.6).

**Tabelle 2.6:** Elementaranalyse von **PF12-F6Br**. *Ist* sind die ermittelten, *Ber.* die kalkulierten Anteile.

	<b>C [%]</b>	<b>H [%]</b>	<b>N [%]</b>	<b>Br [%]</b>
<b><i>Ist</i></b>	76,5	9,0	<0,1	14,0
<b><i>Ber.</i></b>	75,0	8,9	0	16,1

Im Unterschied zu **PF12-F6** zeigen beim **PF12-F6Br** die bromsubstituierten Hexylketten ein Protonensignal für die endständigen Brommethyl-Gruppen bei  $\delta = 3,29$  ppm in Form eines Triplets mit einer Kopplungskonstante  $J = 7,0$  Hz und ein Protonensignal für die benachbarten Methyl-Gruppe bei  $\delta = 1,76$  ppm als Multiplett. Das breite Protonensignal bei  $0,61 - 0,92$  ppm ist den Methyl-Gruppen und den  $\beta$ -Methylen-Gruppe der Dodecylketten zuzuordnen. Der über die Protonensignale der endständigen Fluorene bei  $\delta = 7,41$  ppm errechneten Anteil von 4,5 % und die damit einhergehenden Anzahl an Wiederholungseinheiten von  $n = 22$  liegt nahe an dem NMR-basierten Polymerisationsgrad des strukturverwandten Polymers **PF12-F6** ( $n = 25$ ). Auch hier ist das über  $^1\text{H-NMR}$  kalkulierte Ergebnis, aus zuvor genannten Gründen, kleiner als der über die GPC ermittelte Polymerisationsgrad  $\text{DP} = 35$ . Wie bei **PF12-F6N** ist bei diesem Polymer die Signalverdoppelung im aromatischen Bereich und beim Brückenkohlenstoffatom ( $\delta = 55,4$  und  $55,3$  ppm) sowie der  $\alpha$ -ständigen Methyl-Gruppe ( $\delta = 40,4$  und  $40,3$  ppm) im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erkennbar. Im Vergleich zu **PF12-F6** fehlt erwartungsgemäß das Kohlenstoffsignal der Methyl-Gruppe der Hexyl-Seitenkette. Es ist nur noch ein Kohlenstoffsignal für die Methyl-Gruppe der Dodecylkette bei  $\delta = 14,1$  ppm zu beobachten. Analog zum Monomer **F6** ist nun bei  $\delta = 33,8$  ppm ein neues Kohlenstoffsignal für die Brommethyl-Gruppe im Spektrum sichtbar.

Das erste polymeranalog hergestellte Polymer ist das schwefelhaltige Polymer Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-[9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thiol)fluoren-2,7-diyl]} (**PF12-F6S**). Es wurde analog einer Vorschrift zur Synthese von seitenkettenfunktionalisiertem P3HT dargestellt.<sup>176</sup> Zur Einführung der Thiol-Gruppe wurde hier Hexamethyldisilthian (HMDT) verwendet, in der Kälte mit dem Precursor-Polymer **PF12-F6Br** zur Reaktion gebracht und die Silyl-Gruppen in einem zweiten Schritt mittels einer Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung (TBAF) abgespalten (Abbildung 2.23).



**Abbildung 2.23:** Synthese von **PF12-F6S** mit HMDT mit anschließender Abspaltung der Silyl-Schutzgruppen durch TBAF.

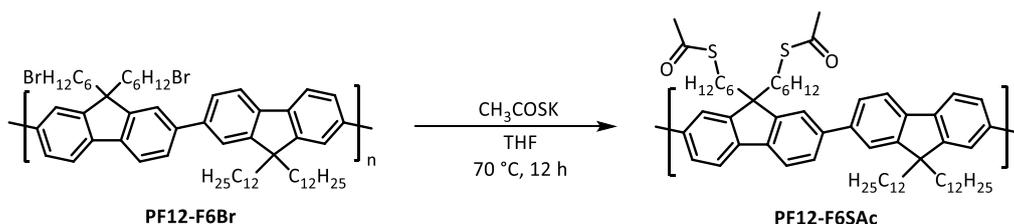
Das daraus resultierende Polymer wurde mit 89 %iger Ausbeute erhalten und zeigt signifikant schlechtere Löslichkeit als das Edukt **PF12-F6Br**. Der Grund für die schlechte Löslichkeit des

Polymers ist auf die freien Thiol-Gruppen zurückzuführen. In organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, THF oder DMAc lässt sich dieses Polymer nur in sehr geringen Konzentrationen lösen. Einzig mit DMF und Tetrachlorethan können Konzentrationen um  $c \approx 0,1 \text{ mg/mL}$  erreicht werden. Aufgrund dessen konnte für dieses Polymer keine NMR-Spektroskopie oder GPC durchgeführt werden. Das Polymer wurde mittels UV/Vis- und PL-Spektroskopie, Elementaranalyse, DSC und TGA charakterisiert. Die TGA zeigte eine Zerfallstemperatur von  $T = 385 \text{ °C}$  bei einem Masseverlust von 21 % und eine weitere Zerfallsstufe bei  $T = 437 \text{ °C}$  mit 35 % Masseverlust. Des Weiteren konnte mittels DSC ein Glasübergang bei  $T = 59 \text{ °C}$  beobachtet werden. Die Elementaranalyse lieferte ein klares Indiz für die erfolgreiche Substitutionsreaktion. Wie in Tabelle 2.7 verdeutlicht, hat sich die chemische Zusammensetzung des Polymers durch das Vorkommen von Schwefel geändert:

**Tabelle 2.7:** Vergleich der Elementzusammensetzung von **PF12-F6Br** und **PF12-F6S**.

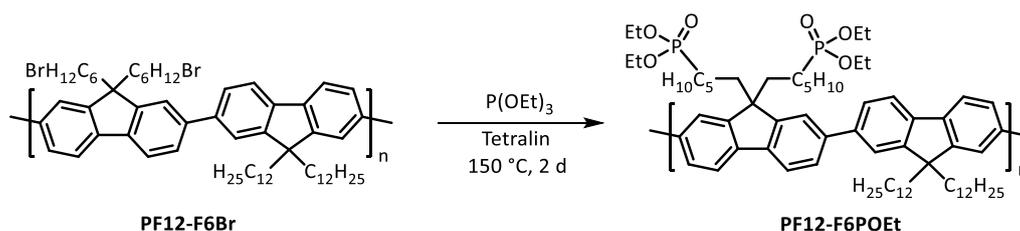
	<b>PF12-F6Br (Ist/Ber)</b>		<b>PF12-F6S (Ist/Ber)</b>	
<b>C [%]</b>	76,5	75,0	80,9	82,8
<b>H [%]</b>	9,0	8,9	9,8	10,1
<b>N [%]</b>	<0,1	0,0	<0,1	0,0
<b>S [%]</b>	-	0,0	6,1	7,1
<b>Br [%]</b>	14,0	16,1	-	0,0

Zur Verbesserung der Löslichkeit wurden im Polymer Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-[9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl]} (**PF12-F6SAc**) die Thiol-Gruppen durch Thioacetat-Gruppen ersetzt. Thioacetate sind wie Thiole in der Lage, Wechselwirkungen mit einer Goldoberfläche einzugehen und selbstorganisierende Monoschichten zu formen (SAM – self-assembled monolayer). Lediglich die Oberflächenabdeckung von Thioacetat-funktionalisierten Substanzen ist niedriger als die von freien Thiolen.<sup>177,178</sup> Da der ursprüngliche Versuch, das Polymer **PF12-F6SAc** direkt über eine abgewandelte Suzuki-Kreuzkupplung durch Verwendung von 2,7-Dibrom-9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren als Comonomer darzustellen<sup>174</sup>, fehlschlug, wurde eine von Lobez *et al.* für Polythiophene entwickelte Methode verwendet und die Reaktion polymeranalog aus **PF12-F6Br** mittels Substitutionsreaktion mit Kaliumthioacetat durchgeführt (Abbildung 2.24).<sup>89</sup> Das Polymer wurde dabei in 77 %iger Ausbeute gewonnen und mittels NMR-, UV/Vis-, PL-Spektroskopie, GPC, DSC und TGA charakterisiert.



**Abbildung 2.24:** Darstellung von **PF12-F6SAc** über eine polymeranaloge Substitutionsreaktion.

Wie für das Polymer **PF12-F6S** wurde auch für dieses keine GPC gemessen, da die Thioacetat-Gruppen mit der stationären Phase der GPC-Säulen wechselwirken. Die Löslichkeit des Polymers hat sich aber ausreichend verbessert, um NMR-Spektroskopie durchzuführen. Die Löslichkeitstests wurden in verschiedenen organischen Lösungsmitteln durchgeführt: Entgegen des strukturverwandten Thiol-Polymers **PF12-F6S** besitzt **PF12-F6SAc** nun neben DMF und Tetrachlorethan auch eine Löslichkeit von über  $c > 5$  mg/mL in THF und Chloroform, während DCM, DMAc und Toluol das Polymer nur geringfügig lösen ( $c < 1$  mg/mL). In polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methanol, Acetonitril oder DMSO zeigt das Polymer keine Löslichkeit. Mit Hilfe des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte die erfolgreiche Substitution nachgewiesen werden. Charakteristisch für dieses Polymer ist das Protonensignal-Singulett der Methyl-Gruppe des Thioacetats bei  $\delta = 2,27$  ppm. Des Weiteren verschiebt sich das Protonensignal der  $\omega$ -ständigen Methylen-Gruppe der Hexylkette von  $\delta = 3,29$  ppm auf 2,27 ppm. Analog dazu verschieben sich die korrespondierenden Kohlenstoffsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ebenfalls. Die Methyl-Gruppe am Thioacetat zeigt ein Kohlenstoffsignal bei  $\delta = 30,6$  ppm, das im DEPT135-Spektrum ein positives Signal zeigt. Des Weiteren ist das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms der Thioacetat-Gruppe bei  $\delta = 197,5$  ppm vorzufinden und ein weiteres klares Indiz für den erfolgreichen Umsatz. Das Polymer Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-[9,9-bis(6-diethylphosphonato-hex-1-yl)-fluoren-2,7-diyl]} (**PF12-F6POEt**) wurde in einer polymeranalogen Arbusov-Reaktion aus dem Precursor-Polymer **PF12-F6Br** hergestellt.<sup>89,179,180</sup> Während die klassische Arbusov-Reaktion lösungsmittelos ist und lediglich das Triethylphosphit als Lösungsmittel verwendet wird, wurde in diesem Fall für die polymeranaloge Reaktion Tetrahydronaphthalin (Tetralin) als hochsiedendes Lösungsmittel verwendet ( Abbildung 2.25).



**Abbildung 2.25:** Synthese von **PF12-F6POEt** mittels einer Arbusov-Reaktion.

Das Polymer konnte in 94 %iger Ausbeute isoliert werden und wurde mittels NMR-, UV/Vis- und PL-Spektroskopie, TGA und DSC charakterisiert. Dabei werden die GPC-Ergebnisse des Edukt-Polymers **PF12-F6Br** herangezogen (siehe Tabelle 2.5), da die Organophosphonat-Gruppen mit der stationären Phase der GPC-Säule wechselwirken. Die TGA zeigt zwei deutlich voneinander separierte Zerfallsstufen. Während die erste Stufe bei  $T = 360$  °C mit einem Masseverlust von 15 % dem thermischen Zerfall der Phosphonat-Gruppen und der zugehörigen Hexyl-Seitenkette zuzuordnen ist, so ist der zweite Übergang bei  $T = 468$  °C dem Zerfall des Fluorengerüsts zuzuordnen. Die DSC zeigt einen Glasübergang bei  $T = 49$  °C. Mittels NMR-Spektroskopie wurde

die erfolgreiche Darstellung bestätigt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt bei  $\delta = 32,5$  ppm ein Phosphorsignal für die eingeführten Diethylphosphonat-Gruppen. Durch das Fehlen des Phosphorsignals von Triethylphosphit bei  $\delta = 139$  ppm<sup>181</sup> kann ebenso die Abwesenheit des Edukts nachgewiesen werden. Die neu eingeführte Gruppe kann auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifiziert werden: Bei  $\delta = 4,03$  ppm sind die Protonensignale für die Methylen-Gruppen in Form eines Quartetts und bei  $\delta = 1,26$  ppm die der Methyl-Gruppen in Form eines Triplets zu beobachten. Auch bei diesem Polymer sind die Signalverdoppelungen der aromatischen, Brücken- und  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennbar. Die neueingeführten Phosphonat-Gruppen sind aufgrund ihrer Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung von  $J_{\text{C-P}} = 6,5$  und  $5,8$  Hz bei  $\delta = 61,3$  und  $16,4$  ppm erkennbar, wobei das Signal bei  $\delta = 61,3$  ppm im DEPT135-Spektrum ein negatives Signal aufweist und somit der Methylen-Gruppe zugeordnet werden kann.

Die optischen Eigenschaften der zuvor vorgestellten, alternierenden Polymere werden im Folgenden zusammengefasst (Tabelle 2.8):

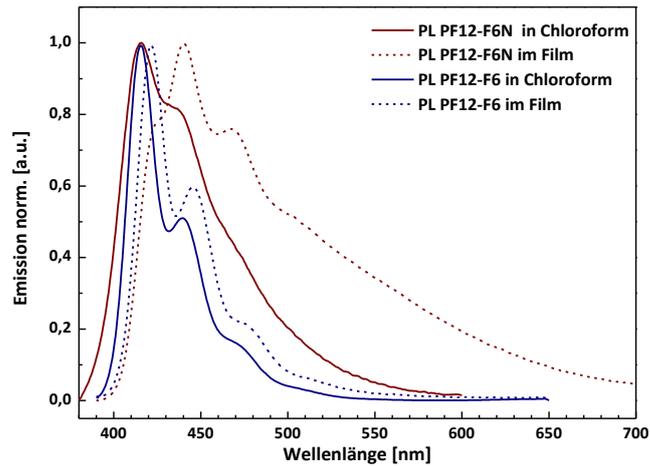
**Tabelle 2.8:** Absorptions- und Emissionsmaxima der Fluoren-Copolymere. **PF12** dient als Referenz.

<i>Polymer</i>	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$ <i>Lsg</i> [nm]	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$ <i>Film</i> [nm]	$\lambda_{\text{Em}}$ <i>Lsg</i> [nm]*	$\lambda_{\text{Em}}$ <i>Film</i> [nm]*
<b>PF12-F6</b>	387	387	415, 439 <sup>#</sup> , 467 <sup>#</sup>	422, 446 <sup>#</sup> , 446 <sup>#</sup> , 505 <sup>#</sup>
<b>PF12-F6Br</b>	391	387	416, 440 <sup>#</sup> , 471 <sup>#</sup> , (513 <sup>#</sup> )	423, 447 <sup>#</sup> , 477 <sup>#</sup> , 521 <sup>#</sup>
<b>PF12-F6N</b>	370	386	416, 437 <sup>#</sup> , 475 <sup>#</sup>	426 <sup>#</sup> , <b>440</b> , 467 <sup>#</sup> , 501 <sup>#</sup>
<b>PF12-F6S</b>	385	--	420, 440 <sup>#</sup> , 475 <sup>#</sup>	428 <sup>#</sup> , <b>445</b> , 473 <sup>#</sup> , 515 <sup>#</sup>
<b>PF12-F6SAc</b>	390	396	416, 440 <sup>#</sup> , 472 <sup>#</sup> , (513 <sup>#</sup> )	432, 456 <sup>#</sup> , 486 <sup>#</sup> , 526 <sup>#</sup>
<b>PF12-F6POEt</b>	392	402	416, 439 <sup>#</sup> , 470 <sup>#</sup> , (508 <sup>#</sup> )	432, 451 <sup>#</sup> , 484 <sup>#</sup> , 525 <sup>#</sup>
<b>PF12</b>	390	386	418, 441 <sup>#</sup> , 473 <sup>#</sup>	424, 448 <sup>#</sup> , 479 <sup>#</sup>

\* die Emissionsspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm gemessen.

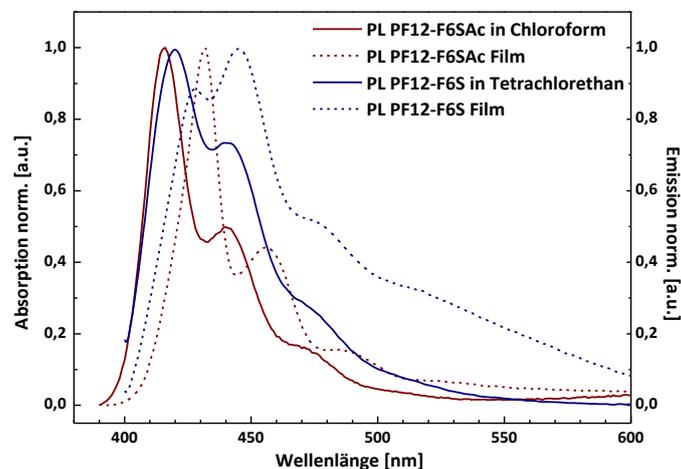
# Absorptions-/ Emissionsschultern.

Die Absorptions- und Emissionsspektren des Referenzpolymers **PF12-F6** sowie des Polymers **PF12-F6Br** zeigen, in Lösung und im Film (jeweils aus Chloroform), keine Veränderungen im Vergleich zum Polyfluoren-Homopolymer **PF12**. Die optischen Eigenschaften des Polymers **PF12-F6N** haben sich im Vergleich zu **PF12-F6** erwartungsgemäß auch nur geringfügig verändert. Während die Absorptions- und Emissionsmaxima keine Verschiebung zeigen, hat sich in beiden Spektren die Intensität des 0-1-Überganges erhöht. Im PL-Filmspektrum überwiegt die Intensität des 0-1-Überganges bei  $\lambda_{\text{Em}} = 440$  nm gegenüber des sonst dominanten 0-0-Überganges. Zudem zeigt es eine sehr breite Schulter bis hin zu  $\lambda > 700$  nm. Abbildung 2.26 zeigt den Vergleich der Emissionsspektren von **PF12-F6N** und **PF12-F6**.



**Abbildung 2.26:** Vergleich der Emissionsspektren von **PF12-F6N** (rot) und **PF12-F6** (blau) in Chloroform (durchgezogene Linie) und im Film aus Chloroform (gestrichelte Linie).

Auch die optischen Eigenschaften von **PF12-F6S** sind im Vergleich zu **PF12-F6** nur sehr geringfügig verändert. Das PL-Filmspektrum von **PF12-F6S** weist wie **PF12-F6N** eine Dominanz des 0-1-Überganges sowie eine Bandenverbreiterung jenseits von 600 nm auf (Abbildung 2.27). Der Vergleich der optischen Eigenschaften von **PF12-F6S** mit dem strukturverwandten **PF12-F6S** zeigt für **PF12-F6S** hingegen wieder die Dominanz des 0-0-Übergangs im PL-Filmspektrum von Schultern mit geringerer Intensität. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **PF12-F6S** konnten die Absorptionsspektren der Filme nicht verglichen werden. Abbildung 2.27 zeigt den Vergleich der Emissionsspektren von **PF12-F6S** und **PF12-F6S**.

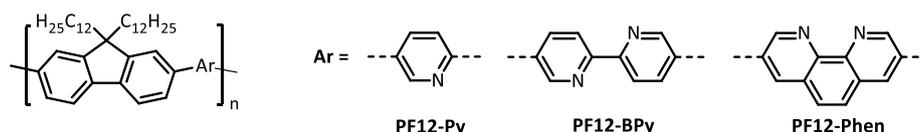


**Abbildung 2.27:** Vergleich der Emissionsspektren von **PF12-F6S** (blau) und **PF12-F6S** (rot) in Chloroform bzw. Tetrachlorethan (durchgezogene Linie) und im Film aus Chloroform/Tetrachlorethan (gestrichelte Linie).

Die optischen Eigenschaften von **PF12-F6POEt** ähneln denen der vorangegangenen alternierenden Polyfluorene. Im Vergleich zum Precursor **PF12-F6Br** sind die Filmspektren der Absorption- sowie des Emissionsspektrums um jeweils  $\Delta\lambda = 15$  bzw. 9 nm bathochrom verschoben ( $\lambda_{\text{Abs}} = 402$  nm,  $\lambda_{\text{Em}} = 432$  nm). Die SWNT-wrapping-Eigenschaften von **PF12-F6POEt** und **PF12-F6S** werden in Kapitel 2.8.3 und 2.8.5 behandelt; **PF12-F6N** in Kapitel 2.8.2.

### 2.6.3 Stickstoffhaltige, alternierende Fluoren-Copolymere

Die Synthese der in Abbildung 2.28 gezeigten, stickstoffhaltigen, alternierenden Fluoren-Copolymere erfolgte analog der vorgestellten Copolymere in Kapitel 2.6.2 (Abbildung 2.21).<sup>163,175</sup> Es wurde der gleiche Boronsäureester **F9** als AA-Typ Monomer, sowie 2,5-Dibrompyridin (Py) bei Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(pyridin-2,5-diyl)] (**PF12-Py**), 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin (bpy) bei Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (**PF12-BPy**) und 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin (**PhenBr**) bei Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*alt*-(1,10-phenanthrolin-3,8-diyl)] (**PF12-Phen**) als Dibrom-Monomere des BB-Typs eingesetzt. Der Katalysator, die verwendete Base und das Lösungsmittelsystem wurden nicht geändert. Lediglich die Anteile des jeweiligen Lösungsmittelgemisches wurden von Polymer zu Polymer leicht variiert. So wurde bei **PF12-Py** ein 3:2:1 Gemisch von Toluol/Wasser/*n*-Butanol verwendet, bei **PF12-BPy** 5:3:2 und bei **PF12-Phen** 10:5:4. Für **PF12-Phen** wurde aufgrund der geringen Reaktivität des **PhenBr** die Menge des Katalysators von 1,5 Mol% auf 2,4 Mol% erhöht und die Menge der eingesetzten Base von zehn Mol-Äq. bei **PF12-Py** auf 26 Mol-Äq. erhöht.



**Abbildung 2.28:** Strukturformeln der stickstoffhaltigen Polyfluoren-Copolymere **PF12-Py**, **PF12-BPy** und **PF12-Phen**.

Die Rohpolymere wurde im Gegensatz zu den in Kapitel 2.6.2 beschriebenen, alternierenden Copolymere während der Aufarbeitung nicht mit Salzsäure behandelt, um die Bildung von Pyridinium-, Bipyridinium- bzw. Phenanthroliniumchlorid-Salzen zu unterbinden, die eine weitere wässrige Aufarbeitung aufgrund der wässrigen Löslichkeit der entstehenden Ionen sehr schwer gestalten. Die Ausbeuten sowie die mittels GPC ermittelten zahlen- und gewichtsgemittelten Molekulargewichte, Polydispersität und Polymerisationsgrad der synthetisierten Polymere sind in Tabelle 2.9 dargestellt. Die GPC-Messungen erfolgten, aufgrund von Wechselwirkungen der stickstoffhaltigen Aromaten mit der stationären Phase, unter Zugabe von Diethanolamin (DEA) in THF bei der Firma PSS in Mainz.

**Tabelle 2.9:** Ausbeuten, erzielte Molekulargewichte sowie Polydispersität und Polymerisationsgrad der synthetisierten, stickstoffhaltigen, alternierenden Polyfluoren-Copolymere **PF12-Py**, **-BPy** und **-Phen**.

<b>Polymer</b>	<b>Ausbeute [%]</b>	<b>M<sub>n</sub> [g/mol]</b>	<b>M<sub>w</sub> [g/mol]</b>	<b>PDI</b>	<b>DP</b>
<b>PF12-Py</b>	70	13 000	23 000	1,80	22
<b>PF12-BPy</b>	82	18 500	33 500	1,92	28
<b>PF12-Phen</b>	74	10 900	21 700	1,98	16

Die Molmassen von **PF12-Phen** sind im Vergleich zu den anderen stickstoffhaltigen Copolymeren (**PF12-Py**, **PF12-Bpy**) geringer, was vermutlich auf die reduzierte Reaktivität des Phenanthrolins zurückzuführen ist. Die Zersetzungstemperaturen (> 5 % Masseverlust) der Copolymere belaufen

sich auf  $T = 447, 443$  und  $433$  °C (**PF12-Py**, **-BPy** und **-Phen**) und liegen somit im Bereich der Fluoren-Homopolymere. In der DSC konnte bei **PF12-Py** keine Übergänge beobachtet werden. **PF12-BPy** zeigt bei  $T_g = 53$  °C einen Phasenübergang, bei dem es sich um einen Glasübergang handelt. Bei **PF12-Phen** kann in der Heizkurve ein Glasübergang bei  $T = 219$  °C und zwei Phasenübergänge bei  $T = 253$  und  $263$  °C beobachtet werden. Aufgrund der relativ hohen Temperatur der Phasenübergänge, sowie deren Struktur kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um Schmelzübergänge handelt. Die starre Struktur beider Monomere unterstützt dabei die Annahme, dass dieses Polymer kristalline bzw. teilkristalline Eigenschaften besitzt, das im Einklang zu den beobachteten Übergängen in der DSC steht. Die erfolgreiche Umsetzung zu den Copolymeren wurde auch mittels  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie verifiziert und steht im Einklang mit der Literatur (Auswertung siehe Experimententeil in Kapitel 2.11.3.13 - 15).<sup>175,182</sup>

Im folgenden Abschnitt werden die optischen Eigenschaften von **PF12-Py**, **-BPy** und **-Phen**, ermittelt mittels UV/Vis- und PL-Spektroskopie, beschrieben, sowie deren optischen Bandlücken und HOMO-Energieniveaus verglichen (Tabelle 2.10).

**Tabelle 2.10:** Absorptions- und Emissionsmaxima der stickstoffhaltigen Fluoren-Copolymere **PF12-Py**, **PF12-Bpy** und **PF12-Phen**. **PF12** dient als Referenz.

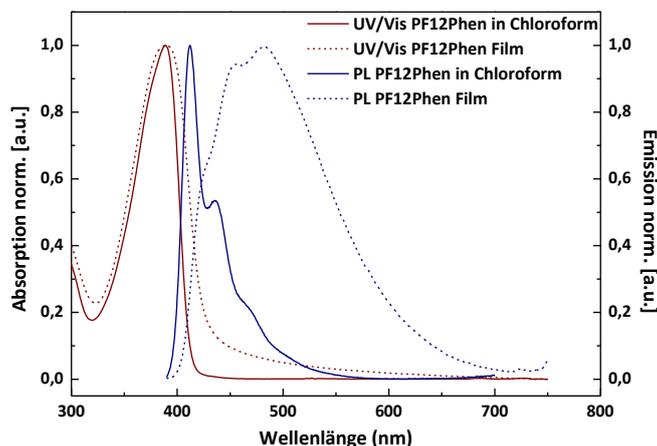
<i>Polymer</i>	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$ <i>Lsg</i> [nm]	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$ <i>Film</i> [nm]	$\lambda_{\text{Em}}$ <i>Lsg</i> [nm]*	$\lambda_{\text{Em}}$ <i>Film</i> [nm]*
<b>PF12-Py</b>	387	401	417, 443 <sup>#</sup> , 472 <sup>#</sup>	425 <sup>#</sup> , <b>481</b>
<b>PF12-BPy</b>	383	396	414, 437 <sup>#</sup> , 467 <sup>#</sup>	420, 445 <sup>#</sup> , 473 <sup>#</sup> , 505 <sup>#</sup>
<b>PF12-Phen</b>	389	390	412, 435 <sup>#</sup> , 465 <sup>#</sup>	425 <sup>#</sup> , 455 <sup>#</sup> , <b>483</b>
<b>PF12</b>	390	386	418, 441 <sup>#</sup> , 473 <sup>#</sup>	424, 448 <sup>#</sup> , 479 <sup>#</sup>

\* die Emissionsspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm gemessen.

# Absorptions-/ Emissionsschultern.

Charakteristisch für die optischen Eigenschaften von **PF12-Py** ist die Dominanz des 0-1-Überganges im Emissionsspektrum des aus Chloroform aufgetragenen Films. Dieser Übergang äußert sich in einer breiten Emissionsbande bei  $\lambda_{\text{Em}} = 481$  nm. Der sonst bei Polyfluorenen dominante 0-0-Übergang bei  $\lambda_{\text{Em}} = 425$  nm ist hier untergeordnet. Dies ist im Lösungsspektrum nicht zu beobachten. Diese Dominanz des 0-1-Überganges im Emissionsspektrum ist bei **PF12-BPy** nicht zu beobachten. Die Absorptions- und Emissionsspektren weisen große Ähnlichkeiten zu den zuvor beschriebenen Polyfluorenen mit Absorptionsmaxima um  $\lambda_{\text{Abs}} \approx 390$  nm in Lösung und  $\lambda_{\text{Abs}} \approx 395$  nm im Film auf. Die Emissionsmaxima weisen keine nennenswerte bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den Fluoren-Homopolymeren auf. Die Absorptionseigenschaften von **PF12-Phen** sind denen von **PF12-Py**, **PF12-BPy** sowie anderen Polyfluorenen ebenso ähnlich. Das Emissionsspektrum in Chloroform zeigt die für Polyfluoren übliche Dominanz des 0-0-Überganges bei  $\lambda_{\text{Em}} = 412$  nm mit zwei Schultern, und ist im Vergleich zu Fluoren-Homopolymeren leicht hypsochrom verschoben. Wird das Emissionsspektrum des Films

betrachtet, so fällt eine sehr breite Emissionsbande bei  $\lambda_{Em} = 483 \text{ nm}$  auf, der die Emissionsbanden des 0-0-Überganges bei  $\lambda_{Em} = 425 \text{ nm}$  und die des 0-1-Überganges bei  $\lambda_{Em} = 455 \text{ nm}$  als Schultern vorgelagert sind. Die Ursache für diese PL-Bande im Festkörper kann nicht abschließend geklärt werden. Möglich sind Excimere oder Aggregate, die diese Bande hervorrufen. Abbildung 2.29 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von **PF12-Phen** in Lösung und als Film.



**Abbildung 2.29:** Absorptions- (rot) und Emissionsspektren (blau) von **PF12-Phen** in Chloroform (durchgehende Linie) sowie als Film aus Chloroform (gestrichelte Linie).

Anhand der UV/Vis-Festkörperspektren der Polymere wurden die optischen Bandlücken  $E_g^{opt}$  errechnet (Formel und Methode siehe Geräteteil Kapitel 2.11.1). Mittels Photoelektronenspektroskopie unter Atmosphärenbedingungen (PESA) wurden anschließend bei Evonik in Marl die HOMO-Energieniveaus  $E_{HOMO}$  bestimmt. Die Addition dieser beiden Werte liefert schließlich das LUMO-Energieniveau von  $E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g^{opt}$ . In Tabelle 2.11 sind die Energieniveaus und die optischen Bandlücken von **PF12-Py**, **PF12-BPy**, **PF12-Phen** sowie von **PFO** als Referenz aufgeführt.<sup>183</sup>

**Tabelle 2.11:** HOMO- und LUMO-Energieniveaus sowie die optischen Bandlücken von **PF12-Py**, **PF12-Bpy** und **PF12-Phen** sowie **PFO** als Referenz.<sup>183</sup>

Polymer	$E_g$ [eV]	$E_{HOMO}$ [eV]	$E_{LUMO}$ [eV]
<b>PF12-Py</b>	3,20	-5,93	-2,73
<b>PF12-BPy</b>	3,31	-5,93	-2,62
<b>PF12-Phen</b>	3,18	-5,79	-2,61
<b>PFO</b>	3,30	-5,90	-2,60

Phenanthrolin besitzt als einziger Vertreter in der Reihe der hier vorgestellten stickstoffhaltigen Comonomere ein starres, planares Grundgerüst, das dem des Fluorens sehr ähnlich ist. Aus struktureller Hinsicht sind die zwei Pyridin-Aromaten des Bipyridyl-Systems durch die sterische Hinderung der in  $\alpha$ -Position stehenden Protonen um  $20^\circ$  verdreht.<sup>182</sup> Gerade diese Eigenschaften machen einen Vergleich der Wechselwirkungen von Pyridin, Bipyridin und Phenanthrolin mit Metall-Ionen und, im Fall dieser Arbeit, mit Kohlenstoffnanoröhren interessant. Auf die

---

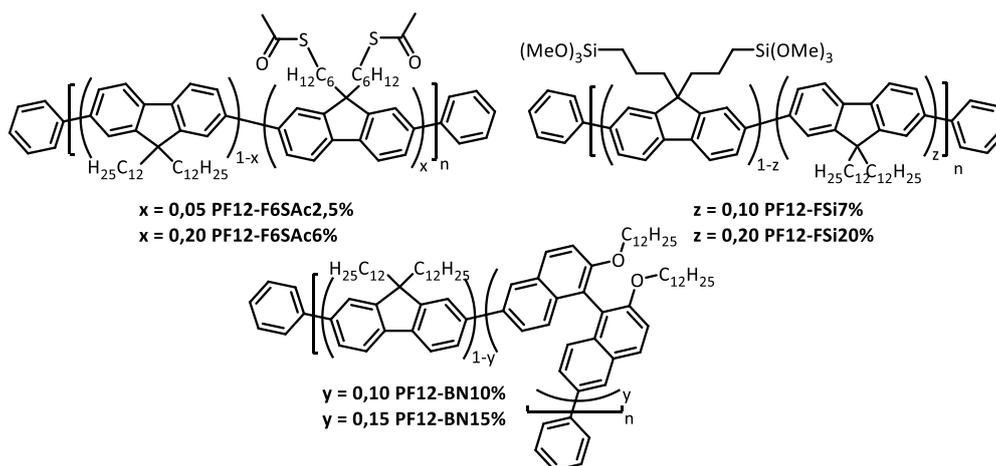
Fähigkeiten des SWNT-wrappings der o.g. stickstoffhaltigen Copolymere (**PF12-Py**, **PF12-BPy** und **PF12-Phen** sowie **PF12-F6N** aus Kapitel 2.5.1) wird in Kapitel 2.8.2 eingegangen.

Zusammenfassend hat das Einführen von stickstoffhaltigen Aromaten als Comonomer in das Polyfluorenrückgrat keinen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften in Lösung oder auf die Energieniveaus der Orbitale im Polymer.

## 2.7 Statistische Fluoren-Copolymere

Um Aussagen über die Änderung der Wechselwirkungen mit SWNTs mit unterschiedlichem Gehalt an funktionellen Gruppen machen zu können, wurden in dieser Arbeit statistische Copolymere auf Basis von 9,9-Didodecylfluoren und Seitenketten-funktionalisiertem Fluorenen mit variierendem Gehalt dargestellt. Das Copolymer Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-[9,9-bis-(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl]} mit variierendem Anteil  $x$  an Thioacetat-Comonomer (**PF12-F6SAcx%**) wurde synthetisiert, um den Einfluss der Thioacetat-Gruppe auf das "polymer wrapping" zu untersuchen. Ebenso wurde der Einfluss von Alkoxysilan-Gruppen in der Seitenkette im Vergleich zu Silan-endfunktionalisierten Polymeren untersucht. Hierzu wurden zwei statistische Copolymere Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-(9,9-bis[3-(trimethoxysilyl)-propyl]fluoren-2,7-diyl)} mit unterschiedlichem Gehalt  $z$  an Silan-Gruppen synthetisiert und im Folgenden als **PF12-FSiz%** bezeichnet.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von Binaphthyl-Bausteinen und die Untersuchung der daraus resultierenden statistischen Copolymere mit Fluorenen in Hinsicht auf die Fähigkeit, SWNTs mit größeren Durchmessern zu selektieren. In der Literatur existierten bisweilen Untersuchungen des "polymer wrappings" mit Copolymeren aus Dioctylfluoren und Dioctyloxybinaphthyl (**PFO**) $_x$ (**BN**) $_y$ . Dort waren chirale Copolymere auf Basis von (**PFO**) $_x$ (**BN**) $_y$  in der Lage, rechts- und linksdrehende SWNTs zu trennen (Kapitel 1.5.2).<sup>21</sup> Ferner sind jedoch auch länger kettige Substituenten wie Dodecyl bzw. Dodecyloxy sehr interessant, da Polymere mit diesen Substituenten dazu tendieren, SWNTs mit größeren Durchmessern besser selektieren zu können (Kapitel 1.5.2).<sup>80</sup> Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit das Copolymer Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-(2,2'-didodecyloxy-1,1'-binaphthalin-6,6'-diyl)] (**PF12-BNy%**, Abbildung 2.30) mit variierendem Gehalt  $y$  an Binaphthyl synthetisiert, charakterisiert und im folgenden Kapitel 2.8.3 auf die Fähigkeit des "polymer wrappings" untersucht. Abbildung 2.30 zeigt die oben erwähnten statistischen Copolymere.



**Abbildung 2.30:** Statistische Polyfluoren-Copolymere.  $x$ ,  $y$  und  $z$  = erwartete Verhältnisse der Monomere zueinander.

## 2.7.1 Synthese der Monomere

Zur Realisierung der oben beschriebenen statistischen Copolymere mussten die dafür benötigten Comonomere synthetisiert werden. Die Synthesen der dafür verwendeten Edukte werden im Folgenden beschrieben - mit Ausnahme von 2,7-Dibrom-9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren, das bereits zuvor in dieser Arbeit beschrieben wurde (Kapitel 2.6.1.3.).

### 2.7.1.1 2,7-Dibrom-9,9-diallylfluoren

Zur Darstellung des Silyl-funktionalisiertem Copolymers bedarf es, wie beim endfunktionalisierten Polymer **PF12-endSiOMe** (Kapitel 2.5.1) einer Hydrosilylierung von olefinischen Gruppen in einer polymeranalogen Reaktion. Zu diesem Zweck muss ein Precursor-Polymer synthetisiert werden, in das anschließend die Methoxysilyl-Gruppe eingeführt wird. 2,7-Dibrom-9,9-diallylfluoren (**F10**) dient dabei als Comonomer für dieses Precursor-Polymer, das in Kapitel 2.7.2 beschrieben wird. Die Synthese von **F10** erfolgte analog den anderen vorgestellten Dialkylfluoren-Monomeren unter basischen Bedingungen aus 2,7-Dibromfluoren und Allylbromid (Abbildung 2.9, Kapitel 2.4.1). Dabei konnte **F10** in 87 %iger Ausbeute isoliert werden. Das Produkt wurde mittels GC-MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert (Kapitel 2.11.2.11).

### 2.7.1.2 2,2'-Didodecyloxy-6,6'-dibrom-1,1'-binaphthalin

Das für die Polymere **PF12-BNy%** benötigte Comonomer 2,2'-Didodecyloxy-6,6'-dibrom-1,1'-binaphthalin (**BN12**) wurde über eine literaturbekannte Synthese aus 6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol und 1-Bromdodecan basisch dargestellt (Abbildung 2.31) und in 91 %iger Ausbeute erhalten.<sup>184</sup> Das gewünschte Produkt konnte mittels NMR-Spektroskopie und HPLC-MS charakterisiert werden (Kapitel 2.11.2.13).

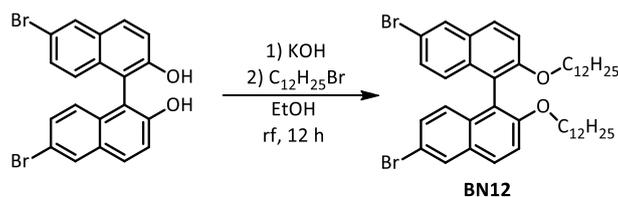


Abbildung 2.31: Synthese von BN12.

## 2.7.2 Statistische Fluoren-Copolymere mit funktionalisierten Seitengruppen

Im Falle von Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-[9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl]} (**PF12-F6SAc $x$ %**) wurde keine polymeranaloge Reaktion durchgeführt, sondern ein konventioneller Ansatz mittels Ni(0)-vermittelnde Yamamoto-Reaktion verwendet, da die Anteile an katalysatorinhibierenden Thioacetat-Monomeren niedriger sind als bei dem alternierenden Copolymer **PF12-F6SAc**. Hierzu wurde 2,7-Dibrom-9,9-bis(*S,S'*-hexyl-6-thioacetat)fluoren (**F8**) als Comonomer in der Feed-ratio von  $x_1 = 6\%$  (**PF12-F6Ac2,5%**) und  $x_2 = 23\%$  (**PF12-F6Ac6%**) eingesetzt. Im Falle beider Polymere wurde der Gehalt an Comonomer um 1 Mol% bei **PF12-F6Ac2,5%** bzw. 3 Mol% bei **PF12-F6Ac6%** erhöht, da ein Zielgehalt von 5 % bzw. 20 % erwünscht war. Der Grund an der höher gewählten Feed-ratio liegt dabei an der Tatsache, dass bei statistischen Polykondensationen präferiert das reaktionsfreudigere Monomer zuerst in die Polymerkette verbaut wird und der finale Gehalt am Comonomer in den höhermolekularen Fraktionen dadurch geringer ausfallen kann.<sup>185</sup> Abbildung 2.32 stellt das allgemeine Reaktionsschema für alle statistischen Copolymere mit funktionalisierten Seitengruppen dar.

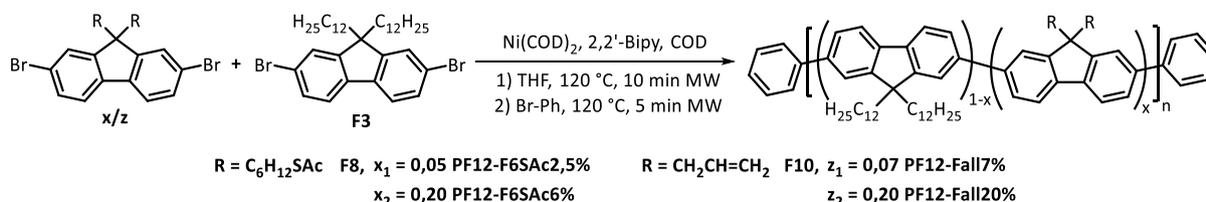


Abbildung 2.32: Synthese der funktionalisierten statistischen Copolymere **PF12-F6SAc2,5%**, **-F6SAc6%**, **-Fall7%** und **-Fall20%** mittels Polykondensation nach Yamamoto.  $x$  und  $z$  entsprechen den Molanteilen des funktionalisierten Monomers.

Die Polykondensationen nach Yamamoto wurden im Mikrowellenreaktor mit THF als Lösungsmittel durchgeführt und die Polymere mit Brombenzol endfunktionalisiert. Die Ausbeuten der isolierten Soxhlet-Fractionen von **PF12-F6SAc $x$ %** und deren resultierenden Molekulargewichte, sowie die Polydispersitäten sind in Tabelle 2.12 festgehalten:

Tabelle 2.12: Ausbeute und GPC-Daten der Copolymere **PF12-F6SAc2,5%** und **PF12-F6SAc6%**.

Polymer	Fraktion	Ausbeute [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
<b>PF12-F6Ac2,5%</b>	EtOAc	10	7 000	11 600	1,67
<b>PF12-F6Ac2,5%</b>	CHCl <sub>3</sub>	87	30 600	104 000	3,74
<b>PF12-F6SAc6%</b>	EtOAc	64	6 700	12 700	1,89
<b>PF12-F6SAc6%</b>	CHCl <sub>3</sub>	<1	45 000	54 000	1,20

Während das Copolymer mit 5 % Thioacetat-Comonomer aus der Chloroform-Fraktion eine Ausbeute von 87 % mit einem  $M_n$  von 30.000 g/mol erhalten werden konnte, so konnte das Copolymer **PF12-F6SAc6%** fast ausschließlich nur als Ethylacetat-Fraktion isoliert werden. Aus der Chloroform-Fraktion wurde weniger als 5 mg isoliert und wurde für die Bestimmung der Molmassen und der optischen Eigenschaften verwendet. Die Begründung dafür liegt jedoch nahe: Eine konventionelle Yamamoto-Reaktion mit dem Thioacetat-Comonomer **F8** bei dem alternierenden Copolymer **PF12-F6SAc** in Kapitel 2.6.2 hat, aufgrund der katalysator-toxischen Wirkung von Thiolen und Thioester, keine positiven Resultate erbracht. Eine Verringerung des Gehalts der katalysatorhindernden Komponente von 50 auf etwa 20 Mol%, führt zu einer Verbesserung des Resultates. Erst bei einem Gehalt von 5 Mol% Thioacetat-Comonomer wird ein Copolymer erhalten, dessen Molmassen mit anderen, mittels Suzuki-Kupplung hergestellten, Polyfluorenen vergleichbar ist. Die Bestimmung der Anteile der eingeführten Thioacetat-Comonomere wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt, indem das Protonensignal für die Methylen-Gruppe in direkter Nachbarschaft zum Schwefel bei  $\delta = 2,47$  ppm herangezogen wurde und dessen Integrale mit dem Protonensignal der  $\alpha$ -ständigen Methylen-Gruppen bei  $\delta = 1,91 - 2,33$  ppm bzw. dem Triplett-Protonensignal der endständigen Methyl-Gruppe bei  $\delta = 0,87$  ppm verglichen wurde. Dabei zeigte sich, dass die Integrale nicht der erwarteten Intensität von 5 % bzw. 20 % entsprachen. Die eingesetzten, erwarteten und über  $^1\text{H-NMR}$  errechneten Gehalte des Thioacetat-Comonomers sind in Tabelle 2.13 aufgeführt:

**Tabelle 2.13:** Eingesetzte (feed-ratio,  $n_{exp}$ ), erwartete ( $n_{erw}$ ) sowie mittels  $^1\text{H-NMR}$  kalkulierte ( $n_{NMR}$ ) Einbauverhältnis des Thioacetat-funktionalisierten Comonomers in **PF12-F6SAc2,5%** und **-F6SAc6%**.

<b>Polymer</b>	$n_{exp}$ [Mol%]	$n_{erw}$ [Mol%]	$n_{NMR}$ [Mol%]
<b>PF12-F6SAc2,5%</b>	6	5	2,5
<b>PF12-F6SAc6%</b>	23	20	6

Im Gegensatz zu statistischen Copolymeren aus Fluoren und fluorenähnlichen Einheiten, deren Gehalt an eingebauten Comonomer im Vergleich zur feed-ratio nur gering abweicht, inhibiert das Thioacetat-funktionalisierte Fluoren die Nickel(0)-vermittelnde Reaktion so stark, dass diese Werte hier nicht erzielt werden können. Diese Thematik wird im Ausblick (Kapitel 2.10.2) näher aufgegriffen.

Als weiteres statistisches Copolymer wurde Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-(9,9-diallylfluoren-2,7-diyl)] (**PF12-Fallz%**) mit variierendem Gehalt  $z$  des Comonomers 2,7-Dibrom-9,9-diallylfluoren **F10** analog den vorher vorgestellten statistischen Copolymeren mit **F3** polykondensiert (Abbildung 2.32). Diese Polymere dienen als Precursor für die Silyl-funktionalisierten Copolymere, die in einem anschließenden polymeranalogen Reaktionsschritt - einer Hydrosilylierung - synthetisiert und später vorgestellt werden. Verwendet wurden hier

Comonomer-Anteile von  $z_1 = 6,7$  und  $z_2 = 20$  Mol%. Die Ausbeuten, die mittels GPC ermittelten Molmassen und Polydispersitäten sowie die feed-ratio  $n_{exp}$  und mittels  $^1\text{H-NMR}$ -kalkulierten Verhältnisse  $n_{NMR}$  des Allyl-Comonomers sind in Tabelle 2.14 aufgeführt.

**Tabelle 2.14:** Ausbeuten, Molmassen und Polydispersitäten sowie feed-ratio  $n_{exp}$  und kalkulierten Einbauverhältnisse  $n_{NMR}$  der statistischen Copolymeren mit olefinischen Seitengruppen **PF12-Fall7%** und **PF12-Fall20%**.

<i>Polymer</i>	<i>Ausbeute</i> [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	<i>PDI</i>	$n_{exp}$ [Mol%]	$n_{NMR}$ [Mol%]
<b>PF12-Fall7%</b>	79	235 000	536 000	2,28	6,7	7
<b>PF12-Fall20%</b>	98	172 000	459 000	2,68	20	20

Beide Polymere zeigen hervorragende Ausbeuten und Molekulargewichte. Des Weiteren weisen sie eine hohe thermische Stabilität auf, die mit Hilfe einer TGA auf  $T_z = 448$  °C (>5 % Masseverlust) ermittelt wurden. Das Polymer **PF12-Fall7%** zeigt einen Übergang bei  $T_{ph} = 105$  °C, dessen Struktur einen Schmelzübergang vermuten lässt. **PF12-Fall20%** zeigt hingegen keine Übergänge in der DSC. Im Gegensatz zu den Thioacetat-funktionalisierten statistischen Copolymeren sind die mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Anteile des Allyl-Comonomers mit den experimentell eingesetzten Anteilen gleich. Als Referenzsignale wurden dabei die Protonensignale der Allyl-Gruppe bei  $\delta = 5,56$ ; 5,02 und 4,94 ppm verwendet. Sie zeigen dabei das typische Aufspaltungsmuster für endständige Olefin-Gruppen, die im Kapitel 2.11.2.11 für das Comonomer beschrieben werden. Des Weiteren wird als Referenzsignal das Protonensignal der  $\alpha$ -ständigen Methylen-Gruppe der Dodecyl-Seitenkette bei  $\delta = 2,16$  ppm und das Protonensignal der endständigen Methyl- und Methylen-Gruppen der Dodecylkette bei  $\delta = 0,91$  ppm verwendet. Der reale Comonomer-Gehalt wurde anschließend aus dem Mittelwert unter Verwendung aller drei Referenzsignale bestimmt. Eine vergleichbare Reaktivität der beiden hier verwendeten Monomere ist vermutlich der ausschlaggebende Faktor für diese hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Monomer-Verhältnissen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die Allyl-Gruppen durch ein Kohlenstoffsignal bei  $\delta = 117,8$  ppm für die olefinischen Methylen-Gruppen und ein weiteres bei  $\delta = 134,0$  ppm für die olefinischen CH-Gruppen nachweisbar. Identifizierbar sind die Signale mit Hilfe eines DEPT135-Spektrums.

Die polymeranaloge Hydrosilylierung der Precursor-Polymere **PF12-Fallz%** zu den statistischen Copolymeren Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-{9,9-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]-fluoren-2,7-diyl}} **PF12-FSi $z$ %** werden analog zu der bereits in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Reaktion für das endständige Polymer **PF12-endSiOMe**, durchgeführt (Abbildung 2.13).<sup>186,187</sup> Zum Einsatz kam ebenfalls der Karstedt-Katalysator sowie Trimethoxysilan als Silylierungsreagenz (Abbildung 2.33).

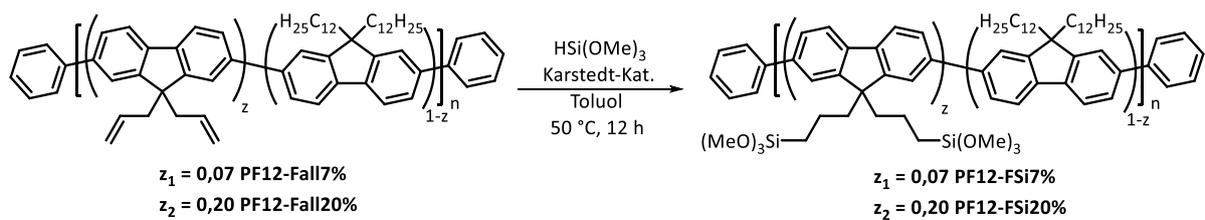


Abbildung 2.33: Polymeranaloge Hydrosilylierung von PF12-Fall7% und PF12-Fall20%.

Die Ausbeuten der zwei statistischen Copolymere, sowie die eingesetzten und mittels  $^1\text{H-NMR}$ -kalkulierten Anteile der funktionellen Seitengruppen sind in Tabelle 2.15 aufgeführt:

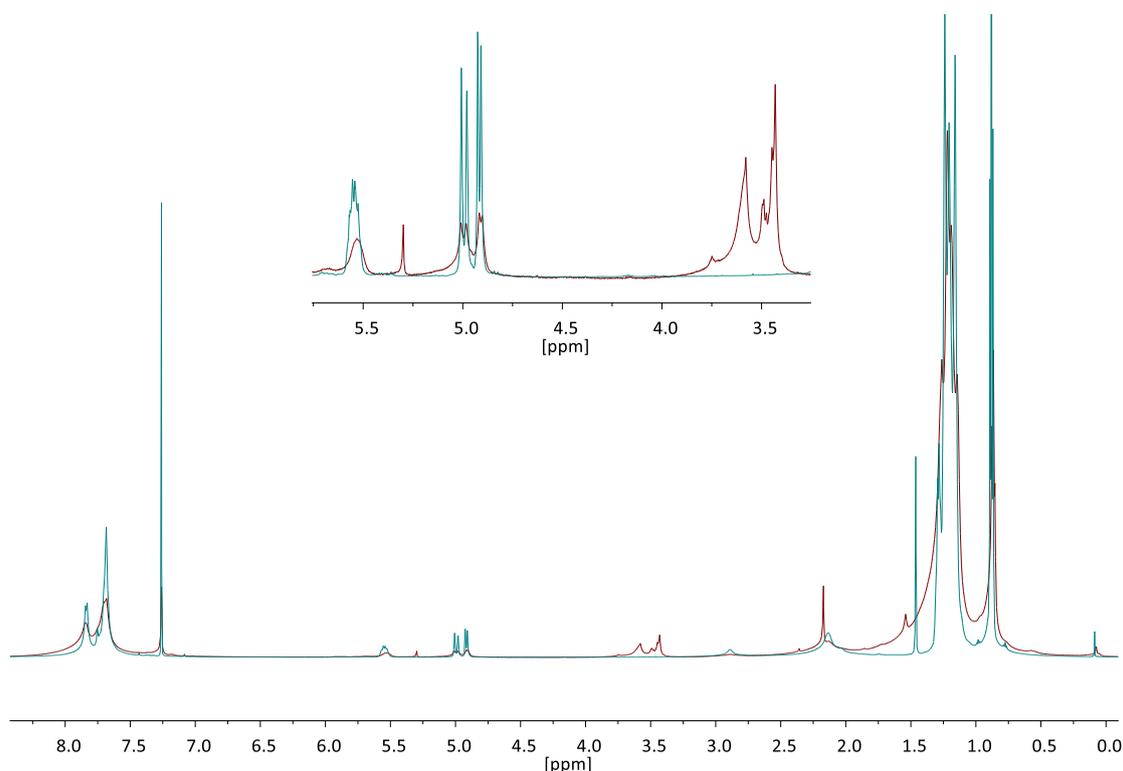
**Tabelle 2.15:** Ausbeute und Einbauverhältnis des Allyl- bzw. Silyl-Comonomers (feed-ratio Allyl, NMR-kalkuliert Silyl und Allyl) der statistischen Copolymere PF12-FSi7% und PF12-FSi20%.

Polymer	Ausbeute	$n_{\text{exp}}$ Allyl	$n_{\text{NMR}}$ Silyl	$n_{\text{NMR}}$ Allyl
	[%]	[Mol%]	[Mol%]	[Mol%]
PF12-FSi7%	96	7	5	1
PF12-FSi20%	96	20	8	12

Beide Polymere konnten in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Während die Protonensignale der verbliebenen Allyl-Gruppen bei PF12-F6Si20% bei  $\delta = 5,54, 5,00$  und  $4,91$  ppm einfach identifizierbar und integrierbar sind, so ist das Protonensignal der Methoxy-Silyl-Gruppen bei  $\delta = 3,37 - 3,72$  ppm aufgrund der Breite und der geringen Intensität schwer zu integrieren. Beim Copolymer PF12-FSi7% konnte der Gehalt an Silyl-Gruppen auf etwa 5 % und der Anteil an verbliebenen Allylgruppen auf etwa 1 % bestimmt werden. Somit ist der Umsatz zur Alkoxysilyl-Gruppe fast quantitativ. Bei PF12-FSi20% konnte kein quantitativer Umsatz der Hydrosilylierung festgestellt werden, da neben einem Restgehalt von 10 - 11 % Allyl-Gruppen nur etwa 8 % Silyl-Gruppen identifizierbar sind, obwohl ein Überschuss von fünf Mol-Äquivalenten Trimethoxysilan verwendet wurde. Abbildung 2.34 zeigt einen Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Precursors PF12-Fall20% sowie des Produktes PF12-FSi20%. Aufgrund der Hydrolyseanfälligkeit kam es zu einer partiellen Hydrolyse während der NMR-Messung, erkennbar an mehreren Signalen um  $\delta = 3,5$  ppm.

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum unterstützt die Beobachtungen, die bereits bei dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemacht worden sind. Durch die Einführung der Silyl-Gruppen erfährt die zum Silizium benachbarte Methylen-Gruppe eine chemische Verschiebung ins Hochfeld auf  $\delta = 15,3$  ppm, das als positives Kohlenstoffsignal im DEPT135-Spektrum geringer Intensität zu finden ist. Neben dem intensivsten Kohlenstoffsignal für die neu eingeführten Methoxysilan-Gruppen bei  $\delta = 50,3$  ppm sind leicht tieffeldverschoben zwei weitere Kohlenstoffsignale bei  $\delta = 50,9$  ppm zu beobachten, die beide ein positives Signal im DEPT135-Experiment zeigen und somit einer Methoxy-Gruppe zugeordnet werden können. Ferner ist für das Brückenkohlenstoffatom in 9-Position des Fluorens neben dem Hauptsignal bei  $\delta = 55,4$  ppm ein weiteres,

intensitätsschwaches Signal für das Silyl-funktionalisierte Fluoren bei  $\delta = 53,4$  ppm zu beobachten. Die beiden übrigen Kohlenstoffsignale der Propyl-Kette des Silyl-funktionalisierten Fluoren-Monomers sind aufgrund ihrer geringen Intensität nur über das DEPT135-Spektrum bei  $\delta = 24,0$  und  $40,3$  ppm zu identifizieren. Beim **PF12-FSi20%** kann auch das aliphatische Kohlenstoffsignal des CH-Kohlenstoffes bei  $\delta = 133,9$  ppm sowie das der endständigen Methylen-Gruppe der verbliebenen Allyl-Gruppen bei  $\delta = 117,9$  ppm identifiziert werden. Diese beiden Signale sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **PF12-FSi7%** hingegen nicht aufzufinden, was die Beobachtungen, die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gemacht worden sind - dem geringen Gehalt an Allyl-Gruppen von unter 1 % - stützt.

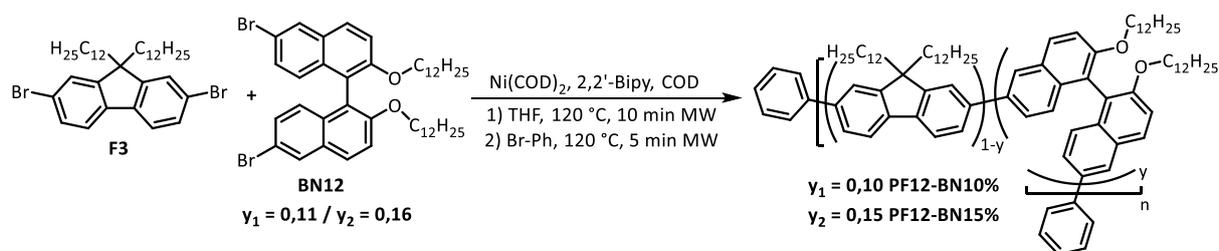


**Abbildung 2.34:** Ausschnitt der überlagerten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **PF12-Fall20%** (blau) und **PF12-FSi20%** (rot).

