

Oligomere und Blockcopolymere auf Fluorenbasis

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht im

Fachbereich Chemie

der Bergischen Universität Wuppertal

Roland Güntner

geb. am 07.10.1972

in Ellwangen

Wuppertal, im Januar 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2000 bis Dezember 2003 an der Universität Potsdam und an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Scherf angefertigt.

Herrn Prof. Dr. U. Scherf danke ich sehr für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, für seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für seine persönliche Unterstützung.

für meine Familie

Roland

Inhaltsverzeichnis:

1	EINLEITUNG & ZIELSETZUNG	1
1.1	Halbleitende, flüssigkristalline Polymere und Oligomere	3
1.1.1	Elektronische Eigenschaften	3
1.1.2	Flüssigkristallinität	7
1.2	Zielsetzung.....	11
2	OLIGOMERE AUF FLUORENBASIS.....	13
2.1	Einführung	13
2.2	Monodisperse Oligomere auf Fluorenbasis 117 – 123.....	18
2.2.1	Synthese.....	20
2.2.1.1	Monomersynthese.....	22
2.2.2.1.1	Monofunktionelle Monomere.....	23
2.2.2.1.2	Difunktionelle Monomere	29
2.2.1.2	Oligomersynthese	30
2.2.2	Optische Eigenschaften	38
2.2.3	Phasencharakterisierung	41
2.2.3.1	Differentialkalorimetrie	41
2.2.3.2	Polarisationsmikroskopie	45
2.2.3.3	Röntgendiffraktometrie	48
2.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	52
2.3	Oligodisperse Oligomere auf Fluorenbasis 124 und 128.....	55
2.3.1	Synthese.....	56
2.3.2	Fluorenoligomere unterschiedlicher Molekulargewichte.....	57
2.3.3	Optische Eigenschaften	59
2.3.4	Thermische Eigenschaften.....	61
2.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	63
3	BLOCKCOPOLYMERE AUF FLUORENBASIS	65
3.1	Einführung	66
3.2	Triblockcopolymere 135 und 139.....	72
3.2.1	Synthesen.....	74

3.2.1.1	Bekannte Syntheseroute.....	74
3.2.1.2	Neue, verbesserte Syntheseroute.....	75
3.2.2	Optische Eigenschaften.....	78
3.2.3	Nanostrukturbildung	80
3.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	83
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	84
4.1	Zusammenfassung.....	84
4.2	Ausblick	88
5	EXPERIMENTELLER TEIL.....	91
5.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	91
5.2	Geräte und Apparaturen.....	91
5.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	93
5.3.1	Monomere	93
5.3.1.1	Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren.....	93
5.3.1.2	Friedel-Crafts-Acylierung	94
5.3.1.3	Wolff-Kishner-Reduktion	94
5.3.1.4	Darstellung aromatischer Diboronsäureester	95
5.3.2	Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion.....	95
5.3.2.1	Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki.....	95
5.3.2.2	Nickelkatalysierte Kupplungsreaktion nach Yamamoto.....	96
5.3.2.3	Oxidative Kupplung zur Herstellung von Blockcopolymeren.....	97
5.4	Monodisperse Oligomere.....	98
5.4.1	3,7,11-Trimethyldodecan-1-ol (101).....	98
5.4.2	3,7,11-Trimethyldodecansäure (102).....	99
5.4.3	3,7,11-Trimethyldodecansäurechlorid (103).....	100
5.4.4	2-Brom-9,9-dimethylfluoren (105).....	100
5.4.5	2,7-Dibrom-9,9-dimethylfluoren (107).....	101
5.4.6	2-Brom-7-(3,7,11-trimethyldodecanoyl)-9,9-dimethylfluoren (108)	102
5.4.7	2-Brom-7-octanoyl-9,9-dimethylfluoren (109).....	103
5.4.8	2-Brom-7-hexadecanoyl-9,9-dimethylfluoren (110)	104
5.4.9	2-Brom-7-(3,7,11-trimethyldodecyl)-9,9-dimethylfluoren (111).....	105
5.4.10	2-Brom-7-octyl-9,9-dimethylfluoren (112)	106
5.4.11	2-Brom-7-hexadecyl-9,9-dimethylfluoren (113)	107