Der Vergleich der optischen Eigenschaften zwischen **PF12-F6SAc2,5%** und **-F6SAc6%** mit **PF12-F6** zeigt für **PF12-F6SAc2,5%** keine relevanten Unterschiede. Bei **PF12-F6SAc6%** sind die Absorptionsmaxima in Chloroform und im Film aus Chloroform um etwa  $\Delta\lambda = 10$  nm hypsochrom verschoben ( $\lambda_{\text{Abs}} = 379$  nm in Chloroform,  $\lambda_{\text{Abs}} = 379$  nm im Film), was auf die Verwendung der niedrigmolekularen Ethylacetat-Fraktion für die UV/Vis- und PL-Spektroskopie zurückzuführen ist, da die Ausbeute der Chloroform-Fraktion nicht ausreichend war. Zusammenfassend besitzen die statistischen Fluoren-Copolymere nahezu identische optische Eigenschaften wie das Homopolymer **PF12**. Die Untersuchung des SWNT-wrappings der statistischen Copolymere **PF12-FSi $x$ %** werden in Kapitel 2.8.4, **PF12-F6SAc $x$ %** in Kapitel 2.8.5, beschrieben.

### 2.7.3 Statistische Fluoren-Copolymere mit Binaphthyl-Einheiten

Die statistischen Binaphthyl-Copolymere Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-*stat*-(2,2-didodecyloxy-1,1'-binaphthalin-6,6'-diyl)] (**PF12-BNy%**) wurden analog der oben beschriebenen statistischen Fluoren-Copolymer mittels Nickel(0)-vermittelnder Kupplung nach Yamamoto in einem Mikrowellenreaktor synthetisiert (Abbildung 2.35), wobei als feed-ratio des Binaphthyl-Monomers 11 bzw. 16 Mol% gewählt wurde.<sup>184</sup>



**Abbildung 2.35:** Synthese der statistischen Binaphthyl-Copolymere **PF12-BN10%** und **PF12-BN15%**.

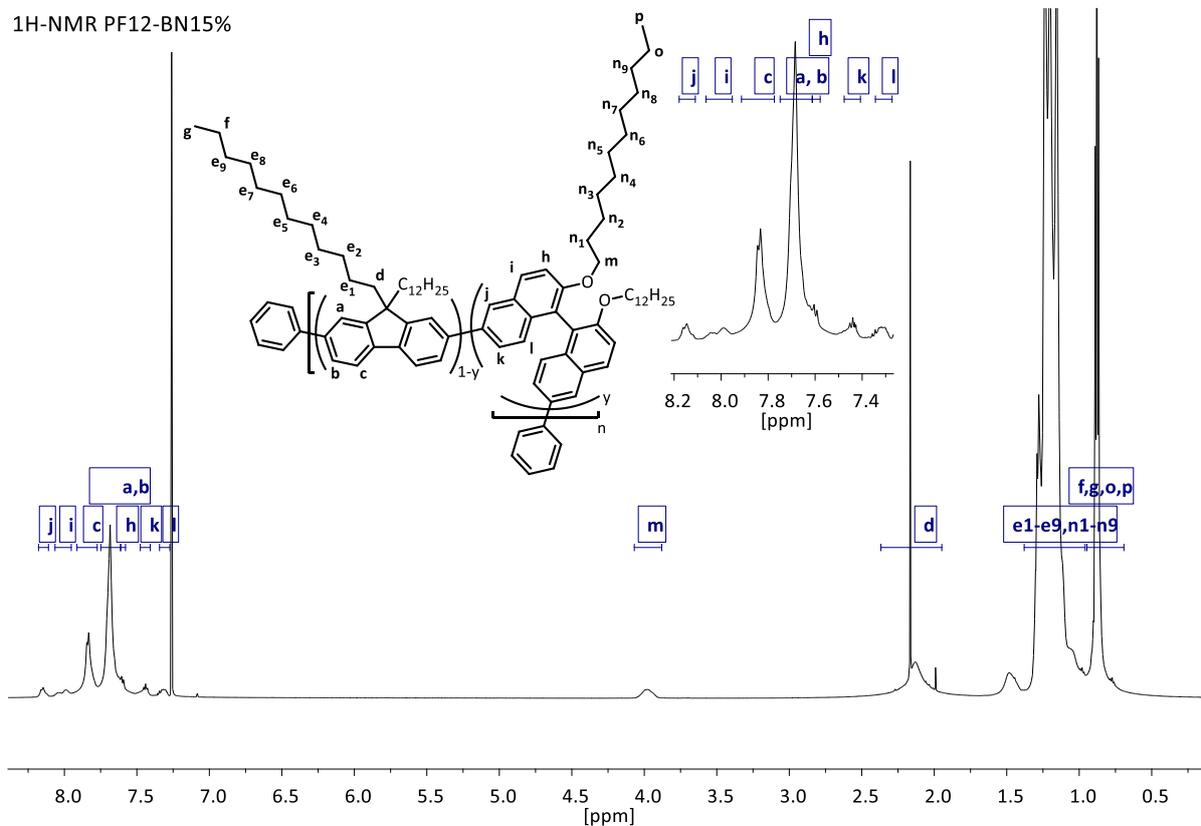
Die Ausbeute der hochmolekularen Fraktion, die mittels GPC ermittelten Molekulargewichte und Polydispersitäten, sowie die experimentell und mittels <sup>1</sup>H-NMR kalkulierten Anteile des Comonomers sind tabellarisch in Tabelle 2.16 aufgeführt:

**Tabelle 2.16:** Ausbeute, Molekulargewichte, Polydispersitäten und Comonomer-Gehalt der statistischen Binaphthyl-Copolymere **PF12-BN10%** und **-BN15%**.  $n_{exp}$  entspricht der feed-ratio des Comonomers,  $n_{NMR}$  das, mittels <sup>1</sup>H-NMR kalkulierte, Einbauverhältnis.

<b>Polymer</b>	<b>Ausbeute</b> [%]	<b><math>M_n</math></b> [g/mol]	<b><math>M_w</math></b> [g/mol]	<b>PDI</b>	<b><math>n_{exp}</math></b> [Mol%]	<b><math>n_{NMR}</math></b> [Mol%]
<b>PF12-BN10%</b>	88	73 000	184 000	2,52	11	12
<b>PF12-BN15%</b>	71	154 000	353 000	2,30	16	17

Dabei wird als Referenzsignale für die Kalkulation des Einbauverhältnisses des Binaphthyl-Monomers im Polymer die Protonensignale **m** der  $\alpha$ -ständigen Methylenoxy-Gruppe der Dodecyloxy-Gruppen des Binaphthyls bei  $\delta = 3,98$  ppm verwendet und dessen Integral mit dem des Protonensignals **d** der  $\alpha$ -ständigen Methylen-Gruppe der Dodecyl-Gruppen des Fluorens bei  $\delta = 2,15$  ppm verglichen. Als weitere mögliche Referenzsignale seien an dieser Stelle auch die aromatischen Protonensignale **c**, **a**, und **b** bei  $\delta = 8,16$ ,  $7,44$  und  $7,23$  ppm genannt, die jeweils zwei aromatischen Protonen des Binaphthyl-Monomers entsprechen. Dabei zeigen die aromatischen Binaphthyl-Protonensignale eine typische Dublett-Struktur, die aufgrund der Signalverbreiterung jedoch schwer sichtbar ist. Abbildung 2.36 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **PF12-BN15%**. In beiden Fällen sind die dabei resultierenden Ergebnisse sehr nah an den experimentell eingesetzten Molverhältnissen. Dies lässt als Schlussfolgerung zu, dass die Reaktivität beider Monomere ähnlich ist und somit gleich schnell in das Polymer verbaut werden. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist das Kohlenstoffsignal der  $\alpha$ -ständigen Methyl-Gruppen **m** der Alkoxy-

Gruppen des Binaphthyls bei  $\delta = 70,0$  ppm vorzufinden und einfach zu identifizieren, da es im DEPT135-Spektrum das zu erwartende negative Signal zeigt.



**Abbildung 2.36:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **PF12-BN15%** inkl. Ausschnitt des Aromatenbereichs (oben).

Die thermische Stabilität beider statistischen Polymere wurde mittels TGA verifiziert und liegt bei  $T_z = 450$  °C für **PF12-BN10%** bzw.  $446$  °C für **PF12-BN15%** ( $> 5$  % Masseverlust). In der DSC zeigt keines der Polymere einen Glas- bzw. Schmelzübergang. Auch die optischen Eigenschaften beider Polymere zeigen keinen signifikanten Unterschied zu einander oder zum **PF12**-Homopolymer. Sowohl die Absorptions- wie auch die Emissionsspektren sind erwartungsgemäß denen des **PF12s** nahezu identisch. Somit lässt sich zusammenfassend sagen, dass durch die Einführung kleiner Anteile eines sperrigen, starren Comonomers ohne elektronenziehender Wirkung - wie das Binaphthyl - keine Veränderung der optischen Eigenschaften beobachtet wird. Durch die Verwendung von Dodecyloxy-Seitenketten büßen die Polymere nicht ihre hervorragenden Löslichkeitseigenschaften in unpolaren organischen Lösungsmittel wie Chloroform, Toluol oder THF ein. Die Fähigkeiten des SWNT-wrappings der statistischen Copolymere **PF12-BNy%** werden in Kapitel 2.8.3 beschrieben.

---

## 2.8 SWNT-wrapping mit Polyfluorenen

Die in Kapitel 2.4 bis 2.7 beschriebenen Polymere wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maria Loi am Zernike Institute for Advanced Materials in Groningen, Niederlande, auf ihre Fähigkeit, halbleitende SWNTs zu selektieren, untersucht. Hierfür wurden Polymerlösungen in Toluol mit einem SWNT-Gemisch versetzt und mittels Ultraschall in einem temperierten Ultraschallbad für eine variable Zeit bestrahlt und anschließend ultrazentrifugiert. Dabei mussten die Konzentration der SWNTs und des Polymers, Temperatur, Leistung sowie Dauer des Ultraschallbades und die Dauer sowie Umdrehungsgeschwindigkeit der anschließenden Ultrazentrifugation in Abhängigkeit vom SWNT-Batch und des Polymers optimiert werden, da diese einen starken Einfluss auf die Effektivität der Selektierung haben.<sup>188</sup> Üblicherweise wurden 3 mg Polymer und 1 mg SWNT-Rohgemisch in 10 mL Toluol verwendet. Auch die Wahl des Lösungsmittels und das Molekulargewicht des Polymers besitzen einen wesentlichen Einfluss auf die Resultate (siehe Kapitel 1.5.2).<sup>78,79</sup> Durch die Behandlung im Ultraschallbad sollen die Bündel, in denen die SWNTs vorkommen, aufgebrochen werden. Wird eine zu hohe Bad-Temperatur oder Leistung gewählt, brechen die einzelnen SWNTs und die Polymerketten. Aus diesem Grund wird die Behandlung mit Ultraschall bei niedrigen Temperaturen (10 - 20 °C) für etwa zwei Stunden durchgeführt. Die dadurch individualisierten SWNTs werden vom Polymer umwickelt und im Lösungsmittel dispergiert. Dabei werden in Abhängigkeit vom Polymer vermehrt oder ausschließlich *sc*-SWNTs dispergiert. Die anschließende Ultrazentrifugation trennt die solvatisierten *sc*-SWNTs von amorphem Kohlenstoff, undispergierten Bündeln, MWNTs und *m*-SWNTs. Die Ultrazentrifugation wird oft in zwei Schritten durchgeführt. Der erste Schritt dient der Entfernung oben genannter nicht dispergierter SWNTs bei knapp 200.000 G. Eine zweite Zentrifugierung kann im Anschluss zum Entfernen des freien Polymers bei knapp 400.000 G durchgeführt werden, indem die dispergierten SWNTs zu einem Pellet gefällt, gewaschen und im Anschluss redispersiert werden. Die resultierenden SWNT-Polymer-Lösungen wurden anschließend mittels Vis/NIR- und PL-Spektroskopie untersucht. Im Falle der Fluoren-Homopolymer-Reihe wurden zusätzlich zeitaufgelöste PL-Messungen durchgeführt um die PL-Halbwertszeiten zu bestimmen. Die in diesem Kapitel beschriebenen Vis/NIR- und PL-Spektren werden nicht normalisiert, um Intensitäts- und Konzentrationsvergleiche zwischen den einzelnen Dispersionen durchführen zu können. Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie kann die Konzentration der SWNT-Hybride in der Lösung über die Intensität der Absorptionsbanden verifiziert werden.

Wie bereits in Kapitel 1.4.2 beschrieben, besitzt jede individuelle chirale *sc*-SWNT-Spezies ein unterschiedliches Emissionsmaximum. Mit Hilfe dieser optischen Eigenschaft können mittels Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (PLE-) die chiralen Indizes der dispergierten SWNTs identifiziert werden. PL-gestützte Lebenszeit-Messungen geben ebenso Aufschluss über die Qualität der Probe. Sind die Halbwertszeiten sehr klein, so ist dies ein Indiz für das

---

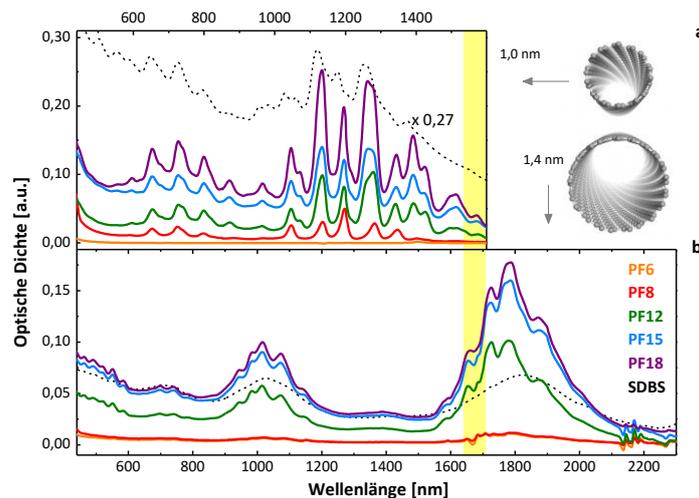
Vorkommen von *m*-SWNTs oder SWNT-Bündel, die zu einer Photolumineszenzlöschung führen indem die Energie strahlungsfrei an die *m*-SWNTs transferiert wird (Kapitel 1.4.2).<sup>20,58</sup> Auch das Polymer, mit dem die SWNTs umwickelt wurden, hat einen Einfluss auf diese Halbwertszeit. So kann diese Messmethode auch dazu verwendet werden, unterschiedliche Polymer-SWNT-Hybride zu vergleichen, was im folgenden Kapitel 2.8.1 anhand der Reihe der Dialkylfluoren-Homopolymere und für die Thio-funktionalisierten Polyfluorene in Kapitel 2.8.5 beschrieben wird. Dispersionen vielversprechender SWNT-Polymer-Hybride wurden anschließend, ebenfalls am Zernike Institut in Groningen, Niederlande, von Loi *et al.* als aktive Schicht bei CNT-FETs verwendet und diese mittels I/V-Kurven und AFM-Aufnahmen charakterisiert. In dieser Arbeit wird in Kapitel 2.9 in zusammengefasster Form auf diese Ergebnisse eingegangen.

### 2.8.1 SWNT-wrapping mit Fluoren Homopolymeren

Mit einer Serie von Fluoren-Homopolymeren mit steigender Seitenkettenlänge wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maria Loi der Einfluss der Kettenlänge auf die Fähigkeit, SWNTs zu selektieren, untersucht. Zu diesem Zeitpunkt war Poly(dioctylfluoren) (**PFO/PF8**) bereits als effizientes Polymer zum Selektieren von *sc*-SWNTs bekannt, jedoch beschränkte sich die Selektion auf SWNTs mit Durchmessern zwischen 0,8 - 1,2 nm.<sup>77</sup> Für SWNTs mit Durchmessern >1,2 nm existierten bis dato keinerlei Methoden zur Selektierung und Separierung, weder mit kovalenter Seitenwandchemie noch mit Dichtegradientenzentrifugation. Die Individualisierung durch Tenside wie Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) war zu diesem Zeitpunkt die einzige Möglichkeit, SWNTs mit großen Durchmessern zu individualisieren. Jedoch war es nicht möglich, *m*- und *sc*-SWNTs zu separieren oder diese in organische Lösungsmittel zu dispergieren.

Polymer-Lösungen in Toluol mit den dispergierten SWNTs wurden gemäß dem in Kapitel 2.8 erläuterten mit identischen Konzentrationen im Verhältnis 1:3:10 (SWNT:Polymer:Toluol) vorbereitet. Abbildung 2.37 zeigt die nicht normalisierten Absorptionsspektren im Vis/NIR-Bereich von tensidisch dispergierten SWNTs (SDBS, gestrichelte Linie), sowie SWNT-Dispersionen der Polyfluorene **PF6**, **PF8**, **PF10**, **PF12**, **PF15** und **PF18** für HiPco-SWNTs mit Durchmessern um 1,0 nm (oben) und für SO-SWNTs mit Durchmessern um 1,4 nm (unten).

Anhand der gezeigten Spektren lässt sich entnehmen, dass **PF6** keine SWNTs selektiert und **PF8** nur geringfügige Mengen der kleineren HiPco-SWNTs. Die langkettigen PFs **PF12** - **PF18** hingegen zeigen weitaus höhere Konzentrationen von dispergierten HiPco-SWNTs. Diese Messungen wurden für Dispersionen mit den größeren SO-SWNTs wiederholt (Abbildung 2.37, unten). Die resultierenden SWNT-Konzentrationen überwiegen dabei denen der SDBS-dispergierten SWNTs.



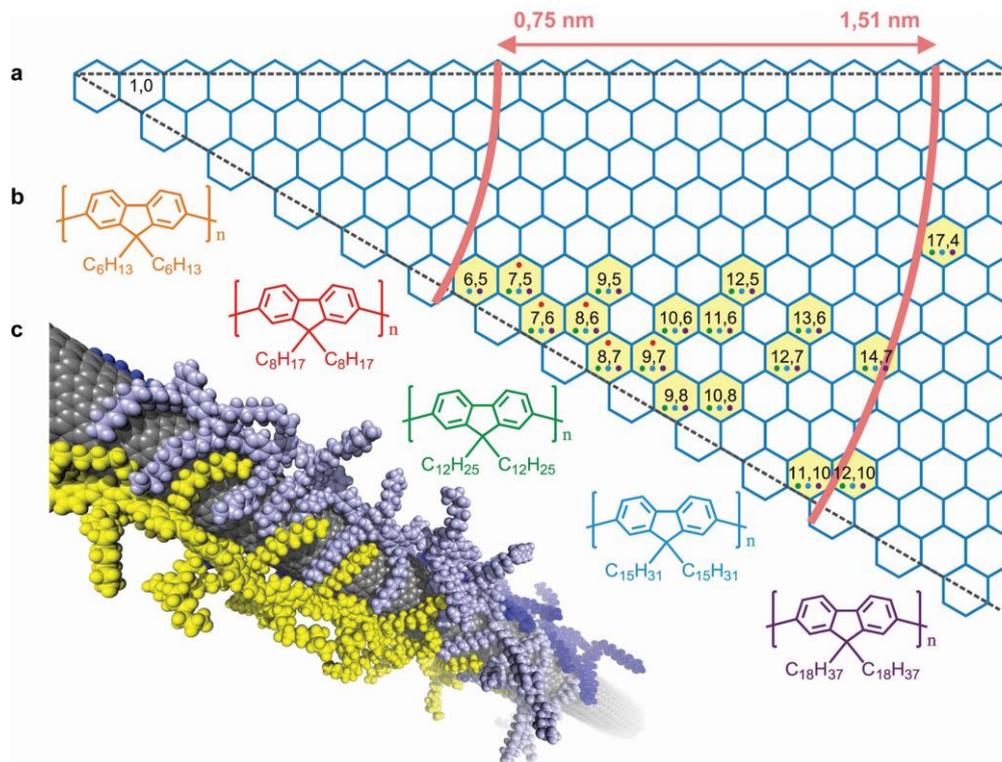
**Abbildung 2.37:** Absorptions-Spektren von HiPco- (a, oben) und SO-SWNTs, umwickelt von PFs mit variierenden Kettenlängen (b, unten, farbig gekennzeichnet) in Toluol. Die gestrichelte Linien stellt die Absorptionsspektren von SDBS-dispergierten SWNTs in Wasser dar.<sup>80</sup>

Mit diesen Messungen kann gezeigt werden, dass Polyfluorene mit langen Alkylseitenketten in der Lage sind, SWNTs mit größeren Durchmessern erfolgreich zu selektieren. In beiden Fällen zeigen **PF18**-SWNT-Dispersionen die höchste optische Dichte und folglich die höchste SWNT-Konzentration. Die SWNT-Dispersionen von **PF12** – **PF18** erreichen über das zehnfache der optischen Dichte im Vergleich zu zuvor publizierten Techniken.<sup>189</sup> Langkettige PFs sind somit nicht nur in der Lage, SWNTs mit großen Durchmessern zu selektieren, sie selektieren auch eine sehr breite Verteilung an SWNT-Spezies über einen Absorptionsbereich von 900 (1,3 eV) bis nahezu 2.000 nm (0,6 eV). Die gelbe Bande markiert die SWNT-Spezies (10,9), die in beiden Proben vorhanden ist und dient als Beweis, dass die Polymere eine SWNT-Spezies unabhängig von deren Anfangskonzentration selektiert.<sup>80</sup>

In der folgenden Chiralitätskarte (Abbildung 2.38) sind in Gelb alle erfolgreich selektierten SWNT-Spezies dargestellt. Die Farbe der Punkte innerhalb des Hexagons repräsentiert das jeweilige Poly(dialkylfluoren), das diese SWNT selektieren kann. Des Weiteren sind die chemischen Strukturen der getesteten Polyfluorene abgebildet (b). Unten in Bild c ist die mögliche Struktur eines SWNT-Polymer-Hybrids, bestehend aus drei **PF12**-Ketten und einer (12,10) SWNT dargestellt, das mit Hilfe einer Moleküldynamik-Simulation erstellt wurde. Die Chiralitätskarte zeigt, dass **PF8** nur wenige SWNTs mit kleinen Durchmessern, nahe der „armchair“-Konfiguration, selektiert. Dies ist auf die in Toluol existierende, höher geordnete  $\beta$ -Phase zurückzuführen.<sup>190</sup> Mit **PF12** – **PF18** hingegen können auch SWNTs mit Durchmessern über 1,2 nm in hohen Konzentrationen selektiert werden.

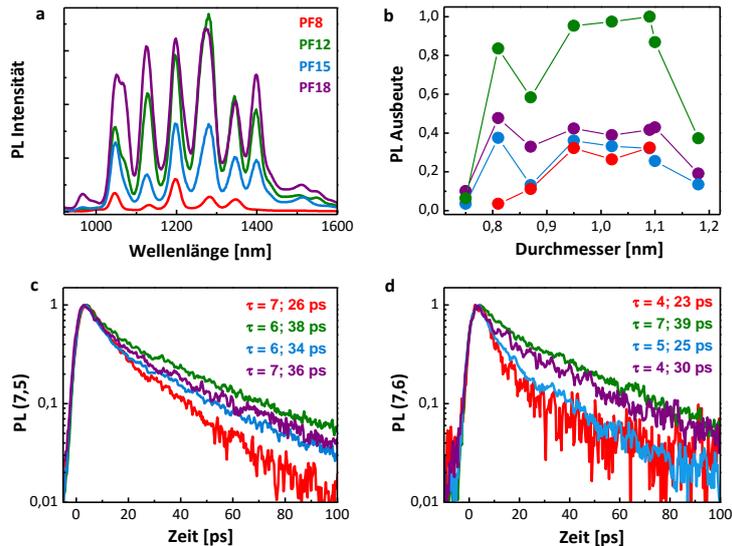
Einer der Gründe für die verbesserte Selektierung der langkettigen Polyfluorene ist, dass diese Polymere in verschiedenen Geometrien an die SWNTs angelagert werden können, was mittels moleküldynamische Simulationen (MD-Simulationen) von *Loi et al.* bestätigt wurde.<sup>80,191</sup> Im Gegensatz zu **PF8** sind Polymere mit längeren Ketten zusätzlich in der Lage, ihr Polymerrückgrat

parallel oder senkrecht zur SWNT-Achse auszurichten und somit weitere Konfigurationen zu ermöglichen.<sup>80</sup> Durch die höhere Anzahl an möglichen Konfigurationen sinkt jedoch die Selektivität des SWNT-wrappings gegenüber einzelnen Spezies.



**Abbildung 2.38:** (a) Chiralitätskarte der durch Polyfluorene selektierbaren SWNTs. In Gelb sind die selektierbaren SWNT-Spezies dargestellt. Die Farbe der Punkte innerhalb des Hexagons repräsentiert das jeweilige Polyfluoren, das diese SWNT selektieren kann. (b) Chemische Strukturen der Polyfluorene, die getestet wurden (von links): **PF6**, **PF8** (**PFO**), **PF10**, **PF12**, **PF15**, **PF18**. Die Nummerierung gibt die Länge einer der Alkylketten wieder. (c) Struktur eines SWNT-Polymer-Hybrids. Erstellt mit Hilfe einer Moleküldynamik-Simulation die drei **PF12**-Ketten um einer (12,10) CNT zeigt. Quelle: <sup>80</sup>

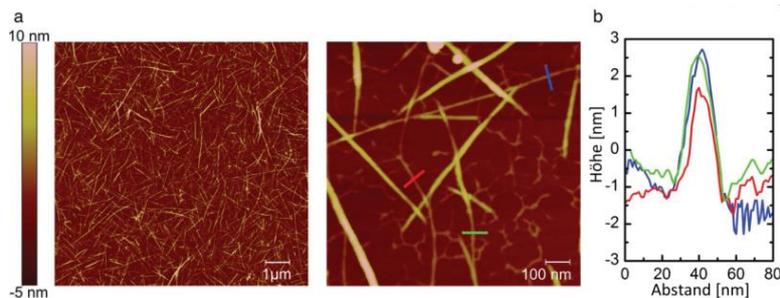
Mit den HiPco-SWNT-Dispersionen wurde neben der klassischen PL-Spektroskopie auch zeitaufgelöste PL-Messungen durchgeführt, um das Abklingen der PL zu beobachten und die PL-Halbwertszeiten der einzelnen Polymer-SWNT-Hybride zu vergleichen (Abbildung 2.39). Bei diesen Messungen werden einzelne SWNT-Spezies betrachtet und angeregt, und das Abklingen der PL bei deren Emissionsmaximum gemessen. Abbildung 2.39 zeigt die PL-Spektren der verschiedenen SWNT-PF-Hybride (a), sowie die relative PL-Ausbeute in Relation zum Durchmesser der selektierten SWNTs (b). Im unteren Teil der Abbildung sind die PL-Abklingzeiten der einzelnen SWNT-Spezies (7,5) (c) und (7,6) (d) dargestellt. Für individualisierte SWNTs wird generell eine höhere PL-Quantenausbeute als für Bündel erwartet, da bei Bündeln eine höhere Wahrscheinlichkeit der Löschung aufgrund der Migration der Lichtanregung zu erwarten ist. Daraus erschließt sich, dass die PL-Ausbeute eine der sensibelsten Möglichkeiten ist, die Qualität von SWNT-Dispersionen zu verifizieren.<sup>80</sup>



**Abbildung 2.39:** a) PL-Spektrum der HiPco-PF-Hybride mit variierender Länge der Alkylseitengruppen der Polyfluorene. b) PL-Ausbeute von verschiedenen SWNTs, umwickelt von PFs. c) Abklingen der PL von (7,5)-SWNT sowie von (7,6)-SWNT (d), umwickelt von PF-Homopolymeren. Die jeweiligen Farben sind der Legende in a) den jeweiligen PFs zugeordnet.  $\tau$  entspricht der ersten und zweiten Halbwertszeit der PL.<sup>80</sup>

Die PL-Spektren in Abbildung 2.39 a) bestätigen die gute Qualität der SWNT-Dispersionen und die Fähigkeit der Polymere **PF12 - PF18**, SWNTs zu selektieren, die Emissionsmaxima über 1.400 nm besitzen. Durch Normalisieren und Vergleich der PL-Intensität der in Abbildung 2.39 a) gezeigten SWNT-PF-Hybride wird eine relative PL-Ausbeute in Relation zum Durchmesser erhalten (b). Dabei zeigt **PF12** die besten relativen PL-Ausbeuten, mit teilweise der doppelten PL-Ausbeute im Vergleich zu **PF18**. Die PL-Abklingkurven (c, d) unterstützen dies, indem sie für **PF12**-SWNT-Dispersionen die höchste Halbwertszeiten der PL aufzeigen ( $\tau_1 = 6/7$  ps,  $\tau_2 = 38/39$  ps; c/d).

Abbildung 2.40 zeigt AFM-Aufnahmen von SO-SWNTs, die aus einer der hochkonzentrierten Dispersionen auf Glimmer prozessiert wurden. Erkennbar ist ein dichtes Netzwerk von SWNTs mit einer durchschnittlichen Länge von über 1,5  $\mu\text{m}$ . Mittels AFM konnten die Durchmesser der Polymer-umwickelten SWNTs auf etwa 3 nm bestimmt werden, was in der rechten Abbildung b) für drei unterschiedliche SWNTs veranschaulicht ist. Mittels MD-Simulation an (12,10)-SWNTs, umwickelt von vier **PF12**-Ketten, wurde ein Durchmesser von 2,8 nm kalkuliert, was dem experimentell gemessenen Wert von 3 nm in guter Näherung entspricht. Schlussfolgernd bestätigt dies die Annahme, dass die SWNTs nur mit einer Lage Polymer umwickelt werden.<sup>80</sup>

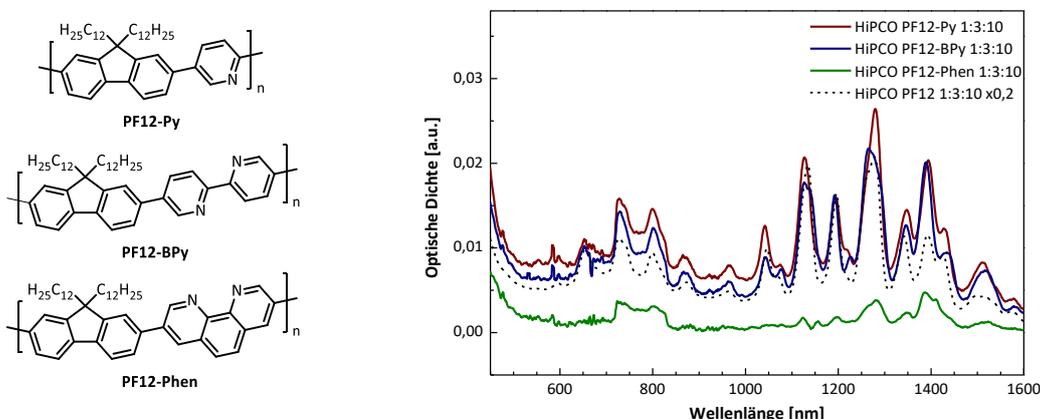


**Abbildung 2.40:** a) AFM-Aufnahmen von zufällig verteilten SO-SWNTs auf einem Glimmer-Substrat. b) Höhenprofil von drei verschiedenen SWNTs aus den AFM-Aufnahmen. Quelle: <sup>80</sup>

Zusammenfassend wurde erfolgreich die Individualisierung und Separierung von *sc*-SWNTs mit Durchmessern über 1,2 nm durch langkettige Polyfluorene gezeigt. Dabei zeigten besonders SWNT-Dispersionen mit **PF12** sehr hohe SWNT-Konzentrationen und hohe PL-Intensitäten mit SWNT-Spezies, die bisher nicht separiert werden konnten. Die hohe Qualität der Proben, in Bezug auf Individualisierung und Fehlen von *m*-SWNTs, wurde mittels zeitaufgelösten PL-Messungen verifiziert. AFM-Aufnahmen und MD-Simulationen konnten beweisen, dass nur eine Lage Polymere um die SWNTs gewickelt sind. Ferner beweisen die MD-Simulationen, dass bei **PF12 – PF18** durch die langen Alkylsubstituenten mehr Geometrien für das Umwickeln möglich sind und dadurch mehr Spezies selektiert werden können, je länger die Alkylketten werden. In Kapitel 2.9.1 wird im Weiteren die Effektivität der SWNT-Separation und -Aufreinigung durch das Anfertigen von Netzwerk-Feldeffekt-Transistoren (CNT-FETs) mit **PF12**-HiPco-SWNTs und **PF12**-SO-SWNTs betrachtet und wichtige Kenngrößen wie die Elektronen- und Lochmobilitäten, sowie das On-Off-Verhältnis beschrieben und verglichen.

## 2.8.2 SWNT-wrapping mit Stickstoff-haltigen Fluoren-Copolymeren

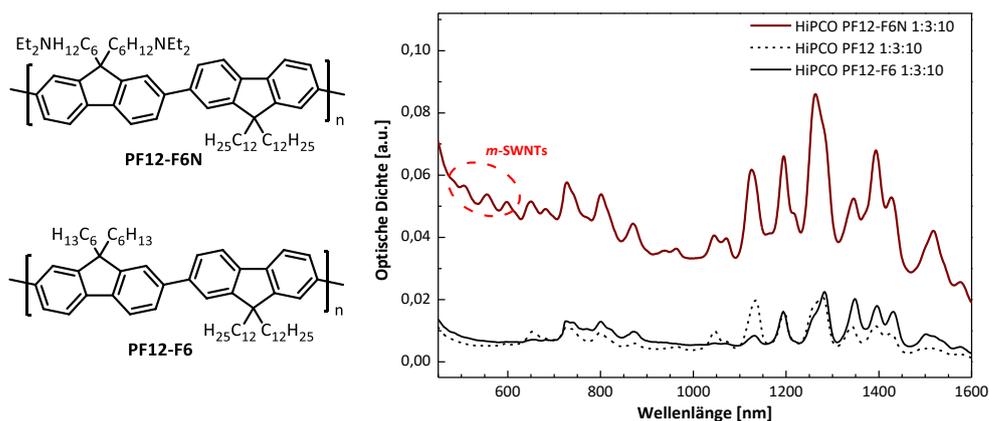
Die stickstoffhaltigen, alternierenden Copolymere **PF12-F6N**, **PF12-Py**, **PF12-BPy** und **PF12-Phen** wurden ebenfalls auf ihre Fähigkeit des "nanotube wrappings" untersucht. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass Copolymere mit Bipyridyl-Einheiten (**PFO-BPy**) in der Lage sind, SWNTs zu individualisieren und separieren.<sup>79,82</sup> Abbildung 2.41 zeigt die Absorptionsspektren der resultierenden Dispersionen mit HiPco-SWNTs. Da diese Messungen, im Gegensatz zu den Messungen der PF-Homopolymere, in 2 mm- statt 10 mm-Küvetten durchgeführt wurden, wurde das Referenzsignal des **PF12** mit dem Faktor fünf dividiert, das, aufgrund des Lambert-Beer'schen Gesetz, in guter Näherung erlaubt ist, da die Schichtdicke proportional zur resultierenden Intensität ist.



**Abbildung 2.41:** Links: Strukturformeln von **PF12-Py**, **-BPy** und **-Phen**. Rechts: Vis/NIR-Spektren von HiPco-Polymer-Dispersionen mit den Polymeren **PF12-Py**, **-BPy** und **-Phen**. Die gestrichelte Linie zeigt das Referenzpolymer **PF12**.

Dabei ist zu beobachten, dass **PF12-Py** und **PF12-BPy** eine ähnliche optische Dichte der Dispersionen im Vergleich zum **PF12**-Homopolymer erreichen. Die oben gezeigten Messungen für das **PF12-BPy** bestätigen dies und zeigen eine gesteigerte optische Dichte im Vergleich zur Literatur mit **PFO-BPy**. Aufgrund der hohen Strukturanalogie von Pyridin und Bipyridin sind die Fähigkeiten des SWNT-wrappings sehr ähnlich. Lediglich das Phenanthrolin-Copolymer **PF12-Phen** zeigt keine gute Individualisierung von SWNTs. Einer der möglichen Gründe für die schlechte Selektierung von **PF12-Phen** ist auf die Steifheit der Phenanthrolin-Monomereinheit, und die damit eingeschränkte Möglichkeit des Umwickelns, zurückzuführen.

Wird das Stickstoff-Heteroatom vom Polymerrückgrat auf die Seitenkette transferiert, wie in **PF12-F6N** in Form eines Dialkylamins, so werden weitaus höhere optische Dichten der Dispersionen erhalten. Jedoch geht, durch die polaren Eigenschaften der Amin-Gruppe, die Fähigkeit der Separation zwischen *sc*- und *m*-SWNTs verloren. Die erhaltenen Dispersionen zeigen eine gräuliche bis schwarze Färbung, das auf die darin vorhandenen *m*-SWNTs zurückzuführen ist, da diese weitestgehend das sichtbare Licht absorbieren. Ebenso erkennbar ist dies im Absorptionsspektrum (Abbildung 2.42) durch ein hohes Hintergrundspektrum und somit einer erhöhten Basislinie, sowie der Existenz von Absorptionssignalen bei 450 - 600 nm (rot markiert), die *m*-SWNTs zugeordnet werden können. Ein hoher Hintergrund sowie Basislinie können ferner auch ein Indiz für die Existenz von Bündeln oder amorphe Verunreinigungen sein oder intrinsische Herkunft haben, wenn viele SWNT-Spezies vertreten sind, die, durch ein Überlappen der Banden, zu einem breiten Absorptionshintergrund führen.<sup>192</sup> Proben mit hoher Qualität, frisch zentrifugierte oder angereicherte Proben zeigen dieses Phänomen nicht.



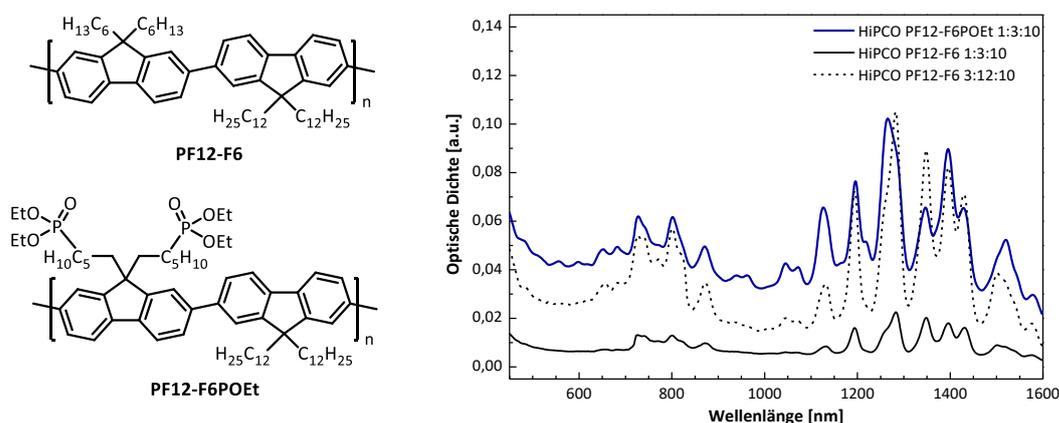
**Abbildung 2.42:** Links: Strukturen von **PF12-F6N** und **PF12-F6**. Rechts: Absorptionsspektrum von **PF12-F6N**-HiPco-SWNTs mit **PF12** (gestrichelte Linie) und **PF12-F6** (gepunktete Linie) als Referenz. Rot markiert sind die Absorptionsbanden von *m*-SWNTs.

Die Absorptionsspektren der SWNT-Dispersionen von **PF12** sowie **PF12-F6** als strukturähnliches Polymer zeigen kaum variierende Absorptionsbanden bei nahezu gleicher optischer Dichte. Die Schlussfolgerung, die daraus gezogen werden kann ist, dass auch alternierende Copolymere, in denen nur eine Monomereinheit die günstige Dodecyl-Seitengruppe besitzt, dennoch eine gute Individualisierung und Separierung von *sc*-SWNTs realisieren können. Als weitere

Schlussfolgerung resultiert für PF-Copolymere mit aminderivatisierten Seitengruppen, dass diese Polymere, aufgrund der elektronenreichen Natur des Stickstoffes, nicht mehr in der Lage sind, halbleitende SWNTs von Metallischen zu trennen, auch wenn nur 50 % der Monomere diese Funktionalitäten besitzen.<sup>79,81,193,194</sup>

### 2.8.3 SWNT-wrapping mit Phosphonat-funktionalisiertem Polyfluoren

Ein weiterer Ansatz für funktionalisierte Polyfluorene war der Einsatz einer Phosphonat-Gruppe. Das in Kapitel 2.6.2 beschriebene **PF12-F6POEt**, ein Diethylphosphonat, wurde von Loi *et al.* auf dessen Fähigkeit der Dispergierung von HiPco-SWNTs getestet und mittels Vis/NIR-Spektroskopie verifiziert. Abbildung 2.43 zeigt das Absorptionsspektrum der resultierenden Dispersion. Als Referenz wird das alternierende Polymer **PF12-F6** in zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen verwendet (1:3:10 und 3:12:10, SWNT:Polymer:Toluol).

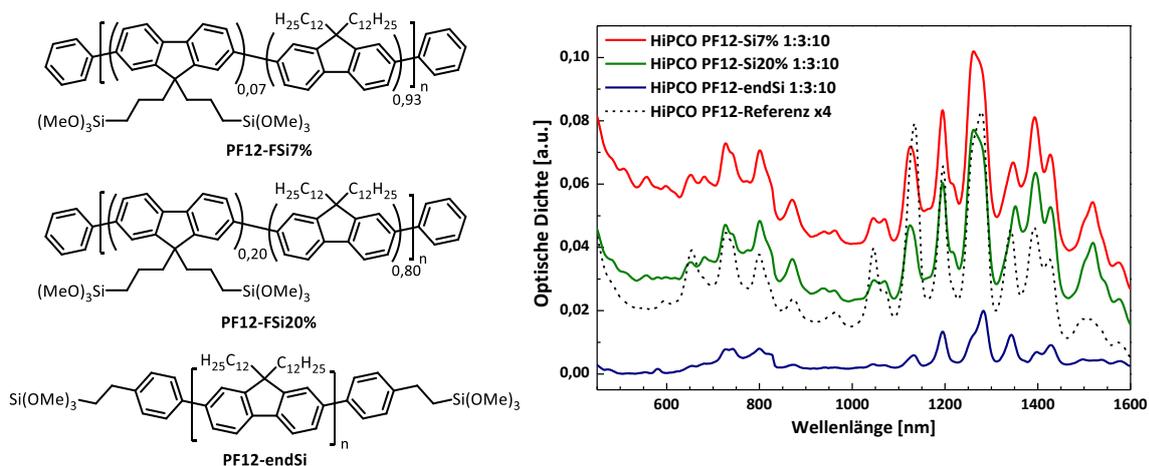


**Abbildung 2.43:** Links: Strukturformeln von **PF12-F6** (oben) und **PF12-F6POEt** (unten). Rechts: Vis/NIR-Spektrum von **PF12-F6POEt**-SWNT-Hybriden sowie des Referenzpolymers **PF12-F6** (gestrichelte und gepunktete schwarze Linie) mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen.

Die Vis/NIR-Spektren der **PF12-F6**-SWNT-Dispersionen zeigen, dass das SWNT:Polymer-Verhältnis einen großen Einfluss auf die resultierende optische Dichte hat.<sup>195</sup> So zeigt das Absorptionsspektrum mit dem Verhältnis 3:12:10 (SWNT:Polymer:Toluol) eine weitaus höhere optische Dichte als bei dem Verhältnis von 1:3:10. Zurückzuführen ist dies auf die dreifache Menge an SWNTs, die beim 3:12:10-Verhältnis eingesetzt wurde. Zu konzentrierte Lösungen können jedoch auch dazu führen, dass eine Separierung zwischen *sc*- und *m*-SWNTs nicht mehr vollständig stattfindet. Wird in **PF12-F6POEt** das Hexyl-Seitenkettenende nun mit einer Organophosphonat-Gruppe funktionalisiert, so steigt die optische Dichte der resultierenden Dispersion signifikant an. Jedoch kann auch an diesem Beispiel, wie beim Stickstoffanalogon **PF12-F6N**, eine reduzierte Separation zwischen *sc*- und *m*-SWNTs beobachtet werden. Ein erhöhter Hintergrund sowie Absorptionssignale bei 450 - 600 nm weisen auf die Existenz von *m*-SWNTs hin. Verantwortlich dafür sind die polaren Eigenschaften der Phosphonat-Gruppe.

## 2.8.4 SWNT-wrapping mit Silizium-funktionalisierten Polyfluorenen

Neben den, in Kapitel 2.7.2 beschriebenen, statistischen Copolymeren **PF12-FSi7%** und **PF12-FSi20%** mit Silizium-funktionalisierten Seitengruppen, wurde in Kapitel 2.5.1 das Silizium-endfunktionalisierte Homopolymer **PF12-endSi** vorgestellt. Die SWNT-Dispersionen dieser Polymere, prozessiert und charakterisiert von Loi *et al.*, werden in diesem Abschnitt beschrieben und verglichen. Abbildung 2.44 zeigt die Absorptionsspektren der SWNT-Dispersionen mit diesen Polymeren. **PF12** dient als Referenzpolymer, dessen SWNT-Dispersions-Spektrum aus Veranschaulichungszwecken um den Faktor vier vergrößert wurde.



**Abbildung 2.44:** Links: Strukturformeln der Silizium-haltigen Polymere **PF12-FSi7%**, **20%** und **PF12-endSi**. Rechts: Vis/NIR-Spektren der zuvor genannten Polymere. **PF12** (gestrichelte Linie) dient als Referenz und wurde um den Faktor vier vergrößert.

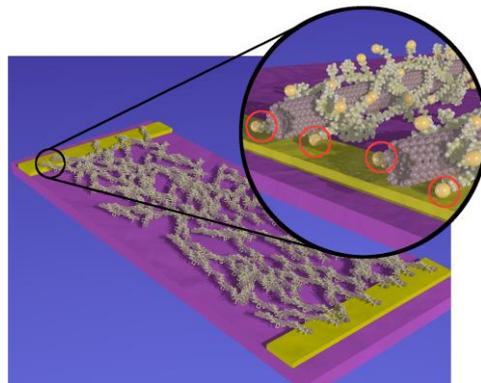
Die SWNT-Dispersionen beider statistischen, siliziumhaltigen Copolymere **PF12-FSi7%** und **20%** zeigen ein erhöhtes Hintergrundspektrum. Generell ist deren resultierende optische Dichte höher als bei SWNT-Dispersionen mit **PF12** oder mit dem endfunktionalisierten Polymer **PF12-endSi**, was ein klares Indiz auf eine höhere SWNT-Konzentration in den Dispersionen ist. Des Weiteren sind im Bereich von 500 - 600 nm Signale von *m*-SWNTs zu erkennen. Diese Beobachtung deckt sich mit dem erhöhten Hintergrund-Spektrum beider Polymer-Dispersionen, das ebenfalls auf die Existenz von Verunreinigungen und/ oder *m*-SWNTs hinweist.

Zusammenfassend führt die anteilige Einführung von Methoxysilan-Gruppen in der Seitenkette zu einer gesteigerten SWNT-Konzentration, auf Kosten der Selektivität. Diese Beobachtungen decken sich mit anderen, bereits zuvor beschrieben, Heteroatom-funktionalisierten Polyfluorenen in den Kapiteln 2.8.2 und 2.8.3. Bei dem Einsatz von Methoxysilan-Gruppen an den Enden der Polymerkette verringern sich ebenfalls die Selektivität und die Konzentration einiger SWNT-Spezies im Vergleich zu **PF12**. Jedoch ist **PF12-endSi** im Vergleich zu den Seitenketten-funktionalisierten Pendants weitaus selektiver. Die optischen Dichten und die Intensität des Hintergrundspektrums sind mit denen des **PF12** vergleichbar.

---

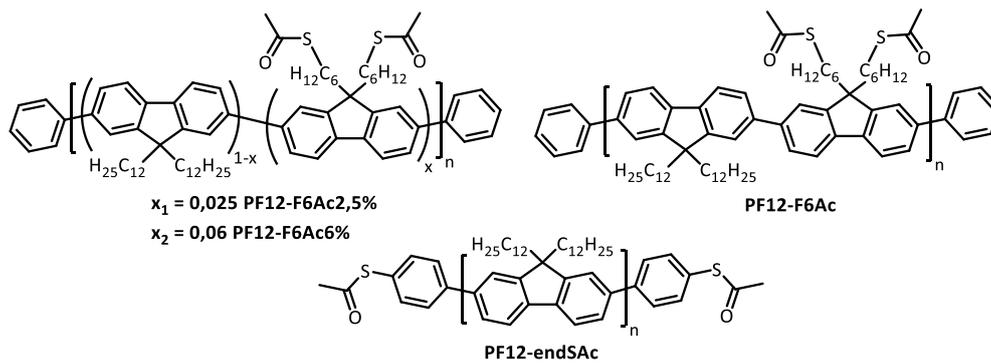
## 2.8.5 SWNT-wrapping mit Thio-funktionalisierten Polyfluorenen

Das Anlegen von ausgerichteten SWNT-Netzwerken ist für die Anfertigung von CNT-FETs von größter Wichtigkeit. So zeigen beispielsweise CNT-FETs mit SWNTs, die senkrecht zur Source- und Drain-Elektrode ausgerichtet sind, weitaus bessere Leistungen als vergleichbare FETs, die mit zufällig ausgerichteten SWNT-Netzwerken angefertigt wurden.<sup>196,197,198,199,200</sup> Der Grund hierfür liegt in der geringeren Anzahl an Perkolationskanälen, die die Leitfähigkeit beeinträchtigen. Als mögliche Maßnahmen für die Generierung eines ausgerichteten SWNT-Netzwerks seien spezielle Auftragungsmethoden des SWNT-Films, wie das "blade coating"<sup>196</sup> oder die Langmuir-Blodgett-Technik<sup>197</sup>, Dielektrophorese<sup>200</sup>, Selbstorganisation durch gezielte Lösemittelverdampfung<sup>198</sup>, durch funktionelle Gruppen<sup>89</sup> oder DNA<sup>83</sup> auf gewünschte Substrate genannt. Es ist von großer Bedeutung, praktikable Methoden zu entwickeln und diese für den großtechnischen Maßstab verfügbar zu machen. Die Verwendung von DNA als Ankergruppe ist sehr kostspielig und im großtechnischen Maßstab nicht praktikabel, da dafür DNA-Blockcopolymer mit sequenziell kontrollierter DNA dargestellt werden müssen. Die Selbstorganisation von Thiol-Gruppen an Goldsubstraten stellt hierbei eine gute Alternative dar.<sup>201</sup> So können mit Hilfe der Einführung von Thiol- bzw. Thioacetat-Gruppen in Polymere, die zum SWNT-wrapping verwendet werden, die *sc*-SWNTs besser auf dem Substrat ausgerichtet werden, was zu einer Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der CNT-FETs führt. Abbildung 2.45 zeigt idealisiert die Selbstorganisation von Thiol-Gruppen an ein Goldsubstrat und die Ausrichtung der umwickelten SWNTs entlang des Transistorkanals.<sup>202</sup>



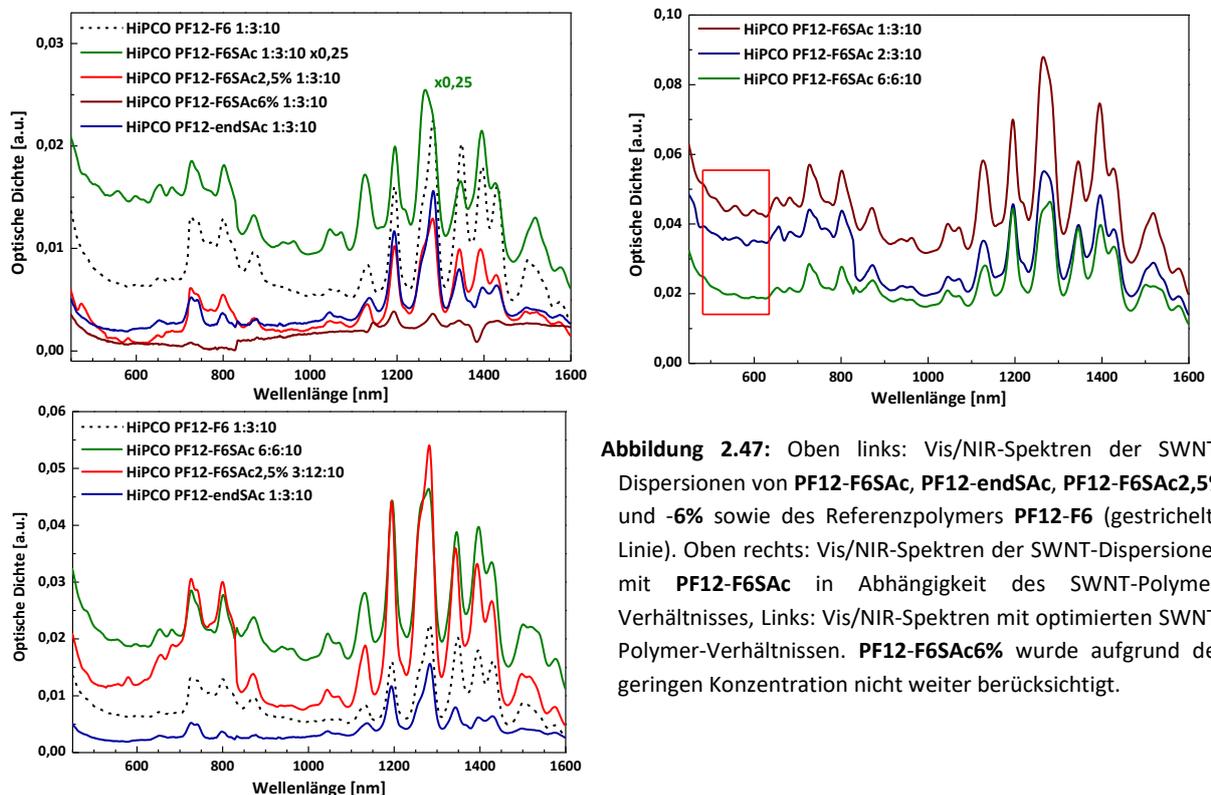
**Abbildung 2.45:** Schematische Darstellung der Selbstorganisation von Thiolen an Goldsubstraten in SWNT-FETs. Quelle: <sup>202</sup>

Im folgenden Abschnitt werden die optischen Eigenschaften der resultierenden SWNT-Dispersionen in Abhängigkeit des Anteiles an thiofunktionalisierten Gruppen beschrieben. Dabei wurden Polyfluorene mit Thioacetat endfunktionalisiert (**PF12-endSAc**, Kapitel 2.5.1) und mit Thioacetat-Gruppen in den Seitenketten (**PF12-F6SAc** und **PF12-F6SAc2,5%/6%**, Kapitel 2.6.2 und 2.7.2, Abbildung 2.46) beschrieben und die SWNT-Dispersionen von *Loi et al.* mit dem thiofreien Referenzpolymer **PF12-F6** verglichen (Abbildung 2.47, oben links).



**Abbildung 2.46:** Strukturformeln der schwefelhaltigen Polymere **PF12-F6SAc**, **-F6SAc2,5%**, **-F6SAc6%** und **PF12-endSAc**.

Des Weiteren wird die Abhängigkeit der SWNT-Selektion zum SWNT-Polymer-Verhältnis anhand von **PF12-F6SAc** gezeigt (Abbildung 2.47, oben rechts). Verifiziert wurden dabei der Einfluss des thiofunktionierten Comonomers und dessen Anteil in Polymeren auf die optische Dichte und Selektivität der resultierenden SWNT-Dispersionen. Zu diesem Zweck wurden die Dispersionen mittels Zentrifugieren angereichert und vom überschüssigen Polymer befreit.



**Abbildung 2.47:** Oben links: Vis/NIR-Spektren der SWNT-Dispersionen von **PF12-F6SAc**, **PF12-endSAc**, **PF12-F6SAc2,5%** und **-6%** sowie des Referenzpolymers **PF12-F6** (gestrichelte Linie). Oben rechts: Vis/NIR-Spektren der SWNT-Dispersionen mit **PF12-F6SAc** in Abhängigkeit des SWNT-Polymer-Verhältnisses, Links: Vis/NIR-Spektren mit optimierten SWNT-Polymer-Verhältnissen. **PF12-F6SAc6%** wurde aufgrund der geringen Konzentration nicht weiter berücksichtigt.

In Abbildung 2.47 ist die Wirkung von Thioacetat-Gruppen auf die Selektivität des SWNT-wrappings durch freie Elektronenpaare des Schwefels eindeutig erkennbar. Während bei dem alternierenden Copolymer **PF12-F6SAc** mit einem Thioacetat-Comonomer-Anteil von 50 % eine stark erhöhte optische Dichte bei schlechter Selektivität und hohem Hintergrundspektrum zu beobachten ist, so reduziert sich sowohl die optische Dichte, als auch das Hintergrundspektrum, bei gleichzeitiger Erhöhung der Selektivität, je geringer der Thioacetat-Anteil wird. Aufgrund des geringen Molekulargewichtes von **PF12-F6SAc6%** zeigt dieses Polymer nahezu keine

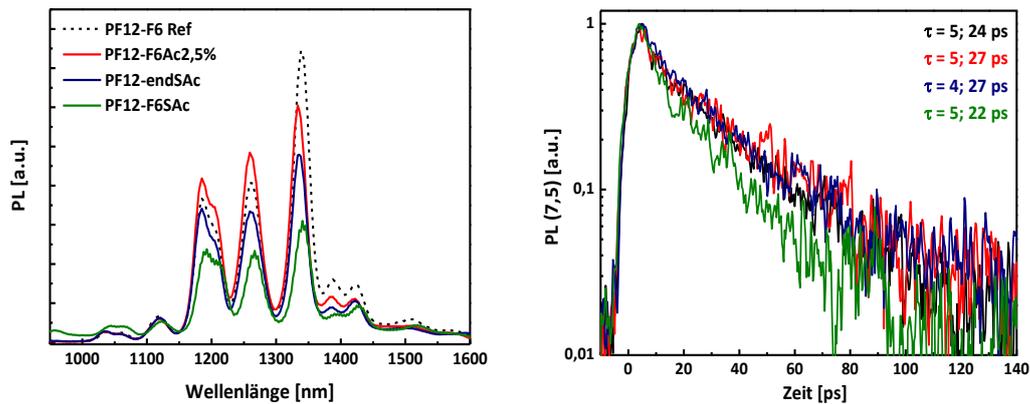
---

Individualisierung und wird von der weiteren Charakterisierung ausgeschlossen. Die Seitenketten-funktionalisierten Thiol-Polymere zeigen, im Gegensatz zu ihren Silan-funktionalisierten Pendants, keine Veränderung der individualisierten SWNT-Spezies, wenn sie mit dem Referenzpolymer **PF12-F6** verglichen werden. Während die Einführung von Thioacetat-Gruppen in der Seitenkette keinen Einfluss auf die selektierten SWNT-Spezies hat, so tendiert das endfunktionalisierte **PF12-endSAc** im Vergleich zum **PF12**-Homopolymer dazu, *sc*-SWNTs mit kleinerem Durchmesser zu individualisieren. Ferner ist dessen Selektivität mit der des Polyfluorens **PF8** zu vergleichen. Es wird eine gesteigerte Selektivität von **PF12-endSAc** beobachtet, welche sich durch ein sehr geringes Hintergrundspektrum und das Fehlen von Absorptionsbanden von *m*-SWNTs bemerkbar macht. Mögliche Gründe für eine erhöhte Selektivität von **PF12-endSAc** gegenüber kleineren SWNTs sind (I) ein geringeres Molekulargewicht im Vergleich zu den PF-Homopolymeren oder (II) die Veränderung der sterischen Hinderung am Kettenende durch die Thiol-Gruppe genannt. Die Thio-Gruppen können unter Umständen die zusätzlichen Anordnungsgeometrien, die bei PF mit langen Alkylsubstituenten möglich sind, erschweren oder blockieren. Das kann dann zu einer reduzierten Selektion von SWNTs mit größeren Durchmessern führen. Um diese Hypothese zu stützen, müssten weitere Experimente mit anderen, sterisch anspruchsvollen Endgruppen für das **PF12** durchgeführt werden und die Selektivität verifiziert werden.

Aus Arbeiten von Shea *et al.* ist bekannt, dass eine Änderung des SWNT-Polymer-Verhältnis die Selektivität des SWNT-wrappings der Dispersionen erhöhen kann.<sup>195</sup> Somit stellt dies, neben der Reduzierung des Anteils des Heteroatom-funktionalisierten Comonomers, eine weitere Möglichkeit der Reduktion von *m*-SWNTs dar. Dies wurde anhand von **PF12-F6SAc** gezeigt (Abbildung 2.47, oben rechts), indem Dispersionen mit unterschiedlichen Verhältnissen hergestellt und gemäß, der in Kapitel 2.8 erläuterten, allgemeinen Aufarbeitung prozessiert wurden. Der rot-markierte Bereich zeigt eine deutliche Reduzierung der Absorptionsbanden für *m*-SWNTs in Abhängigkeit zum SWNT-Polymer-Verhältnis. Das Verhältnis 6:6:10 zeigt zwar die geringste optische Dichte, jedoch ist die Intensität des Hintergrundspektrums am geringsten und es sind nahezu keinerlei Absorptionsbanden für *m*-SWNTs im Bereich von 450 - 600 nm zu identifizieren. Diese Optimierung wurde im Weiteren auch für das Polymer **PF12-F6SAc2,5%** durchgeführt, sodass die daraus resultierenden Absorptionsspektren unten links in Abbildung 2.47 zu sehen sind.

Mit den angereicherten Dispersionen von **PF12-F6SAc**, **PF12-F6SAc2,5%**, **PF12-endSAc** und **PF12-F6** wurden von Loi *et al.*, zur weiteren Verifizierung der Qualität, PL-Experimente durchgeführt. Dabei wurde bei gleichen Konzentrationen die PL der Dispersionen gemessen und miteinander verglichen (Abbildung 2.48). Zusätzlich wurden zeitaufgelöste PL-Messungen an

(7,5)-SWNTs bei  $\lambda_{\text{Ex}} = 1.050 \text{ nm}$  durchgeführt und die PL-Halbwertszeiten verglichen (Abbildung 2.48, rechts).

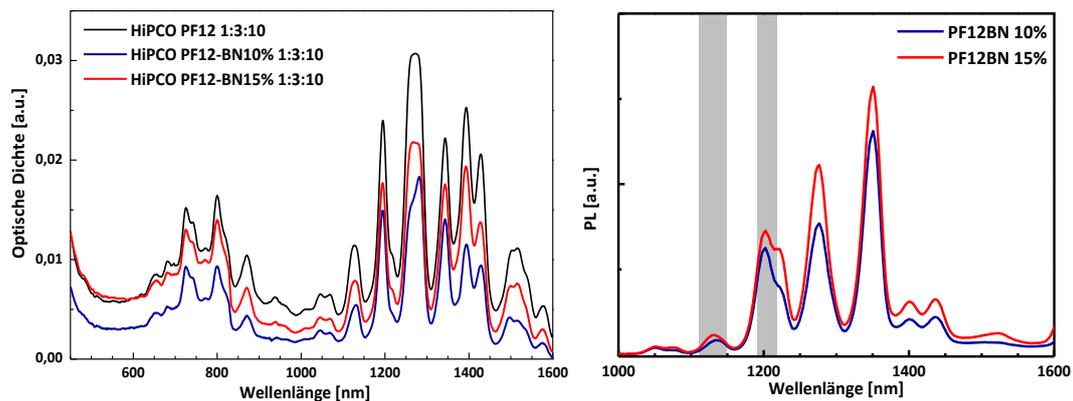


**Abbildung 2.48:** Links: PL-Spektren von angereicherten SWNT-Dispersionen mit **PF12-F6SAc** (grün), **PF12-F6SAc2,5%** (rot), **PF12-endSAc** (blau) und **PF12-F6** (Referenz, gestrichelte Linie), Rechts: Zeitaufgelöste PL von (7,5) SWNTs, umwickelt von den zuvor genannten Polymeren, angeregt bei 1.050 nm. Die Farben entsprechen den Polymeren in der linken Abbildung.

Die Referenzprobe **PF12-F6** zeigt dabei die höchste PL-Intensität. Je höher der Anteil an Thioacetat-Gruppen im Polymer ist, desto geringer ist die PL-Intensität. Dies ist auf das Vorhandensein von SWNT-Bündeln zurückzuführen, die auch *m*-SWNTs enthalten können. Zur weiteren Aufklärung kann die zeitaufgelöste PL-Spektroskopie bei (7,5)-SWNTs hinzugezogen werden (Abbildung 2.48, rechts). Die Halbwertszeit der Exzitonen in *sc*-SWNTs liegt zwischen 20 - 30 ps, was den Halbwertszeiten für PF-individualisierte *sc*-SWNTs und den hier vorgestellten Dispersionen von funktionalisierten PFs entspricht.<sup>80,203,204</sup> Bereits publizierte Literatur konnte zeigen, dass Proben, die mit *m*-SWNTs kontaminiert sind, Halbwertszeiten besitzen, die um eine Größenordnung kleiner sind.<sup>194</sup> Das alternierende Copolymer **PF12-F6SAc** zeigt zwar eine höhere Affinität gegenüber *sc*-SWNTs, jedoch auch gegenüber *m*-SWNTs und Bündeln, das sich in ein hohes Hintergrundspektrum der Vis/NIR-Messungen sowie in der geringeren PL-Ausbeute äußert. Die niedrige PL-Ausbeute und PL-Abklingzeit sind weitere Indizien für mehr mögliche Wege der strahlungslosen Exzitonrelaxation, bedingt durch die Bildung von kleinen SWNT-Bündeln oder *m*-SWNTs. Die Halbwertszeit der SWNTs, die mit **PF12-F6SAc2,5%** und dem endfunktionalisierten **PF12-endSAc** individualisiert wurden, liegen im Bereich der Dispersion des thiofreien Referenzpolymers **PF12-F6**. Somit hat ein geringer Gehalt von Thiofunktionalitäten keinen negativen Einfluss auf das SWNT-wrapping. **PF12-endSAc** sowie **PF12-F6SAc2,5%** zeigen gute SWNT-wrapping-Eigenschaften. Mit angereicherten Dispersionen der SWNT-Hybride von **PF12-F6** und **PF12-F6SAc2,5%** wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Maria Loi CNT-FETs angefertigt, deren Eigenschaften im Kapitel 2.9.2 zusammengefasst sind.

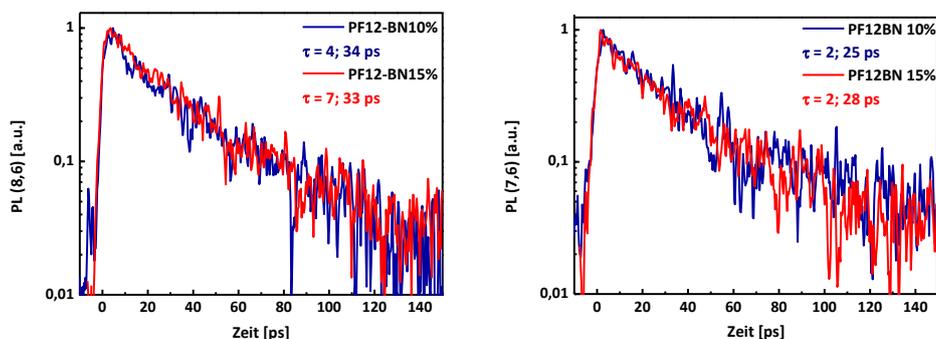
## 2.8.6 SWNT-wrapping mit Fluoren-Binaphthyl-Copolymeren

Durch die Arbeiten von Ozawa *et al.* ist bereits bekannt, dass **PFO** mit Anteilen an Binaphthyl-Einheiten in der Lage ist, SWNTs zu selektieren.<sup>21</sup> Auf Basis dieser Experimente wurden zwei statistische Fluoren-Copolymere mit unterschiedlichen Anteilen des Comonomers 2,2'-Didodecyloxy-1,1'-binaphthalin (BN) synthetisiert (**PF12-BN**, Kapitel 2.7.3), die von Loi *et al.* auf ihre Fähigkeit des SWNT-wrappings untersucht wurden. Für die BN-Einheiten wurde ein racemisches Gemisch verwendet, da lediglich der Einfluss des Gehaltes des BNs auf die Fähigkeit des Umwickelns getestet wurde. Abbildung 2.49 zeigt die Vis/NIR- und PL-Spektren.



**Abbildung 2.49:** Rechts: Absorptionsspektren von HiPco-SWNT-Dispersionen mit **PF12-BN10%** (blau) und **PF12-BN15%** (rot) mit **PF12** (gestrichelt) als Referenz. Links: PL-Spektren derselben Dispersionen.\*Die grauen Banden markieren die SWNT-Spezies (7,6) und (8,6).

Dabei zeigen die SWNT-Dispersionen beider statistischer Copolymere vergleichbare Intensitäten; im Vergleich zu **PF12** nur leicht geringer. Ein Vergleich der PL-Intensität zwischen **PF12-BN10%** und **-BN15%** konnte keine nennenswerten Unterschiede zeigen. Ein direkter Vergleich der PL-Intensität mit **PF12** kann aufgrund der Verwendung eines anderen SWNT-Batches und anderer Parametern beim Prozessieren der Dispersionen nicht durchgeführt werden, da die absolute PL-Intensität dadurch zu stark abweicht. Zur weiteren Betrachtung wurden aus diesem Grund, normierte zeitaufgelöste PL-Messungen an (7,6)-SWNTs ( $\lambda_{\text{Ex}} = 1.130 \text{ nm}$ ) und (8,6)-SWNTs ( $\lambda_{\text{Ex}} = 1.200 \text{ nm}$ ) durchgeführt und mit **PF12** verglichen (Abbildung 2.50).



**Abbildung 2.50:** Vergleich der Photolumineszenz-Intensität. Links: PL-Abklingkurve bei (7,6)-SWNTs. Rechts: PL-Abklingkurve bei (8,6)-SWNTs  $\tau$  entspricht der ersten bzw. zweiten Halbwertszeit.

---

Die zeitaufgelösten PL-Messungen konnten zeigen, dass die statistischen Copolymere ausschließlich halbleitende SWNTs selektieren. Dabei verhalten sich beide Polymere erwartungsgemäß sehr ähnlich, was auf den geringen strukturellen Unterschied zurückzuführen ist. Im Vergleich zu Dispersionen mit **PF12**-SWNTs liegen die Halbwertszeiten für das PL-Abklingen bei (7,6)-SWNTs jedoch niedriger ( $\tau_1 = 2/2$ ;  $\tau_2 = 25/28$  ps **PF12-BN10%**/**-BN15%** im Vergleich zu  $\tau_1 = 7$ ;  $\tau_2 = 39$  ps für **PF12**). Diese überraschend große Differenz gegenüber dem strukturähnlichen **PF12** konnte bisweilen nicht geklärt werden.

## 2.9 Organische Feldeffekt-Transistoren auf Basis von SWNT-Polyfluoren-Hybriden

Wie bereits in Kapitel 1.5.2 erwähnt, liegt ein besonderes Interesse in der Entwicklung von Alternativen zu Silizium in Transistoren. Die Verwendung von halbleitenden SWNTs in CNT-FETs ist dabei ein vielversprechender Ansatz, die Transistortechnologie zu revolutionieren. Die für CNT-FETs benötigten *sc*-SWNTs müssen dabei von hoher Reinheit, frei von *m*-SWNTs und in hohem Maße individualisiert sein. Zu diesem Zweck wurden diverse Verfahren zur Aufreinigung von SWNT-Gemische entwickelt, die in Kapitel 1.5 bereits beschrieben wurden. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit wird auf das "polymer-wrapping" von SWNTs (Kapitel 1.5.2) gelegt, das zu hochreinen, individualisierten *sc*-SWNTs in konzentrierten SWNT-Dispersionen führt. Diese werden durch mehrmaliges Ultrazentrifugieren, angereichert und von überschüssigem Polymer befreit (Prozessierung siehe Kapitel 2.8). Mit diesen angereicherten Dispersionen wurden anschließend von der Arbeitsgruppe von Prof. Maria Loi in Groningen, Niederlande, Netzwerk-CNT-FETs hergestellt. Deren Charakteristika sind im folgenden Kapitel zusammengefasst. Dabei wurden CNT-FETs mit ungeordneten SWNT-Netzwerken aus **PF12**-dispergierten *sc*-SWNTs prozessiert, wobei jeweils HiPco- und SO-SWNTs verwendet wurden und die resultierenden Bauteile miteinander verglichen (Kapitel 2.9.1). In Kapitel 2.9.2 werden CNT-FETs beschrieben, die aus geordneten SWNT-Netzwerken bestehend aus **PF12-SAc2,5%**-dispergierten *sc*-SWNTs, erstellt wurden. Realisiert wird dies durch kovalente Wechselwirkungen von den Thioacetat-Gruppen des Polymers mit einem Goldsubstrat. Diese CNT-FETs werden mit ihrem ungeordneten Pendant aus **PF12**-dispergierten SWNTs verglichen.

### 2.9.1 CNT-FETs auf Basis von PF-Homopolymer-dispergierten SWNTs

Mit den in Kapitel 2.8.1 beschriebenen angereicherten SWNT-Dispersionen, auf Basis von **PF12**-HiPco-SWNTs und **PF12**-SO-SWNTs wurde von Loi *et al.* SWNT-Netzwerk-FETs realisiert, wobei ähnliche Anfangskonzentrationen von SWNTs bei den HiPco- und SO-SWNTs verwendet wurden.

---

Dabei wurden die SWNTs mittels einfachem Auftropfen ("drop cast"-Methode) aufgetragen. Dies führt zu einem zufällig verteilten SWNT-Netzwerk. Ein Ausglüh-Schritt (annealing) bei hoher Temperatur entfernt im Anschluss das Polymer von den SWNTs. Zusätzlich zu Siliziumoxid als Dielektrikum wurde ein Ionen-Gel (1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfon)imid [EMIM][TFSI]<sup>205</sup>) eingesetzt und als zweite Komponente eine elektrische Doppelschicht (electric-double-layer - EDL) verwendet.

Beide Bauteile zeigen ambipolares Verhalten (n- und p-Betrieb), was auf das gute lineare und gesättigte Verhalten bei Elektronen- sowie auch Lochakkumulation zurückgeführt werden kann. Des Weiteren zeichnen sich die Bauteile durch hohe On/Off-Verhältnisse von  $>10^4$  bei der HiPco-SWNT-FET bzw.  $>10^5$  bei der SO-SWNT-FET bei  $V_D = 0,2$  V aus.<sup>80</sup> Für den HiPco-SWNT-FET liegen die Mobilitäten bei  $\mu = 5,7$  cm<sup>2</sup>/Vs für die Löcher und 3,6 cm<sup>2</sup>/Vs für die Elektronen. Im Falle der SO-SWNT-FET sind die Mobilitäten noch höher:  $\mu_h = 14,3$  cm<sup>2</sup>/Vs für Löcher und  $\mu_e = 16,4$  cm<sup>2</sup>/Vs für Elektronen.<sup>80</sup> Diese Werte sind extrem hoch für den einfachen Aufbau der FETs und die Verwendung von zufällig verteilten SWNT-Netzwerken. Die größeren SO-SWNTs zeigen im Vergleich zu den HiPco-SWNTs eine bessere Performance, obwohl die Aufreinigung aus einer ähnlichen Menge an Startmaterial erfolgt ist. Somit führt die neue Möglichkeit der Separierung und Individualisierung von SO-SWNTs mit großen Durchmessern über **PF12** und deren Verwendung in CNT-FETs zu einer Verbesserung der Charakteristika des FET im Vergleich zu FETs mit den kleineren HiPco-SWNTs. In beiden Fällen konnten mittels SWNT-wrapping mit **PF12** hochkonzentrierte, in hohem Maß individualisierte *sc*-SWNTs in sehr guter Qualität gewonnen werden und damit effektive Bauteile fabriziert werden.<sup>80</sup>

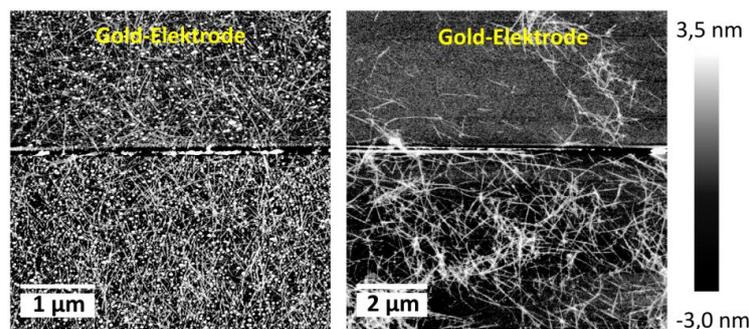
## 2.9.2 Selbstorganisation von *sc*-SWNTs für ausgerichtete Netzwerk-CNT-FETs

In diesem Kapitel wird die Selbstorganisation von *sc*-SWNTs, die mit thiolhaltigen Polymeren umwickelt sind, an Goldelektroden beschrieben. Die Arbeiten an diesem Thema wurden von Dr. Widianta Gomulya aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Maria Loi durchgeführt.<sup>202</sup> Thiol-Gruppen sind in der Lage kovalente Bindungen mit Goldoberflächen einzugehen und sind folglich für eine Selbstorganisation geeignet. Lobez und Afzali (IBM) arbeiteten 2013 bereits an der Thematik der Selbstorganisation anhand von seitenkettenfunktionalisierten P3HTs. Sie verwendeten ebenfalls eine Thiol-Gruppe als Ankergruppe am Seitenkettenende und konnten erfolgreich Wechselwirkungen der SWNT-P3HT-Hyride an, mit Gold beschichtete, Substrate zeigen.<sup>89</sup>

Die Selektivität der synthetisierten, thiolhaltigen Polyfluorene (endfunktionalisiert in Kapitel 2.5.1 und seitenkettenfunktionalisiert in Kapitel 2.6.2 und 2.7.2) gegenüber *sc*-SWNTs wurde bereits in Kapitel 2.8.5 beschrieben. Für das statistischen Copolymer **PF12-F6SAc2,5%** mit 2,5 % Thiol-Gruppen konnte dabei die beste Selektivität festgestellt werden, die nahezu der des

schwefelfreien Referenzpolymers **PF12-F6** entspricht und hochreine *sc*-SWNT-Dispersionen lieferte. Diese SWNTs wurden anschließend mittels „drop-casting“ auf ein, mit Gold beschichtetes, Silizium-Substrat abgeschieden und damit Netzwerk-CNT-FETs angefertigt. Dazu wurde das mit Gold beschichtete Substrat für eine Stunde mit angereicherten SWNT-Dispersion behandelt.

Netzwerk-CNT-FETs, die mit Thiol-selektierten *sc*-SWNTs angefertigt wurden, zeigen einen Stromfluss  $I_D$ , der drei Größenordnungen größer ist (mA-Bereich) als das Referenz-Bauteil mit thioolfreiem **PF12-F6** ( $\mu$ A-Bereich).<sup>202</sup> Der höhere Strom  $I_D$  im angeschalteten Zustand ist ein solider Beweis für die bessere Bindung der *sc*-SWNTs an die Goldelektrode/Substrat und wird im Folgenden auch durch AFM-Aufnahmen bestätigt (Abbildung 2.51). Beide Bauteile zeigen ein ambipolares Verhalten mit nahezu symmetrischem Elektronen- und Lochstrom. Die On/Off-Verhältnisse liegen bei  $10^4$  für Elektronen bzw.  $10^5$  für Löcher. Eine Erhöhung der Drain-Spannung  $V_D$  erhöht ebenfalls das On/Off-Verhältnis, was ein typisches Charakteristikum für ambipolare Transistoren ist. Für die thioldispersierten SWNT-FETs konnten Mobilitäten von  $\mu_h = 9,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Löcher, bzw. von  $\mu_e = 15,97 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Elektronen errechnet werden. Das Referenz-Bauteil zeigte lediglich Mobilitäten von  $\mu_h = 0,05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bzw.  $\mu_e = 0,07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>202</sup> Die resultierenden Ladungsträgermobilitäten der SWNT-FETs mit selbstorganisierten *sc*-SWNTs sind extrem hoch, vor allem, wenn die nahezu perfekte Ambipolarität berücksichtigt wird. Ein Vergleich der Ladungsträgermobilitäten mit ambipolaren Transistoren der Arbeitsgruppe Loi *et al.* ( $\mu_h = 14$  bzw.  $\mu_e = 16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )<sup>80</sup>, die die größeren SO-SWNTs ( $\varnothing \approx 1,5 \text{ nm}$ ) und ein Ionen-Gel als Dielektrikum verwendeten (Kapitel 2.9.1), veranschaulicht die gute Performance dieser einfachen Bauteile durch Selbstorganisation. In Abbildung 2.51 sind die AFM-Aufnahmen der SWNT-Netzwerke, die mit SWNT-Dispersionen aus **PF12-F6SAc2,5%** bzw. **PF12-F6** und HiPco-SWNTs erhalten wurden, dargestellt. In der linken Probe, die mit dem thiolhaltigen Polymer **PF12-F6SAc2,5%** prozessiert wurde erkennt man ein homogenes, dichtes SWNT-Netzwerk sowohl auf der Goldelektrode als auch im aktiven Kanal, bestehend aus hochgradig individualisierten SWNTs. Bei der thioolfreien Probe mit der Referenz **PF12-F6** hingegen ist lediglich ein SWNT-Netzwerk mit niedriger Dichte im aktiven Kanal mit einigen SWNT-Bündeln und eine noch spärlichere SWNT-Verteilung auf der Goldelektrode erkennbar.<sup>202</sup>



**Abbildung 2.51:** AFM-Aufnahmen von SWNTs dispergiert mit **PF12-F6SAc2,5%** (links) und **PF12-F6** (rechts) in SWNT-FETs. Oben sind die Gold-Elektroden, unten die aktiven Transistorkanäle zu beobachten. **Quelle:** <sup>202</sup>

Die AFM-Aufnahmen und die hervorragende Performance der SWNT-FETs mit thioldispertierten SWNTs an Si/SiO<sub>2</sub> und Goldelektroden konnten beweisen, dass diese Technologie eine wichtige Rolle in der zukünftigen Fabrikation von homogenen SWNT-Netzwerken spielen könnte. Durch einfaches Eintauchen des Substrates in die SWNT-Dispersion können so homogene Netzwerke generiert und effiziente Kontakte mit der Goldelektrode geformt werden. Vor allem in Hinsicht auf die Technologie der großflächigen Fabrikation von homogenen SWNT-Netzwerken im industriellen Maßstab stellt diese Methode eine extrem potente Möglichkeit dar.

## 2.10 Zusammenfassung und Ausblick

### 2.10.1 Zusammenfassung

In Kapitel 2.4 bis 2.7 dieser Arbeit wurden eine Reihe von Polyfluorenen sowie deren Synthese und Charakterisierung vorgestellt. Die in Kapitel 2.4 beschriebenen Fluoren-Homopolymere **PF8 - PF18** konnten in sehr guten Ausbeuten mit Molekulargewichten jenseits von  $M_n = 100.000$  g/mol synthetisiert werden. Endfunktionalisierte Fluoren-Homopolymere auf Basis von **PF12 - PF12-endSAc**, **PF12-endNH** und **PF12-endSiOMe** - (Kapitel 2.5) zeigten im Vergleich zu **PF12** ähnliche optische wie auch physikalische Eigenschaften. In Tabelle 2.17 sind alle erzielten Ausbeuten und Molekulargewichte der unfunktionalisierten und endfunktionalisierten Fluoren-Homopolymere gelistet:

**Tabelle 2.17:** Ausbeuten und erzielte Molekulargewichte der synthetisierten Fluoren-Homopolymere.

<i><b>Polymer</b></i>	<i><b>Ausbeute [%]</b></i>	<i><b>M<sub>n</sub> [g/mol]</b></i>	<i><b>M<sub>w</sub> [g/mol]</b></i>	<i><b>PDI</b></i>
<i><b>PF8</b></i>	84	99 400	270 000	2,71
<i><b>PF10</b></i>	87	322 000	850 000	2,64
<i><b>PF12</b></i>	95	272 000	589 000	2,17
<i><b>PF15</b></i>	70	351 000	1 080 000	3,08
<i><b>PF18</b></i>	95	336 000	840 000	2,50
<i><b>PF12-endNH</b></i>	90	38 600	105 800	2,74
<i><b>PF12-endStyr</b></i>	79	38 400	69 700	1,82
<i><b>PF12-endSiOMe</b></i>	87	38 400	69 700	1,82
<i><b>PF12-endSAc</b></i>	59	22 400	40 800	1,82

Durch die Einführung von funktionellen Gruppen - Alkylamine, Organophosphate und Thiole/Thioacetate - in die Seitenketten von alternierenden Fluoren-Copolymeren (**PF12-F6N**, **PF12-F6POEt**, **PF12-F6S** und **PF12-F6SAc**, Kapitel 2.6.2) stieg der Einfluss der Heteroatome auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers erwartungsgemäß an, mit der Folge, dass die resultierenden Copolymere andere - im Falle von **PF12-F6S** deutlich schlechtere - Lösungs-

eigenschaften besaßen. **PF12-F6SAc** wurde daraufhin als besser lösliche Alternative zu **PF12-F6S** synthetisiert. Die funktionellen Gruppen wurden, mit Ausnahme von **PF12-F6N**, polymeranalog über ein, mittels Suzuki-Kreuzkupplung synthetisiertes, Precursor-Polymer **PF12-F6Br** eingeführt. Als Referenz Polymer wurde **PF12-F6** synthetisiert. **PF12-F6Br** sowie die funktionalisierten Polymere **PF12-F6S**, **PF12-F6SAc** und **PF12-F6POEt**, konnten mit Molmassen  $M_n \approx 30.000$  g/mol hergestellt werden. Bei **PF12-F6N** konnte ein zahlengemittelttes Molekulargewicht von  $M_n = 16.000$  g/mol erzielt werden.

Pyridinhaltige, alternierende Copolymere **PF12-Py**, **PF12-BPy** und **PF12-Phen** wurden erfolgreich über eine Suzuki-Kreuzkupplung in guten Ausbeuten und mit Molekulargewichten  $M_n > 10.000$  g/mol synthetisiert und deren opto-elektronische Eigenschaften mit dem Fluoren-Homopolymer **PFO** verglichen (Kapitel 2.6.3). Das Einführen von stickstoffhaltigen Aromaten als Comonomer in das Polyfluorenrückgrat hatte dabei keinen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften in Lösung oder auf die Energieniveaus der Grenzorbitale im Polymer. Tabelle 2.18 zeigt alle Ausbeuten der synthetisierten alternierenden Fluoren-Copolymere und ihre erzielten Molekulargewichte der hochmolekularen Fraktionen:

**Tabelle 2.18:** Ausbeuten und GPC-Daten der synthetisierten, alternierenden Fluoren-Copolymere. Die kursiven Werte wurden der GPC des Precursor Polymers **PF12-F6Br** entnommen.

<b>Polymer</b>	<b>Ausbeute [%]</b>	<b><math>M_n</math> [g/mol]</b>	<b><math>M_w</math> [g/mol]</b>	<b>PDI</b>
<b>PF12-F6</b>	47	28 900	44 600	1,55
<b>PF12-F6Br</b>	44	35 000	55 000	1,58
<b>PF12-F6S</b>	89	35 000	55 000	1,58
<b>PF12-F6SAc</b>	77	35 000	55 000	1,58
<b>PF12-F6POEt</b>	94	35 000	55 000	1,58
<b>PF12-F6N</b>	66	16 000	44 600	2,77
<b>PF12-Py</b>	70	13 000	23 000	1,80
<b>PF12-BPy</b>	82	18 500	33 500	1,92
<b>PF12-Phen</b>	74	10 900	21 700	1,98

Im Weiteren wurde eine Reihe von statischen Copolymeren mit Seitenketten-funktionalisierten Comonomeren mit variierendem Gehalt (**PF12-F6SAcx%**, **PF12-F6Siz%**, Kapitel 2.7.2) sowie zwei Copolymere mit Binaphthyl-Comonomere (**PF12-BNy%**, Kapitel 2.7.3, Abbildung 2.55) über eine Kupplung nach Yamamoto synthetisiert und charakterisiert. Dabei konnte beobachtet werden, dass Thio-Funktionalitäten durch Inhibierung der Nickel(0)-Spezies einen negativen Einfluss auf das Molekulargewicht, das Verhältnis der Molanteile der Comonomere im Polymer und die Ausbeute haben, sofern diese Gruppe nicht polymeranalog eingeführt wurde. Durch den geringen Gehalt der funktionalisierten Comonomere von 5% (**PF12-F6SAc2,5%**) bis zu 15 Mol% (**PF12-BN15%**) waren keine signifikanten Unterschiede in den optischen Eigenschaften im

Vergleich zu **PF12** erkennbar. Bei **PF12-FSi20%** und **PF12-F6SAc6%** war der Umsatz der funktionellen Gruppen bzw. des Comonomers nicht quantitativ. Die Ausbeuten und GPC-Daten sowie die experimentell erwarteten Molanteile des Comonomers und die über NMR-kalkulierten sind in Tabelle 2.19 tabellarisch festgehalten:

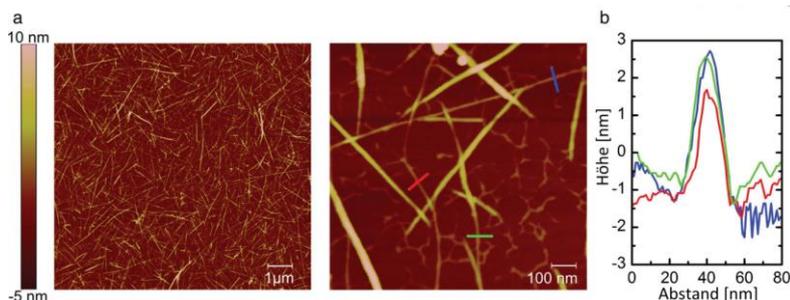
**Tabelle 2.19:** Ausbeuten, GPC-Daten sowie die experimentell erwarteten und die über NMR-kalkulierten Comonomer-Anteile der synthetisierten statistischen Fluoren-Copolymere.

<b>Polymer</b>	<b>Ausbeute [%]</b>	<b><math>n_{exp}</math> [%]</b>	<b><math>n_{NMR}</math> [%]</b>	<b><math>M_n</math> [g/mol]</b>	<b><math>M_w</math> [g/mol]</b>	<b>PDI</b>
<b>PF12-F6SAc2,5%</b>	87	5	2,5	30 600	104 000	3,74
<b>PF12-F6SAc6%</b>	64	20	6	6 700	12 700	1,89
<b>PF12-Fall7%</b>	79	6,7	7	235 000	536 000	2,28
<b>PF12-Fall20%</b>	98	20	20	172 000	459 000	2,68
<b>PF12-FSi7%</b>	89	6,6	5 (1)*	235 000	536 000	2,28
<b>PF12-FSi20%</b>	77	20	8 (12)*	172 000	459 000	2,68
<b>PF12-BN10%</b>	88	11	12	73000	184000	2,52
<b>PF12-BN15%</b>	71	16	17	154000	353000	2,30

\* die Zahl in Klammern entspricht den Molanteilen der verbliebenen Allyl-Gruppe.

Anschließend wurden die in Kapitel 2.4 bis 2.7 vorgestellten Polyfluorene von *Loi et al.* am Zernike Institute for Advanced Materials in Groningen auf ihre Fähigkeit des SWNT-wrappings und der Selektivität gegenüber *sc*-SWNT getestet (Kapitel 2.8). Die Qualität und Konzentration der individualisierten SWNTs wurde mittels Vis/NIR- sowie Photolumineszenz-Spektroskopie verifiziert. Für ausgewählte Fälle wurden im Weiteren zeitaufgelöste PL-Messungen durchgeführt. Mit SWNT-Dispersionen von vielversprechende Kandidaten wurden SWNT-FETs angefertigt und deren Charakteristika kurz beschrieben (Kapitel 2.9).

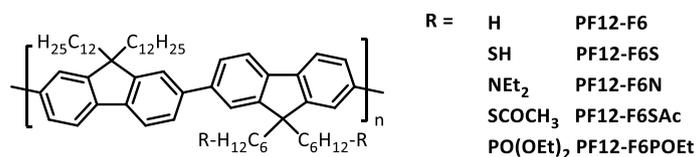
Durch die Reihe von Poly(9,9-dialkylfluoren)en konnte **PF12** als potentester Vertreter für die Selektion von HiPco-SWNTs und auch SO-SWNTs ausgemacht werden. Polyfluorene mit längeren Alkylketten (**PF12** - **PF18**) waren in der Lage die größeren SO-SWNTs zu selektieren. So konnten erstmalig konzentrierte Dispersionen von *sc*-SO-SWNT in hoher Reinheit generiert und AFM-Aufnahmen dieser individualisierten SWNTs angefertigt werden (Abbildung 2.52).<sup>80</sup> CNT-FETs mit SiO<sub>2</sub> und einem Ionen-Gel als Dielektrikum wurden mit Dispersionen von **PF12**-HiPco- und **PF12**-SO-SWNT-Hybride mittels einfachen "drop-casting" prozessiert. Dabei zeigten diese SWNT-FETs ambipolare Eigenschaften und gute On/Off-Verhältnisse von über 10<sup>4</sup> bei HiPco-SWNT-FETs und über 10<sup>5</sup> für SO-SWNT-FETs.<sup>80</sup> Für die SO-SWNT-FETs wurden trotz des einfachen Aufbaus der FETs rekordverdächtige Ladungsträgermobilitäten von  $\mu_h = 14,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Löcher und  $\mu_e = 16,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Elektronen erzielt.<sup>80</sup>



**Abbildung 2.52:** a) AFM-Aufnahmen von zufällig verteilten SO-SWNTs auf einem Glimmer-Substrat.  
b) Höhenprofil von drei verschiedenen SWNTs aus den AFM-Aufnahmen.<sup>80</sup>

Ferner wurden zur Untersuchung des Einflusses von Endgruppen auf die SWNT-Selektivität **PF12**-Derivate dargestellt, die mit Thiol (**PF12-endSH**) bzw. Trimethoxysilan (**PF12-endSiOMe**) endfunktionalisiert wurden (Kapitel 2.5). Diese wurden mit **PF12** und ihren seitenkettenfunktionalisierten Analoga verglichen. Sowohl **PF12-endSH** wie auch **PF12-endSiOMe** zeigten ähnliche Wrapping-Fähigkeiten wie das **PF12**. Anders als die seitenkettenfunktionalisierten Pendants erwies sich der Einfluss der funktionellen Gruppen als so gering auf, sodass die Selektivität gegenüber *sc*-SWNTs nicht negativ beeinflusst wurde.

Die in Kapitel 2.6 vorgestellten alternierenden Polyfluorenen mit Heteroatom-funktionalisierter Seitengruppen (**PF12-F6N**, **PF12-F6POEt**, **PF12-F6S** und **PF12-F6SAc**, Abbildung 2.53) wurden ebenfalls auf ihre Wrapping-Eigenschaften untersucht (Kapitel 2.8.2 - 2.8.5). Das heteroatomfreie **PF12-F6** wurde dabei als Referenz verwendet. Dieses zeigte im Vergleich zu **PF12** nahezu identische Wrapping-Eigenschaften.



**Abbildung 2.53:** Für diese Arbeit synthetisierte alternierende Fluoren-Copolymere.

Durch die Einführung eines Heteroatoms an das Ende der Seitenketten kommt es bei den SWNT-Dispersionen mit den alternierenden Fluoren-Copolymeren zu einer Erhöhung der optischen Dichte und folglich zu einer höheren Anzahl an individualisierten SWNTs, auf Kosten der Selektivität zwischen *sc*- und *m*-SWNTs, das durch Absorptionssignale zwischen 450 – 600 nm und erhöhte Basislinien im Vis/NIR-Spektrum bestätigt wurde.

Des Weiteren wurden drei alternierende Fluoren-Copolymere mit stickstoffhaltigen Aromaten als Comonomere (**PF12-Py**, **PF12-BPy**, **PF12-Phen**, Abbildung 2.54) synthetisiert und ebenfalls auf ihre Fähigkeit des SWNT-wrappings untersucht. Aus der Literatur war bereits bekannt, dass Copolymere aus **PFO** und Pyridin fähig sind *sc*-SWNTs zu selektieren.<sup>163</sup>

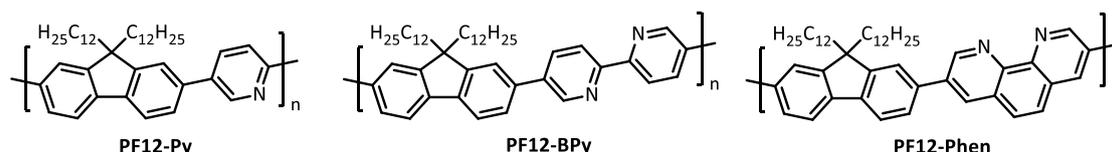


Abbildung 2.54: Alternierende, stickstoffhaltige Fluoren-Copolymere **PF12-Py**, **PF12-Bpy** und **PF12-Phen**.

Mit **PF12-Py** und **PF12-BPy** konnten dabei HiPco-SWNT-Dispersionen mit vergleichbarer optischen Dichte wie mit **PF12** generiert werden. **PF12-Phen** war jedoch, vermutlich aufgrund der starren Natur beider Comonomere, nur bedingt in der Lage, SWNTs zu selektieren. Wird die Stickstoff-Funktionalität, im Falle von **PF12-F6N** (Abbildung 2.53) in die Seitengruppe transferiert, so verliert das resultierende Polymer, aufgrund von Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares des Stickstoffes mit *m*-SWNTs, seine Fähigkeit der Selektion von *sc*-SWNTs.

Aus der Literatur waren im Weiteren Arbeiten mit Fluoren-Binaphthyl-Copolymeren (**PFO-BN**) mit Octyloxy-Seitengruppen bekannt, die eine Selektion von *sc*-SWNTs zuließen.<sup>21</sup> Durch Verwendung einer Dodecyl-Seitengruppe in der Fluoren- und einer Dodecyloxy-Seitengruppe in der Binaphthyl-Einheit wurde eine verbesserte Selektion und erhöhte SWNT-Konzentrationen PFO-BN erwartet. Dafür wurden zwei statistische Copolymere aus 9,9-Didodecylfluoren und variierendem Gehalt an 2,2'-Didodecyloxy-1,1'-binaphthalin (**PF12-BN10%** und **PF12-BN15%**, Abbildung 2.55, Kapitel 2.7.3) synthetisiert und das SWNT-wrapping an HiPco-SWNTs von *Loi et al.* untersucht. SWNT-Dispersionen beider statistischen Copolymere zeigten zu **PF12** stark ähnliche SWNT-Konzentrationen und -Reinheiten, was auch durch zeitaufgelöste PL-Spektroskopie verifiziert wurde. Die optischen Dichten der SWNT-Dispersionen waren im Vergleich zum PFO-BN ebenfalls höher. Dies bestätigte den erwarteten Trend der Verbesserung des SWNT-wrappings durch Einführung von Dodecyl- bzw. Dodecyloxy-Seitenketten in das Fluoren-Binaphthyl-Copolymer.

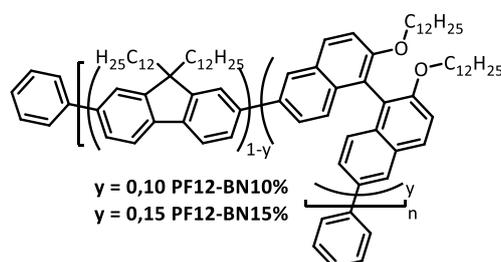
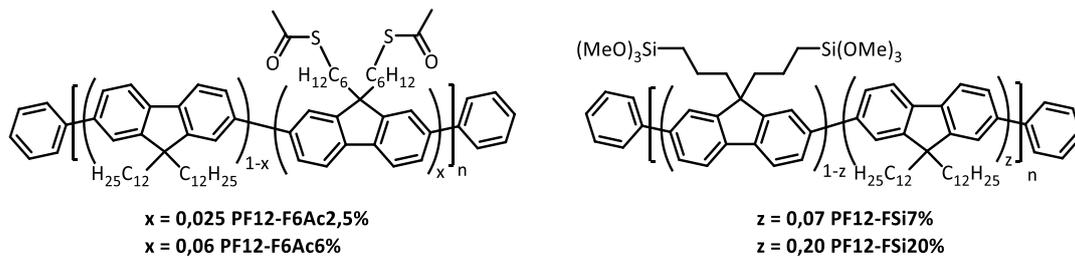


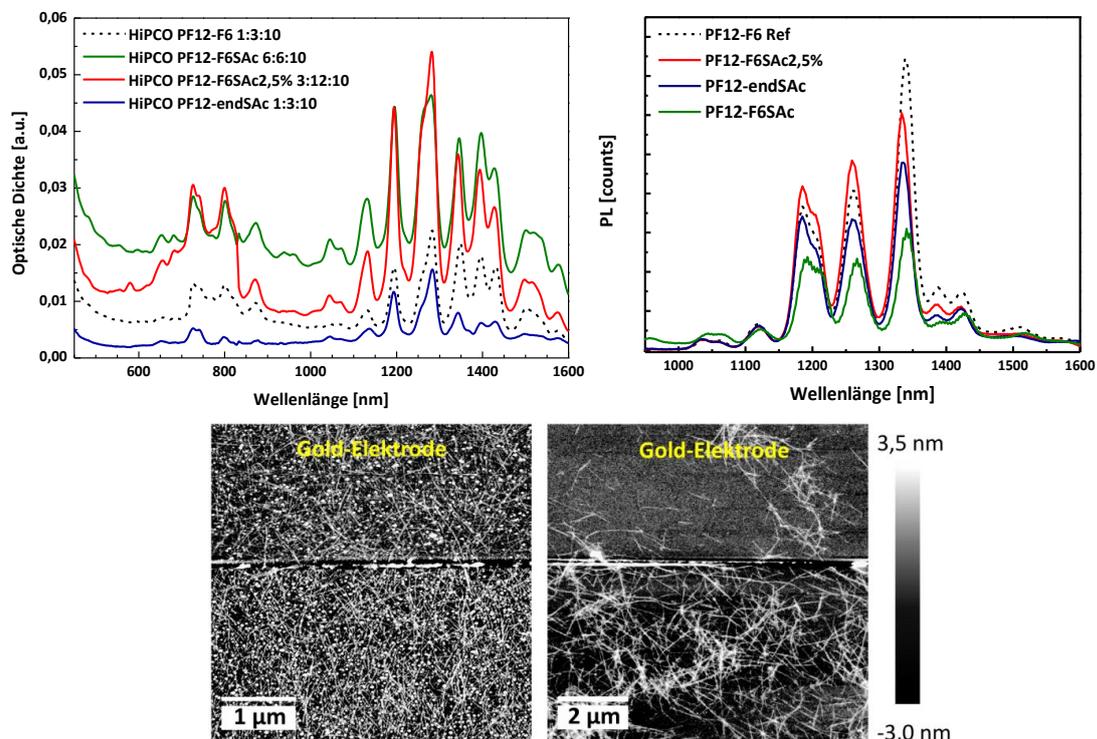
Abbildung 2.55: Strukturformeln der Fluoren-Binaphthyl-Copolymere **PF12-BN10%** und **PF12-BN15%**.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses von Heteroatomen auf das SWNT-wrapping wurden statistische Copolymere mit variierendem Gehalt an Trimethoxysilanen (**PF12-FSi7%** und **PF12-FSi20%**) und Thioacetaten mit potentieller Selbstorganisierungsfähigkeit (**PF12-F6SAc2,5%** und **PF12-F6SAc6%**) synthetisiert (Abbildung 2.56, Kapitel 2.7) und von *Loi et al.* mit ihren alternierenden und endfunktionalisierten Pendants verglichen.



**Abbildung 2.56:** Statistische Polyfluorene mit Trimethoxysilanen (PF12-FSi7% und PF12-FSi20%) und Thioacetaten (PF12-F6SAc2,5% und PF12-F6SAc6%). x und z stellen dabei jeweils die Verhältnisse der Monomere zueinander dar.

Im Falle der feuchtigkeitsempfindlichen Alkoxysilan-funktionalisierten Polyfluorene **PF12-FSi7%** und **20%** waren die Konzentrationen der resultierenden SWNT-Dispersionen zwar hoch, die Selektion von *sc*-SWNTs jedoch nicht mehr vollständig gegeben, das mittels Vis/NIR-Spektroskopie von *Loi et al.* verifiziert wurde. Für **PF12-F6SAc2,5%** ging aufgrund des geringen Gehaltes des Thioacetates die SWNT-Selektivität gegenüber *sc*-SWNTs nicht verloren. Auf Basis von **PF12-F6SAc2,5%** konnten von *Loi et al.* SWNT-Dispersionen in hoher Reinheit und Konzentration generiert werden, die in ihrer optischen Dichte mit der thiolfreien Referenz **PF12-F6** vergleichbar waren. PL- und zeitaufgelöste PL-Messungen konnten die hohe Qualität der SWNT-Dispersionen untermauern (Abbildung 2.57, oben). AFM-Aufnahmen zeigten die Selbstorganisation der thiolhaltigen SWNT-Hybride an Goldsubstrate (Abbildung 2.57, unten).

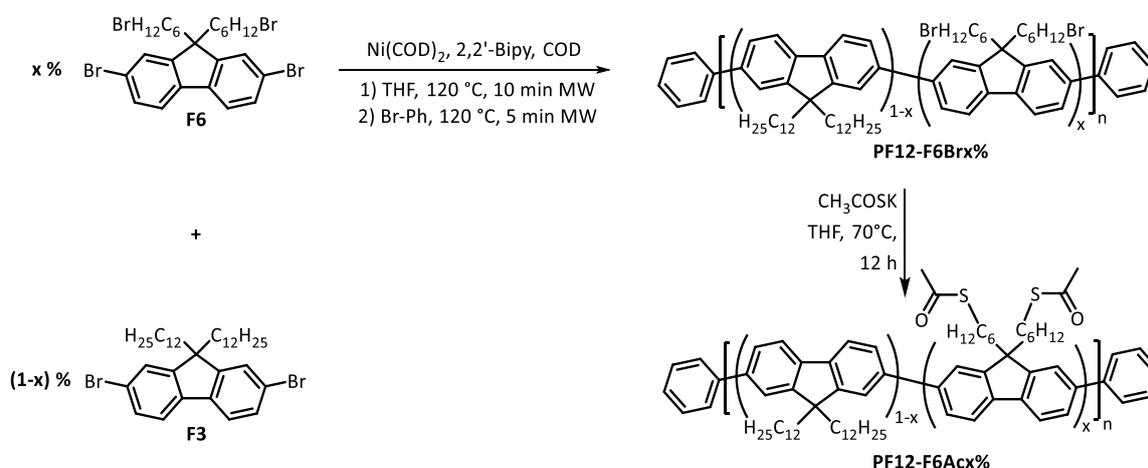


**Abbildung 2.57:** Oben links: Vis/NIR-Spektren von mit **PF12-F6SAc** (grün), **PF12-F6SAc2,5%** (rot), **PF12-endSAc** (blau) und **PF12-F6** (Referenz, gestrichelte Linie). Oben rechts: PL-Spektren der angereicherten SWNT-Dispersionen. Unten: AFM-Aufnahmen von SWNTs dispergiert mit **PF12-F6SAc2,5%** (links) und **PF12-F6** (rechts) in SWNT-FETs. Quelle: <sup>202</sup>

Die SWNT-Dispersionen mit **PF12-F6SAc2,5%** wurden daraufhin zur Prozessierung von Netzwerk-SWNT-FETs mit Goldelektroden verwendet und mit SWNT-FETs verglichen, die aus thiofreien **PF12-F6**-SWNTs, hergestellt wurden. Durch die Selbstorganisation der thiolhaltigen SWNT-Hybride an die Goldelektroden der SWNT-FET, realisiert durch kovalente S-Au-Bindungen, konnten On/Off-Verhältnisse von  $10^4$  bzw.  $10^5$  erzielt und überaus hohe Ladungsträgermobilitäten von  $\mu_h = 9,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Löcher, bzw.  $\mu_e = 15,97 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Elektronen erhalten werden. Im Vergleich zum thiofreien Pendant wurden drei Größenordnungen höhere Ströme  $I_{Dmax}$  im angeschalteten Zustand ermittelt.

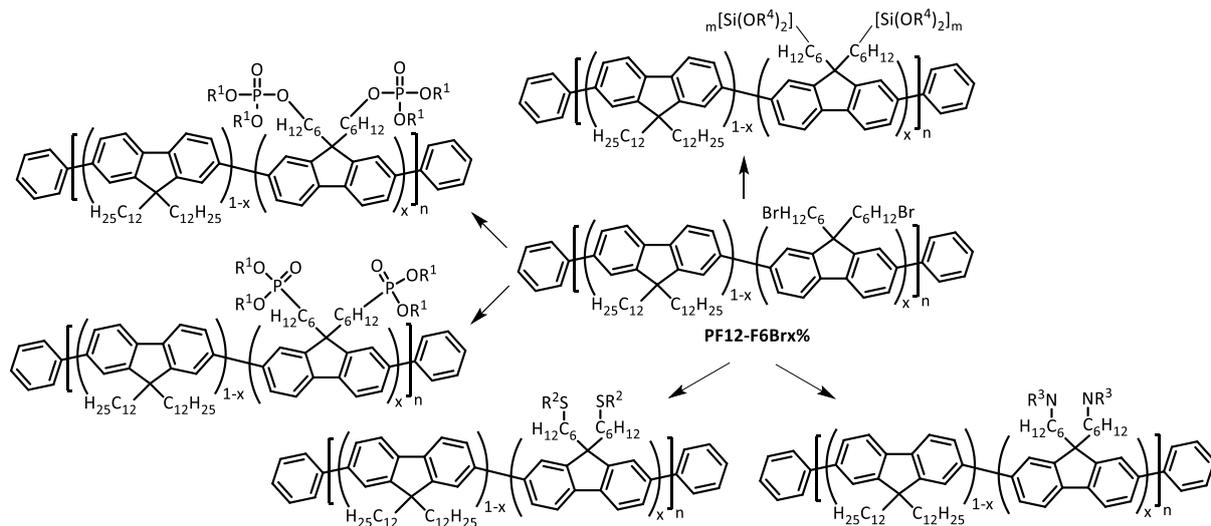
### 2.10.2 Ausblick

Aus Versuchen in dieser Arbeit ging hervor, dass ein zu hoher Gehalt an Thiol-Gruppen zu einer Verschlechterung der Selektivität gegenüber *sc*-SWNTs führt. Ferner wurden neben einem alternierenden Copolymer mit 50 % Gehalt an Thiol-Gruppen (**PF12-F6SAc**) lediglich ein statistisches Copolymer mit 2,5 % Thiol-Gruppen (**PF12-F6SAc2,5%**) und ein endständig-funktionalisiertes Polyfluoren-Homopolymer (**PF12-endSAc**) erfolgreich synthetisiert. Aus diesem Grund ist eine Darstellung einer Serie von Fluoren-Copolymeren mit Thiol-Anteilen zwischen 1 - 20 % sinnvoll. Dabei kann eine alternative, polymeranaloge Syntheseroute (Abbildung 2.58) Verwendung finden. Der Vorteil der Synthese liegt in der Einführung der Thiol- bzw. Thioacetat-Funktionalität in einem polymeranalogen Schritt. Das dafür benötigte Precursor-Polymer kann durch eine einfache, mikrowellengestützte Polykondensation nach Yamamoto aus 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (**F3**) und variierenden Anteilen des Comonomers 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren (**F6**) generiert werden. Die folgende Substitutionsreaktion mit einem Überschuss an Kaliumthioacetat in THF kann anschließend nahezu quantitativ erfolgen.



**Abbildung 2.58:** Alternative Syntheseroute zu Thioacetat-haltigen, statistischen Fluoren-Copolymeren **PF12-F6SAcx%**.

Andere funktionelle Gruppen, die ebenfalls analog oben gezeigter Methode so untersucht werden könnten sind Alkylamine, Organophosphonate bzw. -phosphate oder anstelle von Alkoxysilane wasserunempfindlichere Siloxane. (Abbildung 2.59). Eine Verringerung der Konzentration der funktionellen Gruppen könnte, analog zu den beschriebenen thiohaltigen Polyfluorenen in dieser Arbeit, auch zu einer Aufrechterhaltung der *sc*-SWNT-Selektivität führen. Viele vorangegangenen Arbeiten (Kapitel 1.5.2) benutzten lediglich Homopolymere oder alternierende Copolymere, dessen Gehalt an funktionellen Gruppen zu hoch für eine gute *sc*-SWNT-Selektion waren.



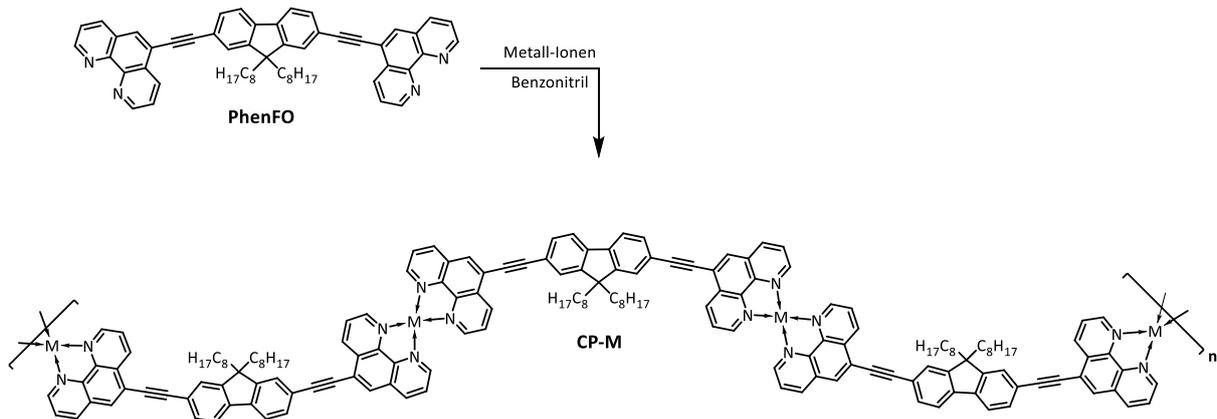
**Abbildung 2.59:** Übersicht von statistischen, funktionalisierten Fluoren-Copolymeren.

$R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $R^2 = \text{H}, \text{Ac}$ ;  $R^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $R^4 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

Eine Ausrichtung von SWNTs mittels Selbstorganisation (z.B. über Thiol-Gold-Wechselwirkungen) kann zukünftig eine wichtige Rolle bei der Generierung von geordneten SWNT-Netzwerke spielen. Durch eine einfache Eintauchtechnik kann diese Methode zu einer effizienten Bildung von Kontakten mit Goldsubstraten führen, mit der Folge, dass sich die Performance der resultierenden elektronischen Bauteile gravierend verbessern kann. Gerade für eine großflächige, industrielle Fabrikation ist diese Methode äußerst vielversprechend. Eine weiterführende Forschung an geeigneten Polymeren mit Selbstorganisierungsfähigkeiten ist dementsprechend naheliegend. Die Verbesserung der SWNT-Selektion bzw. eine Erhöhung der Konzentration der resultierenden SWNT-Dispersionen wären mögliche Anhangepunkte zur Optimierung die Prozessierung über diese Eintauchmethode.

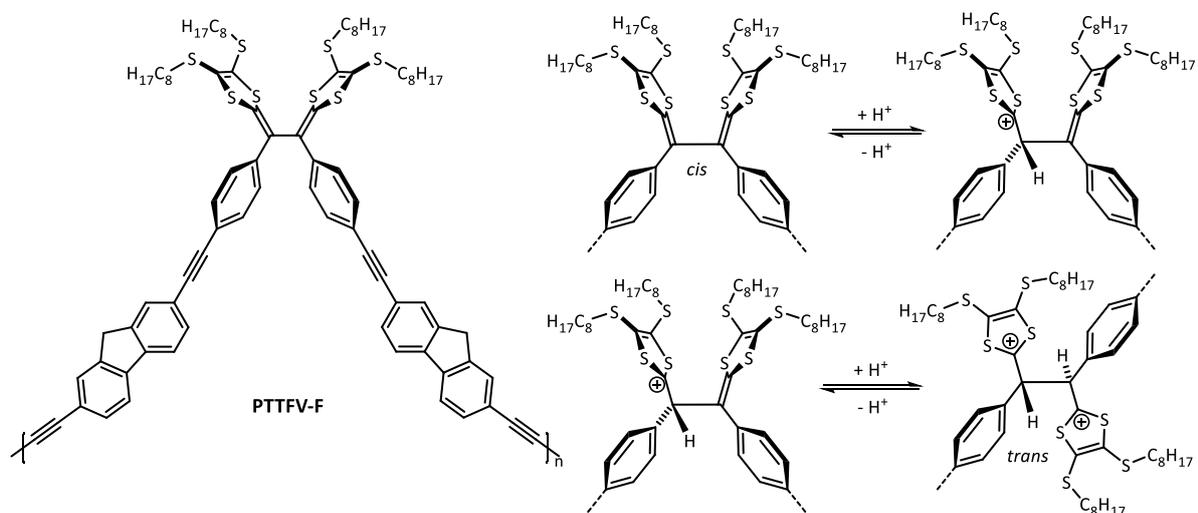
In Kapitel 1.5.2 wurde kurz die Problematik der Reversibilität des SWNT-wrappings angeschnitten.<sup>79,92</sup> Während konjugierte Polymere wie das Polyfluoren schwer von den SWNTs trennbar sind, können mit Hilfe von Metall-koordinierten Polymeren (CP-Ms) oder anderen pH-sensiblen Copolymeren gezielt die SWNT-Polymer-Hybride aufgespalten werden. Eine erwähnenswerte Arbeit von Steed *et al.* wählt anstatt konjugierter Polymere Metall-koordinierte Polymere (CP-Ms), die aus einer 9,9-Dioctylfluoren-verbrückten Bisphenanthrolin-Einheit als Ligand und aus Metallionen bestehen (Abbildung 2.60).<sup>206,207</sup> Der Vorteil dieser koordinativ

gebundenen Polymere liegt in der Reversibilität der koordinativen Bindung begründet, die säureinduziert gespalten werden kann. Die Metallionen und die korrespondierenden protonierten Liganden könnten anschließend leicht von den SWNTs getrennt und wiederverwendet werden. Im Vergleich zu dem konjugierten Pendant **PFO** erleichtert dies etwaige spätere Applikationen, da das Polymer leicht und rückstandslos von den SWNTs entfernt werden kann.<sup>206,207</sup>



**Abbildung 2.60:** CP-M auf Basis von PhenFO und Metallionen. M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>.<sup>206</sup>

Analog zu CP-Ms wurden weitere Arbeiten mit pH-sensiblen Copolymeren durchgeführt, die ähnliche Vorteile wie die CP-M-verknüpften Polymeren besitzen. Als Beispiel sei hier eine Arbeit aus dem Jahr 2014 genannt, die eine pH-abhängige selektive Funktionalisierung von SWNTs mit einem vinylhaltigen Tetrathiafulvalen-Fluoren-Copolymer (PTTFV-F) erreicht. Durch Behandlung mit Trifluoressigsäure ändert sich, aufgrund der Bildung von Mono- und Dikationen im TTFV-Teil des Polymers, die Konformation des Copolymers und es kommt folglich zu einer raschen Desorption der SWNTs.<sup>208,209</sup> Die nun nicht mehr dispergierten SWNTs können durch einfaches Filtrieren oder Zentrifugieren vom angesäuerten Polymer getrennt werden. Später kann das isolierte Polymer durch Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat recycelt werden.