5.4.12	2-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']dioxaborolan-2'-yl)-7-hexadecyl-9,9-dimethylfluoren (114).....	108
5.4.13	2,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dimethylfluoren (115).....	109
5.4.14	7-Brom-7'-hexadecyl-9,9,9',9'-tetramethylbifluoren (116)	110
5.4.15	7,7'-Dihexadecyl-9,9,9',9'-tetramethylbifluoren (117)	111
5.4.16	2,7"-Dioctanoyl-9,9,9',9",9"-hexamethylterfluoren (118).....	112
5.4.17	2,7"-Dioctyl-9,9,9',9",9"-hexamethylterfluoren (119)	113
5.4.18	2,7"- Bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-9,9,9',9",9"-hexamethylterfluoren (120). 114	
5.4.19	2,7"-Dihexadecanoyl-9,9,9',9",9"-hexamethylterfluoren (121)	115
5.4.20	2,7"-Dihexadecyl-9,9,9',9",9"-hexamethylterfluoren (122)	116
5.4.21	2,7""-Dihexadecyl-9,9,9',9",9",9""-decamethyl-quinquefluoren (123)	118
5.5	Oligodisperse Oligomere.....	119
5.5.1	α,ω -Diphenyl-poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (124a-d)	119
5.5.2	α,ω -Bis(3-biphenyl)-poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (128)	120
5.6	Blockcopolymer.....	122
5.6.1	1-Brom-3,7,11-trimethyldodecan (129)	122
5.6.2	2,7-Dibrom-9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren (130).....	123
5.6.3	2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (131)	124
5.6.4	α,ω -Bis(4-aminophenyl)-poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (132a-c)	124
5.6.5	Poly{(2-undecylanilin)- <i>b</i> -[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]- <i>b</i> -(2-undecylanilin)} (135a-c).....	126
5.6.6	α,ω -Bis(4-aminophenyl)-poly[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren] (138)....	127
5.6.7	Poly{(2-undecylanilin)- <i>b</i> -[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]- <i>b</i> -(2-undecylanilin)} (139).....	128
6	ANHANG	130
6.1	Literaturverzeichnis	130
6.2	Bereits veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit	137
6.3	Danksagung.....	139

Zur Nummerierung der Verbindungen:

Bei den Verbindungsnummern 1-27 handelt es sich um literaturbekannte Verbindungen.

Bei den Verbindungsnummern 101-139 handelt es sich um die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen.

1 Einleitung & Zielsetzung

Aufgrund ihrer chemischen Struktur sind gebräuchliche Polymere wie z.B. Polystyrol, Polypropylen und Polyethylen Isolatoren, also das Gegenteil von Metallen. Unter diesen Voraussetzungen ist es eigentlich paradox anzunehmen, daß ein Kunststoff elektrischen Strom leiten könnte. Alan Heeger, Alan MacDiarmid sowie Hideki Shirakawa, die im Oktober 2000 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet wurden, fanden 1977 heraus, wie polymere Kettenmoleküle aufgebaut und behandelt werden müssen, damit sie elektrisch leitfähig werden und sich wie Metalle verhalten^[1,2]. Damit begann auf dem Gebiet der leitfähigen Polymere, das vielerlei Anwendungen versprach, eine intensive Forschung. 10 Jahre später gelang es dann Herbert Naarmann und Nicholas Theophilou (BASF) den heute noch gültigen „Weltrekord“ bezüglich der Leitfähigkeit von Polymeren aufzustellen. Ihre Polyacetylenfilme hatten Leitfähigkeiten in der Größenordnung von Kupfer (600.000 Siemens pro Zentimeter). Allerdings erkannte man schnell, daß das verwendete Polyacetylen aufgrund der strukturbedingten Instabilität gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit nicht das ideale Polymer für industrielle Anwendungen ist.

Das heutige Interesse ist weniger auf hochleitfähige Substanzen gerichtet, als auf die Erforschung halbleitender Polymere. Diese Materialien besitzen als gemeinsames Merkmal ein ausgedehntes, delokalisiertes π -Elektronensystem entlang der Polymerkette mit einer ausreichend kleinen Bandlücke, vergleichbar mit der von konventionellen Halbleitern.