**Abbildung 2.61:** Links: TTFV-Fluoren-Copolymer. Rechts: Protonierung und Änderung der Konformation von TTFV in zwei Schritten.<sup>208,209</sup>

---

## 2.11 Experimenteller Teil

### 2.11.1 Verwendete Geräte:

#### **NMR-Spektroskopie:**

Für die Analyse der Substanzen mittels NMR-Spektroskopie wurden ein Avance 400 MHz bzw. ein Avance III 600 MHz Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker verwendet. Temperatur und Frequenz während der Messung sind in dem jeweiligen Charakterisierungsabschnitt angeführt. Die Angabe der Messwerte erfolgt nach dem Muster:

**NMR** (Messfrequenz, deuteriertes Lösungsmittel, Temperatur):  $\delta[\text{ppm}] = \delta\text{-Wert}$  (Spinmultiplizität, ggf. Spinkopplung, Anzahl der Kerne, Lokalisierung im Molekül).

Bei der Zuordnung der Spinmultiplizität werden folgende Abkürzungen verwendet: d – Dublett; dd – Dublett vom Dublett; m – Multiplett; s – Singulett; t – Triplett. Die Nummerierung der Atome in den abgebildeten Molekülen erfolgt nicht nach den Empfehlungen der IUPAC.

#### **Massenspektrometrie:**

**GC-MS:** Die GC-MS-Experimente wurden entweder an einem Shimadzu GC-17a oder einem Agilent 5975 Massendetektor, jeweils mit einem Shimadzu GCMS-QP 5050 und einer FS-OV1-CB-0,25-Säule mit Helium als Trägergas bei einer Injektionstemperatur von 280 °C, durchgeführt.

**HPLC-MS:** Die Massenanalysen per HPLC wurden mit einem micrOTOF-Massenspektrometer der Firma Bruker realisiert. Dieses war mit einer an der Bergischen Universität Wuppertal gebauten APLI-Quelle und einem Kr-F\*-ATLEX-SI-Laser der Firma ATL oder einer APCI-Quelle (Corona Entladungsnadel), welche ebenfalls an der Bergischen Universität Wuppertal konzipiert wurde, ausgestattet. Dabei wird das Masse/Ladungszahl-Verhältnis ganzzahlig gerundet.

#### **Gelpermeationschromatographie (GPC):**

Analytische GPC mit THF erfolgte mit einem PSS/Agilent SECurity System. Als Detektoren fungierten ein DA-Detektor (ALS G1329A) bzw. ein RI-Detektor (G1362A). Bei Analysen mit Chloroform und Toluol wurde ein UV-Detektor (VWD G1329A ALS) genutzt. Als Säulen wurden jeweils zwei 8x300 mm GPC-Säulen und jeweils eine 8x50 mm Vorsäule, gepackt mit 5  $\mu\text{m}$  Partikeln, verwendet. Für Messungen in THF wurden PSS-SDV-analytical-linear-M-Säulen und für Messungen in Chloroform und Toluol MZ-Gel-SDplus-linear-Säulen genutzt.

Polare Polymere wurden von der PSS Polymer Standards GmbH in Mainz gemessen. Als Vorsäule wurde eine PSS SDV, 5  $\mu\text{m}$ , 50 Å verwendet; PSS SDV, 5  $\mu\text{m}$ , 50 Å/ 100 Å/ 1000 Å (8x300 mm) als GPC-Säulen. Injiziert wurde mit einem PSS SECcurity 1260 Autosampler mit 50  $\mu\text{L}$  Injektionsvolumen in THF mit 0,05 M Diethanolamin bei  $c \approx 5,0$  g/L. Als Detektor kam ein PSS SECcurity 1260 Differentialrefraktometer RID zum Einsatz. In beiden Fällen wurden Polystyrol Standards von PSS verwendet.

---

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

Die Absorptionsspektren wurden mit einem V670 Spektrophotometer der Firma Jasco aufgenommen. Für die Bestimmung der optischen Bandlücke wurde, die Formel

$$E_g^{opt} = \left( \frac{1243,125}{\lambda_{CO}} \right) nm * eV + 0,3 eV$$

verwendet.<sup>210</sup> Als verwendete Wellenlänge zur Berechnung der optischen Bandlücke wird die Grenzwellenlänge (cut-off wavelength)  $\lambda_{CO}$  verwendet. Diese wird mit Hilfe des Schnittpunktes einer, an der langwelligen Absorptionsgrenze des Feststoff-Absorptionsspektrums angelegten, Tangente mit der Wellenlängen-Achse erhalten.

### **Fluoreszenz-Spektroskopie:**

Die Fluoreszenz- und Photolumineszenzspektren wurden mit einem FluoroMax 4 Spektrophotometer der Firma Horiba gemessen. Die Anregungswellenlänge wird bei der jeweiligen Charakterisierung angegeben. Die Abkürzung sh steht für Schulter.

### **Thermogravimetrie (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):**

Thermogravimetrische Untersuchungen wurden mit einem TGA/DSC1-STAR-System von Mettler Toledo durchgeführt. Als Zersetzungstemperatur wird der Wendepunkt in der Zersetzungskurve mit mindestens 5 % Masseverlust verwendet.

DSC Analysen erfolgten an einem DSC1-STAR-System von Mettler Toledo.

### **Mikrowellenreaktor:**

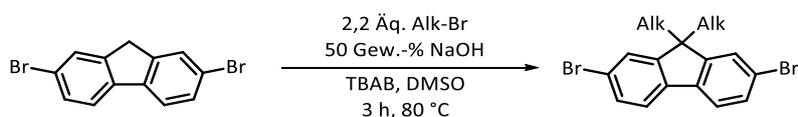
Für mikrowellengestützte Synthesen wurde ein Initiator-Classic-Mikrowellenreaktor der Firma Biotage genutzt.

### **Säulenchromatographie:**

Säulenchromatographische Reinigungen der Substanzen wurde entweder mit Schwerkraftsäulen oder mit Hilfe von Flash-Chromatographie-Systemen, einem Isolera-One der Firma Biotage bzw. einem Reveleris-X2 der Firma Grace, durchgeführt. Bei den Schwerkraftsäulen diente Geduran-Si-60-Kieselgel von VWR mit einer Korngröße von 63 – 200  $\mu m$  als Festphase Zur Reinigung mit Hilfe der Flash-Chromatographie-Systeme wurden vorgepackte Säulen vom Typ Reveleris-Silica der Firma Grace mit Kieselgel einer durchschnittlichen Korngröße von 39  $\mu m$  verwendet.

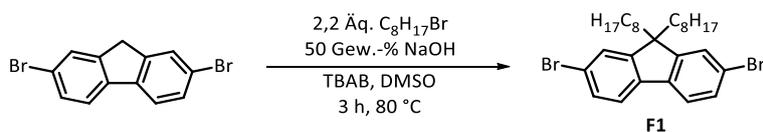
## 2.11.2 Monomer Synthesen

### 2.11.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift für 9,9-Dialkyl-2,7-dibromfluorene



In einem 250 mL Dreihalskolben werden 20,0 g (61,7 mmol) 2,7-Dibromfluoren und 6,0 g (18,5 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 150 mL DMSO gelöst. Anschließend werden 20 mL einer Natronlauge (500 mmol, 50 Gew.-%igen) und 2,2 Äquivalente (136 mmol) des gewünschten Alkylhalogenids zugegeben und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 100 mL Wasser beendet. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch [Kieselgel, *n*-Hexan] gereinigt und im Anschluss aus einem Ethanol-Dichlormethan-Gemisch umkristallisiert.<sup>126,164,211,212</sup>

### 2.11.2.2 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (F1)



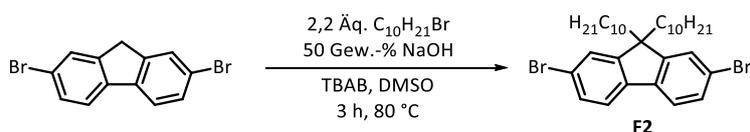
**F1** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift mit 1-Bromooctan als Alkylierungsreagenz dargestellt. Dabei werden 25,8 g (47,1 mmol, 76 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,52 (dd,  $J = 7,7; 0,8$  Hz; 2 H, Ar-H); 7,47 – 7,44 (m, 4 H, Ar-H); 1,95 – 1,89 (m, 4 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,28 – 1,18 (m, 4 H,  $\gamma$ CH<sub>2</sub>), 1,18 – 1,01 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>); 0,83 (t,  $J = 7,3$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>); 0,64 – 0,56 (m, 4 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,6; 139,1; 130,2; 126,2; 121,5; 121,1; 55,7; 40,1; 31,8; 29,9; 29,2; 29,1; 23,6; 22,6; 14,0.

**GC-MS:**  $m/z = 548$ .

### 2.11.2.3 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren (F2)



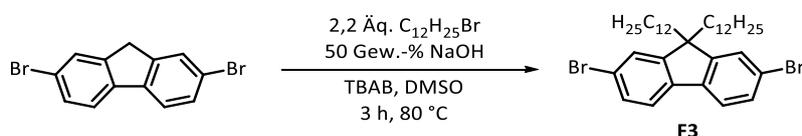
**F2** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift mit 1-Bromdecan als Alkylierungsreagenz dargestellt. Dabei werden 33,1 g (54,7 mmol, 89 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,52 (dd,  $J = 1,0$ ; 7,6 Hz, 2 H, Ar-H); 7,45 (dd,  $J = 1,4$ ; 8,0 Hz, 4 H, Ar-H); 1,93 – 1,89 (m, 4 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,30 – 1,01 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>); 0,86 (t,  $J = 7,0$  Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>); 0,63 – 0,55 (m, 2 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,6; 139,1; 130,1; 126,2; 121,5; 121,1; 55,7; 40,1; 31,9; 29,9; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 23,6; 22,7; 14,1.

**GC-MS:**  $m/z = 604$ .

### 2.11.2.4 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (F3)



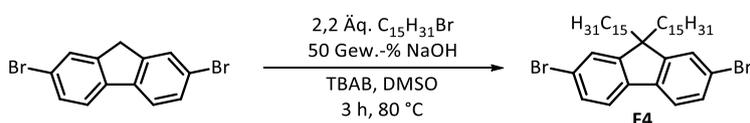
**F3** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift mit 1-Bromdodecan als Alkylierungsreagenz dargestellt. Dabei werden 37,0 g (56,0 mmol, 91 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,51 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2 H, Ar-H); 7,45 (dd,  $J = 10,0$ ; 1,8 Hz, 4 H, Ar-H); 1,92 – 1,88 (m, 4 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,37 – 0,97 (m, 20 H, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,87 (t,  $J = 7,1$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0,61 – 0,54 (m, 4 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,6; 139,1; 130,1; 126,2; 121,4; 121,1; 55,7; 40,1; 31,9; 29,9; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 23,6; 22,7; 14,1.

**GC-MS:**  $m/z = 660$ .

### 2.11.2.5 2,7-Dibrom-9,9-dipentadecylfluoren (F4)



---

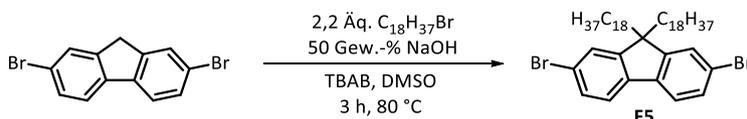
**F4** wurde analog zur allgemeinen Synthese mit 1-Brompentadecan als Alkylierungsreagenz dargestellt. Dabei werden 36,3 g (48,7 mmol, 79 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,52 (dd, *J* = 7,5; 1,2 Hz, 2 H, Ar-H); 7,45 (dd, *J* = 7,7; 1,5 Hz, 4 H, Ar-H); 1,97 – 1,83 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,40 – 0,95 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>); 0,88 (t, *J* = 8,7 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>); 0,67 – 0,48 (m, 4 H, βCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 152,6; 139,1; 130,2; 126,2; 121,5; 121,1; 55,7; 40,1; 31,9; 29,9; 29,7; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,2; 23,6; 22,7; 14,1.

**GC-MS:** *m/z* = 744.

#### 2.11.2.6 2,7-Dibrom-9,9-dioctadecylfluoren (**F5**)



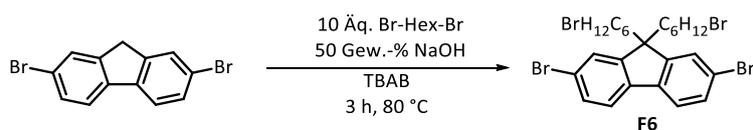
**F5** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift dargestellt. Die Ansatzgröße wurde auf 15,0 g (46,3 mmol) 2,7-Dibromfluoren reduziert, sodass 15 mL (375 mmol, 50 Gew.-%ig) Natronlauge, 4,0 g Tetrabutylammoniumbromid (12,4 mmol), 36,4 g (109,0 mmol) 1-Bromoctadecan und 100 mL DMSO eingesetzt wurden. Dabei werden 26,0 g (31,4 mmol, 63 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,51 (dd, *J* = 7,7; 0,9 Hz, 2 H, Ar-H); 7,50 – 7,40 (m, 4 H, Ar-H); 1,94 – 1,86 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,35 – 0,99 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>); 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0,58 (s, 4 H, βCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 152,6; 139,1; 130,1; 126,2; 121,5; 121,1; 55,7; 40,1; 31,9; 29,9; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 29,4; 29,2; 23,6; 22,7; 14,1.

**HPLC-MS** (Ist/ber.): *m/z* = 828,43 (828,4778).

### 2.11.2.7 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromohexyl)fluoren (F6)



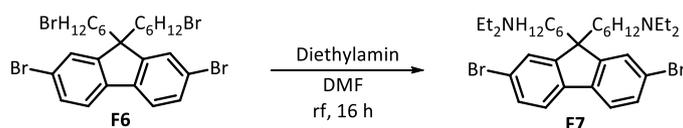
**F6** wird analog zur allgemeinen Synthese dargestellt. Die Ansatzgröße wurde auf 15,0 g (46,3 mmol) 2,7-Dibromfluoren reduziert, sodass 15 mL (375 mmol, 50 Gew.-%ig) Natronlauge und 4,0 g Tetrabutylammoniumbromid (12,4 mmol) verwendet wurden. Auf Grund der trägen Reaktivität des 1,6-Dibromhexans wird dieses im Überschuss und als Lösungsmittel eingesetzt (10 Äq., 70 mL, 463 mmol). Die Aufarbeitung erfolgt analog der oben beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift. Dabei werden 18,2 g (28,0 mmol, 60 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.<sup>174</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,55 – 7,51 (m, 2 H, Ar-H); 7,49 – 7,42 (m, 4 H, Ar-H); 3,29 (t,  $J$  = 6,8 Hz, 4 H,  $\omega$ CH<sub>2</sub>); 1,97 – 1,89 (m, 4 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,72 – 1,61 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1,26 – 1,15 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1,13 – 1,02 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 0,66 – 0,54 (m, 4 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,2; 139,1; 130,3; 126,1; 121,6; 121,2; 55,6; 40,0; 33,8 (CH<sub>2</sub>-Br); 32,6; 28,9; 27,7; 23,5.

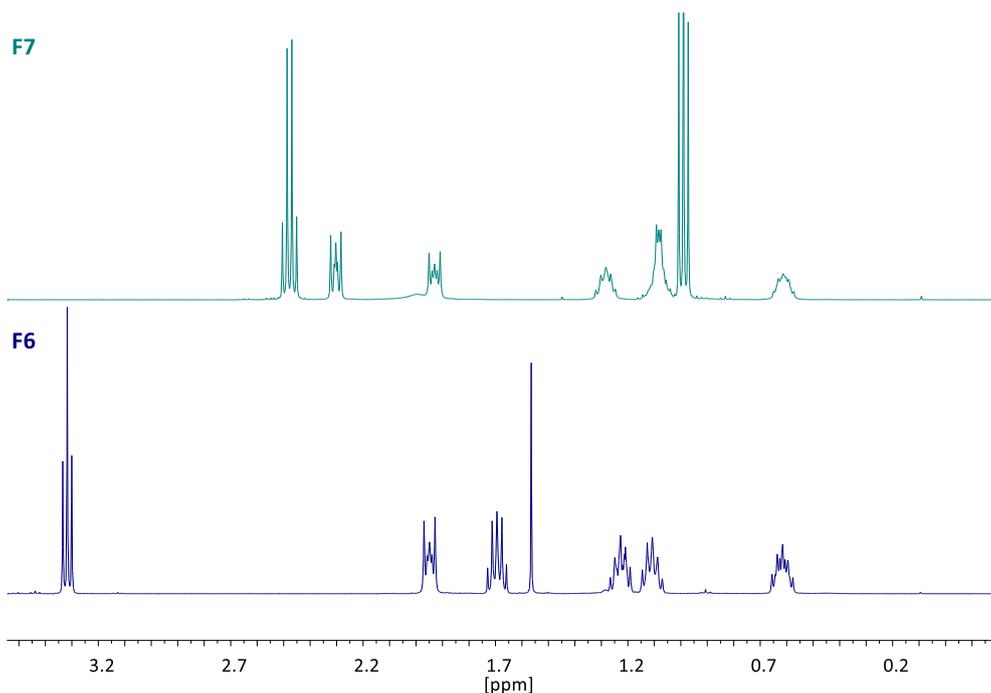
**HPLC-MS** (Ist/ber.):  $m/z$  = 649,9044 (649,9081).

### 2.11.2.8 2,7-Dibrom-9,9-bis[6-(*N,N'*-diethylamino)hexyl]fluoren (F7)



In einem 250 mL Schlenkkolben werden 15,0 g (23,0 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromohexyl)fluoren in 150 mL DMF unter Argonatmosphäre vorgelegt. Zu diesem Reaktionsgemisch werden 15 mL (144 mmol) Diethylamin in einer Portion hinzugefügt und unter Rückfluss über Nacht gerührt.<sup>173</sup>

Die Reaktion wird durch Zugabe von Eiswasser beendet und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch [Kieselgel, Hexan/Triethylamin 98/2] gereinigt, sodass 10,9 g (17,2 mmol, 75 %) Ausbeute in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten werden.



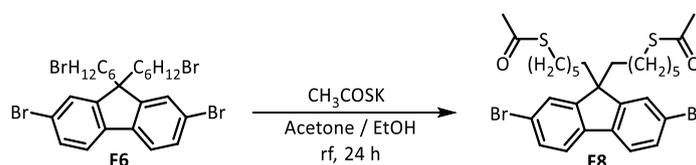
**Abbildung 2.62:** Ausschnitte der aliphatischen Bereiche der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **F6** (unten) und **F7** (oben).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,51 (dd,  $J = 7,9$ ; 0,4 Hz, 2 H, Ar-H); 7,46 – 7,41 (m, 4 H, Ar-H); 2,45 (q,  $J = 7,2$  Hz, 8 H, *N*-Ethyl- $\text{CH}_2$ ); 2,31 – 2,24 (m, 4 H,  $\omega\text{CH}_2$ ); 1,95 – 1,87 (m, 4 H,  $\alpha\text{CH}_2$ ); 1,32 – 1,20 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ); 1,13 – 1,00 (m, 8 H, 2  $\text{CH}_2$ ); 0,97 (t,  $J = 7,2$  Hz, 12 H, terminal Ethyl- $\text{CH}_3$ ), 0,65 – 0,52 (m, 4 H,  $\beta\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,4; 139,1; 130,2; 126,1; 121,5; 121,1; 55,6; 52,8; 46,8 (*N-CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>3</sub>); 46,3; 40,1; 29,7; 27,2; 26,7; 23,6; 11,6 (*N-CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>3</sub>).

**HPLC-MS** (Ist/ber.):  $m/z = 633,2262$  (634,2341).

#### 2.11.2.9 2,7-Dibrom-9,9-bis(*S,S*-hexyl-6-thioacetat)fluoren (**F8**)



In einem 500 mL Einhalskolben werden 6,5 g (10,0 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis-(6-bromohexyl)fluoren und 2,9 g (25,0 mmol) Kaliumthioacetat in 200 mL Aceton und 200 mL Ethanol vorgelegt und für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt.<sup>174</sup>

Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittelgemisch entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt säulenchromatographisch

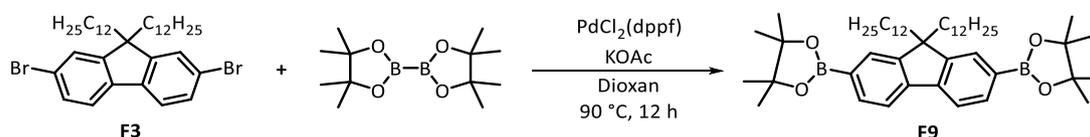
(Chloroform/*n*-Hexan 1:1 auf 4:1 Gradient) gereinigt. Als Ausbeute werden 6,4 g (9,9 mmol, 99 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,53 – 7,50 (m, 2 H, Ar-H); 7,47 – 7,42 (m, 4 H; Ar-H); 2,75 (t, *J* = 7,3 Hz, 4 H, ωCH<sub>2</sub>); 2,29 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>-Acetat); 1,94 – 1,85 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,44 – 1,33 (m, 4 H, βCH<sub>2</sub>); 1,18 – 0,99 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>); 0,64 – 0,53 (m, 4 H, βCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 195,9; 152,3; 139,1; 130,3; 126,1; 121,5; 121,2; 55,6; 40,1; 30,6; 29,3; 29,3; 29,0; 28,4; 23,5.

**HPLC-MS** (Ist/ber.): *m/z* = 640,0253 (640,0504).

#### 2.11.2.10 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren (**F9**)



Eine Lösung aus 5,0 g (7,6 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren, 5,0 g (19,7 mmol) Bis(pinacolato)diboran, 3,3 g (34,1 mmol) Kaliumacetat und 277 mg (0,38 mmol) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)dichlorid in 250 mL trockenem Dioxan wird über Nacht bei 90 °C gerührt.<sup>165,166</sup>

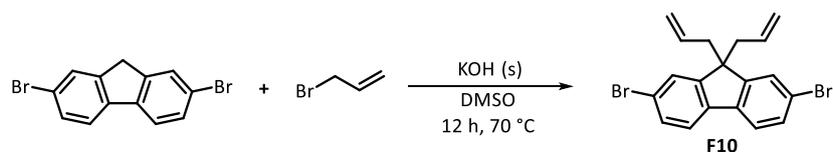
Anschließend wird die abgekühlte Reaktionslösung mit 150 mL Wasser und 150 mL Chloroform versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch [Kieselgel, Hexan/DCM (4:1)] gereinigt, sodass 4,5 g (5,9 mmol, 78 %) Produkt in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten wird.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,80 (dd, *J* = 7,5; 0,7 Hz, 2 H, Ar-H); 7,76 – 7,68 (m, 6 H, Ar-H); 2,04 – 1,95 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,39 (s, 24 H, Boron-CH<sub>3</sub>); 1,32 – 0,95 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,86 (t, *J* = 7,0 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>); 0,62 – 0,49 (m, 4 H, βCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 150,5; 143,9; 133,6; 128,9; 119,4; 83,7; 55,2; 40,1; 31,9; 30,0; 29,6; 29,6; 29,3; 29,2; 24,9; 23,7; 22,7; 14,1.

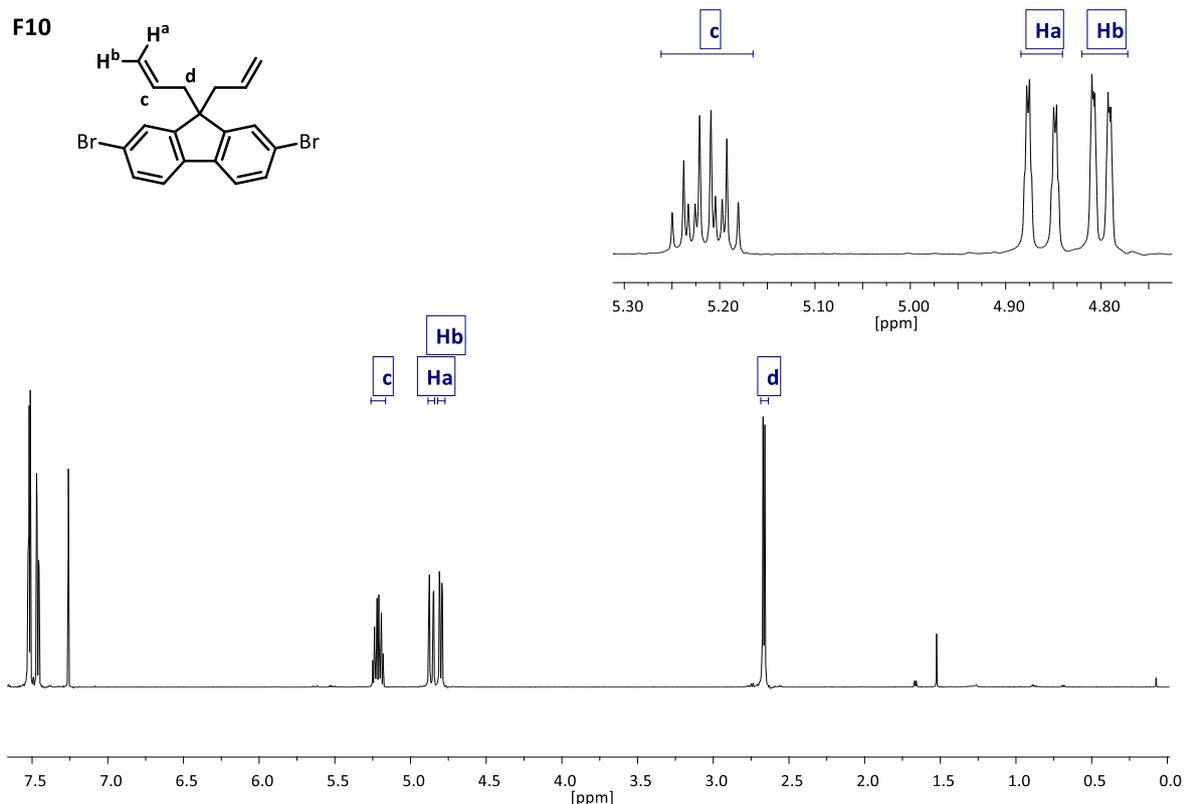
**HPLC-MS** (Ist/ber.): *m/z* = 754,6157 (754,6243).

### 2.11.2.11 2,7-Dibrom-9,9-diallylfluoren (**F10**)



In einem 500 mL Dreihalskolben werden 20,0 g (61,7 mmol) 2,7-Dibromfluoren und 27,7 g Kaliumhydroxid (247 mmol) in 200 mL DMSO vorgelegt und für zwölf Stunden bei 70 °C gerührt. Im Anschluss werden 16,0 mL (3 Äq., 185 mmol) Allylbromid über ein Septum langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für weitere zwölf Stunden bei 70 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird dabei mittels Dünnschichtchromatographie überwacht (*n*-Hexan als Eluent).

Daraufhin wird das Reaktionsgemisch mit 200 mL Wasser verdünnt, Natriumchlorid zur verbesserten Phasentrennung beigelegt und der entstandene Feststoff abfiltriert, einmal mit Wasser und dreimal mit Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch [Kieselgel, *n*-Hexan] gereinigt, im Anschluss aus Ethanol/Dichlormethan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Dabei werden 21,7 g (53,6 mmol, 87 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.



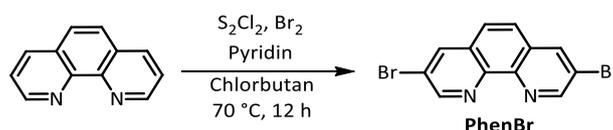
**Abbildung 2.63:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie Ausschnitt der Olefinsignale von **F10**.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,54 – 7,50 (m, 4 H, Ar-H); 7,46 (dd,  $J$  = 8,1; 1,7 Hz, 2 H, Ar-H); 5,22 (ddt,  $J$  = 17,3; 10,1; 7,2 Hz, 2 H, **c**); 4,86 (dd,  $J$  = 17,1; 1,8 Hz, 2 H, **Ha**); 4,80 (dd,  $J$  = 10,1; 1,8 Hz, 2 H, **Hb**); 2,67 (d,  $J$  = 7,2 Hz, 4 H, **d**).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,2; 138,7; 132,6 (c); 130,5; 127,0; 121,3; 121,2; 118,5 (Ha/b); 54,7; 43,2 (d).

GC-MS: m/z = 404.

#### 2.11.2.12 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin (**PhenBr**)



Eine Lösung aus 5,0 g (27,7 mmol) 1,10-Phenanthrolin, 7,25 mL (9,8 mmol) Pyridin, 4,5 mL (87,6 mmol) Brom und 7,3 mL (91,1 mmol) Dischwefeldichlorid in 200 mL 1-Chlorbutan wird für zwölf Stunden unter starkem Rühren unter Rückfluss erhitzt.<sup>167</sup>

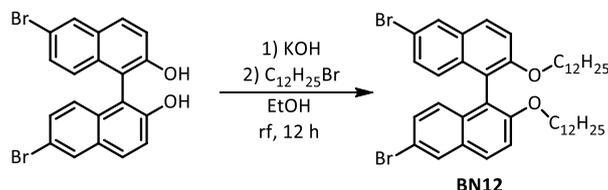
Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und ein Überschuss an Natriumhydroxid-Lösung und etwa 100 mL Chloroform zugegeben. Die Chloroform-Phase wird durch eine kurze Kieselgel-Säule gereinigt und das Rohprodukt durch Entfernen des Lösungsmittels 4,0 g (43 %) erhalten. Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/*n*-Hexan 1:1) gereinigt, sodass 800 mg (2,37 mmol, 9 %) eines weißen Feststoffes als Ausbeute erhalten wird.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 9,17 (d, *J* = 2,2 Hz, 2 H, α*N*-Ar-H); 8,45 (d, *J* = 2,3 Hz, 2 H, γ*N*-Ar-H); 7,78 (s, 2 H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,6; 140,5; 138,2; 130,0; 127,3; 120,6.

GC-MS: m/z = 338.

#### 2.11.2.13 2,2'-Didodecyloxy-6,6'-dibrom-1,1'-binaphthalin (**BN12**)



Eine Lösung aus 3,00 g (6,62 mmol) 6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol und 1,07 g (19,07 mmol) Kaliumhydroxid in 50 mL trockenem entgastem Ethanol werden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 4,67 mL (19,07 mmol) 1-Bromdodecan langsam dem Reaktionsgemisch beigefügt und dieses für zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt.<sup>184</sup>

Das Rohprodukt wird von der abgekühlten Reaktionslösung abfiltriert und aus einem Ethanol/Dichlormethan-Gemisch umkristallisiert. Das abfiltrierte und unter Vakuum getrocknete Produkt wird mit einer Ausbeute von 4,69 g (6,01 mmol, 91 %) erhalten.

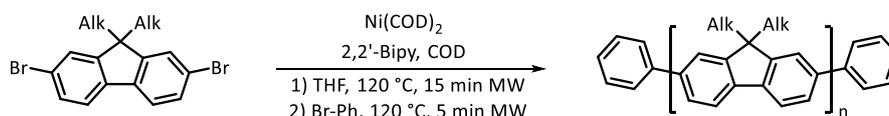
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,99 (d, *J* = 2,0 Hz, 2 H, Ar-H, αBrom-βBrücke); 7,83 (d, *J* = 9,0 Hz, 2 H, Ar-H, αAlkoxy); 7,40 (d, *J* = 9,0 Hz, 2 H, Ar-H, βAlkoxy); 7,25 (dd, *J* = 2,0 Hz, 2 H, Ar-H, αBrom); 6,98 (d, *J* = 9,0 Hz, 2 H, Ar-H, βBrom); 4,00 - 3,83 (m, 4 H, O-CH<sub>2</sub>); 1,44 - 1,34 (m, 4 H, ωCH<sub>2</sub>); 1,34 - 1,16 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>); 1,16 - 1,06 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1,06 - 0,94 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>); 0,94 - 0,86 (m, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 154,8; 132,6; 130,2; 129,8; 129,5; 128,4; 127,1; 120,1; 117,3; 116,5; 69,6 (O-CH<sub>2</sub>); 32,0; 29,7; 29,7; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,1; 25,7; 22,7; 14,1.

**HPLC-MS** (Ist/ber.): *m/z* = 780,2611 (780,2645).

## 2.11.3 Polymersynthesen

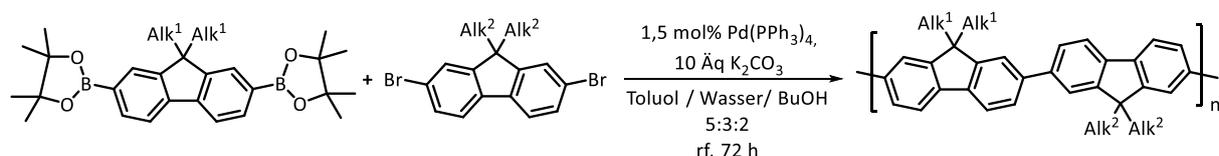
### 2.11.3.1 Allgemeine Versuchsvorschrift für Polyfluorene über Yamamoto-Kupplung



In einem 20 mL Mikrowellengefäß wird 1,0 g 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren eingewogen und unter Inertbedingungen (Glovebox) 2,6 Äq. 2,2'-Bipyridyl und 2,8 Äq. Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel(0) hinzugefügt. Unter Lichtausschluss werden im Anschluss 15 mL THF und 2,6 Äq. 1,5-Cyclooctadien beigelegt und das Reaktionsgemisch in einem Mikrowellenreaktor für 15 Minuten bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 0,1 – 0,5 Äq. Endcapper (in den meisten Fällen Brombenzol) hinzugefügt und für weitere fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht.<sup>132</sup>

Die Reaktion wird durch die Zugabe von 10 mL 4M Salzsäure beendet, die Polymerlösung in Chloroform aufgenommen und dreimal mit 2M Salzsäure, einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit EDTA-Lösung und einmal mit Kochsalz-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel zum größten Teil entfernt. Das Polymer wird aus kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und mittels Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, Ethylacetat, Chloroform) von Katalysatorresten und niedermolekularen Fraktionen befreit. Die Chloroform-Fraktion wird durch Rühren mit wässriger Natriumdiethyldithiocarbamat-Lösung von Nickelresten befreit und anschließend mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird eingeengt und das Polymer erneut aus kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

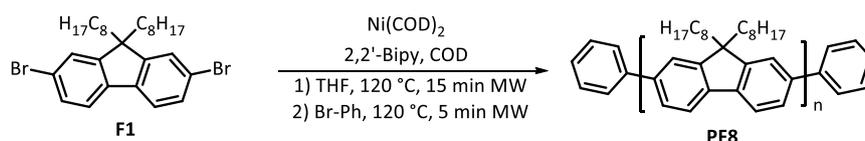
### 2.11.3.2 Allgemeine Versuchsvorschrift für Polyfluorene über Suzuki-Kreuzkupplung



In einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 20,0 mmol Kaliumcarbonat, 2,0 mmol 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dialkyl<sup>1</sup>-fluoren und 2,0 mmol 2,7-Dibrom-9,9-dialkyl<sup>2</sup>-fluoren in 10 mL entgastem Toluol, 12 mL entgastem Wasser und 8 mL entgastem *n*-Butanol unter Schutzgas vorgelegt und gelöst. Im Anschluss werden 1,5 Mol% (30  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 10 mL entgastem Toluol gelöst, erneut entgast und zum Reaktionsgemisch zugegeben (Lösungsmittelverhältnis 5:3:2). Dieses Reaktionsgemisch wird für 72 Stunden unter Rühren und Rückfluss zur Reaktion gebracht.<sup>175</sup>

Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das Rohpolymer in Chloroform aufgenommen und einmal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit EDTA-Lösung und einmal mit Kochsalzlösung gewaschen. Das aus Methanol gefällte Rohpolymer wird im Anschluss mittels Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform) fraktioniert und die hochmolekulare, eingeeengte Chloroform-Fraktion erneut aus kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

### 2.11.3.3 Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PF8)



**PF8** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto dargestellt. Hierzu werden in einem 20 mL Mikrowellengefäß 1321 mg (2,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren eingewogen und 812 mg (5,20 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1540 mg (5,60 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben, anschließend 15 mL trockenes THF und 0,64 mL (5,20 mmol) 1,5-Cyclooctadien beigelegt und für zehn Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Zugabe von 0,1 mL (0,5 Äq.) Brombenzol als Endcapper und die weitere Umsetzung bei 120 °C für fünf Minuten im Mikrowellenreaktor beenden die Reaktion. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur oben genannten allgemeinen Synthesevorschrift, wobei 658 mg (1,68 mmol, 84 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,84 (d, *J* = 7,8 Hz, 2 H, Ar-H); 7,80 – 7,57 (m, 4 H, Ar-H); 2,39 – 1,92 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,38 – 1,03 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>); 1,02 – 0,66 (m, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,9; 140,7; 140,1; 126,2; 121,6; 112,0; 55,4; 40,4; 31,8; 30,1; 29,2; 29,2; 24,0; 22,6; 14,0.

**GPC** (DAD λ = 254 nm, THF c = 0,5 g/L):

M<sub>n</sub> = 99.400 g/mol.

M<sub>w</sub> = 270.000 g/mol.

PDI = 2,71.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 390.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 384, 438.

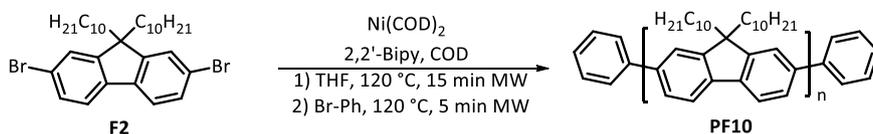
**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = ] λ<sub>em</sub>[nm] = 417, 441 sh, 472 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = ] λ<sub>em</sub>[nm] = 424, 441 sh, 468 sh, 502 sh.

**TGA** [°C]: 449.

**DSC** [°C]: 111 (Glasübergang), 152 (Schmelzübergang).

#### 2.11.3.4 Poly(9,9-didecylfluoren-2,7-diyl) (**PF10**)



**PF10** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto dargestellt, wobei 1000 mg (1,65 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didecylfluoren vorgelegt und unter Inertbedingungen 672 mg (4,30 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1274 mg (4,63 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben werden. 15 mL trockenes THF und 0,53 mL (4,30 mmol) 1,5-Cyclooctadien werden dem Gemisch beigelegt und dieses für 15 Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 0,1 mL (0,5 Äq.) Brombenzol als Endcapper hinzugefügt und das Gemisch für weitere fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur oben genannten allgemeinen Versuchsvorschrift, wobei 646 mg (1,45 mmol, 87 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,84 (d, *J* = 7,8 Hz, 2 H, Ar-H); 7,81 – 7,55 (m, 4 H, Ar-H); 2,13 (s, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,49 – 0,99 (m, 28 H, CH<sub>2</sub>); 0,87 (t, *J* = 7,0 Hz, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 126,1; 121,6; 112,0; 55,4; 31,9; 30,1; 29,6; 29,6; 29,3; 22,7; 14,1.

**GPC** (RID, THF c = 0,5 g/L):

M<sub>n</sub> = 322.000 g/mol.

M<sub>w</sub> = 850.000 g/mol.

PDI = 2,64.

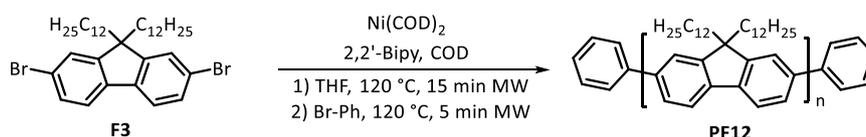
**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 393.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 396.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = ] λ<sub>em</sub>[nm] = 416, 440 sh, 467 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = ] λ<sub>em</sub>[nm] = 424, 446 sh, 473 sh.

#### 2.11.3.5 Poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (**PF12**)



**PF12** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto dargestellt, wobei 1321 mg (2,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren vorgelegt und unter Inertbedingungen 812 mg (5,20 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1854 mg (5,60 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben werden. 15 mL trockenes THF und 0,64 mL (5,20 mmol) 1,5-Cyclooctadien werden dem Gemisch beigelegt und dieses für 10 Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 0,1 mL (0,5 Äq.) Brombenzol als Endcapper hinzugegeben und das Gemisch für weitere fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur oben genannten allgemeinen Versuchsvorschrift, wobei 955 mg (1,90 mmol, 95 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,95 – 7,76 (m, 2 H, Ar-H); 7,76 – 7,46 (m, 4 H, Ar-H); 2,44 – 1,82 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,40 – 1,02 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,88 (t, J = 7,0 Hz, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,9; 140,7; 140,2; 126,2; 121,7; 112,0; 55,4; 40,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,3; 24,1; 22,7; 14,0.

**GPC** (DAD λ = 254 nm, THF c = 0,5 g/L):

M<sub>n</sub> = 272.000 g/mol

M<sub>w</sub> = 589.000 g/mol

PDI = 2,17

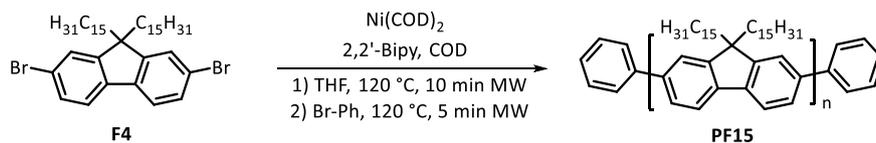
**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 390.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 386.

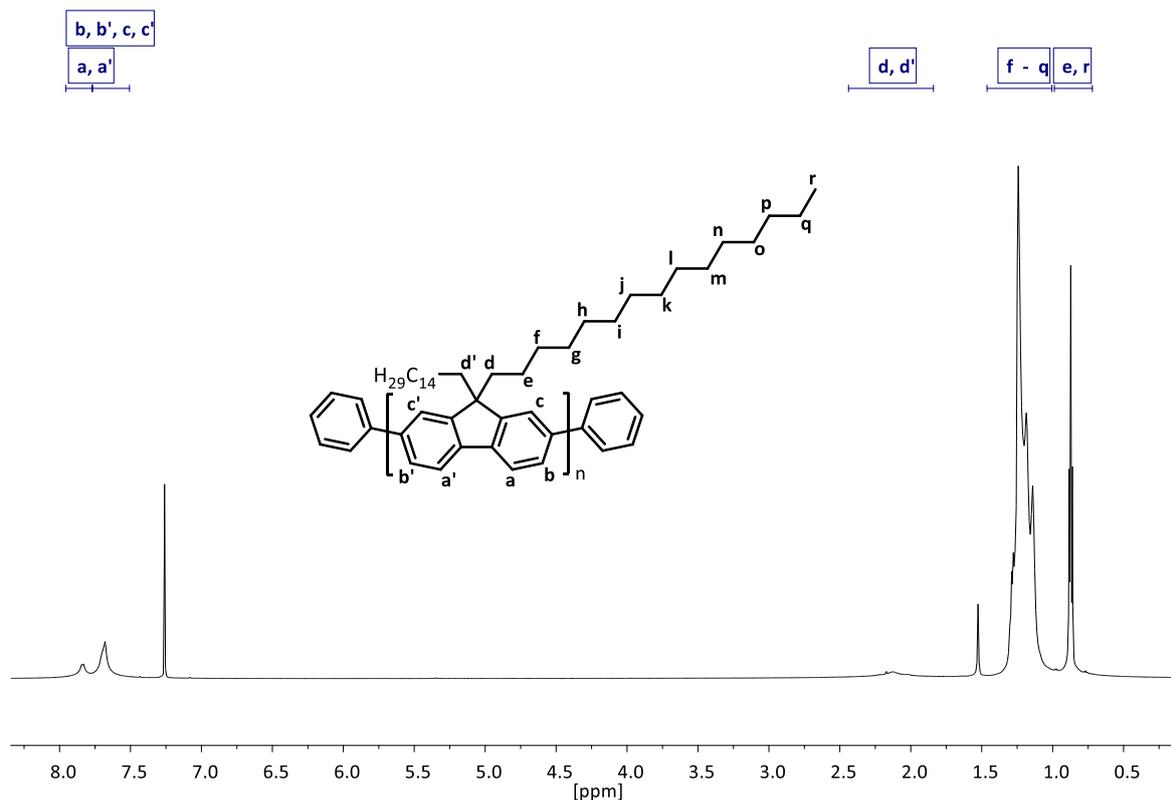
**PL** [Chloroform,  $\lambda_{\text{ex}}$  = ]  $\lambda_{\text{em}}$ [nm] = 418, 441 sh, 473 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{\text{ex}}$  = ]  $\lambda_{\text{em}}$ [nm] = 424, 448 sh, 479 sh.

### 2.11.3.6 Poly(9,9-dipentadecylfluoren-2,7-diyl) (**PF15**):



**PF15** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto dargestellt, wobei 1000 mg (1,34 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-dipentadecylfluoren vorgelegt und unter Inertbedingungen 545 mg (3,49 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1244 mg (3,76 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben werden. 15 mL trockenes THF und 0,43 mL (3,49 mmol) 1,5-Cyclooctadien werden dem Gemisch beigefügt und dieses für 10 Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 70  $\mu\text{L}$  (0,5 Äq.) Brombenzol als Endcapper hinzugefügt und das Gemisch für weitere fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur oben genannten allgemeinen Versuchsvorschrift, wobei 553 mg (0,94 mmol, 70 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden.



**Abbildung 2.64:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Polymers **PF15** in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur gegen TMS referenziert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,96 – 7,77 (m, 2 H, **a/a'**); 7,77 – 7,51 (m, 4 H, **b/b',c/c'**); 2,44 – 1,84 (m, 4 H, **d/d'**); 1,46 – 1,01 (m, 48 H, **f-q**); 0,87 (t, *J* = 7,0 Hz, 10H, **e,r**).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,6; 140,2; 126,2; 121,6; 112,0; 55,4; 40,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 24,0; 22,7; 14,0.

**GPC** (RID, THF *c* = 0,5 g/L):

*M<sub>n</sub>* = 351.000 g/mol.

*M<sub>w</sub>* = 1.080.000 g/mol.

PDI = 3,08.

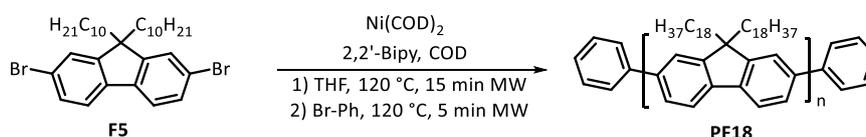
**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 392.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 393.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 416, 440 sh, 468 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 422, 446 sh, 472 sh.

#### 2.11.3.7 Poly(9,9-dioctadecylfluoren-2,7-diyl) (**PF18**)



**PF18** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto dargestellt, wobei 1000 mg (1,21 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-dioctadecylfluoren vorgelegt und unter Inertbedingungen 490 mg (3,14 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 929 mg (3,38 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben werden. 15 mL trockenes THF und 0,34 mL (3,14 mmol) 1,5-Cyclooctadien werden dem Gemisch beigelegt und dieses für 15 Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 65 µL (0,5 Äq.) Brombenzol als Endcapper hinzugegeben und das Gemisch für weitere fünf Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur oben genannten allgemeinen Versuchsvorschrift, wobei 768 mg (1,14 mmol, 95 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,84 (d, *J* = 7,5 Hz, 2 H, Ar-H); 7,78 – 7,47 (m, 4 H, Ar-H); 2,37 – 1,90 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,47 – 0,93 (m, 60 H, CH<sub>2</sub>); 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 126,2; 121,5; 112,0; 55,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,3; 24,0; 22,7; 14,1.

**GPC** (DAD λ = 254 nm, THF *c* = 0,5 g/L):

$M_n = 336.000 \text{ g/mol}$ .

$M_w = 840.000 \text{ g/mol}$ .

PDI = 2,50.

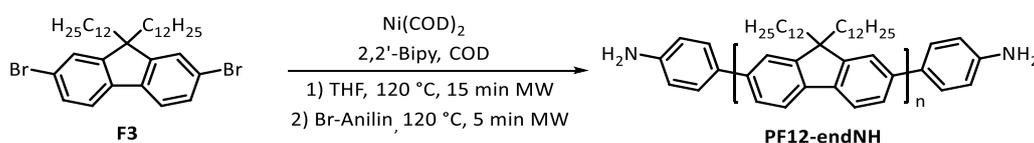
**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda[\text{nm}] = 393$ .

**UV/VIS** [Film]  $\lambda[\text{nm}] = 397$ .

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{\text{ex}} =$ ]  $\lambda_{\text{em}}[\text{nm}] = 416, 440 \text{ sh}, 471 \text{ sh}$ .

**PL** [Film,  $\lambda_{\text{ex}} =$ ]  $\lambda_{\text{em}}[\text{nm}] = 422, 446 \text{ sh}, 477 \text{ sh}, 515 \text{ sh}$ .

#### 2.11.3.8 $\alpha,\omega$ -Bis(4-anilin)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-endNH)



**PF12-endNH** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto dargestellt, wobei 1321 mg (2,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren vorgelegt und unter Inertbedingungen 812 mg (5,20 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1854 mg (5,60 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben werden. 15 mL trockenes THF und 0,64 mL (5,20 mmol) 1,5-Cyclooctadien werden dem Gemisch beigefügt und dieses für zehn Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 172 mg (1,00 mmol) 4-Bromanilin in 2 mL THF als Endcapper hinzugegeben und das Gemisch für weitere fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur allgemeinen Versuchsvorschrift, wobei 901 mg (1,79 mmol, 90 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,84 (d,  $J = 7,7 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar-H); 7,77 – 7,60 (m, 4 H, Ar-H); 2,33 – 1,90 (m, 4 H,  $\alpha\text{CH}_2$ ); 1,60 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ , 4 H,  $\alpha,\omega\text{-NH}_2$ ); 1,35 – 1,00 (m, 60 H,  $\text{CH}_2$ ); 0,88 (t,  $J = 7,0 \text{ Hz}$ , 10 H,  $\beta\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 151,9; 140,1; 126,2; 121,6; 120,0; 55,4; 40,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,3; 29,3; 24,1; 22,7; 14,0.

**GPC** (DAD  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , THF  $c = 0,5 \text{ g/L}$ ):

$M_n = 128.000 \text{ g/mol}$ .

$M_w = 280.000 \text{ g/mol}$ .

PDI = 2,20.

Die GPC bei Raumtemperatur wies durch Anzeichen von Aggregaten zu hohe Molekulargewichte auf. Aus diesem Grund wurde eine Hochtemperatur-GPC in Trichlorbenzol durchgeführt.

**Hochtemp. GPC** (RID, Trichlorbenzol, T = 135 °C)

$M_n = 38.600$  g/mol.

$M_w = 105.800$  g/mol.

PDI = 2,74.

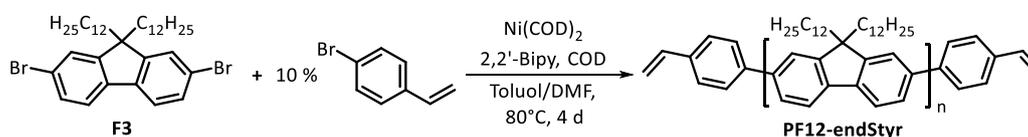
**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 392.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 392.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 416, 440 sh, 469 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 420, 445 sh, 473 sh, 508 sh.

### 2.11.3.9 $\alpha,\omega$ -Bis(4-styryl)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-endStyr)



Die Darstellung von **PF12-endStyr** erfolgt analog zur konventionellen Synthesevorschrift nach Yamamoto. In einem 100 mL Schlenkkolben werden unter Inertbedingungen 967 mg (6,19 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1835 mg (6,67 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) vorgelegt. Unter Lichtausschluss werden anschließend 45 mL Toluol, 15 mL DMF und 0,76 mL (6,19 mmol) 1,5-Cyclooctadien hinzugegeben und das Gemisch erwärmt. Das Monomer (1574 mg, 2,38 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und der Endcapper (44,5 mg, 0,24 mmol) 1-Brom-4-vinylbenzol werden in einem zweiten Schlenkkolben unter Inertbedingungen in 15 mL Toluol vorgelegt, gelöst und in das warme Reaktionsgemisch mit dem Katalysator überführt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin für vier Tage bei 80 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt anschließend analog zur oben dargelegten allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto. Dabei werden 125 mg (0,25 mmol, 10 %) Polymer aus der Ethylacetat-Fraktion und 944 mg (1,88 mmol, 79 %) blassgelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten.<sup>152,164</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,85 (d,  $J = 7,6$  Hz, 2 H, Ar-H); 7,77 – 7,63 (m, 4 H, Ar-H); 7,62 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2 H, Ar-H Styrol + Ar-H Fluoren-terminiert); 7,54 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2 H, Ar-H Styrol + Ar-H Fluoren-terminiert); 6,83 – 6,76 (m, 2 H, CH olefin. Styrol, 2,5 %); 5,83 (d,  $J = 17,7$  Hz, 2 H, *trans*-CH<sub>2</sub> Styrol, 2,5 %); 5,30 (d,  $J = 10,8$  Hz, 2 H, *cis*-CH<sub>2</sub> Styrol, 2,5 %); 2,13 (s, 4 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,38 – 0,98 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,87 (t,  $J = 6,9$  Hz, 10 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 127,3; 126,7; 126,2; 121,5; 112,0; 55,4; 40,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 24,0; 22,7; 14,1.

**GPC** (RID, THF:  $c = 0,5$  g/mol)

EA-Fraktion:

$M_n = 14.800$  g/mol.

$M_w = 21.400$  g/mol.

PDI = 1,45.

Chloroform-Fraktion:

$M_n = 38.400$  g/mol.

$M_w = 69.700$  g/mol.

PDI = 1,82.

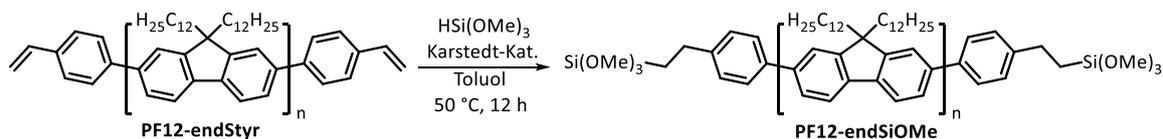
**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 392.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 387.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 416, 440 sh, 470 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 424, 449 sh, 476 sh, 513 sh.

2.11.3.10  $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenyl-1-trimethoxysilan)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (**PF12-endSiOMe**)



303 mg (0,60 mmol) **PF12-endStyr** (Chloroform-Fraktion) werden in einem 100 mL Schlenkkolben unter Inertbedingungen in 15 mL Toluol gelöst. Zu dem gelösten Polymer werden 40  $\mu$ L (0,30 mmol) Trimethoxysilan und 7  $\mu$ L (0,30  $\mu$ mol) Karstedt-Katalysator-Lösung (Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex, 3 % Pt, 1 Mol% in Xylol), gleichmäßig verteilt zu Beginn, nach zehn Minuten und nach zwei Stunden zugegeben und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden unter Argonatmosphäre bei 50 °C gerührt. Die Polymerlösung wird aus trockenem, kaltem Methanol (HPLC-Standard) unter Schutzgas gefällt. Anschließend wird das gefällte Polymer unter Inertbedingungen abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und in einem Exsikkator über Kieselgel gelagert. Dabei werden 265 mg (0,53 mmol, 87 %) eines gelben, feuchtigkeitsempfindlichen Polymers als Ausbeute erhalten.<sup>186,187</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,98 – 7,77 (m, 2 H, Ar-H); 7,77 – 7,54 (m, 4 H, Ar-H); 3,62 (s, 12 H,  $\alpha,\omega$ -OCH<sub>3</sub> ca. 1 %); 2,13 (s, 4 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,40 – 1,01 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,87 (t,  $J = 6,9$  Hz, 10 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 128,3; 127,1; 126,2; 121,5; 120,0; 55,3; 40,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 24,0; 22,7; 14,1.

Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit des Polymers konnte keine GPC gemessen werden. Die GPC-Ergebnisse der Chloroform-Fraktion des Precursor-Polymers sind unten aufgelistet:

**GPC** (RID, THF:  $c = 0,5$  g/mol, Precursor-Polymer)

$M_n = 38.400$  g/mol.

$M_w = 69.700$  g/mol.

PDI = 1,82.

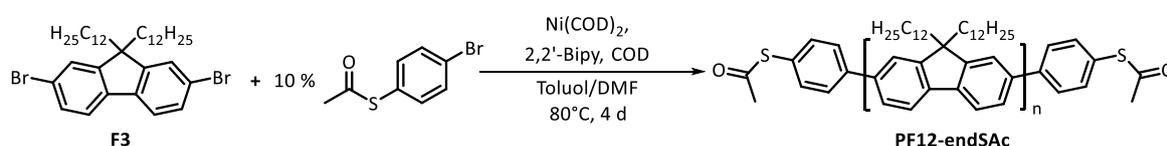
**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 392.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 388.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 418, 441 sh, 472 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 429, 453 sh, 481 sh.

### 2.11.3.11 $\alpha,\omega$ -Bis(4-phenyl-1-thioacetat)-poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl) (PF12-endSAc)



Die Darstellung von **PF12-endSAc** erfolgt analog zum Polymer **PF12-endStyr**. In einem 100 mL Schlenkkolben werden unter Inertbedingungen 615 mg (3,94 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1166 mg (4,24 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) vorgelegt. Unter Lichtausschluss werden anschließend 45 mL Toluol, 15 mL DMF und 0,48 mL (3,94 mmol) 1,5-Cyclooctadien hinzugegeben und erwärmt. Das Monomer (1000 mg, 1,54 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und der Endcapper (35 mg, 0,151 mmol) 4-Bromphenylthioacetat werden in einem zweiten Schlenkkolben unter Inertbedingungen in 15 mL Toluol vorgelegt, gelöst und in das warme Reaktionsgemisch überführt. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin für vier Tage bei 80 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt anschließend analog zur oben dargestellten allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto. Dabei werden 134 mg (0,27 mmol, 17 %) Polymer aus der Ethylacetat-Fraktion und 462 mg (0,92 mmol, 59 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,94 – 7,77 (m, 2 H, Ar-H); 7,77 – 7,63 (m, 4 H, Ar-H); 2,47 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>-Thioacetat, 2,5 %); 2,33 – 1,91 (m, 4 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,41 – 1,00 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,82 (t,  $J = 7.0$  Hz, 10 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 127,6; 126,2; 121,5; 112,0; 55,4; 40,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 24,0; 22,7; 14,1.

**GPC** (DAD350, THF:  $c = 0,5$  g/mol)

EA-Fraktion:

$M_n = 9.300$  g/mol.

$M_w = 16.600$  g/mol.

Chloroform-Fraktion:

$M_n = 22.400$  g/mol.

$M_w = 40.800$  g/mol.

PDI = 1,78

PDI = 1,82.

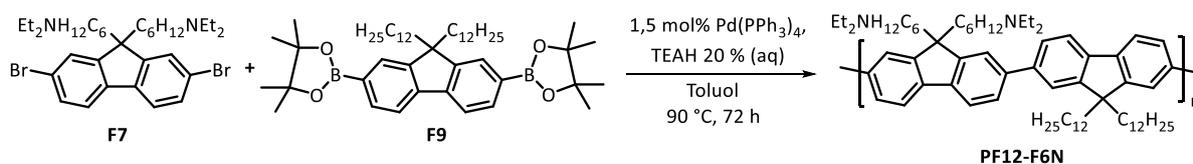
**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 388.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 390.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{\text{ex}} = \text{nm}$ ]  $\lambda_{\text{em}}$ [nm] = 416, 439 sh, 468 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{\text{ex}} = \text{nm}$ ]  $\lambda_{\text{em}}$ [nm] = 421, 445 sh, 471 sh.