Darüber hinaus stellen konjugierte Polymere durch die attraktive Kombination von Halbleitereigenschaften und den klassischen Polymereigenschaften, wie z.B. niedrige spezifische Dichte, einfache Verarbeitbarkeit, plastische Verformbarkeit und günstige Produktionskosten, vielversprechende Materialien dar.

Prominente Vertreter dieser organischen Halbleiter sind das schon erwähnte Polyacetylen im undotierten Zustand (PA, **1**), das Poly(*para*-phenylen) (PPP, **2**), das Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV, **3**), das Polyfluoren (PF, **4**), das Polypyrrol (PPy, **5**) bzw. das Polythiophen (PT, **6**) (Bild 1-1).

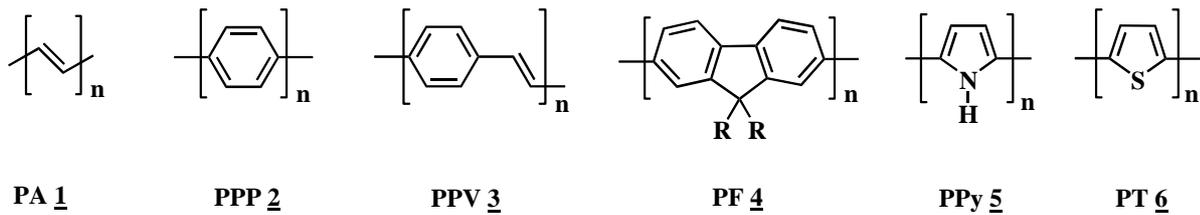


Bild 1-1: Prominente Vertreter konjugierter Polymere

Ein weiterer Meilenstein war die Entdeckung der Elektrolumineszenz an Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV, **3**) von Friend et al. im Jahr 1990. Die Erkenntnis, daß konjugierte Polymere beim Anlegen eines elektrischen Feldes zur Lichtemission befähigt sind, führte zu einem Aufschwung der organischen Halbleiter-Forschung^[3].

Eine Vielzahl dieser halbleitenden Polymere werden heute intensiv auf ihre Verwendbarkeit in organischen Feldeffekt-Transistoren (OFET)^[4-9], Festkörperlaser^[10-12], Photodioden bzw. photovoltaischen Zellen^[13-17] und in organischen lichtemittierenden Dioden (OLED)^[18-22] hin untersucht und optimiert. Im Verlauf der Untersuchungen kristallisierte sich immer mehr heraus, daß die elektronischen Eigenschaften eines Materials nicht nur von dessen chemischer Struktur abhängen; Faktoren wie die Morphologie im Festkörper (Kristall, amorpher Zustand, flüssigkristalline Phase) wirken sich teilweise dramatisch auf das physikalische Verhalten aus. Daher sind Synthesen zu strukturdefinierten Verbindungen allein nicht ausreichend. Es müssen zusätzlich chemische und physikalische Wege gefunden werden, die neben der Darstellung einer perfekten Struktur auch den Ordnungszustand im Festkörper kontrollieren und fixieren^[23].

1.1 Halbleitende, flüssigkristalline Polymere und Oligomere

1.1.1 Elektronische Eigenschaften

Die elektronischen Eigenschaften π -konjugierter Verbindungen sind an die Ausdehnung des konjugierten π -Systems gekoppelt^[24]. Je ausgedehnter die π -Konjugation eines Moleküls ist, desto leichter läßt sich ein solches Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand überführen. Das Ausmaß der π -Konjugation ist dabei, neben der chemischen Struktur, entscheidend von der Geometrie der Verbindungen abhängig. Dabei spielt die Möglichkeit der Wechselwirkung der π -Orbitale in der Kette eine entscheidende Rolle. Je besser die Überlappung dieser Orbitale gewährleistet ist, desto größer ist das Ausmaß der π -Konjugation innerhalb einer Strukturklasse.

Konjugierte Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß mit steigender Ausdehnung des π -Systems eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorption im UV/Vis-Spektrum einhergeht. Mit Erreichen einer „effektiven Konjugationslänge“ konvergiert das Absorptionsmaximum gegen eine konstante Wellenlänge. Die sogenannte „effektive Konjugationslänge“ gibt dabei an, ab welcher Ausdehnung des konjugierten π -Systems keine Veränderung der optischen und elektronischen Eigenschaften mehr auftritt^[25,26]. Zur Bestimmung dieser Größe können z.B. die Absorptionsspektren einer homologen Reihe von Oligomeren herangezogen werden^[27].

Um den starken Einfluß der Geometrie des π -konjugierten Systems auf das Absorptionsverhalten zu verdeutlichen, sollen im folgenden die Absorptionsmaxima des einsträngigen Poly(*para*-phenylen)s (PPP, **2**)^[28,29], des partiell verbrückten Poly(fluoren)s (PF, **4**)^[30], des Poly(indenofluoren)s (PIDF, **7**)^[31,32] und des vollständig verbrückten, doppelsträngigen (*para*-phenylen)-Leiterpolymeren (LPPP, **8**)^[33] verglichen werden (Bild 1-2). Die Einführung der Methylenbrücken in PF, PIDF und LPPP führt zu einer teilweisen bis vollständigen Planarisierung des Polymerrückgrates und zu einer zunehmenden Überlappung der π -Orbitale. Den λ_{\max} -Werten ist zu entnehmen, daß mit einer Einebnung des Polymerrückgrates (bessere Überlappung der π -Orbitale) eine effektivere π -Konjugation einhergeht.

1. Einleitung & Zielsetzung

Aufgrund der steifen Struktur leiterartiger Verbindungen (wie LPPP), sind deren physikalische und elektronische Eigenschaften wenig von äußeren Bedingungen, beispielsweise der Temperatur, abhängig. Daher wird das Verhalten solcher steifer Materialien allein durch die Topologie des konjugierten Systems und durch das Verknüpfungsmuster der π -Orbitale geprägt^[24].

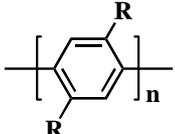
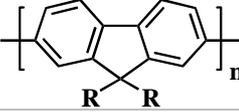
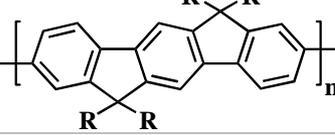
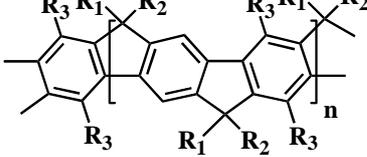
PPP-Derivat	Strukturformel	Absorption (λ_{\max} [nm])	Emission (λ_{\max} [nm])
Poly(<i>para</i> -phenylen) PPP 2		280	340
Poly(fluoren) PF 4		389	417
Poly(indenofluoren) PIDF 7		416	432
Leiter-Poly(<i>para</i> -phenylen) LPPP 8		450	460
R = Alkyl-, R ₁ = 4-Alkylphenyl-, R ₂ = Methyl-, R ₃ = Alkyl-			

Bild 1-2: Strukturen von Poly(para-phenylen)-Derivaten mit unterschiedlicher Geometrie des Rückgrates und deren jeweiliges Absorptions- bzw. Emissionsmaximum

Im Fall des LPPP **7** dient ein Strang zur Verknüpfung der Phyleneinheiten und repräsentiert somit den konjugierten Strang, während der zweite Strang in erster Linie zur Fixierung der planaren Geometrie des PPP-Rückgrates dient^[23]. Die Einebnung des π -Systems offenbart sich u.a. in einem außerordentlich kleinen Stokes-Shift von etwa 150 cm^{-1} ^[34]. Die Größe des Stokes-Shift ist unter anderem von der Änderung der Geometrie im angeregten Zustand (Strukturrelaxation) abhängig. Da für Oligo- und Poly(phenylen)e im Grundzustand ein mehr benzoider und im angeregten Zustand ein verstärkt chinoider (und damit planarer) Zustand angenommen wird^[35,36], ist für im Grundzustand planare oder teilweise eingeebnete aromatische Systeme durch die geringe Strukturrelaxation im angeregten Zustand der Stokes-Shift kleiner.