2.11.3.12 Poly{[9,9-bis(*N,N*-diethylhexyl-1-amin)fluoren-2,7-diyl]-alt-(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)} (**PF12-F6N**)



In einem 50 mL Schlenkrohr werden 317 mg (0,50 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(*N,N*-diethylhexyl-1-amin)fluoren, 377 mg (0,50 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren und 8,7 mg (7,50  $\mu\text{mol}$ , 1,5 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) unter Schutzgas in 10 mL entgastem Toluol und 2 mL 20 %iger, wässriger Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid-Lösung (2,72 mmol, 5,4 Äq.; 2,19 g TBAH in 2 mL entgastem Wasser) vorgelegt und für drei Tage bei 90 °C gerührt. Die Reaktion wird nach dem Abkühlen durch Zugabe eines Methanol/Wasser-Gemisches beendet und das ausgefallene Rohpolymer abfiltriert. Im Anschluss wird das Rohpolymer 24 Stunden lang in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert. Der Rückstand wird in THF aufgenommen, über einen 0,45  $\mu\text{m}$  PTFE-Filter filtriert und erneut aus Methanol/Wasser gefällt, sodass 320 mg (0,33 mmol, 66%) schwach-gelblicher Feststoff als Polymer erhalten werden.<sup>173</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 8,03 – 7,81 (m, 4 H, Ar-H); 7,83 – 7,58 (m, 8 H, Ar-H); 3,04 - 2,87 (m, 8 H, *N*-Ethyl-CH<sub>2</sub>); 2,84 – 2,70 (m, 4 H,  $\omega$ CH<sub>2</sub>-Hexylkette); 2,39 – 1,85 (m, 8 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,78 – 1,51 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1,36 – 1,09 (m, 56 H, CH<sub>2</sub> + *N*-Ethyl-CH<sub>3</sub>); 0,89 (t,  $J = 6,8$  Hz, 14 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub> Dodecylkette +  $\beta$ CH<sub>2</sub> Hexylkette).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,3; 151,7; 140,3; 126,4; 126,3; 123,9; 121,6; 121,5; 120,5; 117,0; 116,6; 55,6; 55,4; 51,3; 46,8; 40,3; 32,1; 30,3; 29,9; 29,9; 29,6; 26,7; 24,3; 24,1; 23,3; 22,9; 14,4; 8,9.

**GPC** (RID, PSS SDV: THF + 0,05 M Diethanolamin,  $c = 5,0$  g/L):

$M_n = 16.000$  g/mol.

$M_w = 44.200$  g/mol.

PD = 2,77.

**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 299, 370.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 386.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{\text{ex}} = \text{nm}$ ]  $\lambda_{\text{em}}$ [nm] = 416, 437 sh, 475 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{\text{ex}} = \text{nm}$ ]  $\lambda_{\text{em}}$ [nm] = 426 sh, 440, 467 sh, 501 sh.

#### Löslichkeiten:

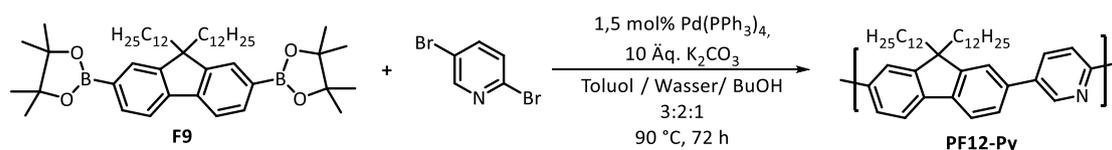
DCM /  $\text{CHCl}_3$  / THF / Tetrachlorethan: gut.

NMP / DMF / Toluol / Dichlorbenzol: schwer.

Aceton / MeOH / MeCN / DMSO: nicht löslich.

**TGA:**  $T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] = 412 (Zersetzung Diethylaminohexyl-Kette), 452 (Zersetzung Fluorengerüst).

#### 2.11.3.13 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(pyridin-2,5-diyl)] (PF12-Py)



Die Darstellung von **PF12-Py** erfolgt analog zur allgemeinen Versuchsvorschrift für Suzuki-Kreuzkupplungen. Dazu werden 1382 mg (10,00 mmol, 10 Äq.) Kaliumcarbonat, 755 mg (1,00 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren und 249 mg (1,00 mmol) 2,5-Dibromopyridin in 7 mL entgastem Toluol, 8 mL entgastem Wasser und 4 mL entgastem *n*-Butanol unter Schutzgas vorgelegt und gelöst. Anschließend werden 17,0 mg (15,0  $\mu\text{mol}$ , 1,5 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (gelöst und entgast in 5 mL Toluol) in das Reaktionsgemisch hinzugegeben und dieses für 72 Stunden bei 90 °C unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt und in Chloroform aufgenommen wurde, wird dieses mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend dreimal mit EDTA-Lösung gewaschen. Um die Bildung von Pyridiniumchlorid-Gruppen zu unterbinden wird die organische Phase nicht mit Salzsäure gewaschen. Die weitere Aufarbeitung wird analog zur allgemeinen Versuchsvorschrift für Suzuki-Kreuzkupplungen durchgeführt. Dabei werden 408 mg (0,70 mmol, 70 %) blass-gelber Feststoff aus der Chloroform-Fraktion als Ausbeute erhalten.<sup>163,175</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 9,09 (s, 1 H,  $\alpha\text{N-Ar-H}$  Pyridin); 8,22 – 7,75 (m, 6 H, 4 Ar-H Fluoren + 2 Ar-H Pyridin); 7,75 – 7,60 (m, 2 H, Ar-H Fluoren); 2,37 – 1,88 (m, 4 H,  $\alpha\text{CH}_2$ ); 1,42 – 0,93 (m, 36 H,  $\text{CH}_2$ ); 0,93 – 0,58 (m, 10 H,  $\beta\text{CH}_2$  +  $\text{CH}_3$ ).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 156,3; 152,5; 152,2; 152,1; 151,8; 148,2; 141,7; 140,8; 138,2; 136,7; 135,2; 135,0; 125,9; 121,4; 120,7; 120,4; 120,3; 55,5; 40,4; 31,9; 30,1; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 24,0; 22,7; 14,1.

**GPC** (RID, PSS SDV: THF + 0,05 M Diethanolamin, c = 5 g/L):

M<sub>n</sub> = 13.000 g/mol.

M<sub>w</sub> = 23.000 g/mol.

PD = 1,80.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 387.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 401.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 417, 443 sh, 472 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 425 sh, 481.

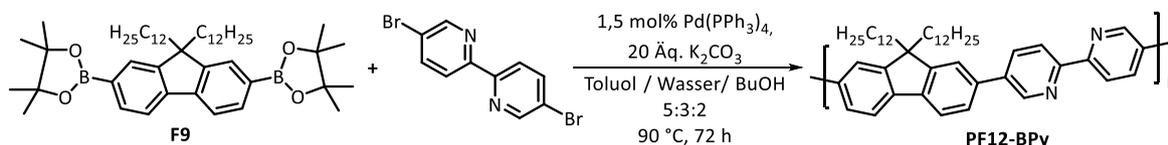
**E<sub>g</sub>** [eV] = 3,20.

**E<sub>HOMO</sub>** [eV] = -5,93.

**E<sub>LUMO</sub>** [eV] = -2,73.

**TGA:** T[°C] = 447.

#### 2.11.3.14 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(2,2'-bipyridin-5,5'-diyl)] (**PF12-BPy**)



Die Darstellung von **PF12-BPy** erfolgt analog zur allgemeinen Versuchsvorschrift für Suzuki-Kreuzkupplungen. Dazu werden 8,29 g (60,00 mmol, 20 Äq) Kaliumcarbonat, 2,26 g (3,00 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren und 0,942 g (3,00 mmol) 2,5-Dibrompyridin in 20 mL entgastem Toluol, 15 mL entgastem Wasser und 12 mL entgastem *n*-Butanol unter Schutzgas vorgelegt. Anschließend werden 52,0 mg (45 µmol, 1,5 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), gelöst und entgast in 10 mL Toluol, zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und dieses für 72 Stunden bei 90 °C unter Rühren zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und in Chloroform aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend dreimal mit EDTA-Lösung gewaschen. Zum Vermeiden der Bildung von Pyridiniumchlorid wird die organische Phase nicht mit Salzsäure gewaschen. Die weitere Aufarbeitung folgt der allgemeinen Versuchsvorschrift für Suzuki-Kreuzkupplungen. Dabei wird 1,69 g (2,56 mmol, 82 %) blass-gelber, voluminöser Feststoff aus der Chloroform-Fraktion erhalten.<sup>163,182</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 9,07 (s, 2 H, αN-Ar-H Pyridin); 8,67 – 8,57 (m, 2 H, βN-Ar-H Pyridin); 8,21 – 8,10 (m, 2 H, γN-Ar-H Pyridin); 7,88 (d, *J* = 8,0 Hz, 2 H, Ar-H Fluoren); 7,78 – 7,59 (m, 4 H, Ar-H Fluoren); 2,29 – 1,93 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,33 – 1,00 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,92 – 0,61 (m, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 154,5; 152,2; 147,8; 140,7; 136,9; 136,8; 135,2; 126,2; 121,5; 121,0; 120,6; 55,6; 40,4; 31,9; 30,0; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 29,2; 23,9; 22,7; 14,1.

**GPC** (RID, PSS SDV, THF + 0,05 M Diethanolamin, *c* = 5,0 g/L):

*M<sub>n</sub>* = 18.500 g/mol.

*M<sub>w</sub>* = 35.500 g/mol.

PDI = 1,92.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 383.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 396.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 414, 437 sh, 467 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 420, 445 sh, 473 sh, 505 sh.

**E<sub>g</sub>** [eV] = 3,31.

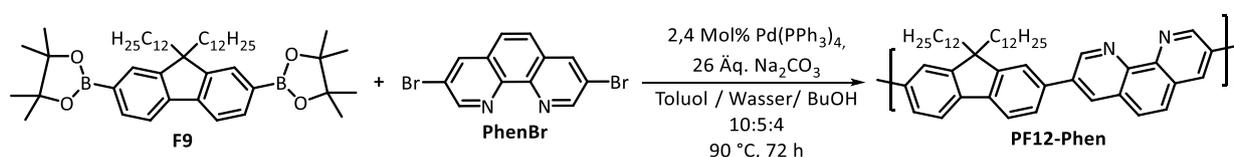
**E<sub>HOMO</sub>** [eV] = -5,93.

**E<sub>LUMO</sub>** [eV] = -2,62.

**TGA**: T[°C] = 443.

**DSC**: T[°C] = 53 (Glasübergang).

### 2.11.3.15 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(1,10-phenantrolin-3,8-diyl)] (PF12-Phen)



Das Polymer **PF12-Phen** wird analog zu den oben erwähnten stickstoffhaltigen Polyfluoren-Copolymeren dargestellt. Dabei werden 3,00 g (49,92 mmol, 26 Äq) Natriumcarbonat, 1,45 g (1,92 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren und 650 mg (1,92 mmol) 3,8-Dibrom-1,10-phenanthrolin in 15 mL entgastem Toluol, 15 mL entgastem Wasser und 12 mL entgastem *n*-Butanol unter Schutzgas vorgelegt und gelöst. 90,0 mg (78 µmol, 2,4 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), gelöst und entgast in 15 mL Toluol, werden anschließend zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und dieses für 72 Stunden bei 90 °C unter Rühren zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt parallel zu den Polymeren

**PF12-Py** und **PF12-BPy**, wobei 1006 mg (1,48 mmol, 74 %) blass-gelber, voluminöser Feststoff als Ausbeute erhalten werden.<sup>163,182</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 9,58 (s, 2 H,  $\alpha$ N-Ar-H Phen); 8,52 (s, 2 H,  $\gamma$ N-Ar-H Phen); 8,06 – 7,75 (m, 8 H, 2 Ar-H Phen + 6 Ar-H Fluoren); 2,47 – 1,86 (m, 4 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,32 – 0,99 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,83 (t,  $J$  = 6,9 Hz, 10 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,4; 149,7; 145,2; 140,8; 136,8; 136,2; 133,3; 128,6; 127,2; 126,7; 122,0; 120,8; 55,7; 40,3; 31,9; 30,0; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 24,0; 22,6; 14,1.

**GPC** (RID, PSS SDV, THF + 0,05 M Diethanolamin,  $c$  = 5,0 g/L):

$M_n$  = 10.900 g/mol.

$M_w$  = 21.700 g/mol.

PDI = 1,98.

**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 389.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 390.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{ex}$  = 380 nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 412, 435 sh, 465 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{ex}$  = 380 nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 425 sh, 455 sh, 483.

**E<sub>g</sub>** [eV] = -3,18.

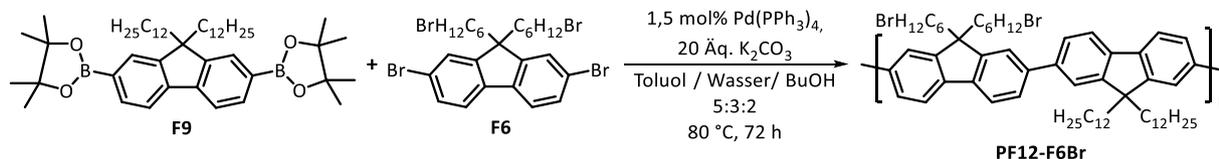
**E<sub>HOMO</sub>** [eV] = -5,79.

**E<sub>LUMO</sub>** [eV] = -2,61.

**TGA**: T[°C] = 433.

**DSC**: T[°C] = 219 (Glasübergang). 253, 263 (Schmelzübergänge)

### 2.11.3.16 Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-[9,9-bis(6-bromohexyl)fluoren-2,7-diyl]} (**PF12-F6Br**)



Analog zur oben erwähnten Synthesevorschrift für Suzuki-Kreuzkupplungen werden 2,76 g (20,00 mmol, 10 Äq) Kaliumcarbonat, 1510 mg (2,00 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-9,9-didodecylfluoren und 1300 mg (2,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(6-bromhexyl)fluoren in 15 mL entgastem Toluol, 12 mL entgastem Wasser und 10 mL entgastem *n*-Butanol unter Schutzgas gelöst. Anschließend werden 35,0 mg (30,00  $\mu$ mol,

---

1,5 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 mL entgastem Toluol zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und dieses für 72 Stunden unter Rühren bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt parallel zur allgemeinen Versuchsvorschrift. Als Ausbeute werden 505 mg (0,51 mmol, 25 %) aus der Ethylacetat-Fraktion und 901 mg (0,91 mmol, 44 %) aus der Chloroform-Fraktion in Form eines schwach-gelblichen, voluminösen Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,85 (d, *J* = 7,8 Hz; 4 H, Ar-H); 7,79 – 7,59 (m, 8 H, Ar-H), 7,52 – 7,29 (m, 6 H, α,ω-Ar-H); 3,40 – 3,21 (t, *J* = 7,0 Hz; 4 H, Br-CH<sub>2</sub>); 2,15 (s, 8 H, αCH<sub>2</sub>); 1,75 – 1,62 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1,42 – 1,01 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>); 0,91 (t, *J* = 7,1 Hz; 6 H, CH<sub>3</sub>); 0,84 – 0,61 (m, 4 H, βCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,9; 151,5; 140,7; 140,4; 140,1; 128,8; 127,2; 126,4; 126,2; 121,5; 120,1; 55,4; 55,3; 40,4; 37,2; 33,8; 32,6; 31,9; 30,1; 29,6; 29,3; 29,1; 27,8; 24,0; 23,7; 22,7; 14,1.

**GPC** (RID, THF: *c* = 0,5 g/mol)

EA-Fraktion:

*M<sub>n</sub>* = 11.400 g/mol.

*M<sub>w</sub>* = 16.700 g/mol.

PDI = 1,46.

Chloroform-Fraktion:

*M<sub>n</sub>* = 35.000 g/mol.

*M<sub>w</sub>* = 55.000 g/mol.

PDI = 1,58.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 391.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 387.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 416, 440 sh, 471 sh, 513 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 423, 447 sh, 477 sh, 521 sh.

**TGA**: T[°C] = 346.

**DSC**: T[°C] = 61 (Glasübergang), 72 (Phasenübergang).

**Elementaranalyse** (Ist/ber.):

C: 76,5 / 75,0

H: 9,0 / 8,9

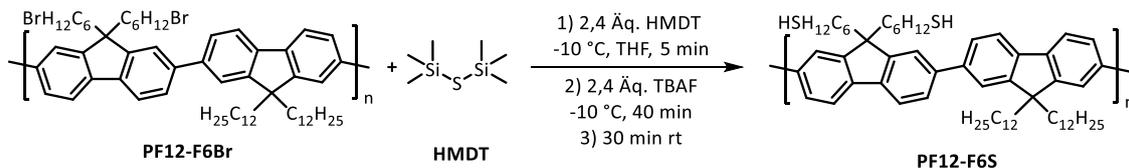
N: <0,1 / 0

S: 0 / 0

Br: 14,0 / 16,1

2.11.3.17 Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-[9,9-bis(S,S'-hexyl-6-thiol)fluoren-2,7-diyl]}

(**PF12-F6S**)



In einem 100 mL Dreihalskolben werden 450 mg (0,44 mmol) **PF12-F6Br** in 10 mL trockenem THF unter Argon vorgelegt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf -10 °C gekühlt, bevor 189 mg (2,4 Äq, 1,06 mmol) Hexamethyldisilthian (HMDT) zugegeben werden. Nach fünf Minuten werden 1,1 mL (2,4 Äq, 1,1 mmol) einer 1 M Tetra-*n*-butylammoniumfluorid-Lösung unter starken Rühren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 40 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 Minuten gerührt. Das Rohpolymer wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und aus kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und mit Hilfe einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol gewaschen. Der Rückstand wird gelöst und daraufhin erneut aus kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Als Ausbeute werden 351 mg (0,39 mmol, 89 %) gelbes, pulverförmiges Polymer erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte keine NMR-Spektroskopie und GPC durchgeführt werden. Die unten genannten GPC-Werte sind vom Precursor-Polymer **PF12-F6Br**.<sup>176</sup>

**GPC** (RID, THF,  $c = 0,5$  g/L):

$M_n = 35.000$  g/mol.

$M_w = 55.000$  g/mol.

PDI = 1,58.

**UV/VIS** [Tetrachlorethan]  $\lambda$ [nm] = 385.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = Intensität des Films zu schwach.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 420, 440 sh, 475 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 428, 445 sh, 473 sh, 515 sh.

**TGA**:  $T$ [°C] = 385.

**DSC**:  $T$ [°C] = 59 (Glasübergang).

**Löslichkeiten:**

DCM /  $\text{CHCl}_3$  / THF / DMAc / Toluol: schwer (< 0,1 g/L)

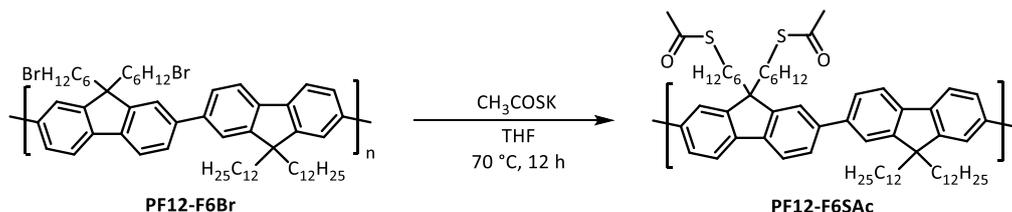
DMF / Tetrachlorethan: ja (~ 1 g/L).

Aceton / Dichlorbenzol / MeOH / MeCN / DMSO: unlöslich.

---

**Elementaranalyse (Ist/ber):**

C:	80,9	/	82,8
H:	9,8	/	10,1
N:	<0,1	/	0
S:	6,1	/	7,1

**2.11.3.18 Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-[9,9-bis(S,S'-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl]}**

450 mg **PF12-F6Br** werden in 40 mL trockenem THF gelöst, mit 503 mg (10 Äq., 4,41 mmol) Kaliumthioacetat versetzt und für zwölf Stunden bei 70 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das in Chloroform aufgenommene Rohpolymer zweimal aus kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 333 mg (0,34 mmol, 77 %) gelbliches Polymer erhalten.<sup>89</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,95 – 7,77 (m, 4 H, Ar-H); 7,77 – 7,55 (m, 8 H, Ar-H); 7,56 – 7,32 (m, 6 H,  $\alpha,\omega$ -Ar-H); 2,79 (t,  $J$  = 6,6 Hz; 4 H, S-CH<sub>2</sub>); 2,27 (s, 6 H, Thioacetat-CH<sub>3</sub>); 2,34 – 1,94 (m, 8 H,  $\alpha$ CH<sub>2</sub>); 1,63 – 1,36 (m, 8 H,  $\beta$ CH<sub>2</sub>); 1,40 – 1,03 (m, 40 H, CH<sub>2</sub>); 1,01 – 0,66 (m, 14 H, 2  $\beta$ CH<sub>2</sub> Hexyl- und Dodecylkette + CH<sub>3</sub> Dodecylkette).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 197,5; 151,8; 151,5; 140,7; 140,0; 126,3; 121,5; 120,1; 55,4; 40,4; 33,8; 32,6; 31,9; 30,1; 29,6; 29,3; 29,1; 27,8; 22,7; 14,1.

Die GPC wurde von der Vorstufe **PF12-F6Br** aufgenommen, da es sich um eine polymeranaloge Reaktion handelt und die Thioacetat-Gruppen mit der stationären Phase der GPC-Säulen wechselwirken.

**GPC** (RID, THF:  $c$  = 0,5 g/mol)

$M_n$  = 35.000 g/mol.

$M_w$  = 55.000 g/mol.

PDI = 1,58.

**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 390.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 396.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{ex}$  = 380 nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 416, 440 sh, 472 sh, 513 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{ex}$  = 380 nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 432, 456 sh, 486 sh, 526 sh.

**TGA:** T[°C] = 417.

**DSC:** T[°C] = 53 (Phasenübergang).

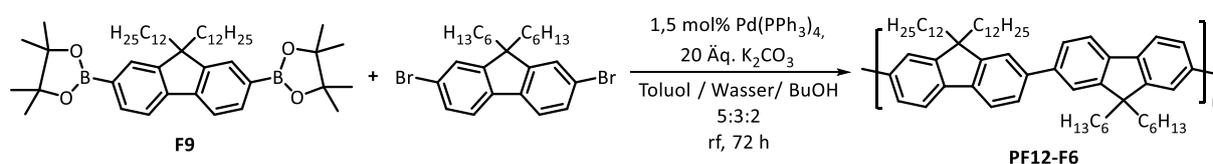
**Löslichkeiten:**

DCM / DMAc / Toluol : schwer.

CHCl<sub>3</sub> / THF / DMF: ja (~ 1 g/L).

Aceton / Dichlorbenzol / MeOH / MeCN / DMSO: nicht löslich.

**2.11.3.19 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-(9,9-dihexylfluoren-2,7-diyl)] (PF12-F6)**



Die Darstellung von **PF12-F6** erfolgt analog zur Synthese des **PF12-F6Br** und der allgemeinen Vorschrift für Suzuki-Kreuzkupplungen. Dabei werden 5,53 g (40,0 mmol, 20 Äq.) Kaliumcarbonat, 1,51 g (2,00 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-didodecylfluoren und 985 mg (2,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren in 10 mL entgastem Toluol, 12 mL entgastem Wasser und 8 mL entgastem *n*-Butanol unter Schutzgas vorgelegt. Dabei wurde das 2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren von der Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt und über den gleichen Syntheseweg, wie die weiter oben genannten Dialkylfluorene, hergestellt. Im Anschluss werden 34,7 mg (30,0 µmol, 1,5 Mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 10 mL entgastem Toluol dem Reaktionsgemisch beigelegt und für 72 Stunden unter Rühren bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt analog zu den oben erwähnten Suzuki-Polykondensationen. Es werden 784 mg (0,94 mmol, 47 %) in der Chloroform-Fraktion und 530 mg (0,63 mmol, 32 %) in der Ethylacetat-Fraktion erhalten, die jeweils blass-gelbe, voluminöse Feststoffe sind.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,94 – 7,77 (m, 4 H, Ar-H); 7,75 – 7,60 (m, 8 H, Ar-H); 7,54 – 7,32 (m, 12 H, α,ω-Ar-H); 2,32 – 1,95 (m, 8 H, αCH<sub>2</sub>); 1,35 – 1,01 (m, 48 H, CH<sub>2</sub>); 0,95 – 0,64 (m, 20 H, 2 βCH<sub>2</sub> + 2 CH<sub>3</sub> Dodecyl- und Hexylkette).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,6; 140,0; 126,2; 121,6; 120,0; 55,4; 40,4; 31,9; 31,5; 30,1; 29,7; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 24,0; 23,9; 22,7; 22,6; 14,1; 14,0.

**GPC** (DAD  $\lambda = 320$  nm / 254 nm, THF:  $c = 0,5$  g/mol)

EA-Fraktion:

$M_n = 10.000$  g/mol.

$M_w = 13.100$  g/mol.

PDI = 1,31.

Chloroform-Fraktion:

$M_n = 28.900$  g/mol.

$M_w = 44.600$  g/mol.

PDI = 1,55.

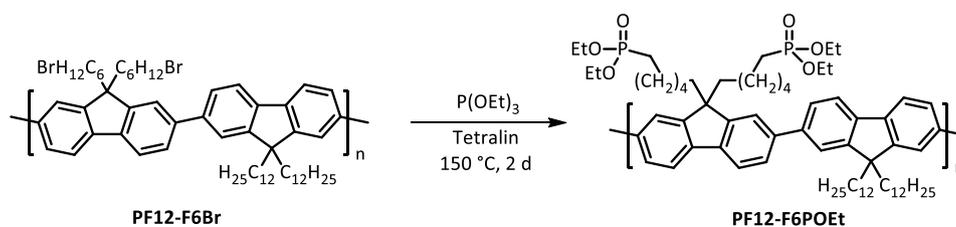
**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda$ [nm] = 387.

**UV/VIS** [Film]  $\lambda$ [nm] = 387.

**PL** [Chloroform,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 415, 439 sh, 467 sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{ex} = 380$  nm]  $\lambda_{em}$ [nm] = 422, 446 sh, 476 sh, 505 sh.

2.11.3.20 Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-alt-[9,9-bis(6-diethylphosphonatohex-1-yl)fluoren-2,7-diyl]} (**PF12-F6POEt**)



Zu 352 mg (0,331 mmol) des, in 10 mL 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin gelösten, Polymers **PF12-F6Br** in einem 50 mL Zweihalskolben werden unter Argon-Atmosphäre 1,13 mL Triethylphosphit (6,62 mmol) hinzugegeben und anschließend für zwei Tage bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Im Anschluss dessen wird das überschüssige Triethylphosphit und ein Teil des Tetralins im Vakuum abdestilliert ( $50 - 60\text{ }^\circ\text{C}$  bei 20 mbar) und das Rohpolymer zweimal aus kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Dabei werden 345 mg (0,31 mmol, 94 %) eines gelben, voluminösen Feststoffes erhalten.<sup>89,179,180</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,99 – 7,59 (m, 12 H, Ar-H); 7,54 – 7,33 (m, 6 H,  $\alpha,\omega$ -Ar-H); 4,03 (q,  $J = 7,5$  Hz; 8 H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$ ); 2,14 (s br, 4 H,  $\alpha\text{CH}_2$ ); 1,66 – 1,56 (m, 4 H,  $\text{P-}\omega\text{CH}_2$ ); 1,56 – 1,41 (m, 8 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ); 1,39 – 1,05 (m, 4 H, ); 1,26 (t,  $J = 7,0$  Hz; 12 H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$ ); 0,88 (t,  $J = 6,8$  Hz, 14 H,  $\text{CH}_3 + 2\beta\text{CH}_2\text{-Dodecylkette und Hexylkette}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 152,0; 151,6; 140,7; 140,2; 126,4; 126,3; 121,6; 121,5; 120,1; 61,3; 61,3; 55,5; 55,4; 40,5; 40,4; 37,3; 31,9; 30,5; 30,4; 30,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,6; 29,3; 26,2; 25,3; 24,0; 22,7; 22,5; 22,5; 16,5; 16,4; 14,0.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  [ppm] = 32,5.

**GPC** (DAD  $\lambda = 254$  nm, THF:  $c = 0,5$  g/mol)

$M_n = 40.500$  g/mol.

$M_w = 187.000$  g/mol.

PDI = 4,62.

Das Elutionsdiagramm und der hohe PDI deuten auf Wechselwirkungen des Polymers mit der stationären Phase der GPC-Säule hin. Aus diesem Grund werden hier die GPC-Ergebnisse des Precursor-Polymers angegeben:

**GPC** (DAD  $\lambda = 254$  nm, THF:  $c = 0,5$  g/mol, Precursor-Polymer)

$M_n = 32.400$  g/mol.

$M_w = 103.800$  g/mol.

PDI = 3,20.

**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda[\text{nm}] = 392$ .

**UV/VIS** [Film]  $\lambda[\text{nm}] = 402$ .

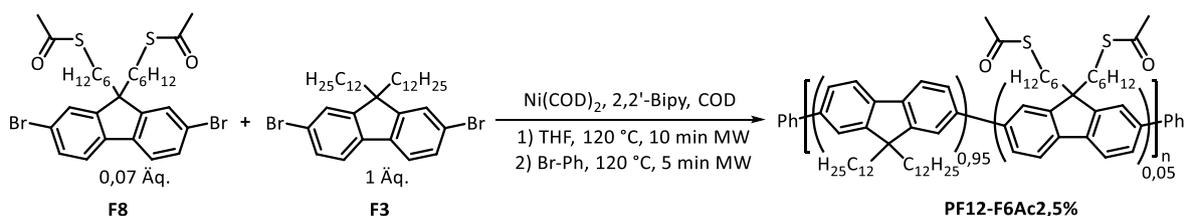
**PL** [Chloroform,  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm]  $\lambda_{\text{em}}[\text{nm}] = 416, 439$  sh,  $470$  sh,  $508$  sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm]  $\lambda_{\text{em}}[\text{nm}] = 432, 451$  sh,  $484$  sh,  $525$  sh.

**TGA**:  $T[^\circ\text{C}] = 345$  (therm. Abspaltung Phosphonat-Gruppen),  $459$ .

**DSC**:  $T[^\circ\text{C}] = 49$  (Glasübergang).

### 2.11.3.21 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-(9,9-bis(S,S'-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl)] (PF12-F6SAc2,5%)



**PF12-PF6SAc2,5%** wird analog zur allgemeinen Synthesevorschrift nach Yamamoto dargestellt wobei 1.000 mg (1,51 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und 68 mg (0,11 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis-(S,S'-hexyl-6-thioacetat)fluoren vorgelegt und unter Inertbedingungen 615 mg (3,94 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1.166 mg (4,24 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben werden. 15 mL trockenes THF und 0,45 mL (3,94 mmol) 1,5-Cyclooctadien werden dem Gemisch zugegeben und dieses für zehn Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 0,1 mL (0,95 mmol) Brombenzol als Endcapper zum abgekühlten Reaktionsgemisch hinzugegeben und für weitere fünf Minuten bei 120 °C im

Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur oben genannten Versuchsvorschrift für Polymersynthesen nach Yamamoto, wobei 83 mg (0,13 mmol, 10 %) blass-gelbes Polymer aus der Ethylacetat-Fraktion und 705 mg (1,07 mmol, 87 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,89 – 7,77 (m, 2 H, Ar-H); 7,77 – 7,61 (m, 4 H, Ar-H); 2,47 (s, 2 H, S-CH<sub>2</sub>, 2,5 %); 2,33 – 1,91 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>-Thioacetat); 1,44 – 0,99 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,87 (t, *J* = 6,8 Hz, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,6; 140,0; 126,2; 121,5; 120,0; 55,4; 40,4; 32,8; 31,9; 30,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 27,1; 24, 0; 22,7; 14,1.

**GPC** (DAD λ = 350 nm / RID, THF: c = 0,5 g/mol)

EA-Fraktion:

M<sub>n</sub> = 7.000 g/mol.

M<sub>w</sub> = 11.600 g/mol.

PDI = 1,67.

Chloroform-Fraktion:

M<sub>n</sub> = 30.600 g/mol.

M<sub>w</sub> = 114.000 g/mol.

PDI = 3,74.

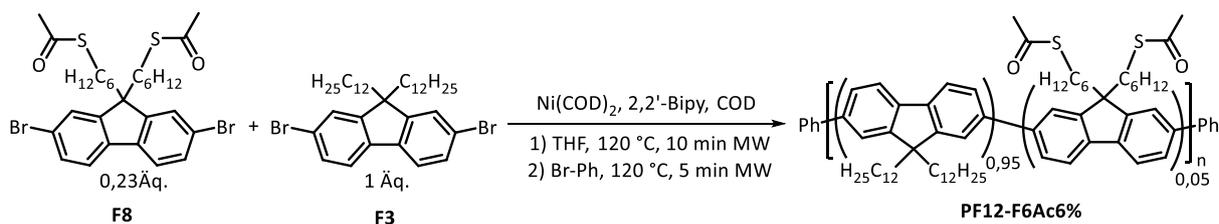
**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 388.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 384.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 417, 440 sh, 470 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 423, 445 sh, 474 sh.

### 2.11.3.22 Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-[9,9-bis(S,S'-hexyl-6-thioacetat)fluoren-2,7-diyl]} (PF12-F6SAc6%)



Die Darstellung von **PF12-PF6SAc6%** erfolgt analog zur Synthese von **PF12-PF6SAc2,5%**, wobei 1.000 mg (1,51 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und 223 mg (0,35 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(S,S'-hexyl-6-thioacetat)fluoren vorgelegt und unter Inertbedingungen 615 mg (3,94 mmol) 2,2'-Dipyridyl und 1.166 mg (4,24 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben werden. 15 mL trockenes THF und 0,45 mL (3,94 mmol) 1,5-Cyclooctadien werden des Weiteren dem Reaktionsgemisch beigefügt und dieses wird für zehn Minuten bei 120 °C in einem Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 0,1 mL (0,95 mmol) Brombenzol dem Reaktionsgemisch als Endcapper hinzugegeben und das Gemisch für weitere

fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur oben genannten allgemeinen Versuchsvorschrift nach Yamamoto, wobei 590 mg (0,60 mmol, 64 %) gelbes, wachsartiges Polymer aus der Ethylacetat-Fraktion und 5 mg (5,3 µmol, >1 %) blass-gelbes Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,05 – 7,77 (m, 2 H, Ar-H); 7,77 – 7,51 (m, 4 H, Ar-H); 2,47 (m, 2 H, S-CH<sub>2</sub>, 6 %); 2,39 – 1,79 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>-Thioacetat); 1,41 – 0,96 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,97 – 0,49 (m, 10 H, CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 126,2; 121,5; 120,0; 55,4; 40,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,3; 29,3; 24,0; 23,9; 22,7; 14,1.

**GPC** (DAD λ = 350 nm / RID, THF: c = 0,5 g/mol)

EA-Fraktion:

M<sub>n</sub> = 6.700 g/mol.

M<sub>w</sub> = 12.700 g/mol.

PDI = 1,89.

Chloroform-Fraktion:

M<sub>n</sub> = 45.000 g/mol.

M<sub>w</sub> = 54.000 g/mol.

PDI = 1,20.

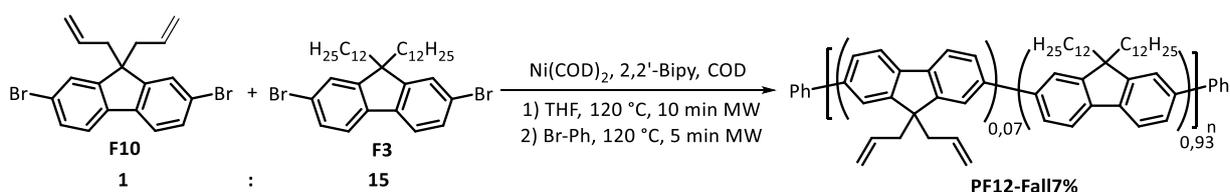
**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 379.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 379.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 416, 438 sh, 468 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 421, 444 sh, 473 sh.

### 2.11.3.23 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-(9,9-diallylfluoren-2,7-diyl)] (PF12-Fall7%)



Die Synthese von **PF12-Fall7%** erfolgt analog zur oben erwähnten allgemeinen Versuchsvorschrift für Yamamoto-Kupplungen. Hierzu werden in einem 20 mL Mikrowellengefäß 1.321 mg (2,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und 54,2 mg (0,134 mmol, 6,7 Mol%) 2,7-Dibrom-9,9-diallylfluoren eingewogen und unter Inertbedingungen 812 mg (5,20 mmol, 2,6 Äq.) 2,2'-Bipyridyl und 1854 mg (5,60 mmol, 2,8 Äq.) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben. Unter Lichtausschluss werden im Anschluss 15 ml trockenes THF und 0,64 mL (5,20 mmol, 2,6 Äq.) 1,5-Cyclooctadien hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten in einem Mikrowellenreaktor bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 0,1 mL Brombenzol dem Reaktionsgemisch als Endcapper beigefügt und das Gemisch für weitere

fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung des Rohpolymers erfolgt dabei analog zur allgemeinen Versuchsvorschrift für Yamamoto-Kupplungsreaktionen. Das aus kaltem Methanol gefällte Polymer aus der Chloroform-Fraktion wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und mit einer Ausbeute von 796 mg (1,67 mmol, 79 %) in Form eines blass-gelben, voluminösen Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,87 (d, *J* = 7,7 Hz, 2 H, Ar-H); 7,80 – 7,63 (m, 4 H, Ar-H); 7,50 – 7,33 (m, 6 H, α,ω-Ar-H); 5,65 – 5,48 (m, 2 H, CH, 7 %); 5,02 (d, *J* = 16,2 Hz, 2 H, *trans*-CH<sub>2</sub>, 7 %); 4,94 (d, *J* = 9,9 Hz, 2 H, *cis*-CH<sub>2</sub>, 7 %); 2,42 – 1,95 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,43 – 1,06 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,91 (t, *J* = 7,1 Hz, 10 H, β + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,9; 140,7; 140,1; 126,2; 121,6; 120,0; 117,8; 55,4; 40,4; 31,9; 30,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,3; 24,1; 22,7; 14,1.

**GPC** (DAD λ = 254 nm, THF, c = 0,63 g/L):

M<sub>n</sub> = 235.000 g/mol.

M<sub>w</sub> = 536.000 g/mol.

PDI = 2,28.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 393.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 389.

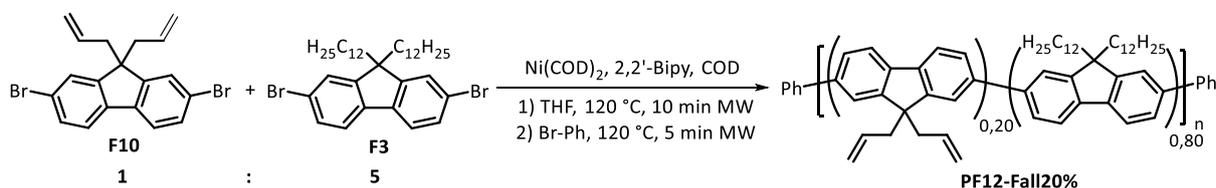
**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 416, 440 sh, 471 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 422, 446 sh, 475 sh, 511 sh.

**TGA**: T[°C] = 448.

**DSC**: T[°C] = 105.

#### 2.11.3.24 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-(9,9-diallylfluoren-2,7-diyl)] (PF12-Fall20%)



Die Synthese von **PF12-Fall20%** erfolgt analog zum Polymer **PF12-Fall7%**. Dabei werden 1.321 mg (2,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und 162,0 mg (0,40 mmol, 20 Mol%) 9,9-Diallyl-2,7-dibromfluoren eingewogen und unter Inertbedingungen 812 mg (5,20 mmol, 2,6 Äq.) 2,2'-Bipyridyl und 1.854 mg (5,60 mmol, 2,8 Äq.) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben. Unter Lichtausschluss werden im Anschluss 15 ml trockenes THF und 0,64 mL (5,20 mmol, 2,6 Äq.) 1,5-Cyclooctadien hinzugeben und das Reaktionsgemisch für 15 Minuten in

einem Mikrowellenreaktor bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 0,1 mL Brombenzol als Endcapper beigelegt und das Gemisch für weitere fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung des Rohpolymers erfolgt dabei analog zu **PF12-Fall7%**. Das aus kaltem Methanol gefällte Polymer kann mit einer Ausbeute von 1.028 mg (2,34 mmol, 98 %) in Form eines blass-gelben, voluminösen Feststoffes erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,84 (d, *J* = 7,6 Hz, 2 H, Ar-H); 7,79 – 7,52 (m, 4 H, Ar-H); 5,55 (dd, *J* = 16,9; 9,9 Hz, 2 H, CH, 20 %); 4,99 (d, *J* = 16,3 Hz, 2 H, *trans*-CH<sub>2</sub>, 20 %); 4,92 (d, *J* = 10,0 Hz, 2 H, *cis*-CH<sub>2</sub>, 20 %); 2,50 – 1,70 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,39 – 1,01 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,88 (t, *J* = 7,1, Hz, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,9; 140,7; 140,1; 134,0; 126,2; 121,7; 112,0; 55,5; 54,5; 40,4; 32,0; 30,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,3; 29,3; 24,1; 22,7; 14,0.

**GPC** (DAD λ = 254 nm, THF, c = 0,5 g/L):

M<sub>n</sub> = 172000 g/mol.

M<sub>w</sub> = 459000 g/mol.

PDI = 2,68.

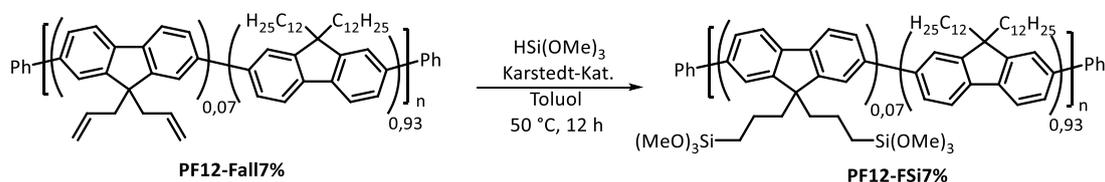
**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 392.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 387.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 415, 440 sh, 470 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 422, 446 sh, 474 sh, 514 sh.

### 2.11.3.25 Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-(9,9-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]fluoren-2,7-diyl)} (**PF12-FSi7%**)



300 mg (0,64 mmol) **PF12-Fall7%** wird in 15 mL wasserfreiem Toluol gelöst und daraufhin mit 244 µl (1,917 mmol, 3 Äq.) Trimethoxysilan und 153 µl (6,39 µmol, 3 % Pt in Xylol, 1 Mol%) Karstedt-Katalysator-Lösung, gleichmäßig verteilt auf den Beginn, nach zehn Minuten und nach zwei Stunden mittels Septum versetzt und das Reaktionsgemisch für zwölf Stunden unter Argon-Atmosphäre bei 50 °C gerührt. Dabei färbt sich die Lösung braun. Falls es zum Ausfallen eines braunen Feststoffes kommt, wird die Polymerlösung unter Argon-Atmosphäre über einen

0,45 µm Spritzenfilter filtriert. Das Polymer wird unter Inertbedingungen aus kaltem, wasserfreiem Methanol gefällt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet, sodass 463 mg (0,63 mmol, 96 %) gelb-bräunliches Polymer erhalten werden. Unlöslicher Polymer-Feststoff indiziert dabei die partielle Hydrolyse der Siloxan-Gruppen.<sup>186,187</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,83 (d, *J* = 7,2 Hz, 2 H, Ar-H); 7,77 – 7,47 (m, 4 H, Ar-H); 5,03 – 4,87 (m, 2 H, CH-Allyl, < 1 %); 3,67 – 3,37 (m, 18 H, SiOCH<sub>3</sub>, 5 %); 2,30 – 1,90 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,56 (s br, 4 H, βCH<sub>2</sub>); 1,49 – 0,95 (m, 36 H, CH<sub>2</sub>); 0,86 (t, *J* = 7,0 Hz, 10 H, CH<sub>3</sub> + βCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 129,0; 128,2; 126,2; 121,5; 120,0; 55,4; 53,4; 50,9; 50,3 (SiOCH<sub>3</sub>); 40,4; 31,9; 30,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 24,0; 22,7; 15,3 (CH<sub>2</sub>-Si); 14,1.

Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit des Polymers wurde keine GPC aufgenommen und die GPC der Vorstufe verwendet:

**GPC** (DAD λ = 254 nm, THF, c = 0,63 g/L):

$M_n = 235.000$  g/mol.

$M_w = 536.000$  g/mol.

PDI = 2,28.

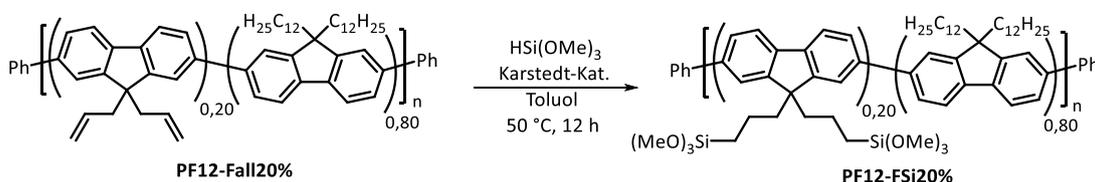
**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 390.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 391.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 416, 440 sh, 473 sh, 504 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 423, 447 sh, 479 sh, 523 sh.

### 2.11.3.26 Poly{(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-[9,9-bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]fluoren-2,7-diyl]} (PF12-FSi20%)



**PF12-Fall20%** (450 mg, 1,026 mmol) wird in 20 mL wasserfreiem Toluol gelöst und daraufhin werden 653 µl (5,13 mmol, 5 Äq.) Trimethoxysilan und 246 µl (10,26 µmol, 3 % Pt in Xylol, 1 Mol%) Karstedt-Katalysator-Lösung, gleichmäßig verteilt auf den Beginn, nach zehn Minuten und nach zwei Stunden, mittels Septum zugegeben und das Gemisch für zwölf Stunden unter Argon-Atmosphäre bei 50 °C gerührt. Dabei färbt sich die Lösung braun. Falls es zum Ausfallen eines braunen Feststoffes kommt, wird die Polymerlösung anschließend unter Argon-

Atmosphäre über einen 0,45 µm Spritzenfilter filtriert. Das Polymer wird aus kaltem, wasserfreiem Methanol gefällt, unter Argon abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet, sodass 463 mg (0,98 mmol, 96 %) gelb-bräunliches Polymer erhalten wird. Unlöslicher Polymer-Feststoff indiziert dabei die partielle Hydrolyse der Siloxan-Gruppen.<sup>186,187</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,30 – 7,44 (m, 6 H, Ar-H); 5,53 (s br, 2 H, CH-Allyl, 10 - 11 %); 5,00 (d, *J* = 15,5 Hz, 2 H, *trans*-CH<sub>2</sub>, 10 - 11 %); 4,91 (d, *J* = 10,0 Hz, 2 H, *cis*-CH<sub>2</sub>, 10 - 11 %); 3,85 – 3,28 (m, 18 H, SiOCH<sub>3</sub>, 8 %); 2,17 (s br, 4 H, αCH<sub>2</sub>); 1,52 – 1,02 (m, 36 H), 0,87 (t, *J* = 6,8 Hz, 10 H, CH<sub>3</sub> + βCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,8; 140,5; 140,0; 133,9 (CH-Allyl); 129,0; 128,2; 121,5; 120,0; 117,9; 55,4; 53,4; 50,9; 50,6; 50,3 (SiOCH<sub>3</sub>); 40,4; 31,9; 30,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,4; 29,3; 24,0; 22,7; 15,3 (CH<sub>2</sub>-Si); 14,1.

Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit des Polymers wurde keine GPC aufgenommen und die GPC der Vorstufe verwendet:

**GPC** (DAD λ = 254 nm, THF, c = 0,5 g/L):

M<sub>n</sub> = 172.000 g/mol.

M<sub>w</sub> = 459.000 g/mol.

PDI = 2,68.

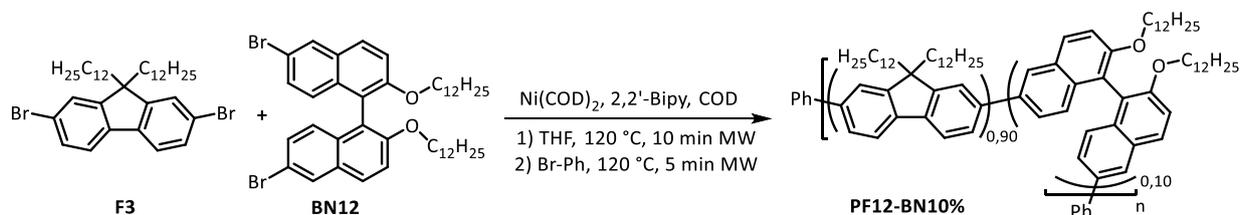
**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 392.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 387.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 415, 440 sh, 470 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 422, 446 sh, 474 sh, 514 sh.

### 2.11.3.27 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-(2,2'-didodecyloxy-1,1'-binaphthalin-6,6'-diyl)] (**PF12-BN10%**)



Die Synthese von **PF12-BN10%** erfolgt analog zur oben erwähnten allgemeinen Versuchsvorschrift für Yamamoto-Kupplungen. Hierzu werden in einem 20 mL Mikrowellengefäß 661 mg (1,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und 86,0 mg (0,110 mmol, 11 Mol%) 2,2'-Didodecyloxy-6,6'-dibrom-1,1'-binaphthalin eingewogen und unter Inertbedingungen 406 mg

---

(2,60 mmol, 2,6 Äq.) 2,2'-Bipyridyl und 927 mg (2,80 mmol, 2,8 Äq.) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben. Unter Lichtausschluss werden im Anschluss 10 ml trockenes THF und 0,32 mL (5,20 mmol, 2,6 Äq.) 1,5-Cyclooctadien hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für zehn Minuten in einem Mikrowellenreaktor bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 50 µL (0,50 mmol) Brombenzol dem Reaktionsgemisch als Endcapper beigefügt und das Gemisch für weitere fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung des Rohpolymers erfolgt dabei analog zur allgemeinen Versuchsvorschrift für Yamamoto-Kupplungsreaktionen. Das aus kaltem Methanol gefällte Polymer aus der Chloroform-Fraktion wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und mit einer Ausbeute von 502 mg (0,97 mmol, 88 %) in Form eines blass-gelben, voluminösen Feststoffes erhalten.<sup>184</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,16 (d, *J* = 8,8 Hz, 2 H, Ar-H BN12, 12 %); 8,08 - 7,97 (m, 2 H, BN12); 7,84 (d, *J* = 7,8 Hz, 2 H, Ar-H Fluoren); 7,76 - 7,56 (m, 4 H, Ar-H Fluoren); 7,60 (dd, *J* = 8,3; 1,2 Hz, 2 H, Ar-H BN12); 7,49 - 7,41 (m, 2 H, Ar-H, BN12, 12 %); 7,39 - 7,28 (m, 2 H, Ar-H, BN12, 12 %); 4,06 - 3,91 (m, 4 H, O-CH<sub>2</sub> BN12, 10 %); 2,28 - 2,02 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub> Fluoren); 1,35 - 0,99 (m, 36 H, CH<sub>2</sub> Fluoren / BN12); 0,95 - 0,77 (m, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub> Fluoren / BN12).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,9; 140,7; 140,1; 129,8 (Ar-C BN12); 129,4 (Ar-C BN12); 128,7 (Ar-C BN12); 127,2 (Ar-C BN12); 126,2; 121,6; 120,0; 70,0 (O-CH<sub>2</sub> BN12); 55,4; 40,4; 31,9; 30,8; 30,1, 29,7; 29,7; 29,6; 29,3; 29,3; 25,8; 24,1; 22,7; 14,0.

**GPC** (RID, THF, *c* = 0,5 g/L):

*M<sub>n</sub>* = 73.000 g/mol.

*M<sub>w</sub>* = 184.000 g/mol.

PDI = 2,52.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 390.

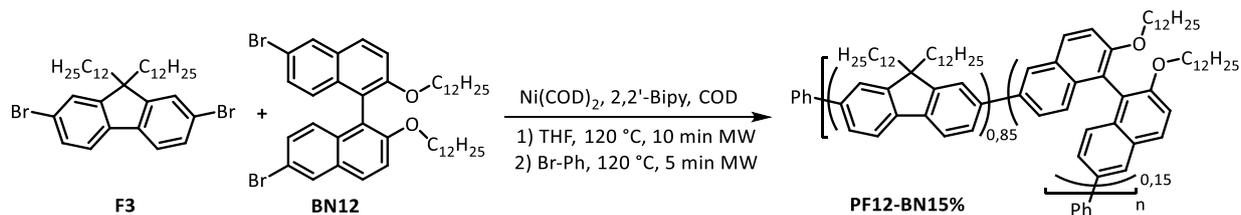
**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 386.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 418, 442 sh, 472 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 380 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 427, 448 sh, 479 sh.

**TGA**: T[°C] = 450.

2.11.3.28 Poly[(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)-stat-(2,2'-didodecyloxy-1,1'-binaphthalin-6,6'-diyl)]  
(**PF12BN15%**)



Die Synthese von **PF12-BN15%** erfolgt analog zu **PF12-BN10%** und zur oben erwähnten allgemeinen Versuchsvorschrift für Yamamoto-Kupplungen. Hierzu werden in einem 20 mL Mikrowellengefäß 661 mg (1,00 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren und 125,0 mg (0,160 mmol, 16 Mol%) 2,2'-Didodecyloxy-6,6'-dibrom-1,1'-binaphthalin eingewogen und unter Inertbedingungen 406 mg (2,60 mmol, 2,6 Äq.) 2,2'-Bipyridyl und 927 mg (2,80 mmol, 2,8 Äq.) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) zugegeben. Unter Lichtausschluss werden im Anschluss 10 ml trockenes THF und 0,32 mL (5,20 mmol, 2,6 Äq.) 1,5-Cyclooctadien hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für zehn Minuten in einem Mikrowellenreaktor bei 120 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend werden 50 µL (0,50 mmol) Brombenzol dem Reaktionsgemisch als Endcapper beigefügt und das Gemisch für weitere fünf Minuten bei 120 °C im Mikrowellenreaktor zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung des Rohpolymers erfolgt dabei analog zur allgemeinen Versuchsvorschrift für Yamamoto-Kupplungsreaktionen. Das aus kaltem Methanol gefällte Polymer aus der Chloroform-Fraktion wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und mit einer Ausbeute von 507 mg (0,83 mmol, 71 %) in Form eines blass-gelben, voluminösen Feststoffes erhalten.<sup>184</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 8,15 (d, *J* = 9,2 Hz, 2 H, Ar-H BN12, 18 %); 8,06 - 7,95 (m, 2 H, BN12); 7,84 (d, *J* = 7,5 Hz, 2 H, Ar-H Fluoren); 7,75 - 7,61 (m, 4 H, Ar-H Fluoren); 7,60 (dd, *J* = 8,3; 1,3 Hz, 2 H, Ar-H BN12); 7,50 - 7,41 (m, 2 H, Ar-H, BN12, 18 %); 7,37 - 7,27 (m, 2 H, Ar-H, BN12); 4,07 - 3,88 (m, 4 H, O-CH<sub>2</sub> BN12, 15 %); 2,37 - 1,95 (m, 4 H, αCH<sub>2</sub> Fluoren); 1,38 - 0,96 (m, 36 H, CH<sub>2</sub> Fluoren / BN12); 0,95 - 0,69 (m, 10 H, βCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub> Fluoren / BN12).

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 151,9; 140,7; 140,1; 129,8 (Ar-C BN12); 129,4 (Ar-C BN12); 128,7 (Ar-C BN12); 127,2 (Ar-C BN12); 126,2; 121,6; 120,0; 70,0 (O-CH<sub>2</sub> BN12); 55,4; 40,4; 31,9; 30,8; 30,1; 29,7; 29,7; 29,6; 29,3; 29,3; 25,8; 24,1; 22,7; 14,0.

**GPC** (RID, THF, *c* = 0,5 g/L):

*M<sub>n</sub>* = 154.000 g/mol.

*M<sub>w</sub>* = 353.000 g/mol.

PDI = 2,30.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 390.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 386.

PL [Chloroform,  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ ]  $\lambda_{\text{em}}[\text{nm}] = 418, 441 \text{ sh}, 472 \text{ sh}$ .

PL [Film,  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ ]  $\lambda_{\text{em}}[\text{nm}] = 424, 448 \text{ sh}, 478 \text{ sh}, 515 \text{ sh}$ .

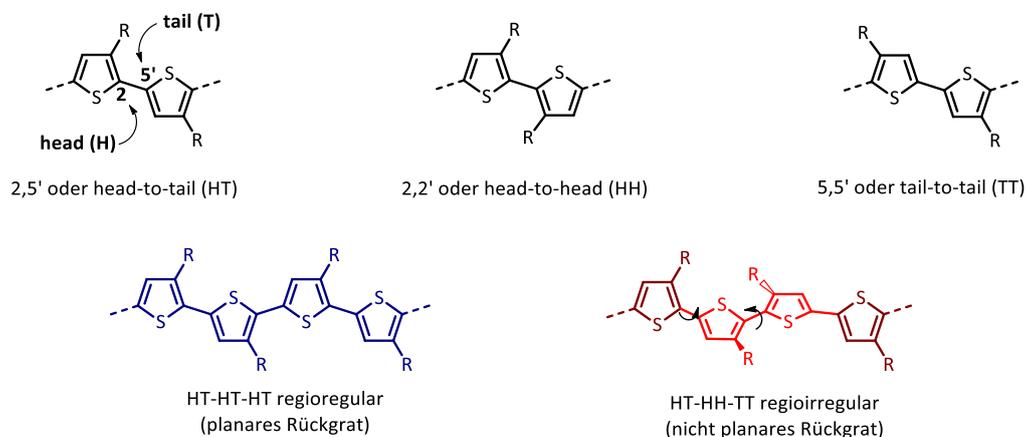
TGA:  $T[^\circ\text{C}] = 446$ .

### 3 Polythiophene für SWNT-wrapping

#### 3.1 Einführung

In den letzten drei Dekaden hat das Gebiet der  $\pi$ -konjugierten Funktionspolymere, sowohl in der akademischen Forschung, wie auch in der Industrie, immer weiter an Wichtigkeit gewonnen.<sup>213,214,215,216,217</sup> Im dotierten Zustand stellen sie neuartige leitende bis halbleitende Materialien für elektronische und optische Bauteile dar.<sup>218,219,220</sup> Der große Vorteil gegenüber (klassischen) anorganischen Halbleitern ist deren exzellente Prozessierbarkeit aus Lösungen, wodurch kostengünstige und einfache Druckverfahren ermöglicht werden.<sup>218,219,220</sup> Unter den vielen untersuchten  $\pi$ -konjugierten Polymeren zählen die Polythiophene (PT) zu den wichtigsten und besterforschten Vertretern der konjugierten Polymere.<sup>221,222,223,224,225,226,227</sup> PTs finden in vielen elektronischen Bauelementen wie FETs<sup>228</sup>, PLEDs<sup>229</sup>, OPVCs<sup>230,231</sup> und chemische Sensoren<sup>226</sup> ihre Anwendung.<sup>232</sup>

Die ersten, löslichen PTs, alkylfunktionalisierte Poly(3-alkylthiophen)e (P3ATs), wurden in den späten 1980ern über elektrochemische Polymerisation oder Übergangsmetall-katalysierte Polykondensationen dargestellt.<sup>233,234</sup> Diese Methoden führten allerdings zu einer geringen Regioselektivität, die durch zufällige head-to-head- (HH) und tail-to-tail (TT) Verknüpfungen entsteht (Abbildung 3.1). Die resultierenden, sterischen Hinderungen führen zu einer Verdrehung der Thiophen-Einheiten, wodurch die Planarität des Polymerrückgrats reduziert wird.<sup>132</sup>



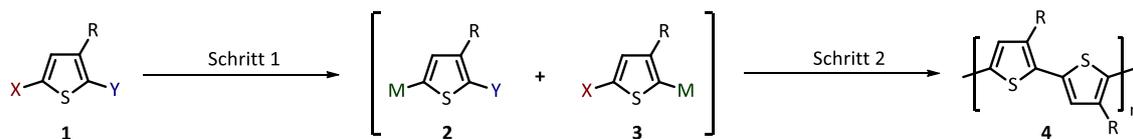
**Abbildung 3.1:** Oben: Regioisomere Kupplungen zwischen Thiophen-Einheiten. Unten: Regio-reguläres P3AT (links), regioirreguläres P3AT (rechts).

---

In Folge der sterischen Hinderung und der daraus resultierenden Verdrehung besitzen regioirreguläre PTs im Vergleich zu ihren regio-regulären Pendants nicht deren hervorstechenden Eigenschaften wie beispielsweise die gute Leitfähigkeit. Aus diesem Grund wurde an Ansätzen geforscht, die in hoher Selektivität HT-regio-reguläre P3ATs (HT-*rr*P3ATs) liefern. 1992 gelang es der Gruppe von McCullough, das erste HT-*rr*P3AT mit Hilfe eines metallorganischen Monomers (2-Brom-5-brommagnesium-3-alkylthiophen) und einer *in situ* „Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation“ (KCTP) mit dem Nickel-Katalysator [Bis(Diphenylphosphino)-propan]-nickel(II)chlorid [Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>] darzustellen (Abbildung 3.2).<sup>235,236</sup> Quenching-Studien an der Grignard-Spezies konnten eine Selektivität der erwünschten Spezies von 98 - 99 % aufzeigen. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen konnte die HT-Regio-regularität (HT-RR) des *rr*P3ATs auf 98 - 100 % bestimmt werden.<sup>235</sup> Abbildung 3.2 zeigt die Ausbeute sowie die erzielte HT-RR und Molekulargewichte der P3ATs. Später wurde die Methode von McCullough *et al.* durch den Ersatz des Magnesiumbromid-Etherats, das bei der Generierung der metallorganischen Spezies verwendet wird, mit Zinkchlorid modifiziert.<sup>237</sup> Dies gewährleistete eine bessere Löslichkeit des Intermediats bei tiefen Temperaturen. Kurz nach der Publikation von McCullough *et al.* wurde die Rieke-Methode vorgestellt, bei der 2,5-Dibrom-3-alkylthiophene mit hochreaktivem Rieke-Zink (Zn\*) umgesetzt wird (Abbildung 3.2, zweite Zeile).<sup>238</sup> Dabei kann das erwünschte Strukturisomer im Verhältnis von 90:10 erhalten werden. Die anschließende *in situ* Polykondensation mittels einer Negishi-Kreuzkupplung mit katalytischen Mengen an [1,2-Bis(diphenylphosphin)ethan]-nickel(II)chlorid [Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>] liefert *rr*P3ATs, deren Ausbeute und Molekulargewichte den Ergebnissen der McCullough-Route stark ähneln (Abbildung 3.2).<sup>238</sup>

Eine wirtschaftlichere Methode, die Grignard-Spezies ohne aufwendige Kühlung oder hochreaktive Metalle zu generieren ist die Grignard-Metathese (GRIM), die 1999 erstmals beschrieben wurde (Abbildung 3.2, dritte Zeile).<sup>239</sup> Mit ihrer Hilfe ist es möglich, schnell und in großen Maßstäben hochmolekulare *rr*P3ATs herzustellen, indem 2,5-Dibrom-3-alkylthiophene mit einem Äquivalent Grignard-Reagenz (R<sub>2</sub>MgX<sub>2</sub>) umgesetzt werden und ein Intermediat-Gemisch **2:3** von 75:25 bis 85:15 generiert wird. Dabei ist das resultierende Verhältnis weitestgehend unabhängig von der Reaktionsdauer, -temperatur und der Art des Grignard-Reagenzes.<sup>240</sup> Obwohl die Menge am unerwünschten Isomer höher als in den anderen vorgestellten Methoden nach McCullough und Rieke ist, können dennoch HT-*rr*P3ATs von einer RR über 99 % erhalten werden.<sup>239</sup> Als Kupplungsmethode wird, wie bei der klassischen McCullough-Methode, eine KCTP mit Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> verwendet. Darüber hinaus werden über diese Methode sehr niedrige Polydispersitäten von PD = 1,2 - 1,4 bei Molekulargewichten von M<sub>n</sub> = 20.000 - 35.000 g/mol erreicht. Lohwasser und Thelakkat veröffentlichten Arbeiten zur Optimierung der GRIM-Methode nach McCullough, indem sie die Reaktionstemperatur und –

Dauer der Grignardgenerierung modifizierten (im Folgenden als "nach Thelakkat" oder "McCullough" differenziert).<sup>241</sup>



Method	X, Y	Schritt 1	M (2:3)	Schritt 2	Ausbeute/ HT-RR [%]	M <sub>n</sub> [kDa]/ PDI
<b>McCullough</b>	H, Br	i) LDA THF, -40 °C, 40 min ii) MgBr <sub>2</sub> ·Et <sub>2</sub> O (ZnCl <sub>2</sub> ) -60 zu -40 °C, 40 min	MgBr (ZnCl) (~98:-2) <sup>a</sup>	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> , -5 zu 25 °C, 18 h	44 - 66 98 - 100	20 - 40 1,4
<b>Rieke</b>	Br, Br	Zn* THF, -78 °C zu rt, 4 h	ZnBr (90:10)	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub> , 0 °C zu rt, 24 h	75 97 - 100	24 - 34 1,4
<b>GRIM McCullough</b>	Br, Br	R'MgX' <sup>b</sup> THF, rt zu rf, 1 h	MgX' (75:25 - 85:15)	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> , rt zu rf, < 1 h	- > 99	20 - 35 1,2 - 1,4
<b>GRIM Thelakkat</b>	Br, Br	R'MgX' <sup>b</sup> THF, rt, 20 h	MgX' (~75:~25)	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> , rt < 1 h	- > 99	20 - 35 1,2 - 1,4
<b>NCTP</b>	I, Br	<sup>t</sup> Bu <sub>4</sub> ZnLi <sub>2</sub> THF, 0 °C, 2 h	Li <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> Zn (100:0)	Ni(dppe)Cl <sub>2</sub> , 60 °C, 2 h	80 - 90 90 - 99	2,5 - 30 1,15 - 1,20
<b>Stille*</b>	H, I	(i) LDA/THF, -80 - -40, 1 h ii) Bu <sub>3</sub> SnCl, -80 °C zu rt, 12 h	Bu <sub>3</sub> Sn (100:0)	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> div. LM, rf, 16 h	- > 96	10 - 16 1,2 - 1,4
<b>Suzuki*</b>	H, I	(i) LDA/THF, -40, 40 min (ii) B(OMe) <sub>3</sub> 40 °C zu rt (iii) Neopentandiol, rt, 30 min	Dioxaborolan (100:0)	Pd(OAc) <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> THF, EtOH, H <sub>2</sub> O, rf, 16 h	51 96 - 97	27 1,2 - 1,4

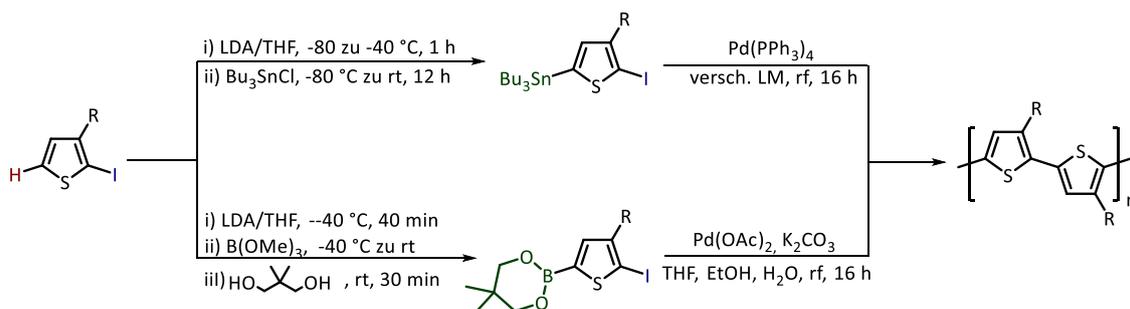
<sup>a</sup> X für Intermediat **3** ist Br (nicht H) in diesem Fall. <sup>b</sup> R' = Alkyl, X' = Cl, Br.

\* Palladium-katalysierte alternative Synthesemethoden mit isolierbaren Zwischenstufen.

**Abbildung 3.2:** Typische Synthesemethoden für head-to-tail-verknüpfte regioreguläre Poly(3-alkylthiophene). Oben: Allgemeine Struktur des Monomers und des HT-rrP3ATs. Unten: Tabelle der Reaktionsbedingungen der verschiedenen Synthesemethoden.<sup>232,242</sup>

Bei beiden GRIM-Methoden wird der verwendete Alkylgrignard vollständig umgesetzt und ein Intermediat-Verhältnis **2:3** von etwa 75:25 erhalten, jedoch wird bei der Thelakkat-Methode ausschließlich ein H,Br-endfunktionalisiertes rrP3AT erhalten.<sup>241</sup> 2012 wurde eine „Negishi-Catalyst-Transfer Polycondensation“ (NCTP) mit Hilfe des Zinkat-Komplexes Dilithiumtetra-(*tert*-butyl)zinkat (<sup>t</sup>Bu<sub>4</sub>ZnLi<sub>2</sub>) und Ni(dppe)Cl<sub>2</sub> (Abbildung 3.2) entwickelt, die einen 100 %igen Umsatz des gewünschten Intermediats gewährleistet.<sup>242,243</sup> Die erzielte Regioregularität ist dabei um wenige Prozent geringer als bei den GRIM-Methoden (HT-RR = 90 – 99 %), die Polydispersität ist mit PD = 1,15 - 1,20 jedoch geringer.<sup>242</sup>

Des Weiteren wurden *rr*P3ATs über Palladium-katalysierte Methoden nach Stille<sup>244</sup> und Suzuki<sup>245</sup> dargestellt (Abbildung 3.3). Iraqi *et al.* untersuchte dabei die Synthese von *rr*P3HT mittels Stille-Kupplung von 3-Hexyl-2-iod-5-(tri-*n*-butylstannyl)thiophen in verschiedenen Lösungsmitteln.<sup>246</sup> Dabei wurden in allen Fällen HT-*rr*P3HTs mit über 96 % HT-*RR* erhalten. Die Molekulargewichte dieser Methode sind dabei geringer ( $M_n = 10.000 - 16.000$  g/mol) als bei den oben beschriebenen Methoden, liefern jedoch ähnliche PDIs (PD = 1,2 - 1,4, Abbildung 3.2). Die Suzuki-Kreuzkupplung wurde erstmals erfolgreich von Guillerez *et al.* mit 3-Octyl-2-iod-5-boronatothiophen für die Synthese von Poly(3-octylthiophen) getestet. Die resultierenden Polythiophene wurden mit einer Ausbeute von 51 %, bei gewichtsgemittelten Molekulargewichten von  $M_w = 27.000$  g/mol und einer Regioregularität von 96 - 97 % erhalten (Abbildung 3.2).<sup>247</sup> Trotzdem benötigen beide vorgestellten alternativen Kupplungsmethoden separate Syntheseschritte für die organometallischen Kupplungsreagenzien, die unter kryogenen Bedingungen dargestellt, isoliert und aufgereinigt werden müssen. In beiden Fällen liegt die erzielbare Regioregularität unter der der GRIM-Methode oder der McCullough-Route.



**Abbildung 3.3:** Allgemeine Syntheserouten von *rr*P3ATs über Stille (oben) und Suzuki (unten).

Regioreguläre P3ATs ordnen sich im Feststoff (Film) zu hoch geordneten polykristallinen Strukturen an, was anhand von *rr*P3HT mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht wurde.<sup>237</sup> AFM-Aufnahmen konnten die lamellare Anordnung der einzelnen PT-Ketten belegen. Zurückzuführen ist dies auf die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ( $\pi$ - $\pi$ -stacking) zwischen den dicht gepackten Polymerketten.<sup>248,249</sup> Diese hoch geordneten polykristallinen Strukturen liefern effiziente inter- und intramolekulare Ladungsträgerwege die zu der hohen Leitfähigkeit und Ladungsträgermobilität der *rr*P3ATs führen. Die *rr*P3HTs aus der vorgestellten Methode nach McCullough zeigten sehr hohe Leitfähigkeiten (100 – 1.000 S/cm) im dotierten Zustand, die im Vergleich zu regioirregulären P3HT, um zwei bis drei Größenordnungen höher sind (0,1 - 20 S/cm).<sup>237</sup> Die Ladungsmobilität von undotiertem *rr*P3HTs liegt bei  $\mu = 0,2$  cm<sup>2</sup>/Vs, während die ihrer irregulären Pendanten nur bei  $\mu = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs liegt.<sup>250,251</sup> Wie bereits beschrieben, spielt die Filmmorphologie der organischen Halbleiter-Substanzen für optoelektronische Applikationen eine wichtige Rolle.<sup>252,253,254,255</sup>

---

Die Synthese von *rr*P3ATs führte zu der Entwicklung einer breiten Palette neuer funktionalisierter PTs. Diese zeigen durch die Planarisierung des Polymerrückgrates und die Seitenketten-abhängige Selbstorganisation im Feststoff die Ausbildung gut definierter polykristalliner Strukturen.<sup>256,257</sup>

Bis dato waren langkettige P3ATs (C<sub>22</sub>H<sub>45</sub> - C<sub>28</sub>H<sub>57</sub>), synthetisiert mittels GRIM nach McCullough, in niedrigen Ausbeuten und nur mit geringen Molekulargewichten ( $M_n \approx 6.000$  g/mol) bekannt, deren exaktes Molekulargewicht nur bedingt mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) und ihre Regioregularität aufgrund der schlechten Löslichkeiten nicht mittels NMR-Messungen verifiziert werden konnte.<sup>258</sup>

### 3.1.1 Endgruppen-Funktionalisierung von P3ATs

Wird das Ende des Polymerrückgrates funktionalisiert, so werden neue Anwendungsmöglichkeiten, wie die Selbstorganisation an Substraten oder reaktive Endgruppen zur Generierung von Diblock-Copolymeren, verfügbar.<sup>232</sup>

Generell wird die Endgruppen-Funktionalisierung in zwei Ansätze differenziert: *in situ* Methoden und polymeranaloge Methoden. McCullough *et al.* stellten eine einfache und vielseitige Methode vor, *rr*P3ATs mittels GRIM-Methode zu endfunktionalisieren.<sup>259,260</sup> Da die GRIM-Methode mechanistisch einer lebendigen Kettenwachstumsreaktion folgt, ist der Nickel-Katalysator am Ende der Reaktion immer noch am Polymer gebunden. Dementsprechend ist das einfache Hinzufügen eines anderen Grignard-Reagenzes eine effektive Methode, die Polykondensation zu beenden und das Polymer kontrolliert zu endfunktionalisieren. Im Falle von Endcappern mit Doppel- oder Dreifachbindungen wie Allyl-, Vinyl- oder Alkynyl-Gruppen werden, analog zum Beenden der Reaktion mit Salzsäure, einfach funktionalisierte *rr*P3ATs erhalten, bei denen das andere Ende Brom-funktionalisiert bleibt. Mechanistisch wird vermutet, dass der Nickel-Katalysator an den Doppelbindungen der Endcapper gebunden bleibt und so nicht für eine oxidative Addition und einer weiteren Funktionalisierung am anderen Kettenende verfügbar ist.<sup>259,260</sup> Bei der Verwendung von Endcappern ohne Doppelbindungen, wie Alkane oder Aryle, werden ausschließlich difunktionalisierte *rr*P3ATs erhalten. Hydroxy- Amino- oder Aldehyde sind ebenfalls als Endcapper verfügbar, sofern diese geschützt werden.<sup>259,260</sup> Allyl- oder vinylterminierte *rr*P3ATs können hervorragend als Precursor für polymeranaloge Reaktionen verwendet werden. So können sie durch Hydroborierung mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN), gefolgt von einer Oxidation mit Wasserstoffperoxid, einfach in eine Hydroxid-Gruppe umgewandelt werden.<sup>261</sup> Lobez *et al.* arbeiteten mit diversen heteroatomaren Funktionalitäten am Ende der Hexyl-Seitenkette bei P3HTs und zeigten anhand der selektiven Selbstorganisation

---

von SWNT-P3HT-Hybride an beschichteten Stellen der Substrate erfolgreich die Wechselwirkungen. Dabei wurden unter anderem auch Thiole und Thioacetate als Endgruppen verwendet und die Wechselwirkung der SWNT-P3HT-Hybride mit Goldsubstraten erfolgreich getestet.<sup>89</sup> In Kapitel 3.4.4 dieser Arbeit wird deshalb auch ein Thio-endfunktionalisiertes P3AT beschrieben.

### 3.1.2 SWNT-wrapping mit P3ATs

Bei der Suche nach geeigneten konjugierten Polymeren zum Zwecke der SWNT-Individualisierung und -separierung wurden, neben den Polyfluorenen (Kapitel 1.5.2), 2008 auch Polythiophene als geeignete Kandidaten entdeckt.<sup>85</sup> Während die ersten Untersuchungen mit Block-Copolymeren von Polythiophenen und nicht konjugierten Polymeren wie Polystyrol durchgeführt wurden, so folgten schnell Arbeiten mit regioirregulären und regioregulären P3ATs.<sup>86</sup> Die Arbeitsgruppe um Prof. Zhenan Bao untersuchte im Folgenden dabei eine Reihe von *rr*P3ATs auf ihre Fähigkeit des SWNT-wrappings und konnte 2011 erstmals erfolgreich *sc*-SWNTs mit *rr*P3ATs separieren.<sup>189</sup> Mit Poly(3-decylthiophen-2,5-diyl) (**rrP3DT**) und **rrP3DDT** wurden hochselektive *sc*-SWNT-Dispersionen mit HiPco-SWNTs in hohen Konzentrationen erhalten. Analog zu Polyfluorenen wird angenommen, dass sich die optischen Dichte der SWNT-Dispersionen proportional zur Seitenkettenlänge (Kapitel 2.8.1) erhöhen. So zeigten Dispersionen mit Poly(3-dodecylthiophen) (**P3DDT**) die höchste optische Dichte. Für **P3DDT** sind die SWNT-Spezies (12,1), (10,5), (8,6), (9,4) und (9,5) die dominantesten Vertreter. Die Abstinenz von *m*-SWNTs konnte mittels Absorptions- und Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden.<sup>189</sup>

Der generelle Vorteil von *rr*P3ATs gegenüber den Polyfluorenen liegt in deren höheren Ladungsträgermobilität in Dünnschicht-Transistoren (TFT) und Wirkungsgraden (PCEs) in BHJ-OPVCs.<sup>262,263</sup> Auch ihre hervorstechende Eigenschaft, hochgeordnete Strukturen im Festkörper zu bilden, ist für etwaige Applikationen von Vorteil.<sup>262</sup> Bao *et al.* konnten mit Hilfe der **P3DDT**-SWNT-Dispersionen Netzwerk-CNT-FETs prozessieren, die Ladungsmobilitäten von  $\mu = 12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und On/Off-Verhältnisse über  $>10^6$  erreichten.<sup>189</sup>

## 3.2 Motivation

Die Motivation dieses Kapitels in dieser Arbeit besteht in der Herstellung und Charakterisierung von langkettigen regioregulären P3ATs, sowie deren Verwendung als SWNT-wrapping-Reagenzien. Langkettige *rr*P3ATs gelten als vielversprechende Kandidaten für das SWNT-wrapping, weil mit **P3DDT** bereits gute Ergebnisse erzielt werden konnte.<sup>189</sup> Mit Hilfe der P3ATs können bereits vorhandene Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, wie der Einfluss der Alkylkettenlänge, untersucht werden. Als Alkylsubstituenten für die langkettigen P3ATs sollen Pentadecyl- und Octadecyl- Seitengruppen zum Einsatz kommen. Die zu diesem Zweck synthetisierten Monomere werden im Anschluss mittels GRIM-Methode nach Thelakkat oder McCullough zu Poly(3-pentadecyl-thiophen) (**P3PDT**) bzw. Poly(3-octadecylthiophen) (**P3ODT**) umgesetzt.

Ferner werden langkettige, endfunktionalisierte, *rr*P3ATs und deren Selbstorganisation an beschichtete Substrate untersucht. Die bereits in der Einführung beschriebene Arbeit von Lobez *et al.* soll für Synthese eines endfunktionalisierte P3ATs herangezogen werden (Kapitel 3.1.1).<sup>89</sup> Zu diesem Zweck wird ein Thiol-endfunktionalisiertes **P3DDT** synthetisiert (**P3DDT-endSH**), charakterisiert und am Zernike Institute for Advanced Materials von Loi *et al.* auf die Selektion beim SWNT-wrapping sowie auf die Fähigkeit von Selbstorganisation an Substraten untersucht. Dabei werden gezielte Wechselwirkungen mit beschichteten Teilen des Substrates (Goldbeschichtung) angestrebt und mittels AFM-Aufnahmen verifiziert. Abbildung 3.4 zeigt die angestrebten Polythiophene.

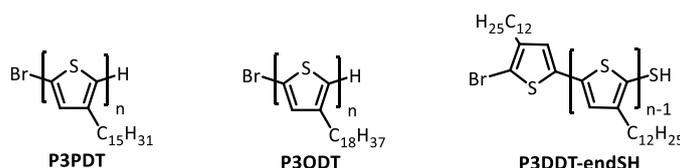
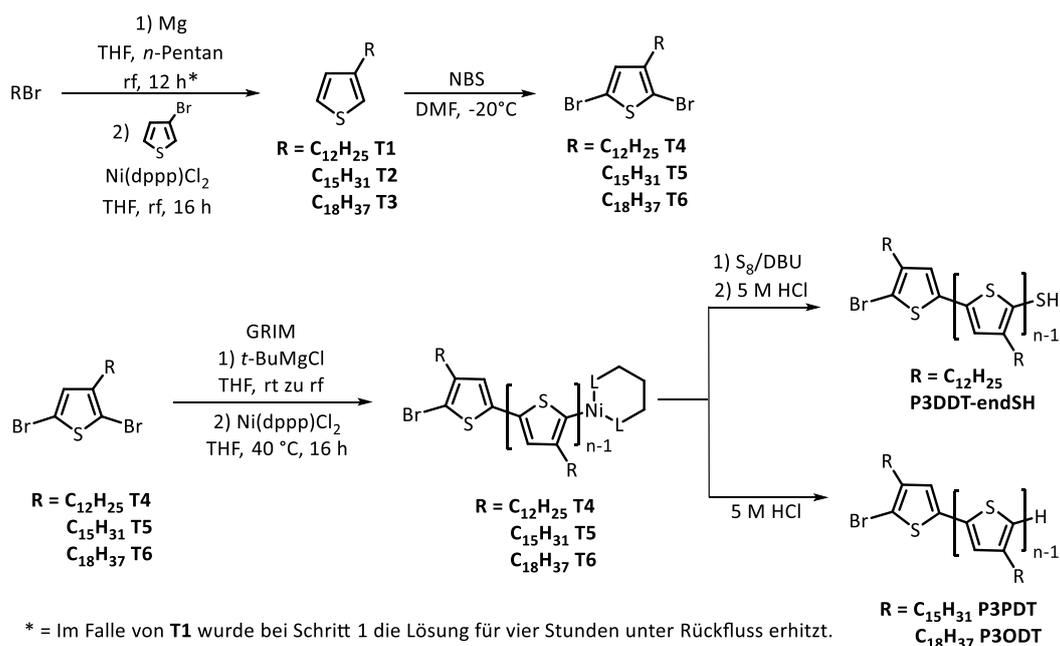


Abbildung 3.4: Struktur der angestrebten *rr*P3ATs **P3PDT** und **P3ODT** sowie Thiol-endfunktionalisiertes **P3DDT-endSH**.

## 3.3 Synthesestrategie

Die Syntheseroute der *rr*P3ATs ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die jeweiligen Bromalkane werden zu ihren korrespondierende Grignard-Verbindungen umgesetzt und anschließend Nickel-katalysiert in einer Kumada-Kupplung mit 3-Bromthiophen zu den Monomeren **T1** - **T3** gekuppelt (Abbildung 3.5).<sup>264</sup> Die isolierten Monomere **T1** - **T3** werden mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu **T4** - **T6** bromiert. Die Grignard-Verbindungen werden über eine optimierte GRIM-Methode nach Thelakkat oder McCullough hergestellt.<sup>238,239,241</sup>



**Abbildung 3.5:** Allgemeine Syntheseroute der *rr*P3ATs **P3PDT**, **P3ODT** und **P3DDT-endSH** und deren Monomere **T1** - **T6**.

Die folgenden Polykondensationen werden mittels KTCP nach Kumada durchgeführt. Im Falle des Poly(3-dodecylthiophen)s (**P3DDT**) wird die Polykondensation mit dispergiertem Schwefel abgebrochen, um die Thiol-Endfunktionalität zu generieren.

## 3.4 Langkettige Polythiophene

### 3.4.1 Synthese der Monomere

Wie bereits in Kapitel 3.3 erwähnt werden die 3-Alkylthiophene **T1** – **T3** über eine Grignard-Reaktion mit anschließender Kumada-Kupplung verfügbar gemacht (Abbildung 3.5).<sup>264</sup> Dabei ist die Bildung der Grignardverbindungen der langkettigen Alkane, vorrangig im Falle von Pentadecyl- und Octadecylmagnesiumbromide, erschwert. Dies ist auf die schlechte Löslichkeit der Grignardverbindungen in THF, das ein übliches Lösungsmittel für Grignard-Reaktionen ist, und der niedrigen Reaktivität aufgrund der langen Alkylketten zurückzuführen. Wie die Arbeiten von Weber und Dunlap<sup>265</sup> an Paraffinen zeigen, stellt *n*-Pentan das beste Lösungsmittel für langkettige Alkane aus der Reihe der *n*-Alkane dar. Aus diesem Grund wurde für die Herstellung der Monomere **T1** - **T3** ein THF/*n*-Pentan-Gemisch im Verhältnis 1:1 verwendet und die Reaktion unter Rückflusserhitzen durchgeführt.

Neben einem Überschuss an Magnesium wurde, im Vergleich zur konventionellen Methode zur Herstellung von 3-Alkylthiophenen, die Reaktionszeit erhöht, von vier Stunden bei 3-Dodecylthiophen (**T1**) auf zwölf Stunden bei 3-Pentadecylthiophen (**T2**) und 3-Octadecylthiophen (**T3**).<sup>264</sup> Auch die Reaktionszeiten der anschließenden Kumada-Kupplungen

mit Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> wurden in allen Fällen auf 16 Stunden erhöht. Die resultierenden Rohprodukte wurden, nach Beendigung der Reaktion mit Salzsäure und wässriger Aufarbeitung, mittels Säulenchromatographie vom Alkylierungsreagenz und 3-Bromthiophen befreit. Die Ausbeuten der Monomere **T1** - **T3** sowie die, mittels GC-MS erhaltenen, Masse-/ Ladungsverhältnisse sind in Tabelle 3.1 festgehalten. Der Alkylierung folgte in allen drei Fällen eine Bromierung in 2- und 5-Position mit einem leichten Überschuss an NBS bei -20 °C in DMF (Abbildung 3.5, **T4** - **T6**). Die Ausbeuten der jeweiligen Syntheseschritte sowie die mittels GC-MS bzw. HPLC-MS erhaltenen und kalkulierten Masse-/ Ladungsverhältnisse sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen:

**Tabelle 3.1:** Ausbeuten der Alkylierung und der Bromierung zu den Monomeren **T1** - **T6**.

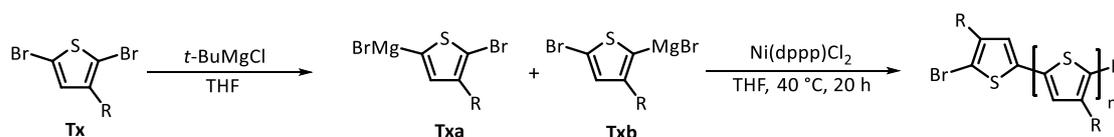
<i>Monomer</i>	<i>R =</i>	<i>Ausbeute</i>			<i>Ausbeute</i>		
		<i>Alkylierung</i>	<i>[m/z] Ist</i>	<i>[m/z] Ber</i>	<i>Bromierung</i>	<i>[m/z] Ist</i>	<i>[m/z] Ber</i>
<b>T1, T4</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	73 %	252	252	80 %	410	410
<b>T2, T5</b>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	72 %	294	294	89 %	452	452
<b>T3, T6</b>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	66 %	336	336	77 %	494	494

Durch die Verwendung von *n*-Pentan konnten die Ausbeuten für die langkettigen 3-Alkylthiophene **T1** - **T3** um etwa 50 % gesteigert werden (Ausbeuten ohne *n*-Pentan < 20 %). Die aus GC-MS-Messungen resultierenden Masse-/ Ladungsverhältnisse entsprechen den kalkulierten Werten. Im Falle von 3-Octadecylthiophen ist eine geringere Ausbeute zu beobachten, was auf die geringere Löslichkeit im THF/*n*-Pentan-Gemisch zurückzuführen sein könnte. Auch der folgende Bromierungsschritt konnte in allen Fällen in guten Ausbeuten um die 80 % durchgeführt werden (Tabelle 3.1). Die mittels HPLC-MS ermittelten Masse-/ Ladungsverhältnisse entsprechen den kalkulierten Werten. Die Verbindungen **T1** - **T6** wurden im Weiteren mittels <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert (siehe Kapitel 3.8.1).

### 3.4.2 Synthese der Polythiophene

Die Synthese von **P3PDT** und **P3DDT-endSH** erfolgte nach einer modifizierten Synthesevorschrift von Lohwasser und Thelakkat.<sup>241</sup> Zur Verbesserung der Löslichkeit der entstehenden Grignardverbindungen wurden die Reaktionstemperaturen des ersten Schrittes optimiert. Die Reaktionsbedingungen bei der Synthese von **P3DDT-endSH** und **P3PDT** wurden durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 20 auf 40 °C bzw. 45 °C für 20 Stunden und anschließendes zweistündiges Erhitzen unter Rückfluss wegen der Reaktionsträgheit der langkettigen 3-Alkylthiophene optimiert (Abbildung 3.6). Aufgrund der höheren Reaktionsträgheit von **T6** musste die Synthese von **P3ODT** bei einer höheren Temperatur durchgeführt werden. Dazu wurde **P3ODT** über die GRIM-Methode nach McCullough

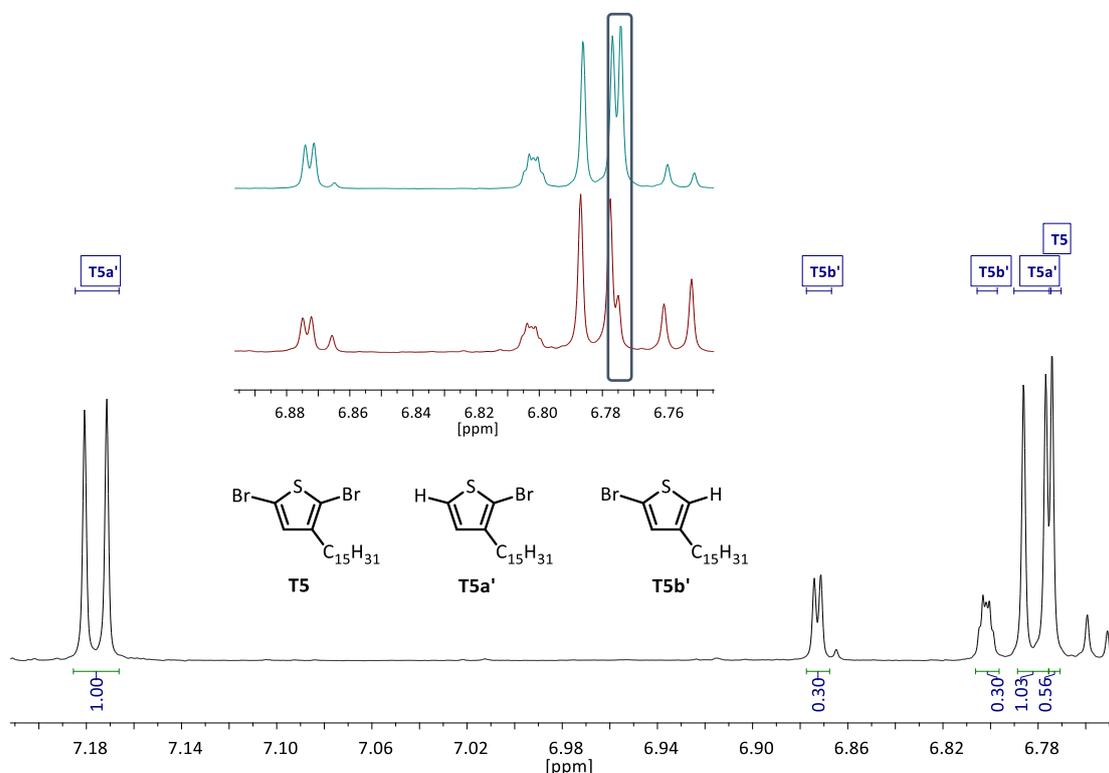
synthetisiert, bei der die Grignardverbindung **T6a** unter Rückfluss für vier Stunden generiert wird.<sup>238,239</sup>



Polymer	R =	Temp.[°C]	t [h]	Edukt Tx	Txa/Txb
<b>P3DDT-endSH</b>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	40	20	T4	T4a/T4b
<b>P3PDT</b>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	45	20	T5	T5a/T5b
<b>P3ODT</b>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	rf	4	T6	T6a/T6b

**Abbildung 3.6:** Oben: Allgemeine Synthese von **P3DDT-endSH** und **P3PDT** mittels GRIM-Methode nach Thelakkat bzw. **P3ODT** mittels GRIM nach McCullough. Unten: Tabellarische Legende der Reaktionsbedingungen in Schritt 1.<sup>239,241</sup>

Die Entstehung der Grignardverbindungen **T4a** und **T4b**, **T5a** und **T5b** bzw. **T6a** und **T6b** wurde dabei mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überwacht und der Umsatz gegebenenfalls durch weitere Zugabe von *tert*-Butylmagnesiumchlorid verbessert. Zur Kontrolle des Umsatzes wurden Proben entnommen, mit verdünnter Salzsäure versetzt um die Grignard-Gruppe abzuspalten, die Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in deuterierten Lösungsmittel aufgenommen und <sup>1</sup>H-NMR-Messungen durchgeführt. Abbildung 3.7 zeigt einen Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Probe der Reaktionsmischung von **P3PDT** mit dem Edukt **T5** und die mit Salzsäure gequenchten Intermediate **T5a'** und **T5b'**.



**Abbildung 3.7:** Unten: Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der mit Salzsäure gequenchten Grignardverbindungen **T5a'** und **T5b'** nach 20 h bei 45 °C und 1,15 Äq. Grignardreagenz. Oben: Vergleich der Verhältnisse vom Edukt **T5** zu den gequenchten Intermediaten **T5a'** und **T5b'** bei 1,15 Äq. Grignardreagenz, 45 °C, 20 h (blau) und 1,45 Äq Grignardreagenz, 45 °C, 40 h (rot).

Mit Hilfe der Arbeiten von Lohwasser und Thelakkat können die Spezies **T4a'** und **b'**, **T5a'** und **b'** bzw. **T6a'** und **b'** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert und deren Verhältnisse untereinander und zum Edukt **T4**, **T5** bzw. **T6** durch Integralvergleiche bestimmt werden. Dabei sind die Protonensignale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vom Reaktionsgemisch hauptsächlich durch die unterschiedliche Kopplung zu dem Proton in 4-Position zu identifizieren: Das Protonensignal bei  $\delta = 7,17$  ppm und dessen korrespondierendes Signal bei  $\delta = 6,78$  ppm zeigen Kopplungskonstanten von jeweils  $J = 5,6$  Hz, das einer <sup>3</sup>J-Kopplung bei Thiophenen entspricht, und somit dem Intermediat **T5a'** zugeordnet werden kann. Die Protonensignale bei  $\delta = 6,87$  und  $6,80$  ppm besitzen Kopplungskonstanten von  $J = 1,6$  Hz, das üblicherweise einer <sup>4</sup>J-Kopplung in Aromaten entspricht und schlussfolgernd dem Grignard-Intermediat **T5b'** zugeordnet werden können. Des Weiteren ist bei  $\delta = 6,77$  ppm noch das verbliebene Protonensignal des Eduktes **T5** vorzufinden, das mit steigender Reaktionszeit und Zugabe des Grignardreagenzes an Intensität verliert. Die Verhältnisse des Edukts und der Intermediate wurde über die Integralverhältnisse der oben beschriebenen Signale bestimmt. Die gleichen <sup>1</sup>H-NMR-Messungen und Berechnungen erfolgten auch für die Grignardverbindungen **T4a** und **T4b** für **P3DDT-endSH** bzw. **T6a** und **T6b** für das Polymer **P3ODT**. Tabelle 3.2 zeigt die Anteile der Verhältnisse der Intermediate **Txa** und **Txb** untereinander und zum jeweiligen Edukt **Tx** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der eingesetzten Grignardmenge.

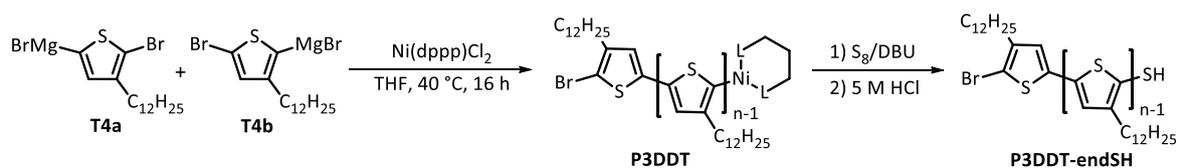
**Tabelle 3.2:** Verhältnis des Edukts **T4**, **T5** bzw. **T6** zu den Grignardintermediaten **T4a/T4b**, **T5a/T5b** bzw. **T6a/T6b** in Abhängigkeit zur Reaktionszeit und Menge an Grignardreagenz.

<b>Polymer</b>	<b>Grignard</b>	<b>t [h]</b>	<b>Tx =</b>	<b>Tx [%]</b>	<b>Txa [%]</b>	<b>Txb [%]</b>	<b>Txa:Txb</b>
<b>P3DDT-end-SH</b>	1,20 Äq.	20	4	24	59	17	71:29
<b>P3PDT</b>	1,15 Äq.	20	5	32	52	16	70:30
	1,45 Äq.	40	5	17	67	16	76:24
<b>P3ODT</b>	1,30 Äq.	4*	6	23	59	18	70:30

\* Reaktion wurde unter Rückfluss durchgeführt.

Das in Tabelle 3.2 gezeigte Verhältnis von **T5a'** zu **T5b'** verbessert sich mit zunehmender Reaktionszeit und Grignardmenge leicht. Während Arbeiten von Lohwasser und Thelakkat mit äquimolaren Mengen an Grignardreagenz auskamen, so zeigte sich in diversen Versuchen, dass für die langkettigen P3ATs Überschüsse eingesetzt werden müssen. Selbst nach 1,45 Äquivalenten war noch nachweislich das Edukt im Reaktionsgemisch vorhanden. Wird jedoch weiterer Grignard hinzugefügt, so werden vermehrt zweifach substituierte Grignard-Spezies generiert, was sich in einem neuen Protonensignal bei  $\delta = 6,75$  ppm bemerkbar macht. Alle drei Spezies **T4a**, **T5a** und **T6a** konnten in ähnlichen Ausbeuten erhalten werden, wobei die Verhältnisse von **Txa** zu **Txb** in allen drei Fällen bei etwa 70:30 liegen, was mit der Literatur im Einklang steht.<sup>239,241</sup>

Die Menge des bei der KTCP eingesetzten Nickel(II)[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid-Katalysators Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> wurde dem durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelten Anteil an **Txa** angepasst, wobei 1,5 Mol% Katalysator 100 % Umsatz zu **Txa** entsprechen. In allen Fällen lag die Menge des eingesetzten Katalysators bei etwa 0,8 Mol%. Bei einer zu großen Menge an Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> würde das Molekulargewicht des resultierenden Polymers zu gering werden. Die Polykondensationen von **P3PDT** und **P3ODT** wurde durch Zugabe von Salzsäure beendet. Die Endfunktionalisierung von Poly(3-dodecylthiophen-2,5-diyl) (**P3DDT**) zu α-Brom-ω-thiolpoly(3-dodecylthiophen-2,5-diyl) (**P3DDT-endSH**) erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Luscombe *et al.*, in der sie Polythiophene mit Chalkogenen mono- und di-endfunktionalisierten.<sup>266</sup> Die Endfunktionalisierung wurde *in situ* mit elementarem Schwefel und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als nicht nukleophile Base durchgeführt und mit 5 M Salzsäure beendet (Abbildung 3.8). Versuche von Luscombe *et al.*, diese Endfunktionalisierung ohne DBU durchzuführen, führten zu höheren Reaktionszeiten und zu einem geringeren Umsatz. DBU dient vermutlich zur Unterstützung der Spaltung der S-S-Bindungen im Schwefel und der Stabilisierung des Schwefel-Anions während der Reaktion.<sup>267</sup>



**Abbildung 3.8:** KTCP von **P3DDT** und anschließende *in situ* Endfunktionalisierung zu **P3DDT-endSH**.

Die Aufarbeitung wurde analog zu **P3PDT** und **P3ODT** durchgeführt und kann dem experimentellen Teil entnommen werden (Kapitel 3.8.2). Die resultierenden Polymere wurden aus saurem, kaltem Methanol gefällt und mittels Soxhlet-Extraktion fraktioniert. Tabelle 3.3 zeigt die resultierenden Ausbeuten, die mittels GPC ermittelten Molekulargewichte  $M_n$  und  $M_w$ , Polydispersität *PDI* sowie Polymerisationsgrad *DP* der Ethylacetat- und Chloroform-Fraktion der Polymere **P3DDT-endSH**, **P3DDT** und **P3ODT**.

**Tabelle 3.3:** Ausbeuten, Molekulargewichte, Polydispersität und Wiederholungseinheiten von **P3DDT-endSH**, **P3PDT** und **P3ODT** der höher-molekularen Ethylacetat- (EtOAc-) und Chloroform-Fractionen (CHCl<sub>3</sub>).

<b>Polymer</b>	<b>Fraktion</b>	<b>Ausbeute</b>	<b><math>M_n</math> [g/mol]</b>	<b><math>M_w</math> [g/mol]</b>	<b><i>PDI</i></b>	<b><i>DP</i></b>
<b>P3DDT-endSH</b>	EtOAc	5 %	5 800	6 700	1,15	23
	CHCl <sub>3</sub>	3 %	10 300	12 800	1,25	41
<b>P3PDT</b>	EtOAc	5 %	6 600	7 500	1,12	22
	CHCl <sub>3</sub>	8 %	11 500	15 000	1,29	43
<b>P3ODT</b>	EtOAc	15 %	4 800	5 400	1,12	14
	CHCl <sub>3</sub>	3 %	7 200	8 300	1,15	21
	CHCl <sub>3</sub> *	<2 %	12 000	15 000	1,25	36

\* weiterer Ansatz mit höheren Molekulargewichten.

Dabei konnten bei **P3DDT-endSH** und **P3PDT** für beide erhaltenen Polymerfraktionen Molekulargewichte über  $M_n = 5.000$  g/mol mit einer niedrigen Polydispersität zwischen  $PDI = 1,12$  und  $1,29$  erhalten werden. Jedoch fallen die Gesamtausbeute, sowohl für **P3PDT**, wie auch für **P3DDT-endSH**, im Allgemeinen sehr gering aus. Während Ausbeuten bis zu 90 % bei **P3HT**<sup>242</sup> möglich sind, werden im Falle von **P3PDT** lediglich 13 % Ausbeute aus den höhermolekularen Fraktionen erhalten. Bei **P3DDT-endSH** konnten entgegen den, in der Literatur publizierten, guten Ausbeuten von **P3DDT** (71 % über Rieke<sup>268</sup>, 68 % über GRIM nach McCullough<sup>239</sup>), auch nur geringe Ausbeuten (8 %) erzielt werden. Die erzielten Molekulargewichte liegen im Bereich von **P3PDT** ( $M_n \approx 10.000$  g/mol Chloroform-Fraktion). Die Änderung der Methode von Thelakkat auf die GRIM-Methode nach McCullough führte zu keinerlei Verbesserungen der Ausbeuten oder der Molekulargewichte. Da auch unterschiedliche Chargen des Grignardreagenzes verwendet wurden, konnte der Grund für die niedrigen Ausbeuten nicht gefunden werden.

Der Vergleich der Eckdaten von **P3PDT** und **P3ODT** zeigt signifikant geringere Molekulargewichte beider resultierenden Fraktionen von **P3ODT** bei ebenfalls niedrigeren Ausbeuten (18 %), von dem der größte Anteil (15 %) der Ethylacetat-Fraktion entstammt. Bei einem weiteren Ansatz mit noch geringeren Ausbeuten (12 mg, <2 %) konnte ein Molekulargewicht von  $M_n = 12.000$  g/mol und  $M_w = 15.000$  g/mol ( $PDI = 1,25$ ) erzielt werden, das jedoch nicht mit höheren Ausbeuten reproduziert werden konnte. Die geringen Ausbeuten und Molekulargewichte sind möglicherweise auf die geringere Reaktivität des Octadecyl-substituierten Monomers **T6** zurückzuführen.

Die hochmolekularen Fraktionen der Polymere wurden anschließend mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, DSC, TGA, UV/Vis- und PL-Spektroskopie charakterisiert und die Ergebnisse im Folgenden zusammengefasst und miteinander verglichen. Tabelle 3.4 fasst die thermischen Eigenschaften, ermittelt mittels TGA und DSC, der synthetisierten Polymere sowie die Molekulargewichte der dafür verwendeten Fraktionen zusammen:

**Tabelle 3.4:** Molekulargewichte und Zerfallstemperaturen  $T_z$  (> 5 % Massenverlust) sowie Phasenübergänge  $T_{ph}$  von **P3DDT-endSH**, **P3PDT** und **P3ODT**.

<b>Polymer</b>	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$T_z$ [°C]	$T_{ph1}$ [°C]	$T_{ph2}$ [°C]	$T_{ph3}$ [°C]
<b>P3DDT-endSH</b>	10 300	12 800	468	68	82	136
<b>P3PDT</b>	11 500	15 000	473	66	85	90
<b>P3ODT</b>	7 200	8 300	468	12	64	-

**P3PDT** besitzt eine relativ hohe thermische Stabilität. Die Zerfallstemperatur (> 5 % Masseverlust) von  $T_z = 473$  °C ist mit den typischen P3ATs vergleichbar.<sup>269</sup> Das Polymer zeigte einen möglichen Glasübergang bei  $T_g = 15$  °C und drei Phasenübergänge zwischen  $T_{ph} = 66$  und  $90$  °C in der DSC (Abbildung 3.9). Bei einem Übergang bei  $T_{ph} = 15$  °C wurde von

einem Glasübergang ausgegangen, was jedoch in einer anschließenden temperaturmodulierten DSC-Messung (TMDSC)-Methode (TOPEM®) widerlegt wurde. Im Bereich von 66 bis 90 °C ändert sich die Morphologie des Polymers über mehrere Stufen von einer hoch geordneten Polykristallinität (unter 66 °C) über eine flüssigkristalline Phase (66 bis 85 °C) bis hin zu einer Schmelze bei über 90 °C. Auch in der Kühlkurve sind die drei Übergänge bei  $T_{ph} = 43, 58$  und  $73$  °C zu beobachten. Arbeiten von Levon *et al.* konnten für Poly(3-dodecylthiophen) (**P3DDT**) zeigen, dass die Seitenketten und das Polymerrückgrat bei unterschiedlichen Temperaturen (30 - 75 °C und 125 - 150 °C) ihre Kristallinität verlieren und aus diesem Grund mehrere Übergänge erkennbar sind.<sup>269</sup> Dabei kann der Phasenübergang bei 33 - 75 °C dem Schmelzen der Seitenketten-Kristalle und bei 133 und 140 °C dem Schmelzen des Polymerrückgrates in zwei Stufen zugeordnet werden. Die bimodale Gestalt des Phasenüberganges von **P3PDT** bei 85 - 90 °C ist vermutlich auf die Existenz von zwei verschiedenen Packungen des Polymerrückgrates zurückzuführen.<sup>269</sup>

Die Zerfallstemperatur von **P3ODT** (Masseverlust > 5 %) liegt bei  $T_z = 468$  °C. Das Polymer zeigt bei der DSC mehrere überlagerte Phasenübergänge zwischen 12 und 64 °C, dessen Struktur dabei den komplexen Phasenübergängen bei **P3PDT** ähnlich ist, jedoch um über 40 °C zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies ist auf die längeren Alkylseitenketten im Vergleich zu **P3PDT** zurückzuführen. Diese sind, wie bei **P3PDT**, auf die separaten Phasenübergänge der Seitenketten und des Polymerrückgrates zurückzuführen. Ein Glasübergang ist nicht zu beobachten.

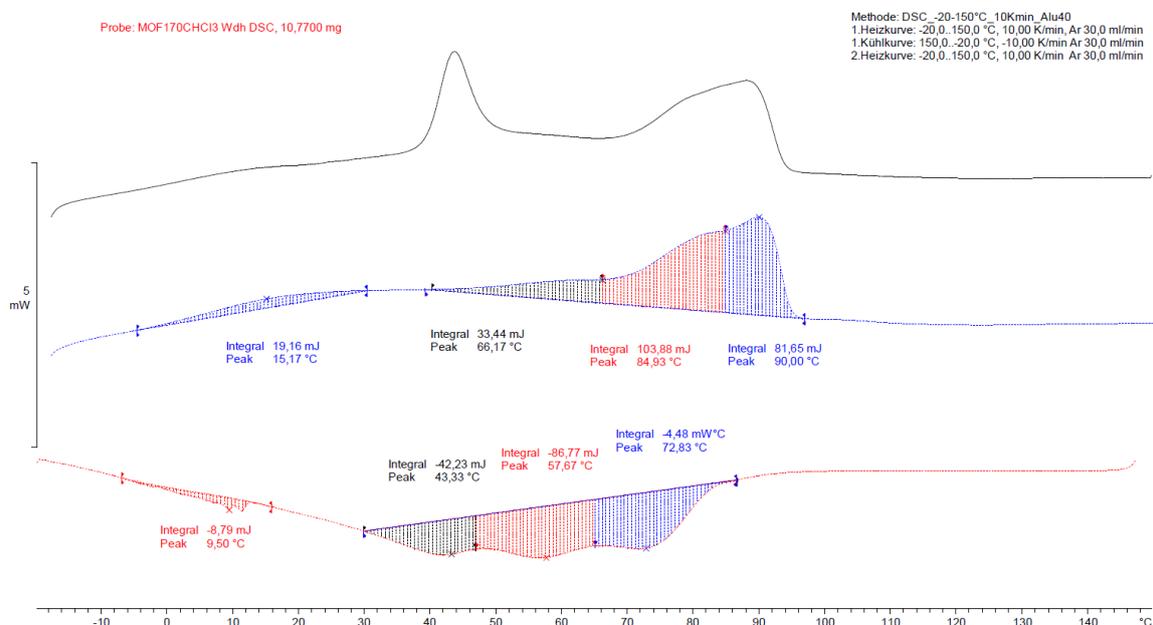


Abbildung 3.9: DSC-Diagramm von **P3PDT**.

Bei **P3DDT-endSH** liegt die Temperatur der thermischen Zersetzung bei  $T_z = 468$  °C (Masseverlust > 5 %). In der DSC konnten die bereits beschriebenen Phasenübergänge gefunden werden (Abbildung 3.10). Im Gegensatz zu **P3PDT** oder **P3ODT** liegt der Phasenübergang bei der

höchsten Temperatur  $T_{ph} = 136\text{ °C}$  höher als die übrigen Phasenübergänge, was auf die kürzere Alkylkette zurückzuführen ist. Die Werte stehen im Einklang zur Literatur für **P3DDT**.<sup>269</sup>

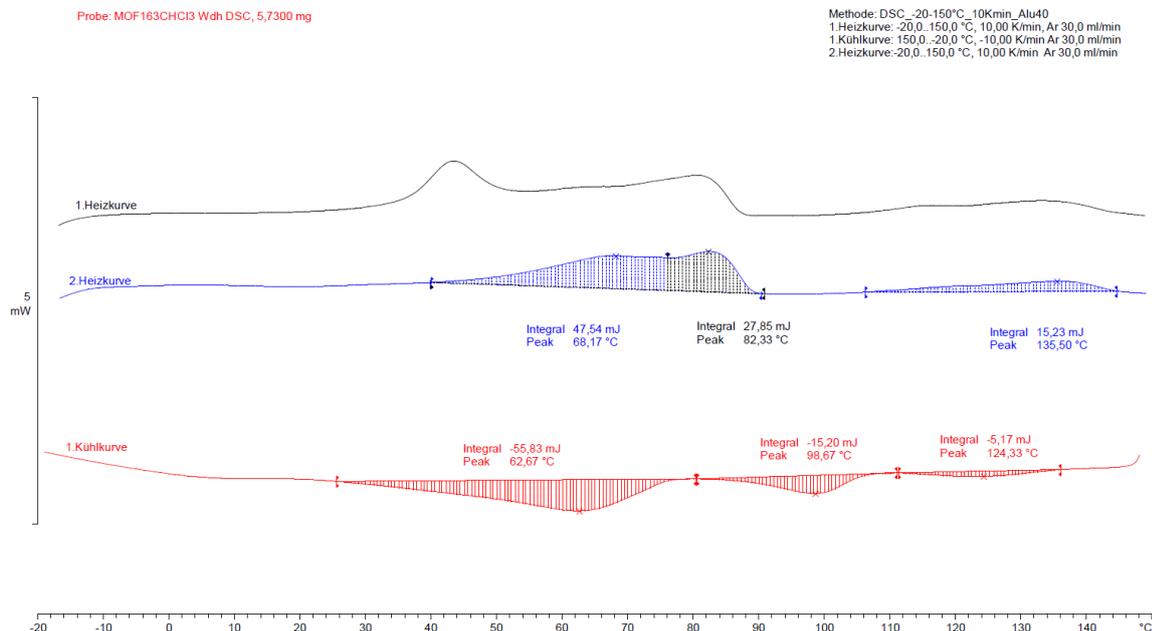
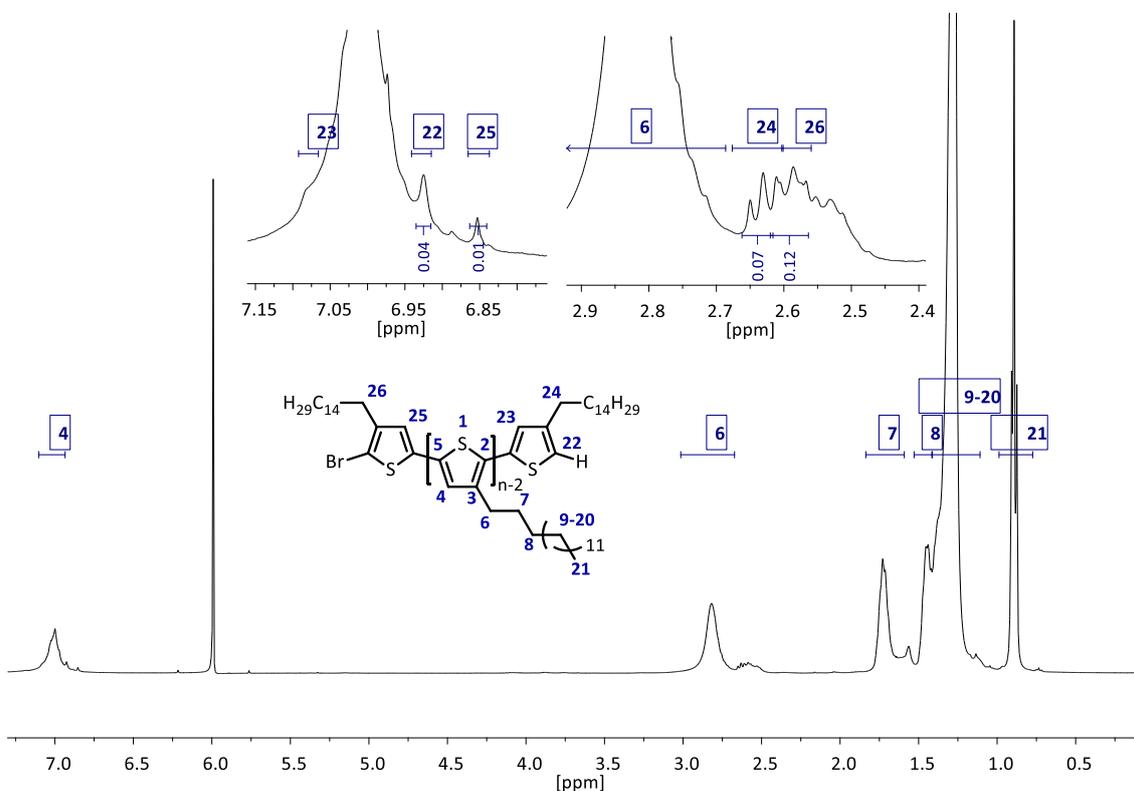


Abbildung 3.10: DSC-Diagramm von **P3DDT-endSH**.

Im Folgenden werden die NMR-Spektren von **P3PDT** beschrieben und Unterschiede zu den Spektren von **P3ODT** und **P3DDT-endSH** aufgezeigt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P3PDT** (Abbildung 3.11) ist im aromatischen Bereich das Singulett-Protonensignal des Wasserstoffatoms **4** bei  $\delta = 7,00\text{ ppm}$  zu beobachten. Zusätzlich dazu sind Protonensignale für das endständige Wasserstoffatom **22** in 2-Position des H-endfunktionalisierten Thiophens bei  $\delta = 6,93\text{ ppm}$ , sowie das Protonensignal des Wasserstoffatoms **23** in 4-Position desselben Thiophenringes, in Form einer Schulter, bei  $\delta = 7,08\text{ ppm}$ , und des Wasserstoffatoms in 4-Position des endständigen Bromterminierten Thiophens bei  $\delta = 6,85\text{ ppm}$  zu erkennen. Aufgrund der Signalbreite des Hauptsignals der Protonen **4** ist an dieser Stelle kein aussagekräftiger Integralvergleich möglich, da je nach Verwendung eines anderen Referenzsignals (Proton **22** oder Proton **25** des Bromendständigen Thiophens), die kalkulierten Wiederholungseinheiten stark schwanken (DP = 22 bei Proton **22** bzw. DP = 52 bei Proton **25**). In beiden Fällen weicht das daraus kalkulierte Molekulargewicht sehr stark von den über GPC ermittelten Molekulargewicht ab ( $\pm 40\%$  von  $M_n = 11.500\text{ g/mol}$ ), was auf die Problematik bei der Molekulargewichtsbestimmung mit Polystyrolstandards mittels GPC bei kettensteifen Polymeren zurückzuführen ist (siehe Kapitel 2.5.1).<sup>170</sup> Das tieffeldverschobene Protonensignal der  $\alpha$ -ständige Methylengruppe **6** bei  $\delta = 2,82\text{ ppm}$  zeigt zwischen  $\delta = 2,48 - 2,68\text{ ppm}$  ein vorgelagertes, breites Protonensignal für die Methylengruppe **24** und **26** der beiden endständigen Thiophenringe.<sup>270,271,272</sup> Für **P3HT** sind an dieser Stelle getrennt sichtbare Triplett-Protonensignale für die Protonensignale des wasserstoffterminierten **24** und des bromterminierten Thiophenringes **26** erkennbar. In Abhängigkeit der Position des Kettendefektes und der Art der Endgruppe (H oder Br) sind

unterschiedliche Tripletts-Protonensignale für die besagte Methylen-Gruppe zu beobachten. Sommer *et al.* untersuchte anhand von defektfreiem **rrP3HT** und **rrP3HT** mit einem Defekt an unterschiedlichen Positionen die Protonensignale **6** der  $\alpha$ -ständigen Methylen-Gruppe und deren chemische Verschiebung.<sup>272</sup> Im Falle von **P3PDT** sind jedoch diese Signale nicht getrennt voneinander erkennbar. Aus dem Integralverhältnis der Signale bei  $\delta = 2,48 - 2,68$  ppm wird ein vages Verhältnis von etwa 1:1 der Tripletts-Signale der Methylen-Gruppe **24** und **26** des H- und Br-terminierten Kettenende gefunden. Demzufolge liegen die Polymerketten in einem sehr hohen Anteil mit einem wasserstoff- und einem bromterminierten Ende vor, was für einen Kettenwachstumsmechanismus lebender Natur spricht. Würde es sich ausschließlich um Wasserstoff-Endgruppen handeln, so wäre kein zweites Tripletts-Signal bei  $\delta = 2,56$  ppm zu beobachten. Abbildung 3.11 zeigt, das zuvor beschriebene, <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **P3PDT** inklusive aromatischer und aliphatischer Ausschnitte.



**Abbildung 3.11:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **P3PDT**. Oben links: Ausschnitt arom. Bereich. Obenrechts: Ausschnitt aliph. Bereich. Unten mittig: Struktur und Atomnomenklatur von **P3PDT**.

Die Auswertung der <sup>1</sup>H-NMRs von **P3ODT** erfolgte analog zu **P3PDT**.<sup>272</sup> Im Falle von **P3ODT** sind die Tripletts-aufgelösten Protonensignale der  $\alpha$ -Methylengruppe bei  $\delta = 2,83$  ppm bzw. 2,64 ppm und  $\delta = 2,59$  ppm für die endständigen Thiopheneinheiten deutlich erkennbar. Aus dem Integralverhältnis dieser beider Tripletts-Protonensignale kann ein vages Verhältnis der H-endfunktionalisierten Kettenenden zu Br-endfunktionalisierten Kettenenden von etwa 1:1 berechnet werden. Somit sind die Polymerketten, wie bei **P3PDT**, in einem hohen Anteil H,Br-endfunktionalisiert. Die Zahl Wiederholungseinheiten *DP* von **P3ODT** kann mit Hilfe dieser

---

Integrale auf  $n = 20$  bis  $25$  bestimmt werden, je nachdem welches Referenzsignal verwendet wird. Aus der GPC-Messung ergibt sich ein vergleichbarer Polymerisationsgrad von  $DP = 21$  ( $M_n = 7.200 \text{ g/mol}$ ).

Ein Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **P3DDT-endSH** mit denen von **P3PDT** und **P3ODT** zeigt strukturbedingt nur geringe Unterschiede. Die kürzere Dodecylkette von **P3DDT-endSH** ist durch die Änderung des Integrals des Protonensignales der aliphatischen Methylen-Gruppen bei  $\delta = 1,52 - 1,14 \text{ ppm}$  von  $30$  bei **P3ODT** und  $24$  bei **P3PDT** auf  $18$  bei **P3DDT-endSH** verifizierbar. Das Protonensignal der  $\alpha$ -Methylen-Gruppe des Thiol-endfunktionalisiertem Thiophen, das von Luscombe *et al.* zur Identifizierung verwendet wurde, kann in diesem Fall nicht verwendet werden, da der Unterschied zum Protonensignal eines bromterminierten Kettenendes zu gering ist und diese Signale überlappen. Das zu erwartende Protonensignal liegt bei  $\delta = 2,61 \text{ ppm}$ <sup>266272</sup>, wo jedoch auch das Triplett-Signal der  $\alpha$ -Methylengruppe **26** des Brom-terminierten Thiophens zu finden ist. Wird der Aromatenbereich der Polythiophene miteinander verglichen, so fallen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P3DDT-endSH** zwei vorgelagerte Signale bei  $\delta = 7,05$  und  $7,03 \text{ ppm}$  auf, die nicht bei **P3PDT** und **P3ODT** sichtbar sind. Die Signale können zum einen dem oben beschriebenen Protonensignal zugeordnet werden. Zum anderen könnte es einem tail-to-tail-Defekt zugeordnet werden, der im Ketteninneren liegt.  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des Hauptsignals sind ebenfalls nicht ausgeschlossen. Sommer *et al.* ordnete dem TT-Defekt ein Protonensignal bei knapp über  $\delta > 7,00 \text{ ppm}$  bei **P3HT** zu, das ebenfalls dem Hauptsignal vorgelagert ist.<sup>272</sup> Des Weiteren kann das NMR-Spektrum von **P3DDT-endSH** auch durch die Verwendung der niedriger molekularen Ethylacetat-Fraktion Unterschiede zu den Spektren der höher molekularen Chloroform-Fraktionen aufweisen, da der Polymerisationsgrad geringer ist.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **P3PDT** und **P3ODT** liegen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome bei  $\delta = 140,3, 134,0, 130,7, 128,9 \text{ ppm}$ . Das Signal bei  $\delta = 128,9 \text{ ppm}$  ist dem tertiären Kohlenstoffatom in 4-Position zuzuordnen. Die Kohlenstoffsignale der quaternären Kohlenstoffatome in 2- und 5-Position bei  $\delta = 134,0$  und  $130,7 \text{ ppm}$  zeigen, durch die neu entstandenen Aryl-Aryl-Bindungen, klare Veränderungen ihrer chemische Verschiebungen im Vergleich zu den 2,5-Dibrom-Monomeren **T5/T6** ( $\delta = 110,6; 108,2 \text{ ppm}$ ). Im aliphatischen Bereich sind erwartungsgemäß eine große Anzahl an Kohlenstoffsignalen der langen Alkyl-Seitengruppe vorzufinden auf die nicht näher eingegangen wird.

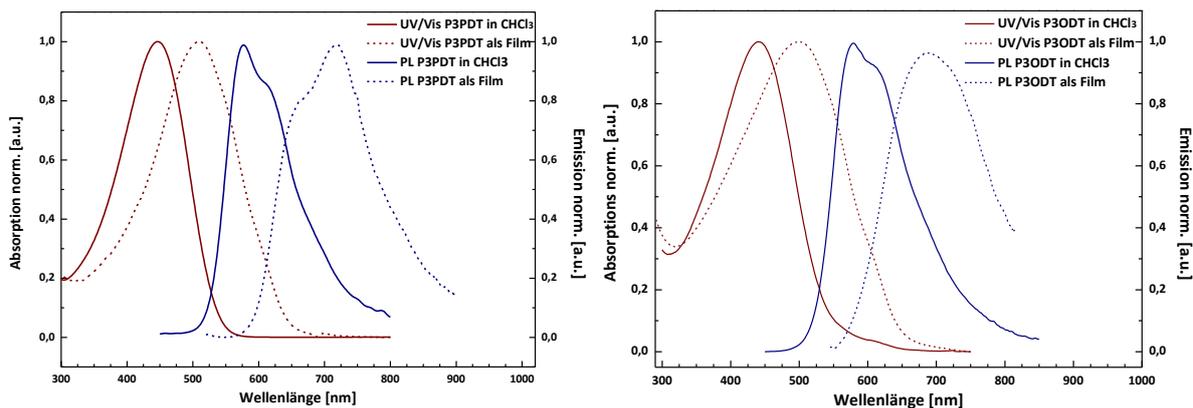
Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **P3DDT-endSH** sind, neben den Kohlenstoffsignalen für das Thiophengerüst und der aliphatischen Seitenkette, zwei Kohlenstoffsignale bei  $\delta = 127,4$  und  $126,9 \text{ ppm}$  erwähnenswert, die im DEPT135-Spektrums ein positives Signal zeigen und ihre chemische Verschiebung nahe Signal des Kohlenstoffatoms ( $\delta = 128,9 \text{ ppm}$ ) in 4-Position besitzen. Diese können den endständigen Thiopheneinheiten zugeordnet werden, wobei das tieffeldverschobenere Signal bei  $\delta = 127,4$  der 4-Position des wasserstoffterminierten Thiophens

---

zugeordnet wird. Aufgrund des geringeren Molekulargewichtes und der damit resultierenden geringeren Kettenlänge sind diese Kohlenstoffsignale im Gegensatz zu **P3PDT** und **P3ODT** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sichtbar. Zusammengefasst konnte die Existenz der Thiol-Endfunktionalisierung nicht eindeutig nachgewiesen werden. Zur weiteren Strukturaufklärung wären weitere Untersuchungen nötig gewesen, wie beispielsweise MALDI-TOF-Messungen, die genaue Molekulargewichtsbestimmungen ermöglichen und somit auch eine Differenz von 32 Da zu einem H,Br-endifunktionalisierten **P3DDT** für das Schwefelatom aufzeigen können. Luscombe *et al.* verwendete diese Methode für niedrigmolekulare, endfunktionalisierten **P3HTs** erfolgreich.<sup>266</sup> Diese Messungen waren aufgrund fehlender Ausgangssubstanz jedoch nicht möglich.

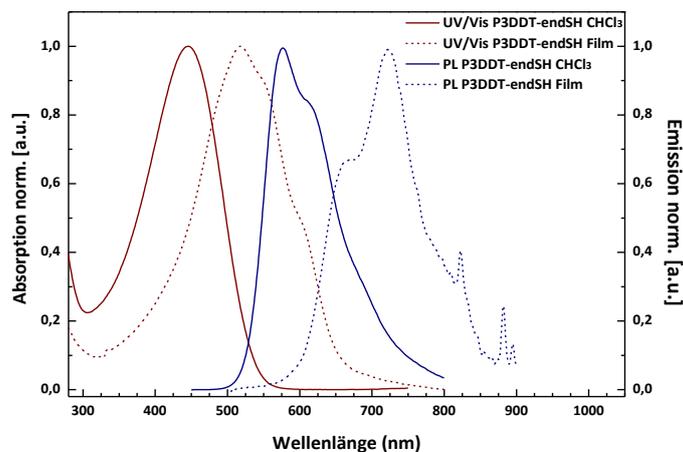
Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften der synthetisierten Polythiophene beschrieben. **P3PDT** besitzt sein Absorptionsmaxima in Lösung ( $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}} = 447 \text{ nm}$ ) und Film ( $\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ) liegen in den typischen Bereichen für Polythiophene. Die starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Feststoff ist auf die hoch geordnete polykristalline Struktur im Festkörper zurückzuführen. Abbildung 3.12 zeigt die normierten Absorptions- und Emissionsspektren von **P3PDT** und **P3ODT** in Lösung (Chloroform) und im Film (aus Chloroform).

In Lösung besitzt **P3PDT** sein Emissionsmaximum bei  $\lambda_{\text{Em}} = 576 \text{ nm}$ , mit zwei Schultern bei  $\lambda_{\text{Em}} = 610$  und  $671 \text{ nm}$ . Dabei überwiegt die Intensität des 0-0-Übergangs bei  $\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}} = 576 \text{ nm}$  in Lösung. Im Festkörper verschieben sich die Emissionsmaxima stark bathochrom nach  $\lambda_{\text{Em}} = 666$ ,  $716$  und  $800 \text{ nm}$ , wobei der 0-1-Übergang im Feststoff dominiert. **P3PDT** weist, wie andere P3ATs, eine große Stokes-Verschiebung von  $\Delta\lambda = 129 \text{ nm}$  in Lösung bzw.  $206 \text{ nm}$  im Film auf, was vorrangig auf die Struktur des Polythiophenrückgrats zurückzuführen ist.<sup>273,274</sup> Die Rotverschiebung ist das Resultat der stärkeren Verdrehung der Untereinheiten im Vergleich zu Polyfluorenen.<sup>273</sup> Die optischen Eigenschaften von **P3ODT** unterscheiden sich erwartungsgemäß nicht von **P3PDT**. Lediglich die Absorptionsmaxima in Lösung sowie auch im Film sind im Vergleich zu **P3PDT** leicht hypsochrom verschoben ( $7 \text{ nm}$  in Lösung und  $11 \text{ nm}$  im Film). Dies kann vermutlich auf das niedrigere Molekulargewicht zurückzuführen sein. Die Emissionsmaxima beider Polymere in Lösung sind mit  $\lambda_{\text{Em}} = 579 \text{ nm}$  für **P3ODT** und  $\lambda_{\text{Em}} = 576 \text{ nm}$  für **P3PDT** sehr ähnlich. Das Festkörper-Emissionsspektrum von **P3ODT** zeigt keinerlei Feinaufspaltung. Das Emissionsmaximum im Festkörper liegt bei  $\lambda_{\text{Em}} = 688 \text{ nm}$  mit einer schwachen Schulter bei  $717 \text{ nm}$ . Bei **P3ODT** dominiert im Film ebenso, wie in Lösung, der 0-0-Übergang. Wie auch **P3PDT** weist **P3ODT** eine hohe Stokes-Verschiebung von  $\Delta\lambda = 139$  bzw.  $189 \text{ nm}$  auf.



**Abbildung 3.12:** Absorptions- (rot) und Emissionsspektrum (blau) von **P3PDT** (links) und **P3ODT** (rechts) in Chloroform (durchgezogene Linie) und als Film aus Chloroform (gestrichelte Linie); (Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ).

Die optischen Eigenschaften von **P3DDT-endSH** wurden ebenfalls untersucht und mit seinen strukturanalogen Pendants **P3PDT** und **P3ODT** verglichen. Abbildung 3.13 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von **P3DDT-endSH** in Lösung und im Film. Das Absorptionsverhalten von **P3DDT-endSH** in Lösung ist analog zu **P3PDT** und **P3ODT** mit einem Absorptionsmaximum von  $\lambda_{\text{Abs}} = 446 \text{ nm}$ . Das Absorptionsspektrum im Film zeigt im Gegensatz zu **P3PDT** und **P3ODT** eine Feinstruktur bei einem Maximum von  $\lambda_{\text{Abs}} = 518 \text{ nm}$  mit Schultern bei  $\lambda_{\text{Abs}} = 546$  und  $597 \text{ nm}$ . Das Absorptionsmaximum ist im Vergleich zu den H,Br-endfunktionalisierten Polymeren um  $\Delta\lambda = 19$  bzw.  $8 \text{ nm}$  bathochrom verschoben. Während auch das Emissionsspektrum in Lösung den Spektren von **P3PDT** und **P3ODT** sehr ähnlich ist, so zeigt das Festkörper-Emissionsspektrum eine Dominanz des 0-1-Überganges bei  $\lambda_{\text{Em}} = 722 \text{ nm}$ , dem eine vorgelagerte Schulter bei  $\lambda_{\text{Em}} = 670 \text{ nm}$  dem 0-0-Übergang zugeordnet werden kann. Dieses Phänomen war bereits bei **P3PDT** zu beobachten, wo der 0-1-Übergang ebenfalls bei  $\lambda_{\text{Em}} = 716 \text{ nm}$  dominierte. Die Stokes Verschiebungen von **P3DDT-endSH** liegen mit  $130 \text{ nm}$  in Lösung und  $204 \text{ nm}$  im Film im Bereich von **P3PDT** und **P3ODT** ( $\Delta\lambda = 129$  und  $206 \text{ nm}$  sowie  $\Delta\lambda = 139$  und  $189 \text{ nm}$ ).



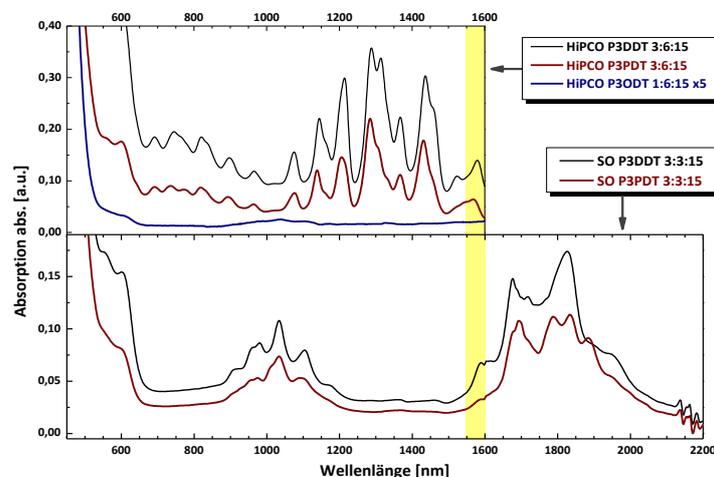
**Abbildung 3.13:** Absorptions- (rot) und Emissionsspektrum (blau) von **P3DDT-endSH** in Chloroform (durchgezogene Linie) und als Film aus Chloroform (gestrichelte Linie); (Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ).

## 3.5 SWNT-wrapping mit Polythiophenen

### 3.5.1 SWNT-wrapping mit P3PDT und P3ODT

Während Polyfluorene 2007 von Nish *et al.* als geeignete Polymerklasse für das SWNT-wrapping untersucht wurden,<sup>77</sup> so folgten ab 2008 diverse Arbeiten, die Polythiophene als Umwicklungsreagenz verwendeten (Kapitel 3.1.2).<sup>85,86,87</sup>

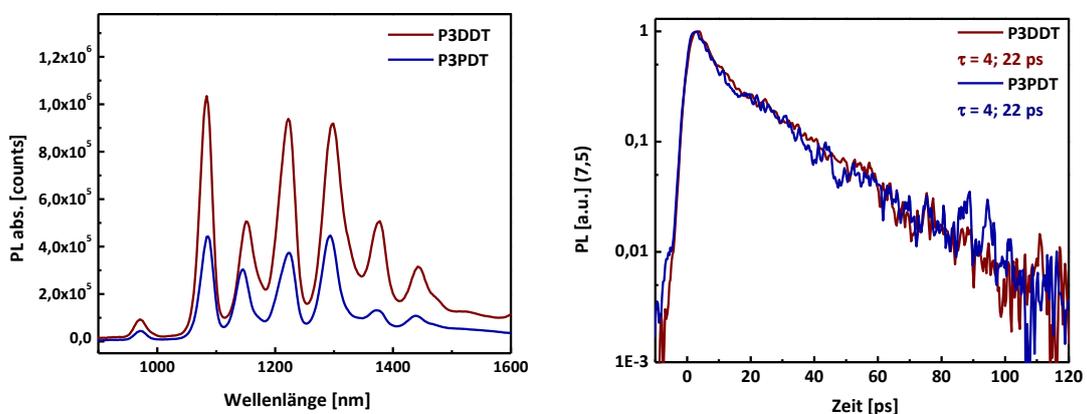
Im folgenden Kapitel werden die optischen Eigenschaften der SWNT-Dispersionen beschrieben und verglichen, die von Loi *et al.* mit den langkettigen Polythiophenen **P3PDT**, **P3ODT**, sowie des endfunktionalisierten **P3DDT-endSH** angefertigt wurden. Die dafür benötigten SWNT-Dispersionen wurden analog der, in Kapitel 2.8 beschriebenen, Arbeiten mit SWNT-Dispersionen aus Polyfluorenen am Zernike Institute for Advanced Materials in Groningen, Niederlande, unter Supervision von Prof. Maria Loi durchgeführt. Dabei wurden das Verhältnis von der Anfangsmenge an SWNTs, Polymer und Lösungsmittel für jedes Polymer optimiert. Als SWNT-Sorten wurden dabei HiPco- und die größeren SO-SWNTs verwendet. Abbildung 3.14 zeigt die Absorptionsspektren der HiPco-SWNT-Dispersionen von **P3ODT** und **P3PDT** mit unfunktionalisiertem **P3DDT** als Referenz, sowie die Absorptionsspektren der Polymer-SO-SWNT-Hybride von **P3PDT** mit **P3DDT** als Referenz.



**Abbildung 3.14:** Absorptionsspektren der Polymer-SWNT-Hybride aus **P3PDT** und **P3ODT** mit HiPco-SWNTs (oben) und SO-SWNTs (unten). **P3DDT** (gestrichelte Linie) dient als Referenz.

Aufgrund der geringen Intensität der Absorption der HiPco-SWNT-Dispersionen von **P3ODT** wurde dessen Absorptionsspektrum mit dem Faktor fünf multipliziert dargestellt. Das Spektrum von SO-SWNT-**P3ODT** wurde in dem unteren Teil der Abbildung aufgrund der sehr niedrigen Absorption vernachlässigt. Eine Änderung der Parameter wie die Anfangsmenge an Polymer oder SWNTs lieferte ebenso keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Dies ist vermutlich auf das geringe Molekulargewicht der Probe aus der Ethylacetat-Fraktion zurückzuführen ( $M_n = 4.800$  g/mol, Tabelle 3.3, Kapitel 3.4.2).

Die erreichte optische Dichte der **P3PDT**-HiPco-Dispersion von etwa  $I_{Abs} \approx 0,2$  a.u. ist signifikant niedriger als die der Referenz mit **P3DDT** ( $I_{Abs} = 0,35$  a.u.). Zudem ist keine Veränderung des Absorptionsmusters, bzw. des Intensitätsverhältnisses der einzelnen Absorptionsbanden und somit der selektierten SWNT-Spezies erkennbar. Schlussfolgernd wird der Trend der besseren Individualisierung von SWNT-Spezies mit größeren Durchmessern, der bei Polyfluorenen im vorangegangenen Kapitel 2.8.1 erkennbar war, bei Polythiophenen nicht gefunden. Das Anfertigen von Dispersionen mit den größeren SO-SWNTs folgt ebenfalls diesen Trend, da die **P3DDT**-SO-SWNT-Dispersion für alle SWNT-Spezies eine höhere optische Dichte als die Dispersion mit **P3PDT** aufweist. Die Anfangskonzentrationen von SWNTs, Polymer und Toluol war bei beiden Dispersionen 3:3:15 (SWNT:Polymer:Toluol), sodass identische Anfangsbedingungen geschaffen waren. Das Vorhandensein von metallischen SWNTs in den gezeigten Spektren kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, da Polythiophene in dem dafür relevanten Wellenlängenbereich absorbieren. Jedoch ist ein Hintergrundspektrum, das nachweislich von amorphen Kohlenstoff oder *m*-SWNTs herrühren könnte, bei allen Proben nur schwach ausgeprägt. Eine weitere Aufreinigung und Entfernung von überschüssigem Polymer kann unter Umständen etwaige Absorptionsbanden von *m*-SWNTs sichtbar machen. So zeigte eine weitere HiPco-**P3DDT**-Dispersion mit den Anfangsmengen von 1:3:10, die in einem weiteren Anreicherungsschritt von überschüssigem Polymer befreit wurde, ebenfalls ein sehr schwaches Hintergrundspektrum. Zur weiteren Verifizierung der Qualität der SWNT-Dispersionen von **P3PDT** wurden PL-Messungen durchgeführt. Vergleichend mit **P3DDT** ist die PL-Intensität signifikant geringer - etwa 50 %. Nichtsdestotrotz können durch die PL-Messungen eine hohe Reinheit und das Fehlen von *m*-SWNTs nachgewiesen werden, da die ermittelte PL-Halbwertszeit mit der von **P3DDT**-Dispersionen identisch ist. Im Falle eines Vorhandenseins von *m*-SWNTs wäre die PL-Halbwertszeit deutlich geringer. Abbildung 3.15 zeigt PL-Messungen von **P3PDT**- und **P3DDT**-SWNT-Hybriden anhand von angereicherten SWNT-Dispersionen.



**Abbildung 3.15:** Vergleich der PL-Messungen von **P3DDT**- (rot) und **P3PDT**-SWNT-Dispersionen (blau). Links: PL-Intensitätsvergleich. Rechts: Zeitaufgelöste PL-Messungen anhand von (7,5)-SWNTs.

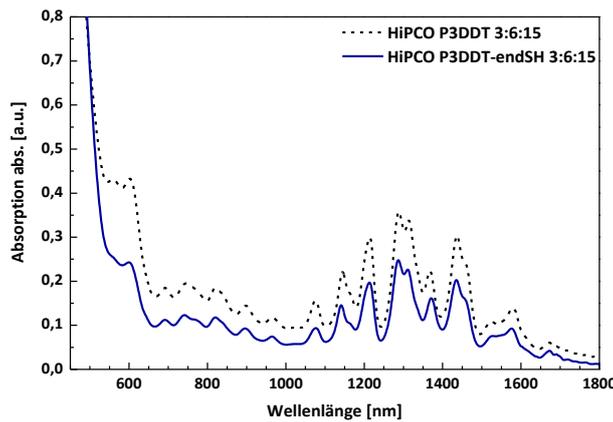
---

Im Weiteren konnte in einer kürzlich publizierten Arbeit von Loi *et al.* anhand von **P3DDT** gezeigt werden, dass die Temperatur während der Ultraschallbehandlung bei der Selektion von *sc*-SWNTs ein maßgeblicher Faktor ist.<sup>275</sup> Dabei konnte mit Hilfe von Vis/NIR- und PL-Spektroskopie gezeigt werden, dass bei höheren Temperaturen der Trend zur Selektion von SWNT-Spezies mit kleinerem Durchmesser zu erkennen ist. Darüber hinaus ändern sich die resultierenden optischen Dichten der Dispersionen und deren Photolumineszenz stark in Abhängigkeit von der Temperatur des Ultraschallbades. Bei höheren Temperaturen, vor allem bei über 50 °C, sinkt die optische Dichte und PL-Intensität der Dispersionen stark. Die ideale Temperatur während der Ultraschallbehandlung der SWNTs wurde auf 10 - 20 °C ermittelt.<sup>275</sup>

Von Loi *et al.* wurde auch der Effekt einer Polymer-Aggregation von **P3DDT** auf das SWNT-wrapping untersucht, die durch eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von  $\lambda_{\text{Abs}} = 450$  auf 470 nm und eine Absorptionsschulter bei etwa  $\lambda = 600$  nm charakterisiert ist.<sup>275,276</sup> Diese Schulter ist auch in den Absorptionsspektren der P3AT-Dispersionen in dieser Arbeit vorzufinden. Dabei wird die o.g. Aggregation durch Wechselwirkungen mit den CNTs stabilisiert. Eine gemessene kürzere Photolumineszenz-Lebensdauer ist ein Beleg für das Vorliegen von SWNT-Bündeln in Proben mit voraggregiertem **P3DDT**. Diese Bündel können durch eine milde Temperatureinwirkung wieder zerstört werden und zeigen somit keine Beeinträchtigung in der optischen Dichte im Absorptionsspektrum.<sup>277</sup> Interessanterweise kann die charakteristische Absorptionsschulter bei  $\lambda = 600$  nm in den Absorptionsspektren von SWNT-Dispersionen nicht komplett vermieden werden. Auch für den Fall, dass mit nicht-aggregiertem **P3DDT** gearbeitet wurde, ist dennoch diese Absorptionsschulter vorhanden. Dies ist ein Indiz für die Planarisierung der Polythiophen-Kette durch Adsorption an die SWNT-Wände. Proben, die mit aggregiertem **P3DDT** prozessiert wurden, zeigten eine weitaus intensivere Absorptionsschulter, die auf eine Kombination des oben genannten Effektes der Aggregation an den SWNT-Wänden und der Aggregation im Polymer selber zurückzuführen ist.<sup>275</sup>

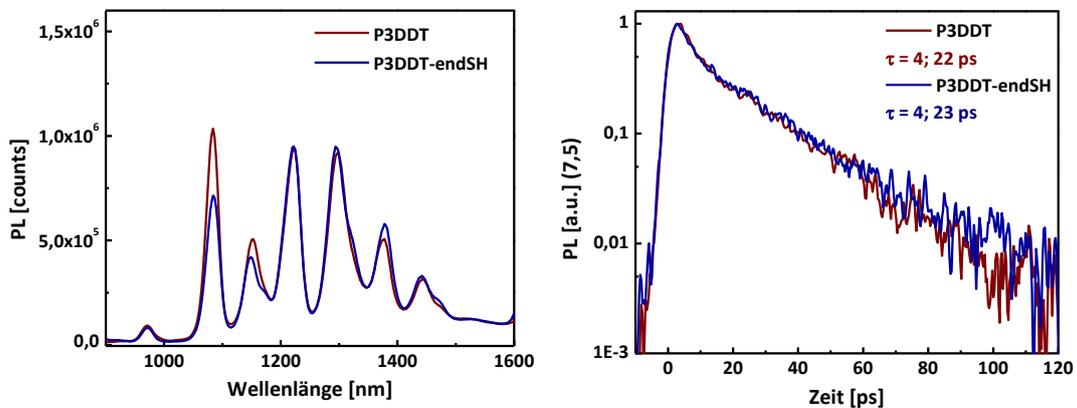
### 3.5.2 SWNT-wrapping mit P3DDT-endSH

Das Monothiol-endfunktionalisierte **P3DDT-endSH** lieferte SWNT-Dispersionen in ähnlicher Reinheit und optischer Dichte wie das H,Br-endfunktionalisierte **P3DDT**. Abbildung 3.16 zeigt einen direkten Vergleich beider Absorptionsspektren, die von Loi *et al.* aufgenommen wurden. Durch einen leicht höheren Hintergrund ist die optische Dichte vom nicht-endfunktionalisierten **P3DDT** leicht höher. In beiden Fällen werden die gleichen SWNT-Spezies dispergiert, was sich durch ein identisches Absorptionsspektrum verifizieren lässt.



**Abbildung 3.16:** Vergleich der Absorptionsspektren von HiPco-SWNT-Dispersionen mit **P3DDT** (schwarze gestrichelte Linie) und **P3DDT-endSH** (blaue Linie).

Zu Verifizierung des Einflusses der Thiol-Endgruppe von **P3DDT-endSH** auf die Selektion gegenüber *sc*-SWNTs wurden von *Loi et al.* Photolumineszenz und zeitaufgelöste PL-Messungen durchgeführt und mit **P3DDT** verglichen (Abbildung 3.17). Die PL-Intensität von **P3DDT-endSH** ist nahezu identisch zu der von **P3DDT**. Lediglich die Emissionsbande bei  $\lambda_{Em} = 1.084$  nm ist in der Intensität geringer. Zeitaufgelöste PL-Messungen bestätigen ebenfalls den geringen Einfluss der Thiol-Endgruppe auf die *sc*-SWNT-Selektivität. **P3DDT-endSH**-SWNT-Hybride zeigen eine nahezu identische PL-Lebensdauer im Vergleich zu **P3DDT**. Ferner wurde mit diesen Messungen auch die Abwesenheit von *m*-SWNTs in den Dispersionen nachgewiesen.

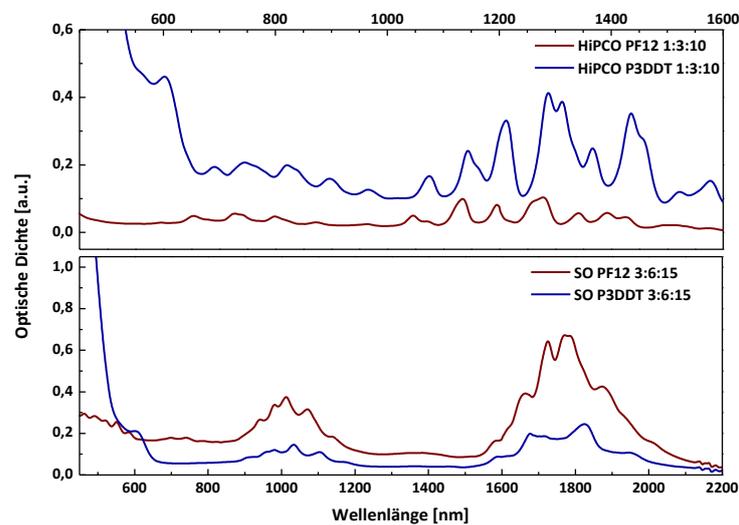


**Abbildung 3.17:** Vergleich der PL-Messungen von **P3DDT**- (rot) und **P3DDT-endSH**-SWNT-Dispersionen (blau). Links: PL-Intensitätsvergleich. Rechts: Zeitaufgelöste PL-Messungen anhand von (7,5)-SWNTs.

### 3.5.3 SWNT-wrapping: P3DDT versus PF12

Im Vergleich zu den SWNT-Dispersionen, die mit Polyfluorenen prozessiert wurden (Kapitel 2.9), liegen die Konzentrationen der Dispersionen von „PT-wrapped“ HiPco-SWNTs generell höher: Während mit **PF12**-HiPco-Dispersionen *sc*-SWNT-Konzentrationen von ca. 6,5  $\mu\text{g/mL}$  erreicht wurden, so konnten mit Hilfe von **P3DDT** Konzentrationen von 54  $\mu\text{g/mL}$  erreicht werden. Beide Dispersionen besitzen aber noch eine erhebliche Menge an freiem Polymer. Zur weiteren

Erhöhung der SWNT-Konzentration bedarf es einem Anreicherungsschrittes mittels Ultrazentrifugation, bei dem das überschüssige Polymer entfernt wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden aus o.g. Dispersionen *sc*-SWNT-Konzentrationen von 23 µg/mL mit **PF12**, respektive 210 µg/mL mit **P3DDT** erreicht.<sup>196</sup> Abbildung 3.18 veranschaulicht dies über einen direkten Vergleich der Absorptionsspektren von HiPco-SWNT-Hybride von **PF12** und **P3DDT** mit identischen Anfangskonzentrationen der Edukte. Deutlich erkennbar ist hier der Unterschied der erreichten optischen Dichte: Während **PF12**-dispergierte SWNT-Hybride optische Dichten von etwa 0,1 a.u. erreichen, so kann mit Hilfe von **P3DDT** optische Dichten von über 0,4 a.u. erzielt werden. Dies steht im Einklang zu den zuvor in der Literatur geschilderten Konzentrationsunterschieden. Der rapide Anstieg der Absorptionsintensität bei unter 600 nm im Falle von **P3DDT** ist auf die Absorption des Polymers zurückzuführen. Die Absorption von aggregierten P3ATs bei 600 nm ist hier in beiden Spektren erkennbar.



**Abbildung 3.18:** Vergleich der Absorptionsspektren von HiPco-SWNT-(oben) und SO-SWNT-Dispersionen (unten) mit **PF12** (rot) und **P3DDT** (blau).

Im Weiteren ist auch die unterschiedliche Selektierung der SWNT-Spezies - vorrangig im Wellenlängenbereich ab 1.200 nm - von **PF12** und **P3DDT** erwähnenswert. Werden SO-SWNTs mit größeren Durchmessern betrachtet, so zeigen die Dispersionen mit **PF12** die höhere optische Dichte (0,6 a.u.) im Vergleich zu **P3DDT**-SWNT-Dispersionen (0,2 a.u., Abbildung 3.18 unten). Als Grund für dieses Phänomen kann die starre Struktur des Polyfluoren-Grundgerüsts herangezogen werden. Abschließende Untersuchungen zu dieser Thematik werden zu diesem Zeitpunkt von Loi *et al.* durchgeführt.

---

### 3.6 CNT-FETs auf Basis von P3AT-SWNT-Hybriden

Die Forschung von CNT-FETs auf Basis von Polythiophenen beschränkte sich in den letzten Jahren vorrangig auf **P3DDT**, da dieses Polymer sehr reine, hochkonzentrierte *sc*-SWNT-Dispersionen liefert. In einer erst kürzlich publizierten Arbeit in Kooperation mit Prof. Dr. Loi *et al.* wurden ambipolare CNT-FETs auf Basis von **PF12** und **P3DDT** vorgestellt, die rekordverdächtige On/Off-Verhältnisse von  $10^8$  erreichen konnten. Dabei besitzen die CNT-FETs eine einfache Bauteil-Geometrie („bottom gate“ und „bottom contact“), mit einer Kanallänge von 10  $\mu\text{m}$ . Die SWNTs wurden mittels „blade-coating“-Verfahren auf das  $\text{SiO}_2$ -Dielektrikum aus Lösung prozessiert und lieferten so ein semi-ausgerichtetes SWNT-Netzwerk, das über AFM-Aufnahmen verifiziert wurde.<sup>196</sup> Das für die CNT-FETs eingesetzte „blade-coating“-Verfahren, bei dem mit Hilfe einer Klinge die Lösung homogen auf das Substrat gestrichen wird, ermöglicht eine Ausrichtung der SWNTs entlang des Kanals und verbessert so die Eigenschaften des Transistors. Dieses Verfahren ist in der Drucktechnik weit verbreitet und im Deutschen als Rakel bekannt, das vom französischen *racle* ("Kratzeisen") entstammt. Auch in modernen Druckverfahren, wie bei der Herstellung von OPVs oder OLEDs, findet dieses Verfahren breite Anwendung.<sup>278,279</sup>

Diese von Loi *et al.* so prozessierten CNT-FETs wurden mit ihren Pendants verglichen, bei denen die SWNTs mittels einfachem „drop-casting“ in einem zufällig ausgerichtetem SWNT-Netzwerk aufgebracht wurden. Durch das Ausrichten verbesserte sich das On/Off-Verhältnisse um etwa zwei Größenordnungen. Auch die Ladungsträgermobilität verbesserte sich dadurch enorm (**PF12**  $\mu = 9,00 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  zu  $2,17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und für **P3DDT**  $\mu = 0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $3,71 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).<sup>196</sup> Diese enorme Verbesserung der elektronischen Eigenschaften rührt von der Reduzierung von Überschneidungen der Nanoröhren im Transistorkanal durch das teilweise ausgerichtete SWNT-Netzwerk her. Überlappungen sind eine der bekannten Hauptursachen für Ladungsträgerfallen und die Reduzierung der Ladungsträgermobilität. Vor allem das Polymer, das die SWNT umwickelt, kann als Barriere oder Ladungsträgerfalle fungieren und den Ladungstransport innerhalb des Netzwerkes weiter beeinträchtigen. Im Vergleich zu den nahezu ambipolaren **PF12**-CNT-FETs zeigen die Bauteile mit **P3DDT**-SWNTs eher p-Typ-Charakteristika. Erkennbar ist dieses an der nicht symmetrischen Transfer-Charakteristik bei **P3DDT**-SWNT-FETs. **PF12**-SWNT-FETs zeigen nahezu symmetrischen Elektronen- und Lochbeitrag (Kapitel 2.9.1).<sup>196</sup>

Im Weiteren wurden von Loi *et al.* auch **P3PDT**-SWNT-FETs prozessiert und mit **P3DDT**-SWNT-FETs verglichen. Dabei konnte bei der längeren Alkylkette des **P3PDTs** bei nahezu identischer FET-Charakteristika lediglich ein geringerer Stromoutput beobachtet werden. Schlussfolgernd kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Alkylkette bei P3ATs, anders als bei Polyfluorenen, lediglich die Konzentrationen der SWNT-Dispersionen verändern, nicht aber die Spezies, die selektiert werden.

## 3.7 Zusammenfassung und Ausblick

### 3.7.1 Zusammenfassung

Die Polymere **P3PDT**, **P3ODT** und **P3DDT-endSH** wurden über eine Grignard-Metathese mit anschließender KCTP synthetisiert und in Kapitel 3.4 beschrieben. Bei **P3PDT** und **P3ODT** wurde eine hohe Regioregularität und ein hoher Anteil an H,Br-Endfunktionalitäten beobachtet, was mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verifiziert wurde.

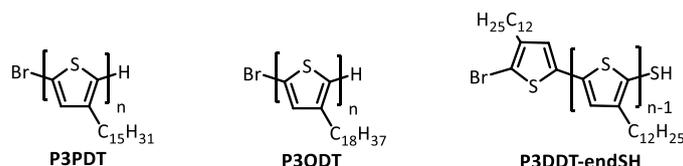


Abbildung 3.19: Struktur der erfolgreich dargestellten Polythiophene **P3PDT**, **P3ODT** und **P3DDT-endSH**.

Allerdings wurden bei allen vorgestellten Polythiophenen nur geringe Ausbeuten der höher molekularen Fraktionen erhalten (Tabelle 3.5). Im Fall von **P3PDT** und **P3DDT-endSH** erreichten die Chloroform-Fraktionen Molmassen über  $M_n = 10.000$  g/mol.

Tabelle 3.5: Ausbeuten, Molekulargewichte, Polydispersität und Wiederholungseinheiten von **P3DDT-endSH**, **P3PDT** und **P3ODT** der Ethylacetat- (EtOAc-) und Chloroform-Fraktionen (CHCl<sub>3</sub>).

Polymer	Fraktion	Ausbeute	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI	DP
<b>P3DDT-endSH</b>	EtOAc	5 %	5 800	6 700	1,15	23
	CHCl <sub>3</sub>	3 %	10 300	12 800	1,25	41
<b>P3PDT</b>	EtOAc	5 %	6 600	7 500	1,12	22
	CHCl <sub>3</sub>	8 %	11 500	15 000	1,29	43
<b>P3ODT</b>	EtOAc	15 %	4 800	5 400	1,12	14
	CHCl <sub>3</sub>	3 %	7 200	8 300	1,15	21

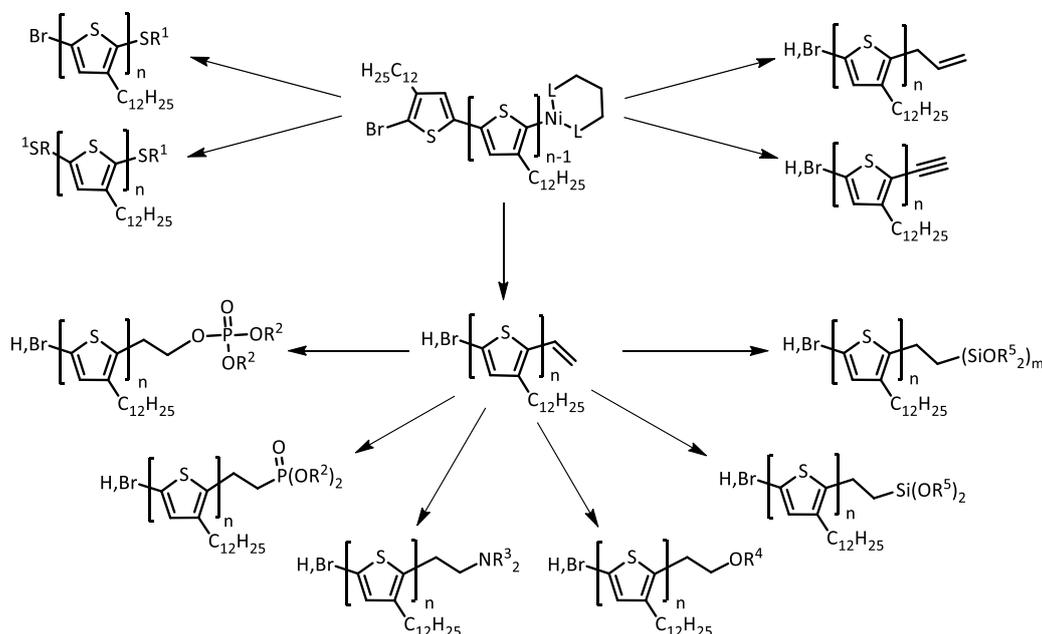
Die niedermolekulare Ethylacetat-Fraktion von **P3ODT** zeigte keine zufriedenstellenden Eigenschaften bezüglich des SWNT-wrappings. **P3PDT** mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 11.500$  g/mol hingegen ist fähig, gezielt *sc*-SWNT zu dispergieren, was mittels Vis/NIR- und Photolumineszenz-Spektroskopie verifiziert wurde. Dessen resultierende SWNT-Dispersionen weisen jedoch niedrigere Konzentrationen als die Referenz **P3DDT** auf, das mittels Vis/NIR-Spektroskopie, verifiziert werden konnte (Optische Dichte **P3PDT**  $I_{Abs} \approx 0,2$  a.u. gegenüber  $I_{Abs} = 0,35$  a.u. bei **P3DDT**, Abbildung 3.14). Auch die Photolumineszenz-Messungen von **P3PDT**-SWNT-Hybride zeigten eine niedrigere PL-Intensität als das **P3DDT**-Pendant. Die Qualität der SWNT-Dispersion wurde über zeitaufgelöste PL-Messungen aufgezeigt. Dabei wurden identische PL-Halbwertszeiten wie für die **P3DDT**-Hybride gemessen, was ein starkes Indiz für die hohe Qualität und die Abwesenheit von *m*-SWNTs ist. Folgend wurde mit Hilfe der angereicherten SWNT-Dispersion von Loi *et al.* CNT-FETs angefertigt und deren Charakteristika mit denen der **P3DDT**-Pendants verglichen. Dabei war die Performance der **P3PDT**-SWNT-FETs schlechter.

Im Weiteren wurde in dieser Arbeit der Einfluss einer heteroatomaren Endgruppe in Form eines Thiols auf das SWNT-wrapping bei **P3DDT** beschrieben. Hierzu wurde **P3DDT-endSH** erfolgreich synthetisiert und mit Hilfe dessen von *Loi et al.* SWNT-Dispersionen prozessiert. Dabei hat die Thiol-Gruppe keinen deutlichen negativen oder positiven Einfluss auf die Selektivität von *sc*-SWNT-Spezies, was mit Absorptions- und Photolumineszenz-Messungen verifiziert wurde. Es lieferte ähnlich hoch konzentrierte Dispersionen wie das H,Br-endfunktionalisierte **P3DDT**.

### 3.7.2 Ausblick

Ausblickend bietet die weitere Forschung an Polythiophenen für das relativ neue Forschungsgebiet des SWNT-wrappings ein breites Spektrum an Möglichkeiten, diese Technologie zu verbessern und für Applikationen in nanoelektronischen Bauteilen zu nutzen.

Während bestehende Synthesen, wie die Darstellung von langkettigen Polythiophenen, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, optimiert werden können, so bietet sich, vor allem für endfunktionalisierte Polythiophene, ein großer Spielraum von bislang weniger erforschten Verbindungen. Insbesondere endfunktionalisierte Polythiophene können bezüglich der Selbstorganisation auf Substraten eine wichtige Rolle spielen.



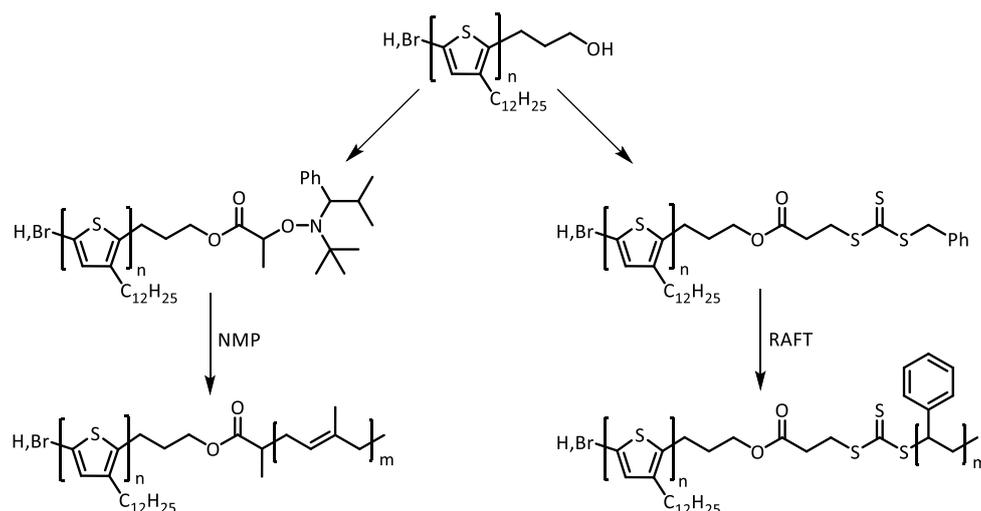
**Abbildung 3.20:** Übersicht verschiedener endfunktionalisierter Poly(3-dodecylthiophene). Als Ankergruppe kann sowohl Vinyl- als auch Allyl- oder Acetylen-endfunktionalisiertes **P3DDT** dienen. Aus Veranschaulichungszwecken wird nur die Derivatisierung von Vinyl-endfunktionalisiertem **P3DDT** aufgezeigt.  $R^1 = \text{H, Ac}$ ;  $R^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $R^3 = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $R^4 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Ac}$ ;  $R^5 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

Diese Arbeit war durch die Darstellung und Charakterisierung von **P3DDT-endSH** nur ein erster Vorstoß in dieses eigenständige vielseitige Forschungsgebiet. Beispielsweise können, über eine

Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (TIPS-SH), auch beidseitig Thiol-endfunktionalisierte P3ATs hergestellt werden (Abbildung 3.20).<sup>266</sup>

Funktionelle Gruppen wie Alkohole und Thiole, Ester und Thioester, Ether und Thioether, Siloxane, Alkoxysilane, Organophosphonate und -phosphate oder Amine können über *in situ* Endfunktionalisierung oder polymeranalog aus olefinisch-endfunktionalisierten Polythiophenen dargestellt werden (Abbildung 3.20). Die meisten dieser Synthesen sind bereits für das gut erforschte **P3HT** bekannt und sollten auf **P3DDT** übertragbar sein.<sup>259,260,280</sup>

Olefinische Endgruppen können nach einer weiteren Derivatisierung als Anker-Gruppe zur Generierung von Block-Copolymeren verwendet werden (Abbildung 3.21).<sup>235</sup> Dabei kommen radikalische sowie ionische<sup>281</sup> Polymerisationsmethoden in Frage. An dieser Stelle seien radikale Polymerisationsmethoden wie NMP (Nitroxid-vermittelte Polymerisation)<sup>282</sup> oder RAFT (Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation)<sup>282,283</sup> genannt und in Abbildung 3.21 dargestellt. Block-Copolymere könnten ebenfalls interessante Eigenschaften für das SWNT-wrapping und Selbstorganisation an Substrate haben.



**Abbildung 3.21:** Darstellung von Poly(3-dodecylthiophen)-Diblock-Copolymeren über Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP) und Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT).

Diese breite Palette an funktionalisierten Polythiophenen kann im Anschluss auf ihre Fähigkeit des SWNT-wrappings von SWNTs mit kleineren Durchmessern (HiPco-SWNTs) sowie mit größeren Durchmessern (SO-SWNT) untersucht werden. Mit vielversprechende Kandidaten können CNT-FETs realisiert werden, die unter Umständen eine höhere Performance besitzen als **P3DDT**-SWNT-FETs. Analog zu den in Kapitel 2.9.2 vorgestellten Arbeiten an Netzwerk-CNT-FETs mit funktionalisierten Polyfluorenen kann sich die Selbstausrichtung der CNTs an Substraten mit endfunktionalisierten Polythiophenen als überaus interessant erweisen. Als Beispiel seien hier die Wechselwirkungen von thiolhaltigen Derivaten an Goldsubstraten zur Generierung von ausgerichteten SWNT-Netzwerken für CNT-FETs genannt. Die Verwendung des in dieser Arbeit vorgestellten **P3DDT-endSHs** für Netzwerk-CNT-FETs sei hier erwähnt.

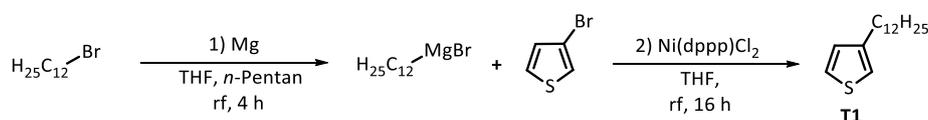
Ferner sind zur weiteren Strukturaufklärung der, in Kapitel 3.4.2 festgestellten, Morphologieunterschiede zwischen **P3PDT**, **P3DDT-endSH** und **P3ODT** Kristallstrukturuntersuchungen der Polymerfilme über Röntgendiffraktion (XRD) möglich.<sup>284</sup>

## 3.8 Experimenteller Teil

Die verwendeten Geräte und Parameter können Kapitel 2.11.1 entnommen werden.

### 3.8.1 Synthese Monomere

#### 3.8.1.1 3-Dodecylthiophen (**T1**):



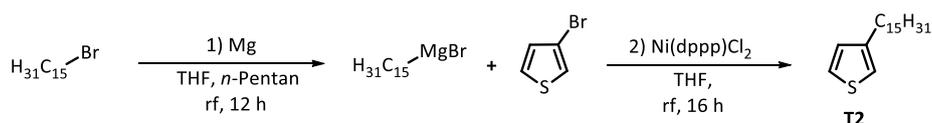
5,29 mL 1-Bromdodecan (22,08 mmol) wird langsam zu 581 mg (23,92 mmol) ausgeheiztem und Iod-aktiviertem Magnesium in einer Mischung aus 20 mL trockenem THF und 20 mL trockenem *n*-Pentan getropft und für vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wird mit einer Spritze in eine eisgekühlte Lösung aus 3-Bromthiophen (1,72 ml, 18,40 mmol) und 100 mg Dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II) (184  $\mu\text{mol}$ ) in einer Mischung aus 20 mL trockenem THF und 20 mL trockenem *n*-Pentan langsam zugetropft. Die Mischung wird im Anschluss über Nacht unter Rückfluss gerührt, auf Raumtemperatur gekühlt und mit 1M Salzsäure versetzt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt durch säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, *n*-Hexan) mit Hilfe eines Säulenautomatens mit ELSD-Detektor. Die Ausbeute beläuft sich auf 3,38 g (13,39 mmol, 73 %) in Form eines blassgelblichen Öls.<sup>285,286</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 7,27 – 7,23 (m, 1 H, Ar-H 5-Pos.); 6,98 – 6,91 (m, 2 H, Ar-H 4- + 2-Pos.); 2,69 – 2,55 (m, 2 H,  $\alpha\text{CH}_2$ ); 1,74 – 1,53 (m, 2 H,  $\beta\text{CH}_2$ ); 1,41 – 1,20 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>); 0,89 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K):  $\delta$  [ppm] = 143,7; 128,8; 125,4; 120,1; 32,2; 30,8; 30,6; 30,0; 30,0; 29,9; 29,8; 29,7; 29,7; 23,0; 14,6.

**GC-MS:**  $m/z = 252$ .

### 3.8.1.2 3-Pentadecylthiophen (**T2**)



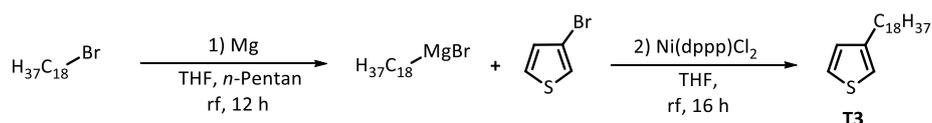
**T2** wird analog zu **T1** dargestellt. Zur Darstellung des jeweiligen Grignards werden 5,36 g (18,40 mmol) 1-Brompentadecan langsam zu 485 mg (19,93 mmol) ausgeheiztem und Iod-aktiviertem Magnesium in einer Mischung aus 20 mL trockenem THF und 20 mL trockenem *n*-Pentan zugegeben und für zwölf Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Grignard-Lösung wird langsam zu einer eisgekühlten Reaktionslösung aus 2,50 g (15,33 mmol) 3-Bromthiophen und 83 mg (0,153 mmol) Dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II) in 20 mL trockenem THF und 20 mL trockenem *n*-Pentan zugetropft. Die Mischung wird im Anschluss über Nacht unter Rückfluss gerührt. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt analog zu **T1**. Dabei werden 3,25 g (11,03 mmol, 72 %) farbloses Öl erhalten, das langsam auskristallisiert.<sup>285,286</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,25 – 7,21 (m, 1 H, Ar-H 5-Pos.); 6,98 – 6,88 (m, 2 H, Ar-H 2- + 4-Pos.); 2,66 – 2,57 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub>); 1,72 – 1,57 (m, 2 H, βCH<sub>2</sub>); 1,39 – 1,14 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>); 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,5; 131,4; 110,6; 108,2; 32,2; 30,0; 30,0; 30,0; 30,0; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,4; 23,0; 14,6.

**GC-MS:** *m/z* = 294.

### 3.8.1.3 3-Octadecylthiophen (**T3**)



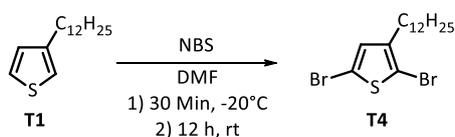
**T3** wird analog zu **T1** und **T2** dargestellt. Zur Synthese des jeweiligen Grignards werden 6,13 g (18,40 mmol) 1-Bromoctadecan langsam zu 485 mg (19,93 mmol) ausgeheiztem und Iod-aktiviertem Magnesium in einer Mischung aus 20 mL trockenem THF und 20 mL trockenem *n*-Pentan zugegeben und für zwölf Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Grignard-Lösung wird langsam zu einer eisgekühlten Reaktionslösung aus 2,50 g (15,33 mmol) 3-Bromthiophen und 166 mg (0,307 mmol) Dichloro[1,3-bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II) in 20 mL trockenem THF und 20 mL trockenem *n*-Pentan zugetropft. Die Mischung wird im Anschluss über Nacht unter Rückfluss gerührt. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt analog zu **T1** und **T2**. Dabei werden 3,41 g (10,13 mmol, 66 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes erhalten.<sup>285,286</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,28 – 7,20 (m, 1 H, Ar-H 5-Pos.); 7,01 – 6,89 (m, 2 H, Ar-H 2- + 4-Pos.); 2,68 – 2,54 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub>); 1,67 – 1,57 (m, 2 H, βCH<sub>2</sub>); 1,43 – 1,13 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>); 0,89 (t, *J* = 7,0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,7; 128,8; 125,4; 120,1; 32,2; 30,8; 30,6; 30,0; 30,0; 30,0; 29,9; 29,8; 29,7; 29,7; 23,0; 14,5.

**GC-MS:** *m/z* = 336.

### 3.8.1.4 2,5-Dibrom-3-dodecylthiophen (**T4**)



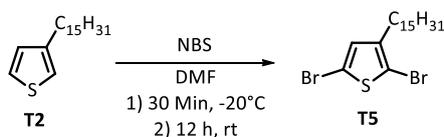
In einem 100 mL Rundkolben mit Magnetrührer und Tropftrichter werden 3,00 g (11,88 mmol) 3-Octadecylthiophen in 20 mL DMF vorgelegt, in der Hitze gelöst und unter Rühren auf -20 °C gekühlt, wobei das Edukt ausfällt und sich eine Suspension bildet. Anschließend werden 4,65 g (26,10 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 15 mL DMF langsam zutropft. Das Gemisch wird für dreißig Minuten in der Kälte und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Eis gegeben und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert, wobei die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und von den Lösungsmitteln befreit werden. Die Reinigung erfolgt durch säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, *n* Hexan). 3,81 g (9,54 mmol, 80 %) farbloses Öl werden dabei als Ausbeute erhalten.<sup>268</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,81 (s, 1 H, Ar-H 4-Pos.); 2,55 – 2,45 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub>); 1,58 – 1,48 (m, 2 H, βCH<sub>2</sub>); 1,38 – 1,19 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>); 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,5; 131,4; 110,6; 108,2; 74,5; 32,2; 30,0; 30,0; 29,8; 29,8; 29,7; 29,4; 23,0; 14,6.

**HPLC-MS** (Ist/ber.): *m/z* = 410,0081 (410,0096).

### 3.8.1.5 2,5-Dibrom-3-pentadecylthiophen (**T5**)



Die Bromierung von **T5** erfolgt analog zu Darstellung von **T4**, indem 3,00 g (10,19 mmol) 3-Pentadecylthiophen in 20 mL DMF vorgelegt, auf -20 °C gekühlt und langsam mit 3,81 g

---

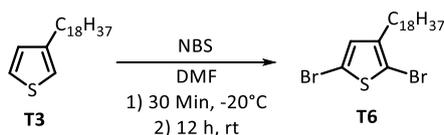
(21,39 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 15 mL DMF langsam versetzt wird. Das Gemisch wird für dreißig Minuten bei dieser Temperatur und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufreinigung erfolgt dabei analog zu der, des zuvor erwähnten Dibromalkylthiophen **T4**. Dabei werden 4,08 g (9,02 mmol, 89 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die langsam zu einem farblosen Feststoff kristallisiert.<sup>268</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,81 (s, 1 H, Ar-H 4-Pos); 2,55 – 2,44 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub>), 1,60 – 1,48 (m, 2 H, βCH<sub>2</sub>); 1,38 – 1,20 (m, 24 H, CH<sub>2</sub>); 0,89 (t, *J* = 6,8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,5; 131,4; 110,6; 108,2; 32,2; 30,0; 30,0; 30,0; 30,0; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,4; 23,0; 14,6.

**HPLC-MS** (Ist/ber.): *m/z* = 452,0567 (452,0566).

### 3.8.1.6 2,5-Dibrom-3-octadecylthiophen (**T6**)

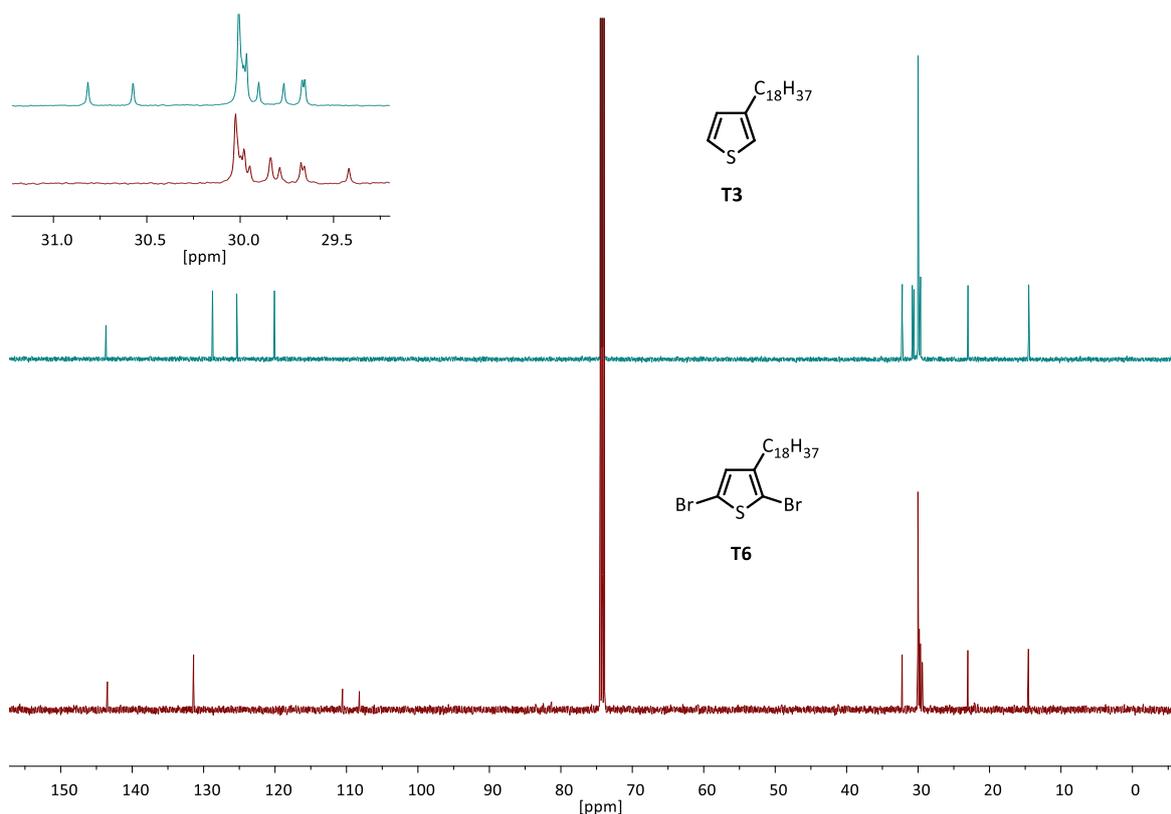


Die Bromierung von **T6** erfolgt analog zu Darstellung von **T4** und **T5**, wobei 3,00 g (8,91 mmol) 3-Octadecylthiophen in 20 mL DMF vorgelegt, auf -20 °C gekühlt und langsam mit 3,49 g (19,61 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 15 mL DMF versetzt wird. Das Gemisch wird für dreißig Minuten bei dieser Temperatur und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufreinigung erfolgt dabei analog zu dem zuvor erwähnten Dibromalkylthiophenen **T4** und **T5**. Dabei werden 3,40 g (6,88 mmol, 77 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.<sup>268</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 6,81 (s, 1 H, Ar-H 4-Pos.); 2,58 – 2,41 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub>), 1,58 – 1,46 (m, 2 H, βCH<sub>2</sub>); 1,40 – 1,20 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>); 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 300 K): δ [ppm] = 143,5; 131,4; 110,6; 108,2; 32,2; 30,0; 30,0; 30,0; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,4; 23,0; 14,6.

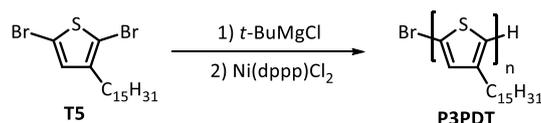
**HPLC-MS** (Ist/ber.): *m/z* = 494,1034 (494,1036).



**Abbildung 3.22:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **T3** (oben) und **T6** (unten). Oben rechts: Ausschnitt des aliphatischen Bereiches der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **T3** und **T6**.

## 3.8.2 Synthese Polythiophene

### 3.8.2.1 Poly(3-pentadecylthiophen-2,5-diyl) (**P3PDT**)



Die Darstellung von **P3PDT** erfolgt analog der Synthesevorschrift von Thelakkat *et al.*<sup>241</sup> Dabei werden 1,0 g (2,21 mmol) 2,5-Dibrom-3-pentadecylthiophen in 30 mL wasserfreien THF gelöst, 3,0 mL (2,65 mmol) 0,87 M *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei 45 °C und anschließend zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Umsatz wird mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie überwacht und gegebenenfalls durch zusätzliche Addition von *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung optimiert. Die Molarität der verwendeten *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung wurde über eine titrimetrische Messung mit einer getrockneten 0,5 M Lithiumchlorid-Lösung in THF unter Zugabe von exakt 1 mmol Iod verifiziert.<sup>287</sup> Die beigefügte Katalysatormenge wird ebenfalls dementsprechend angepasst (1,5 Mol% bei quantitativem Grignard Umsatz) (9,6 mg (18  $\mu\text{mol}$ , 0,8 Mol%) Nickel(II)[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid in 2 mL wasserfreiem THF). Die Katalysator-Suspension wird zu dem Reaktionsgemisch gegeben und anschließend über Nacht bei 40 °C

gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 5 mL konzentrierter Salzsäure beendet und das Rohpolymer aus kaltem, saurem Methanol gefällt. Per Soxhlet-Extraktion wird sukzessive mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform gereinigt und die Chloroform-Fraktion erneut aus kaltem, saurem Methanol gefällt, das Polymer abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Dabei werden 30 mg (0,10 mmol, 5 %) rotes, pulverförmiges Polymer aus der Ethylacetat-Fraktion und 50 mg (0,17 mmol, 8 %) violetteres, pulverförmiges Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 313 K): δ [ppm] = 7,09 – 6,95 (s, 1 H, Ar-H); 6,93 (s, 1 H, αAr-H, 4 %); 6,85 (s, 1 H, Ar-H Br-terminiert, 2 %); 2,82 (s, 2 H, αCH<sub>2</sub>); 2,63 (t, *J* = 7,6 Hz, 2 H, αCH<sub>2</sub> H-terminierte Polymerendgruppe, 5 %); 2,58 (t, *J* = 7,5 Hz, 2 H, αCH<sub>2</sub> Br-terminierte Polymerendgruppe, 6 %); 1,80 – 1,66 (m, 2 H, βCH<sub>2</sub>); 1,51 – 1,42 (m, 2 H, γCH<sub>2</sub>); 1,42 – 1,18 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>); 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 313 K): δ [ppm] = 140,3; 133,9; 130,7; 128,9; 32,2; 30,7; 30,0; 30,0; 29,9; 29,8; 29,6; 23,0; 14,5.

**GPC** (DAD λ = 500 nm / RID, THF: c = 0,5 g/mol):

EA-Fraktion:

M<sub>n</sub> = 6.600 g/mol.

M<sub>w</sub> = 7.500 g/mol.

PDI = 1,12.

Chloroform-Fraktion:

M<sub>n</sub> = 11.500 g/mol.

M<sub>w</sub> = 15.000 g/mol.

PDI = 1,29.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 447.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 510.

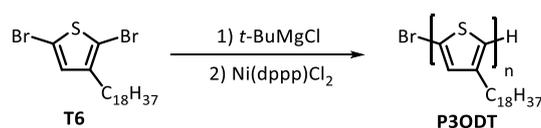
**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 500 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 576, 610 sh, 671 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 520 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 666 sh, 716, 800 sh.

**TGA**: T[°C] = 473.

**DSC**: T[°C] = 66, 85, 90 (Schmelzübergänge).

### 3.8.2.2 Poly(3-octadecylthiophen-2,5-diyl) (**P3ODT**)



Die Darstellung von **P3ODT** folgt in leicht abgewandelter Form der GRIM-Methode nach McCullough.<sup>238</sup> Dabei werden 1,1 g (2,23 mmol) 2,5-Dibrom-3-octadecylthiophen **T7** in 50 mL wasserfreien THF gelöst, 3,36 mL (2,92 mmol) 0,87 M *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Umsatz wird mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie überwacht und die hinzugefügte Katalysatormenge

dementsprechend angepasst (12,0 mg Nickel(II)[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid (22  $\mu\text{mol}$ , 1,0 Mol%) in 2 mL wasserfreiem THF). Die Katalysator-Suspension wird dem Reaktionsgemisch beigelegt und anschließend zwei Tage bei 40 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zum oben genannten Polythiophen **P3PDT**. Dabei werden 114 mg (0,34 mmol, 15 %) orange-rotes, pulverförmiges Polymer aus der Ethylacetat-Fraktion und 24 mg (71,3  $\mu\text{mol}$ , 3 %) dunkelrotes, pulverförmiges Polymer aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 318 K):  $\delta$  [ppm] = 7,00 (s, 1 H, Ar-H); 6,93 (s, 1 H,  $\alpha\text{Ar-H}$ , 4 %); 6,86 (s, 1 H, Ar-H Br-terminiert, 3 %); 2,83 (s, 2 H,  $\alpha\text{CH}_2$ ); 2,64 (t,  $J = 7,7$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{CH}_2$  H-terminierte Polymerendgruppe, 5 %); 2,59 (t,  $J = 7,3$  Hz, 2 H,  $\alpha\text{CH}_2$  Br-terminierte Polymerendgruppe, 5 %); 1,82 – 1,65 (m, 2 H,  $\beta\text{CH}_2$ ); 1,50 – 1,43 (m, 2 H,  $\gamma\text{CH}_2$ ); 1,41 – 1,10 (m, 26 H,  $\text{CH}_2$ ); 0,90 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 318 K):  $\delta$  [ppm] = 140,3; 134,0; 130,7; 128,9; 32,2; 30,7; 30,0; 29,9; 29,8; 29,8; 29,6; 22,9; 14,4.

**GPC** (DAD  $\lambda = 500$  nm / RID, THF:  $c = 0,5$  g/mol)

EA-Fraktion:

$M_n = 4.800$  g/mol.

$M_w = 5.400$  g/mol.

PDI = 1,12.

Chloroform-Fraktion:

$M_n = 7.200$  g/mol.

$M_w = 8.300$  g/mol.

PDI = 1,15.

**GPC** (DAD  $\lambda = 450$  nm, THF,  $c = 0,5$  g/L, GPC eines weiteren Batches mit 12 mg Ausbeute):

$M_n = 12.000$  g/mol.

$M_w = 15.000$  g/mol.

PDI = 1,25.

**UV/VIS** [Chloroform]  $\lambda[\text{nm}] = 440$ .

**UV/VIS** [Film]  $\lambda[\text{nm}] = 499$ .

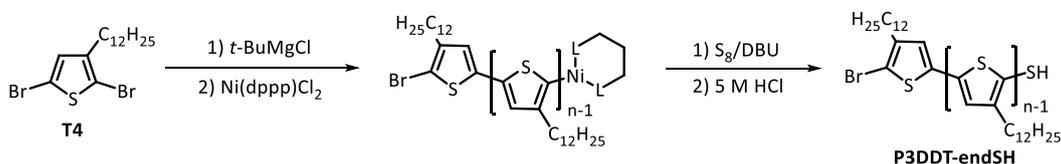
**PL** [Chloroform,  $\lambda_{\text{ex}} = 500$  nm]  $\lambda_{\text{em}}[\text{nm}] = 579, 606$  sh.

**PL** [Film,  $\lambda_{\text{ex}} = 520$  nm]  $\lambda_{\text{em}}[\text{nm}] = 688, 717$  sh.

**TGA**:  $T[^\circ\text{C}] = 468$ .

**DSC**:  $T[^\circ\text{C}] = 34, 46$  (Schmelzübergänge).

### 3.8.2.3 $\alpha$ -Brom- $\omega$ -thiol-Poly(3-dodecylthiophen-2,5-diyl) (**P3DDT-endSH**)



---

Die Darstellung von **P3DDT-endSH** erfolgt analog in abgewandelter Form der Synthesevorschrift nach Thelakkat.<sup>241</sup> Dabei werden unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss 2,0 g (4,88 mmol) 2,5-Dibrom-3-dodecylthiophen in 80 mL THF vorgelegt und 6,7 mL (5,85 mmol) 0,87 M *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung in THF für 20 Stunden bei 40 °C und für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, gerührt, mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie überwacht und die Katalysatormenge angepasst. 9,6 mg (18 μmol, 0,8 Mol%) Nickel(II)[bis(diphenylphosphino)propan]chlorid in 2 mL wasserfreiem THF werden anschließend zum Reaktionsgemisch gegeben und dieses über Nacht bei 40 °C gerührt. Durch Zugabe von 78 mg (2,44 mmol) Schwefel und 1,48 mL (9,75 mmol) Diazabicycloundecen, dispergiert in 10 mL THF, und Rühren bei Raumtemperatur für 30 Minuten wird das Polymer mit Schwefel endfunktionalisiert.<sup>89,266</sup> Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 10 mL 5 M Salzsäure beendet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zur den oben erwähnten Versuchsvorschriften der Polythiophene. Es werden dabei 57 mg (0,23 mmol, 5 %) Polymer aus der Ethylacetat-Fraktion in Form eines roten Pulvers und 36 mg (0,14 mmol, 3 %) Polymer aus der Chloroform-Fraktion in Form eines violetten Feststoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 7,08 (s, 1 H, Ar-H Br-term., 4 %); 7,07 – 6,97 (m, 1 H, Ar-H); 6,93 (s, 1 H, α-Ar-H, 6 %); 2,90 – 2,69 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub>); 2,63 (t, *J* = 7,7 Hz, 2 H, αCH<sub>2</sub> H-term. Kettenende, 5 %); 2,59 (t, *J* = 7,3 Hz, 2 H, αCH<sub>2</sub> SH/Br-term. Kettenende 10 %); 2,59 - 2,46 (m, 2 H, αCH<sub>2</sub>, Kettenende unbekannt, 10 %); 1,79 – 1,65 (m, 2 H, βCH<sub>2</sub>); 1,52 - 1,14 (m, 18 H, CH<sub>2</sub>); 0,89 (t, *J* = 6,3 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ [ppm] = 140,3; 134,0; 130,7; 128,9; 127,4; 126,9; 120,6; 32,2; 30,7; 30,0; 29,9; 29,8; 29,8; 29,7; 29,6; 23,0; 14,4.

**GPC** (DAD λ = 450 nm, THF: c = 0,5 g/mol)

Ethylacetat-Fraktion	Chloroform-Fraktion
M <sub>n</sub> = 5.800 g/mol.	M <sub>n</sub> = 10.300 g/mol.
M <sub>w</sub> = 6.700g/mol.	M <sub>w</sub> = 12.800 g/mol.
PDI = 1,15.	PDI = 1,25.

**UV/VIS** [Chloroform] λ[nm] = 446.

**UV/VIS** [Film] λ[nm] = 518, 546 sh, 597 sh.

**PL** [Chloroform, λ<sub>ex</sub> = 500 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 576, 611 sh.

**PL** [Film, λ<sub>ex</sub> = 520 nm] λ<sub>em</sub>[nm] = 670 sh, 722.

**TGA:** T[°C] = 468.

**DSC:** T[°C] = 68, 82, 136 (Schmelzübergänge).

---

## 4 Anhang

### 4.1 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich zuerst Prof. Dr. Ullrich Scherf für die Überlassung des äußerst interessanten Themas sowie der überaus freundlichen und hilfsbereiten Betreuung und der stets offenen Tür danken. Prof. Dr. Jana Zaumseil möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Den Doktores Sybille Allard, Eduard Preis, Mario Kraft, Stefan Jung und Nils Fröhlich danke ich für die Übernahme der Korrekturen.

I also want to thank Prof. Dr. Maria Loi for the kind invitation to her working group and the great time in Groningen. A big thank to Dr. Widianta Gomulya, who invested plenty of time for explaining. Because of you, I now love Indonesian food, especially Rendang!

Des Weiteren danke ich dem Team der Analytik, insbesondere unserer guten Seele Anke Helfer für die Hilfe und die stets guten Ergebnisse. Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die überaus nette und offene Atmosphäre. Einen besonderen Dank gelten Dr. Nils Fröhlich, der mich erst in diese Arbeitsgruppe „eingeschleust“ hat und die schützende Hand über mich gelegt hat, sowie Dr. Stefan Jung, der den Feinschliff vorgenommen hat. Die weiteren „verblichenen“ Kollegen Dr. Daniel Dolfen, Dr. Kristina Schottler und die Koenen Brothers waren ebenfalls maßgeblich an der super Atmosphäre im Labor, Büro und am Mittagstisch beteiligt. Gleichermäßen seien Dr. Stefan Jung und Dr. Daniel Lenkeit für die „Ergüsse“ beim Mittagstisch gedankt. Kim-Julia Kass und Tina Keller seien für die vielen lustigen Momente in Labor und Büro und ihrer steten Hilfsbereitschaft gedankt. Dr. Monique Bötzer danke ich für die tolle weitere Zeit in und außerhalb der Arbeit und für die nötigen Tritte in den Regio glutealis zur Fertigstellung dieser Arbeit.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und meiner Freundin Pia für die Unterstützung während der Zeit als Doktorand bzw. beim Anfertigen der Dissertation. Ohne euch wäre alles nicht möglich gewesen!

Ich danke euch allen!

---

## 4.2 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> Iijima, S.; *Nature* **1991**, 354, 56.
- <sup>2</sup> Radushkevich, L.V.; Lukyanovich, V.M.; *Zurn. Fisic. Chim.* **1952**, 26, 88.
- <sup>3</sup> Hillert M., Lange N.; *Z. Kristallogr.* **1958**; 111, 24.
- <sup>4</sup> Bollmann, W.; Spreadborough, J.; *Nature* **1960**, 186; 29.
- <sup>5</sup> Baker, R.T.K.; Harris, P.S.; Thomas, R.B.; Waite, R.J.; *J. Catal.* **1973**, 30, 86.
- <sup>6</sup> Monthieux, M.; Kuznetsov, V.; *Carbon* **2006**, 44, 1621.
- <sup>7</sup> Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T.; *J. Cryst. Growth* **1976**, 32, 335.
- <sup>8</sup> Clarke, A.C.; "The Fountains of Paradise", *Victor Gollancz*, London **1979**, ISBN 0-575-02520-4.
- <sup>9</sup> Tennent, H.G.; *U.S. Patent* **1987**, 4, 663, 230, US4663230 A.
- <sup>10</sup> Maganas, T.C.; Harrington, A.L.; *U.S. Patent* **1992**, 5,143,745, US5143745 A
- <sup>11</sup> Bethune, D. S.; Kiang, C.H.; Devries, M.S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Neyers, R.; *Nature* **1993**, 363, 605.
- <sup>12</sup> Iijima, S.; Ichihashi, T.; *Nature* **1993** 363, 603.
- <sup>13</sup> de Heer, W.A.; Châtelain, A.; Ugarte, D.; *Science* **1995**, 270, 1179.
- <sup>14</sup> Tans, S.; Devoret, M.H.; Dai, H.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Geerligs, L.J.; Dekker, C.; *Nature* **1997**, 386, 474.
- <sup>15</sup> Bockrath, M.; Cobden, D.H.; McEuen, P.L.; Chopra, N.G.; Zettl, A.; Thess, A.; Smalley, R.E.; *Science* **1997**, 275, 1922.
- <sup>16</sup> Tans, S.J.; Verschuere, A.R.M.; Dekker, C.; *Nature* **1998**, 393, 49.
- <sup>17</sup> Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H.R.; Hertel, T.; Avouris, P.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2447.
- <sup>18</sup> Collins, P.; Arnold, M. S.; Avouris, P.; *Science* **2001**, 292, 706.
- <sup>19</sup> Scifinder, <https://scifinder.cas.org/scifinder>; Zugriff: 13.01.16, 15:00; Schlagwort: nanotubes
- <sup>20</sup> Samanta, S.K.; Fritsch, M.; Scherf, U.; Gomulya, W.; Bisri, S.Z. and Loi, M.A.; *Acc. Chem. Res* **2014**, 47, 2446.
- <sup>21</sup> Akazaki, K.; Toshimitsu, F.; Ozawa, H.; Fujigaya, T.; Nakashima, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12700.
- <sup>22</sup> Ando, Y.; Zhao, X.; Hirahara, K.; Suenaga, K.; Bandow, S.; Iijima, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 580.
- <sup>23</sup> Arora, N.; Sharma, N.N.; *DRM* **2014**, 50, 135.
- <sup>24</sup> Arepallo, S.; *J. Nanosci. Nanotech.* **2004**, 4, 317.
- <sup>25</sup> Rinzler, A.G.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C.B.; Rodríguez-Macías, F.J.; Boul, P.J.; Lu, A.H.; Heymann, D.; Colbert, D.T.; Lee, R.S.; Fischer, J.E.; Rao, A.M.; Eklund, P.C.; Smalley, R.E.; *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 29.
- <sup>26</sup> Suzuki, T.; Suhama, K.; Zhao, X.; Inoue, S.; Nishikawa, N.; Ando Y.; *Diamond Related Materials* **2007**, 16, 4-7, 1116.
- <sup>27</sup> Powell, C.F.; Oxley, J.H.; Blocher Jr., J.M.; Klere, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1966**, 113, 266C.
- <sup>28</sup> Pierson, Hugh O.: "Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications." *William Andrew*, **1999**, ISBN 978-0-8155-1432-9.
- <sup>29</sup> Choy, K.L.; *Prog. Mat. Sci.* **2003**, 48, 57.
- <sup>30</sup> Dai, H.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035.
- <sup>31</sup> Herrera, J. E.; Balzano, L.; Borgna, A.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E.; *J. Catal.* **2001**, 204, 129.
- <sup>32</sup> Bachilo, S.M.; Balzano, L.; Herrera, J.E.; Pompeo, F.; Resasco, D.E.; Weisman, R.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11186.
- <sup>33</sup> Kitiyanan, B.; Alvarez, W. E.; Harwell, J. H.; Resasco, D. E. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 497.
- <sup>34</sup> Bronikowski, M.J.; Willis, P.A.; Colbert, D.T.; Smith, K.A.; Smalley, R.E.; *J. Vac. Sci. Technol. A* **2001**, 19, 1800.
- <sup>35</sup> Global carbon nanotubes market; <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23118.php>, Zugriff: 13.01.2016, 18:00.
- <sup>36</sup> Ren, Z.F.; Huang, Z.P.; Xu, J.W.; Wang, D.Z.; Wen, J.G.; Wang, J.H.; *Appl. Phys. Lett.* **1999**; 75, 1086.
- <sup>37</sup> Ren, Z.F.; Huang, Z.P.; Xu, J.W.; Wang, J.H.; Bush, P.; Siegal, M.P.; *Science* **1998**; 282, 1105.
- <sup>38</sup> Huang, Z.P.; Xu, J.W.; Ren, Z.F.; Wang, J.H.; Siegal, M.P.; Provencio, P.N.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 3845.
- <sup>39</sup> Bower, C.; Zhu, W.; Jin, S.; Zhou, O.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 830.
- <sup>40</sup> Bower, C.; Zhou, O.; Zhu, W.; Werder, D.J.; Jin, S.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2767.
- <sup>41</sup> Cui, H.; Zhou, O.; Stoner, B.R.; *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 6072.
- <sup>42</sup> Okai, M.; Muneyoshi, T.; Yaguchi, T.; Sasaki, S.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 3468.
- <sup>43</sup> Choi, Y.C.; Shin, Y.M.; Lee, Y.H.; Lee, B.S.; Park, G.S.; Choi, W.B.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2367.
- <sup>44</sup> Lee, Hang Woo, Dissertation, *Stanford University* **2011**. <http://purl.stanford.edu/gf342dw0167>.
- <sup>45</sup> Thostenson, E.T.; Ren, Z.; Chou, T.-W.; *Composites Science and Technology* **2001**, 61, 1899.
- <sup>46</sup> Zhang, R.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Xie, H.; Qian, W.; Wei, F.; *ACS Nano* **2013**, 7, 6156.
- <sup>47</sup> Wang, X.; Li, Qunqing; Xie, Jing; Jin, Zhong; Wang, Jinyong; Li, Yan; Jiang, Kaili; Fan, Shoushan; *Nano Lett.* **2009**, 9, 3137.

- 
- <sup>48</sup> Yu, M.-F.; Lourie, O.; Dyer, M.J.; Moloni, K.; Kelly, T.F.; Ruoff, R.S; *Science* **2000**, 287, 637.
- <sup>49</sup> Peng, B.; Locascio, Mark; Zapol, Peter; Li, Shuyou; Mielke, Steven L.; Schatz, George C.; Espinosa, Horacio, D.; *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 626.
- <sup>50</sup> Collins, P.G.; Avouris, P.; *Scientific American* **2000**, 283, 62.
- <sup>51</sup> Dillinger Hütte GTS, Bauingenieur Heft 9, *Springer-VDI-Verlag* **2003**, 426.
- <sup>52</sup> Hong, S.; Myung, S.; *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 207.
- <sup>53</sup> S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices. 2. Auflage. *Wiley & Sons*, **1981**, S. 21., ISBN 0-471-09837-X
- <sup>54</sup> Chen, R.; Franklin, N.; Kong, J.; Cao, J.; Tomblor, T.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2258.
- <sup>55</sup> Akai, Y.; Saito, S.; *Physica E* **2005**, 29, 555.
- <sup>56</sup> Sbaji, K.; Rahmani, A.; Chadli, H.; Bantignies, J.-L.; P. Hermet, P.; Sauvajol, J.-L.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 12388.
- <sup>57</sup> Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezumi, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y.; *Synth. Met.* **1999**, 103, 2555.
- <sup>58</sup> Jorio, A.; Dresselhaus G.; Dresselhaus, M.S; Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, *Springer Science & Business Media* **2007**, S.293, ISBN: 9783540728658.
- <sup>59</sup> Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A.; *Phys. Rep.* **2005**, 409, 2, 47.
- <sup>60</sup> Kim, U.J.; Furtado, C.A.; Liu, X.; Chen, G.; Eklund, P.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15437.
- <sup>61</sup> Hirsch, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853.
- <sup>62</sup> Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S.S.; *Adv. Mat.* **2005**, 17, 17.
- <sup>63</sup> Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A. & Prato, M. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105.
- <sup>64</sup> Hersam, M. C. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 387.
- <sup>65</sup> Kim, W.J., Usrey, M.L., Strano, M.S. *Chem. Matter* **2007**, 19, 1571.
- <sup>66</sup> Martel, R.; *ACS Nano* **2008**, 2, 2195.
- <sup>67</sup> McDonald, T.J., Engtrakul, C., Jones, M., Rumbles, G., Heben, M.J., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25339.
- <sup>68</sup> McDonald, T.J., Blackburn, J.L., Metzger, W.K., Rumbles, G., Heben, M.J., *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 17894.
- <sup>69</sup> Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; Mclean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N.G.; *Nat. Mater.* **2003**, 2, 338.
- <sup>70</sup> Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M.C.; *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1, 60.
- <sup>71</sup> Tu, X.; Manohar, S.; Jagota, A.; Zheng, M.; *Nature* **2009**, 460, 250.
- <sup>72</sup> Maji, B.; Samanta, S. K.; Bhattacharya, S.; *Nanoscale* **2014**, 6, 3721.
- <sup>73</sup> Krupke, R.; Henrich, F.; Löhneysen, H. v; Kappes, M.M.; *Science* **2003**, 301, 344.
- <sup>74</sup> Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H.M; *Nat. Commun.* **2011**, 2, 309.
- <sup>75</sup> Khripin, C. Y.; Fagan, J.A.; Zheng, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6822.
- <sup>76</sup> Fagan, J. A.; Khripin, C. Y.; Silvera Batista, C. A.; Simpson, J. R.; Háróz, E. H.; Hight Walker, A. R.; Zheng, M.; *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2800.
- <sup>77</sup> Nish, A.; Hwang, J.-Y.; Doig, J.; Nicholas, R. J.; *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 640.
- <sup>78</sup> Hwang, J.-Y.; Nish, A.; Doig, J.; Douven, S.; Chen, C.-W.; Chen, L.-C.; Nicholas, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3543.
- <sup>79</sup> Jakubka, F.; Schießl, S. P.; Martin, S.; Englert, J. M.; Hauke, F.; Hirsch, A.; Zaumseil, J.; *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 815.
- <sup>80</sup> Gomulya, W.; Costanzo, G. D.; de Carvalho, E. J. F.; Bisri, S. Z.; Derenskiy, V.; Fritsch, M.; Fröhlich, N.; Allard, S.; Gordiichuk, P.; Herrmann, A.; Marrink, S. J.; dos Santos, M. C.; Scherf, U.; Loi, M. A.; *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2948.
- <sup>81</sup> Gao, J.; Kwak, M.; Wildeman, J.; Herrmann, A.; Loi, M.A.; *Carbon* **2011**, 49, 333.
- <sup>82</sup> Ozawa, H.; Ide, N.; Fujigaya, T.; Niidome, Y.; Nakashima, N.; *Chem. Lett.* **2011**, 40, 239.
- <sup>83</sup> Kwak, M.; Gao, J.; Prusty, D. K.; Musser, A. J.; Markov, V. A.; Tombros, N.; Stuart, M. C. A.; Browne, W. R.; Boekema, E. J.; ten Brinke, G.; Jonkman, H. T.; van Wees, B. J.; Loi, M. A.; Herrmann, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3206.
- <sup>84</sup> Toshimitsu, F., Ozawa, H., Nakashima, N.; *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 3359.
- <sup>85</sup> Zou, J.; Liu, L.; Saiful, H.C.; Khondaker, I.; McCullough, R.D.; Huo, Q.; Zhai, L.; *Adv. Mat.* **2008**, 20, 2055.
- <sup>86</sup> Lee, H.W.; You, W.; Barman, S.; Hellstrom, S.; LeMieux, M.C.; Oh, J.H.; Liu, S.; Fujiwara, T.; Wang, W.M.; Chen, B.; Jin, Y.W.; Kim, J.M; Bao, Z.; *Small* **2009**, 5, 1019.
- <sup>87</sup> Lee, H.W.; Yoon, Y.; Park, S.; Oh, J.H.; Hong, S.; Liyanage, L.S.; Wang, H.; Morishita, S.; Patil, N.; Park, Y.J.; Park, J.J.; Spakowitz, A.; Galli, G.; Gygi, F.; Wong, P. H.-S.; Tok, J.B.-H.; Kim, J.M.; Bao, Z.; *Nat. Comm.* **2011**, 2, 541.
- <sup>88</sup> Liyanage, L.S.; Lee, H.; Patil, N.; Park, S.; Mitra, S.; Bao, Z.; Wong, H.-S. P.; *ACS Nano*, **2012**, 6, 451.
- <sup>89</sup> Lobez, J. M.; Afazi, A.; *Chem. Mater.* **2013**, 25, 3662.
- <sup>90</sup> Forrest, S.R.; Arnold, M.S.; Zimmerman, J.D.; Lunt, R.; *US Patent*, US8017863 B2, University Of Michigan, **2005**.
-

- 
- <sup>91</sup> Li, Y.; Mai, C.-K.; Phan, H.; Liu, X.; Nguyen, T.-Q.; Guillermo C. Bazan, G.C.; Chan-Park, M.B.; *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4697-4703.
- <sup>92</sup> Izard, N.; Kazaoui, S.; Hata, K.; Okazaki, T.; Saito, T.; Iijima, S.; Minami, N.; *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 243112.
- <sup>93</sup> De Volder, M.F.L.; Tawfick, S.H.; Baughman, R.H.; Hart, A.J.; *Science* **2013**, *339*, 535.
- <sup>94</sup> Pagni, J., "Amroy aims to become nano-leader". *European Plastics News*, 5. März **2010**.
- <sup>95</sup> BRG Sports, <http://www.brgsports.com/>, Zugriff: 22.01.2016, 15:00 Uhr.
- <sup>96</sup> Stephen Trimble, „Lockheed Martin reveals F-35 to feature nanocomposite structures“; *Washington DC*, **2011**, <http://www.flightglobal.com/news/articles/lockheed-martin-reveals-f-35-to-feature-nanocomposite-357223/>, Zugriff 19.03.2015, 20:15.
- <sup>97</sup> Zyvex-Technology, <http://www.zyvextech.com/>, Zugriff: 22.01.2016, 15:00 Uhr.
- <sup>98</sup> Amanda Jacob, Pirahna USV built using nano-enhanced carbon prepreg". *ReinforcedPlastics.com*. **2010**, <http://www.materialstoday.com/composite-applications/news/pirahna-usv-built-using-nano-enhanced-carbon/>, Zugriff 19.03.2015, 19:45.
- <sup>99</sup> Amanda Jacob, *Reinforced Plastics* **2010**, <http://www.materialstoday.com/composite-applications/news/piranha-unmanned-boat-starts-sea-trials/>, Zugriff 19.04.2015 14:20.
- <sup>100</sup> Lalwani, G.; Henslee, A.M.; Farshid, B.; Lin, L.; Kasper, F.K.; Qin, Y.; Mikos, A.G.; Sitharaman, B.; *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 900.
- <sup>101</sup> Lalwani, G.; *Acta Biomaterialia* **2013**, *9*, 8365.
- <sup>102</sup> Lalwani, G.; Gopalan, A.; D'Agati, M.; Sankaran J. S.; Judex, S.; Qin, Y.-X.; Sitharaman B.; *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2015**, *103*, 3212.
- <sup>103</sup> Cid, C.C.; Riu, J.; Maroto, A.; Rius F.X.; *Methods Mol Biol.* **2010**, *625*, 213-225.
- <sup>104</sup> *Proceedings of the 7th Aachen-Dresden International Textile Conference*, November 28–29, **2013**, Aachen, Germany.
- <sup>105</sup> Kordás, K.; Tóth, G.; Moilanen, P.; Kumpumäki, M.; Vähäkangas, J.; Uusimäki, A.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 123105.
- <sup>106</sup> FastCap Systems **2013**; <http://www.fastcapsystems.com/technology>, Zugriff: 22.03.2015, 20:20.
- <sup>107</sup> Jung, Y.; *Nano Lett.* **2013**, *13*, 95.
- <sup>108</sup> Kymakis, E.; Alexandrou, I.; Amaratunga, G.A.J.; *J. Appl Phys.* **2003**, *93*, 1764,
- <sup>109</sup> van de Lagemaat, J.; Barnes, T.M.; Rumbles, G.; Shaheen, S.E.; Coutts, T.J.; Weeks, C.; Levitsky, I.; Peltola, J.; Glatkowski, P.; *Appl Phys Lett* **2006**, *88*, 233503–1–3.
- <sup>110</sup> Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
- <sup>111</sup> Postma, Henk W. Ch.; Teepe, T.; Yao, Z.; Grifoni, M.; Dekker, C.; *Science* **2001**, *293*, 76.
- <sup>112</sup> Malik N.R.; *Electronic circuits: analysis, simulation, and design. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall* **1995**. S.3156. ISBN 0-02-374910-5.
- <sup>113</sup> Spencer, R.R.; Ghausi, M.S.; *Microelectronic circuits. Upper Saddle River NJ: Pearson Education/Prentice-Hall* **2001**, *102*, ISBN 0-201-36183-3.
- <sup>114</sup> Sedra, A.S.; Smith, K.C.; *Microelectronic circuits (5. Ed.). New York: Oxford* **2004**, 552. ISBN 0-19-514251-9.
- <sup>115</sup> Gray, P.R.; Hurst, P.J.; Lewis, S.H.; Meyer, R.G.; *Analysis and design of analog integrated circuits (4. Ed.). New York: Wiley* **2001**; §1.5.2 S.45. ISBN 0-471-32168-0.
- <sup>116</sup> Baker, R. Jacob, *CMOS Circuit Design, Layout, and Simulation, Third Edition, New York: Wiley-IEEE* **2010**, ISBN 978-0-470-88132-3.
- <sup>117</sup> Nihey, F.; Hongo, H.; Ochai, Y.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42* L1288.
- <sup>118</sup> Cheng, Y.; Hu, C.; "2.1 MOSFET classification and operation"; *Springer* **1999**, S.13. ISBN 0-7923-8575-6.
- <sup>119</sup> Chattopadhyay, D.; "§13.2 Junction field-effect transistor (JFET)". *Electronics (fundamentals and applications). New Age International.* **2006**, S.269 ff. ISBN 8122417809.
- <sup>120</sup> Balbir, K.; Jain, S.B.; *Electronic Devices and Circuits. PHI Learning Pvt. Ltd.* **2013**, S.342. ISBN 9788120348448.
- <sup>121</sup> Mudimela, P. R., Grigoras, K., Anoshkin, I. V., Varpula, A., Ermolov, V., Anisimov, A.S., Nasibulin, A.G., Novikov, S., Kauppinen, E. I.; *J. Sens.* **2012**, Article ID 496546.
- <sup>122</sup> Crockett, L.; *Carbon Nanotube Transistor Fabrication and Reliability Characterization, National Nanotechnology Infrastructure Network* **2007**, 46.
- <sup>123</sup> Chang-Jian, S.-K.; Ho, J.-R.; John Cheng, J.-W.; *Microelec. Eng.* **2010**, *87*, 1973,
- <sup>124</sup> Scherf, U.; Neher, D.; *Polyfluorenes, Advances in Polymer Sciences, Springer-Verlag, Berlin* **2008**, Bd. 212, ISBN 978-3-540-68733-7.
- <sup>125</sup> Neher, D; *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 1365.
- <sup>126</sup> Nothofer, H.-G.; *Dissertation, Universität Potsdam* **2001**, *Logos-Verlag, Berlin*, ISBN 3-89722-668-5.
- <sup>127</sup> Pei, Q.B.; Yang, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
-

- 
- <sup>128</sup> Ariu, M.; DLidzey, D.G.; Sims, M.; Cadby, A.J.; Lane, P.A.; Bradley, D.C.C.; *J. Phys.: Cond. Matter.* **2002**, *14*, 9975.
- <sup>129</sup> Cadby, A.J.; Lane, P.A.; Mellor, H.; Martin, S.J.; Grell, M.; Giebeler, C.; Bradley, D.C.C.; Wohlgenannt, M.; An, C.; Vardeny, Z.V.; *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 15604.
- <sup>130</sup> Grice, A.W.; Bradley, D.D.C.; Bernius, M.T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.W.; Woo, E.O.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 629.
- <sup>131</sup> Tourillon, G.; Garnier, F.; *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173.
- <sup>132</sup> Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- <sup>133</sup> Kulkarni, A. P.; Kong, X.; Jenekhe, S. A. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 8689.
- <sup>134</sup> Conwell, E.M.; *Organic Electronic Materials, Springer, Berlin* **2001**, *41*, 127-180. ISBN: 978-3-642-63085-9.
- <sup>135</sup> Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K.; *Jpn. J. Appl. Phys. 2* **1989**, *28*, L1433.
- <sup>136</sup> Miyaura, N.; Suzuki, A.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- <sup>137</sup> Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A.; *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- <sup>138</sup> Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A.; *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- <sup>139</sup> Kondolff, I.; Doucet, H.; Santelli, M.; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3813.
- <sup>140</sup> Sun, C.; Potter, B.; Morken, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6534.
- <sup>141</sup> Rahimi, A.; Schmidt, A.; *Synlett*, **2010**, 1327.
- <sup>142</sup> Fujihara, T.; Yoshida, S.; Terao, J.; Tsuji, Y.; *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2121.
- <sup>143</sup> Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E.D.; Scott, N.M.; Nolan, S.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101.
- <sup>144</sup> Baxter, J.; Steinhuebel, D.; Palucki, M.; Davies, I.W.; *Org. Lett.* **2005**, *7*, 215.
- <sup>145</sup> Li, L.; Zhao, S.; Joshi-Pangu, A.; Diane, M.; Biscoe, M.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14027.
- <sup>146</sup> Dreher, S.D.; Lim, S.-E.; Sandrock, D.L.; Molander, G.A.; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3626.
- <sup>147</sup> Woo, E.P.; Inbasekaran, M.; Shiang, W.; Roof, G.R.; *PCT Intl Pat Appl: WO 97/05184*, **1997**.
- <sup>148</sup> Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E.P.; *US Patent 5 777 070*, **1998**.
- <sup>149</sup> Li, J.; Fu, H.; Hu, P.; Zhang, Z.; Li, X.; Cheng, Y.; *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13941.
- <sup>150</sup> Grimsdale, A.C.; Müllen, K.; *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *212*, 1,
- <sup>151</sup> Yamamoto, T.; *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 999.
- <sup>152</sup> Yamamoto, T.; *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
- <sup>153</sup> Yamamoto, T.; Ito, T.; Kubota, K.; *Chem. Lett.* **1988**, 153.
- <sup>154</sup> Schlüter, A.D.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533.
- <sup>155</sup> Yokoyama, A.; Suzuki, H.; Kubota, Y.; Ohuchi, K.; Higashimura, H.; Yokozawa, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7236.
- <sup>156</sup> Huang, L.; Wu, S.; Qu, Y.; Geng, Y.; Wang, F.; *Macromol.* **2008**, *41*, 8944.
- <sup>157</sup> Javier, A.E.; Varshney, S.R.; McCullough, R.D.; *Macromol.* **2010**, *43*, 3233.
- <sup>158</sup> Lee, O.S.; Deria, P.; Kim, S.H.; Park, T. H.; Bonnell, D.A.; Saven, J.G.; Therien, M.J.; *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1414.
- <sup>159</sup> Giulianini, M.; Waclawik, E.R.; Bell, J.M.; Scarselli, M.; Castrucci, P.; De Crescenzi, M.; Motta, N.; *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 013303.
- <sup>160</sup> Carsson, A.C.C.; Grafenstein, J.; Budnjo, A.; Laurila, J.L.; Bergquist, J.; Karim, A.; Kleinmaier, R.; Brath, U.; Erdelyi, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5706.
- <sup>161</sup> D'Souza, F.; Amin, A.N.; El-Khouly, M.E.; Subbaiyan, N.K.; Zandler, M.E.; Fukuzumi, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 654.
- <sup>162</sup> Gunderson, V.L.; Smeigh, A.L.; Kim, C.H.; Co, D.T.; Wasielewski, M.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4363.
- <sup>163</sup> Berton, N.; Lemasson, F.; Poschlad, A.; Meded, V.; Tristram, F.; Wenzel, W.; Hennrich, F. H.; Kappes, M. M.; Mayor, M.; *Small* **2013**, *10*, 360.
- <sup>164</sup> Nothofer, H.G.; Meisel, A.; Miteva, T.; Neher, D.; Forster, M.; Oda, M.; Lieser, G.; Sainova, D.; Yasuda, A.; Lupo, D.; Knoll, W.; Scherf, U.; *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 139.
- <sup>165</sup> Guo, Z.-S.; Zhao, L.; Pei, J.; Zhou, Z.-L.; Gibson, G.; Brug, J.; Lam, S.; Mao, S. S.; *Macromol.* **2010**, *43*, 1860.
- <sup>166</sup> Ishiyama, T., Murata, M.; Miyaura, N.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- <sup>167</sup> Saitoh, Y.; Koizumi, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T.; *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1336.
- <sup>168</sup> Kim, Y.; Cook, S.; Kirkpatrick, J.; Nelson, J.; Durrant, J.R.; Bradley, D.D.C.; Giles, M.; Heeney, M.; Hamilton, R.; McCulloch, I.; *J. Phys. Chem. C.* **2007**, *111*, 8137.
- <sup>169</sup> Deng, C.; Ling, J.; *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, DOI: 10.1002/marc.201600188.
- <sup>170</sup> Helfer, A.; Scherf, U.; GIT Laborfachzeitschrift, *Metrohm März* **2015**, 20.
- <sup>171</sup> Bartholomew, C.H.; *Catal. Deact.* **1987**, *34*, 81.
- <sup>172</sup> Inglezakis, V.; Pouloupoulos S.; Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, 3, *Elsevier*, **2006**, 498-520, ISBN 0080463665.
- <sup>173</sup> Duan, C.; Wang, L.; Zhang, K.; Guan, X.; Huang, F.; *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1665.
- <sup>174</sup> Sahu, D.; Chu, H.-C.; Yeng, P.-J.; Lin, H.-C.; *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 213, 1550.
-

- 
- <sup>175</sup> Liu, B.; Yu, W.-L.; Lai, Y.-H.; Huang, W.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1984.
- <sup>176</sup> Li, F.; Du, Y.; Chen, Y.; *Thin Solid Films* **2012**, 526, 120.
- <sup>177</sup> Valkenier, H.; Huisman, E.H.; van Hal, P.A.; de Leeuw, D.M.; Chiechi, R.C.; Hummelen, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4930.
- <sup>178</sup> Badin, M.G.; Dissertation, Bochum **2007**, <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/BadinMihaelaGeorgeta/diss.pdf>.
- <sup>179</sup> Pawlowski, G.; Fraß, W.; Mohr, D.; *Communications* **1987**, 7, 638.
- <sup>180</sup> Zhou, G.; Qian, G.; Ma, L.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F.; *Macromol.* **2005**, 38, 5416.
- <sup>181</sup> Ford-Moore, A.H.; Perry, B.J.; *Org. Synth. Coll.* **1963** 4, 955.
- <sup>182</sup> Zhang, M.; Lu, P.; Wang, X.; He, L.; Xia, H.; Zhang, W.; Yang, B.; Liu, L.; Yang, L.; Yang, M.; Ma, Y.; Feng, J.; Wang, D.; Tamai, N.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13185.
- <sup>183</sup> Morgado, J.; Friend, R.H.; Cacialli, F.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2436.
- <sup>184</sup> Nehls, B.; Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, *Wuppertal*, **2005**, urn:nbn:de:hbz:468-20050441.
- <sup>185</sup> Mayo, F.R.; Lewis, F.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1594.
- <sup>186</sup> Huang, M.; Cruse, R.W.; Falk, B.; Pohl, E.; Su, S.C.; Nesheiwat, J.; Ramdatt, P.E.; *Patent*, **2001**; WO2010126937 A1;
- <sup>187</sup> Hentschel, C.; Wagner, H.; Smiatek, J.; Heuer, A.; Fuchs, H.; Zhang, X.; Studer, A.; Chi, L.; *Langmuir* **2013**, 29, 1850.
- <sup>188</sup> Gao J.; Annema, R.; Loi M.A.; *Eur. Phys. J. B* **2012**, 85, 1.
- <sup>189</sup> Lee, H. W.; Yoon, Y.; Park, S.; Oh, J. H.; Hong, S.; Liyanage, L. S.; Wang, H.; Morishita, S.; Patil, N.; Park, Y. J. Park, J. J.; Spakowitz, A.; Galli, G.; Gygi, F.; Wong, P. H.-S.; J. B.-H.; Kim, J.M.; Bao, Z.; *Nat. Commun.* **2011**, 2, 541, 1.
- <sup>190</sup> Gao, J.; Loi, M.A.; de Carvalho, E.J.F.; dos Santos, M.C.; *ACS Nano* **2011**, 5, 3993.
- <sup>191</sup> Bright, D.W.; Dias, F.B.; Galbrecht, F.; Scherf, U.; Monkman, A.P.; *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 67.
- <sup>192</sup> Naumov, A. V.; Ghosh, S.; Tsyboulski, D. A.; Bachilo, S. M.; Weisman, R. B. ; *ACS Nano*, **2011**, 5, 1639.
- <sup>193</sup> Gomulya, W.; V. Derenskiy, V.; Kozma, E.; Pasini, M.; Loi, M.A.; *Adv. Funct. Mat.* **2015**, 25, 5858.
- <sup>194</sup> Reich, S.; Dworzak, M.; A. Hoffmann, Thomsen, C.; Strano, M.S.; *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 033402.
- <sup>195</sup> Shea, M.J.; Mehlenbacher, R.D.; Zanni, M.T.; Arnold, M.S.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 3742.
- <sup>196</sup> Derenskiy, V.; Gomulya, W.; Rios, J.M.S; Fritsch, M.; Fröhlich, N.; Jung, S.; Allard, S.; Bisri, S.Z.; Gordiichuk, P.; Herrmann, A.; Scherf, U. Loi, M.A.; *Adv. Mater.* **2014**, 26, 5969.
- <sup>197</sup> Li, X.; Zhang, L.; Wang, X.; Shimoyama, I.; Sun, X.; Seo, W.-S.; Dai, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4890.
- <sup>198</sup> Engel, M.; Small, J.P.; Steiner, M.; Freitag, M.; Green, A.-A.; Hersam, M.C.; Avouris, P.; *ACS Nano* **2008**, 2, 2445.
- <sup>199</sup> Park, S.; Pitner, G.; Giri, G.; Koo, J.-H.; Park, J.; Kim, K.; Wang, H.; Sinclair, R.; Wong, H.-S.P.; Bao, Z.; *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2656.
- <sup>200</sup> Stokes, P.; Silbar, E.; Zayas, Y.M.; Khondaker, S.I.; *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 113104.
- <sup>201</sup> Love, J.C.; Estroff, L.A.; Kriebel, J.K.; Nuzzo, R.G.; Whitesides, G.M.; *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103.
- <sup>202</sup> Gomulya, W.; Dissertation, *Universität Groningen*, **2015**, ISBN: 978-90-367-8331-6.
- <sup>203</sup> Gao, J.; Gomulya, W.; Loi, M.A.; *Chem. Phys.* **2013**, 413, 35.
- <sup>204</sup> Hagen, A.; Steiner, M.; Raschke, M.B.; Lienau, C.; Hertel, T.; Qian, H.; Meixner, A.J.; Hartschuh, A.; *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 197401.
- <sup>205</sup> Kang, M.S.; Lee, J.; Norris, D.J.; Frisbie, C.D.; *Nano Lett.* **2009**, 9, 3848.
- <sup>206</sup> Steed, J.W., Atwood, J.L. *Supramolecular Chemistry (Wiley, 2009)*.
- <sup>207</sup> Kurth, D.G., Higuchi, M.; *Soft Matter* **2006**, 2, 915.
- <sup>208</sup> Liang, S.; Zhao, Y.; Adronov, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 970.
- <sup>209</sup> Liang, S.; Chen, G.; Zhao, Y.; *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 5477.
- <sup>210</sup> Banwell, C.N.; *Fundamentals of Molecular Spectroscopy; University of Sussex*, 3rd Edition, Mai **1983**.
- <sup>211</sup> Woo, E.P.; Inbasekaran, M.; Shiang, W.; Roof, G.R.; *Patent* C08G 61/10, C07C 25/00, C09K 11/06 **1996**.
- <sup>212</sup> Saikia, G.; Iyer, P.; *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2714.
- <sup>213</sup> *Reactive and Functional Polymers, Elsevier 1995-2016*, Vol. 26-101; ISSN: 1381-5148.
- <sup>214</sup> *Progress in Polymer Science, Elsevier, 1985-2016*, Vol. 11-52; ISSN: 0079-6700.
- <sup>215</sup> *Polymer, Elsevier, 1960-2016*, Vol. 1-87; ISSN: 0032-3861.
- <sup>216</sup> Reddinger, J. L.; Reynolds, J. R.; *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 145: 57.
- <sup>217</sup> Schulz, D.N.; Patil; A.O.; *Functional Polymers: An Overview; ACS Symposium Series 1998*, 704, 1, 1.
- <sup>218</sup> Bharathan, J.; Yang, Y.; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 72, 2660.
- <sup>219</sup> Speakman S.P.; Rozenberga, G.G.; Clayc, K.J.; Milneb, W.I.; Illeb, A.; Gardner, I.A.; Breslerc, E.; Steinkea, J.H.G.; *Organic Electronics* **2001**, 2, 65.
- <sup>220</sup> Bock, K.; *Polymer Electronics Systems: Polytronics, Proceedings of the IEEE* **2005**, 93, 1400.
- <sup>221</sup> Street, G. B.; Clarke, T. C.; *IBM J. Res. Dev.* **1981**, 25: 51.
-

- 
- 222 Roncali, J.; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- 223 Roncali, J.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- 224 Schopf, G.; Koßmehl, G.; Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers; *Springer; Adv. Polym. Sci.* **1997**, 129, ISBN: 978-3-540-61483-8.
- 225 McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93.
- 226 McQuade, D.T.; Pullen, A.E.; Swager, T.M.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2537.
- 227 Mehmooda, U.; Al-Ahmeda, A.; Hussein, I.A.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 57, 550.
- 228 Siringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H.; *Science* **1998**, 280, 1741.
- 229 Andersson, M. R.; Thomas, O.; Mammo, W.; Svensson, M.; Theander, M.; Inganäs, O.; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1933.
- 230 Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y.; *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
- 231 Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A.J.; *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1617.
- 232 Osaka, I.; McCullough, R.D.; *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 1202.
- 233 Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R.; *Synth. Met.* **1986**, 15, 169.
- 234 Sugimoto, R.; Takeda, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K.; *Chem. Express* **1986**, 1, 635.
- 235 Kiriy, A.; Senkovskyy, V.; Sommer, M.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 32, 103.
- 236 McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1, 70.
- 237 McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L.; *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904.
- 238 Chen, T. A.; Rieke, R. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087.
- 239 Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D.; *Adv. Mater.* **1999**, 11, 250.
- 240 Loewe, R. S.; Ewbank, E. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D.; *Macromol.* **2001**, 34, 4324.
- 241 Lohwasser, R.H.; Thelakkat, M.; *Macromol.* **2011**, 44, 3388.
- 242 Higashihara, T.; Goto, E.; Ueda, M.; *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 167.
- 243 Goto, E.; Nakamura, S.; Kawauchi, S.; Mori, H.; Ueda, M.; Higashihara, T.; *J. Pol. Sci: Part A: Poly. Chem* **2014**, 52, 2287.
- 244 Stille, J. K.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508.
- 245 Suzuki, A.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
- 246 Iraqi, A.; Barker, G.; *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 25.
- 247 Guillerez, S.; Bidan, G.; *Synth. Met.* **1998**, 93, 123.
- 248 Arias, A.C.; MacKenzie, J.D.; Stevenson, R.; Halls, J.J.M.; Inbasekaran, M.; Woo, E.P.; Richards, D.; Friend, R.H.; *Macromol.* **2001**, 34, 6005.
- 249 Mulherin, E.C.; Jung, S.; Huettner, S.; Johnson, K.; Kohn, P.; Sommer, M.; Allard, S.; Scherf, U.; Greenham, N.C.; *Nano Lett.* **2011**, 11, 4846.
- 250 Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3378.
- 251 McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M.F.; *Nat. Mater.* **2006**, 5, 328.
- 252 Beaujuge, P.M.; Frechet, J.M.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20009.
- 253 McNeill, C.R.; Greenham, N.C.; *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3840.
- 254 Huettner, S.; Hodgkiss, J.M.; Sommer, M.; Friend, R.H.; Steiner, U.; Thelakkat, M.; *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 10070.
- 255 Liu, X.; Huettner, S.; Rong, Z.; Sommer, M.; Friend, R.H.; *Adv. Mater.* **2012**, 24, 669.
- 256 McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4910.
- 257 Jeffries-El, M.; McCullough, R. D.; Handbook of Conducting Polymers, 3rd ed.; Skotheim, T. A., Reynolds, J. R., Eds.; *CRC Press: Boca Raton, FL*, **2007**; Chapter 9.
- 258 Wang, Y.; Archambault, N.; Belcher, A.M.; Busse, D.; Damon, D.B.; Mills, A.; Riddle, A.E.; Samardjiev, I.J.; Lucht, B.L.; Euler, W.B.; *Macromol.* **2008**, 41, 7115.
- 259 Jeffries-El, M.; Sauv e, G.; McCullough, R.D.; *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1017.
- 260 Jeffries-El, M.; Sauv e, G.; McCullough, R. D.; *Macromol.* **2005**, 38, 10346.
- 261 Matyjaszewski, K.; Xia, J.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921.
- 262 Bao, Z., Dodabalapur, A.; Lovinger, A.J.; *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 4108.
- 263 Yang, C.Y., Hu, J.G.; Heeger, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12007.
- 264 Pham, C.V.; Mark Jr. H.B.; Zimmer, H.; *Synth. Comm.* **1986**, 16, 689.
- 265 Weber, P.; Dunlap, H.L.; *Ind. Eng. Chem.* **1927**, 19, 481.
- 266 Okamoto, K.; Luscombe, C. K.; *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5310.
- 267 Mizuno, T.; Takahashi, J.; Ogawa, A.; *Tetrahedron* **2003**, 59, 1327.
- 268 Chen, T.A.; Wu, X.; Rieke, R.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233.
- 269 Park, K.C.; Levon, K.; *Macromol.* **1997**, 30, 3175.
- 270 Tkachov, R.; Senkovskyy, V.; Komber, H.; Sommer, J.-U.; Kiriy, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7803.
- 271 Iovu, M.C.; Sheina, E.E.; Gil, R.R.; McCullough, R.D.; *Macromol.* **2005**, 38, 8649.
-

- 
- <sup>272</sup> Kohn, P.; Huettner, S.; Komber, H.; Senkovskyy, V.; Tkachov, R.; Kiriy, A.; Friend, R.H.; Steiner, U.; Huck, W.T.S.; Sommer, J.-U.; Sommer, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4790.
- <sup>273</sup> Xu, B.; Holdcroft, S.; *Macromol.* **1993**, 26, 4457.
- <sup>274</sup> Theander, M.; Inganäs, O.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7771.
- <sup>275</sup> Gomulya, W.; Rios, J.M.S.; Derenskiy, V.; Bisri, S.Z.; Jung, S.; Fritsch, M.; Allard, S.; Scherf, U.; dos Santos, M.C.; Loi, M.A.; *Carbon* **2015**, 84, 66.
- <sup>276</sup> Rughooputh S.D.D.V.; Hotta, S.; Heeger, A.J.; Wudl, F.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys* **1987**, 25, 1071.
- <sup>277</sup> Clark, J.; Silva C.; Friend R.H.; Spano, F.C.; *Phys Rev Lett.* **2007**, 98, 206406.
- <sup>278</sup> Duan, L.; Hou, L.; Lee, T.-W.; Qiao, J.; Zhang, D.; Dong, G.; Wanga, L.; Qiu, Y.; *J. Mater. Chem*, **2010**, 20, 6392.
- <sup>279</sup> Blade-Coating: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-fabrication/lc-coating/lc-blade.html>; Zugriff 03.10.15, 14:50.
- <sup>280</sup> Awada, H; Medlej, H.; Blanc, S.; Delville, M.-H.; Hiorns, R.C.; Bousquet, A.; Dagron-Lartigau, C.; Billon, L.; *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.* **2014**, 52, 30.
- <sup>281</sup> Fujita, H.; Michinobu, T.; Tokita, M.; Ueda, M.; Higashihara, T; *Macromol.* **2012**, 45, 9643.
- <sup>282</sup> Iovu, M.C.; Craley, C.R.; Jeffries-EL, M.; Krankowski, A.B.; Zhang, R.; Kowalewski, T.; McCullough, R.D.; *Macromol.* **2007**, 40, 4733.
- <sup>283</sup> Palaniappan, K.; Hundt, N.; Sista, P.; Nguyen, H.; Hao, J.; Bhatt, M.P.; Han, Y.-Y.; Schmiedel, E.A.; Sheina, E.E.; Biewer, M.C.; Stefan, M.C.; *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.* **2011**, 49, 1802.
- <sup>284</sup> Sakthivel, S.; Boopathi, A.; *International Journal of Science and Research (IJSR)* **2014**, E-ISSN: 2319-7064, Paper ID: ETPTA-141, 97.
- <sup>285</sup> Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron* **1982**, 38, 3347.
- <sup>286</sup> Pharn, C.V.; Mark, Jr, H.B., Zirnmer, H.; *Synth Comm.* **1986**, 16, 689.
- <sup>287</sup> Krasovskiy, A.; Knochel, P.; *Synthesis* **2006**, 5, 890.