Viele halbleitende, konjugierte Polymere zeigen eine effiziente Lumineszenz, d.h. Lichtemission bei entsprechender Anregung. Die Lumineszenz kann in Form von Photolumineszenz oder Elektrolumineszenz auftreten. Bei der Photolumineszenz erfolgt die Anregung durch Absorption von Photonen, deren Energie im allgemeinen größer ist als die der emittierten Photonen. Bei der Elektrolumineszenz erfolgt die Anregung durch die Rekombination von positiven und negativen Ladungsträgern in einer aktiven Polymerschicht. Für das Auftreten von Elektrolumineszenz^[37-39] spielen die folgenden vier physikalischen Vorgänge eine wesentliche Rolle:

- Injektion der Ladungsträger in das aktive Material
- Ladungsträgertransport
- Rekombination von Elektronen und Löchern unter Excitonenbildung
- Zerfall des angeregten Zustandes unter Lichtemission

Beim Anlegen einer Gleichspannung werden über die Kathode Elektronen in das Leitungsband (LUMO) und über die Anode positive Ladungen („Löcher“) in das Valenzband (HOMO) des halbleitenden Polymers injiziert. Nach der Injektion der Ladungsträger in die organische Schicht wandern sowohl Elektronen als auch Löcher unter dem Einfluß des elektrischen Feldes, das sich zwischen beiden Elektroden aufbaut, auf die jeweilige Gegenelektrode zu. Der Ladungstransport kann als eine Reihe von Redoxreaktionen unter strukturell identischen Reaktionspartnern verstanden werden^[40]. Dabei betrachtet man Löcher als positiv geladene Spezies (Radikalkationen $M^{\bullet+}$) und negative Ladungsträger als negativ geladene Spezies (Radikalanionen $M^{\bullet-}$). Beim Lochtransport wandern formal Löcher von der Anode zur Kathode, wobei allerdings auch Elektronen auf die Anode zuwandern (Bild 1-3).

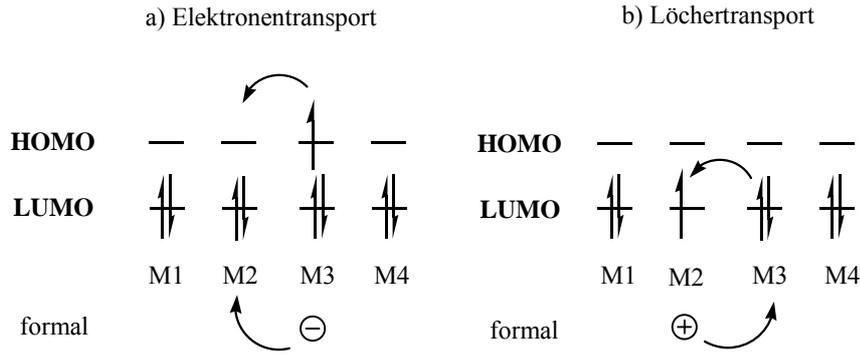
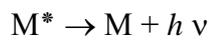
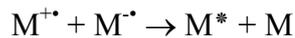


Bild 1-3: Ladungsträgertransport von a) Elektronen und b) Löchern

Bei der Rekombination der Ladungen entsteht ein durch Coulomb-Kräfte zusammengehaltenes Elektron-Loch-Paar, ein sog. Frenkel-Exciton, das über einen Singulett-Zustand mit spontaner Fluoreszenz oder über einen Triplett-Zustand zerfallen kann.



Das Exciton kann unter Aussendung eines Lichtquants zerfallen, dessen Energie vom HOMO-LUMO Abstand abhängt. Diese Energiedifferenz bestimmt die Farbe bzw. die Wellenlänge des emittierten Lichts. Eine Emission von Licht ist theoretisch nur aus Singulettzuständen möglich, da die Emission aus Triplettzuständen spinverboten ist^[41,42]. Aus einer einfachen Spin-Statistik ergibt sich, daß ein Triplettzustand mit dreimal größerer Wahrscheinlichkeit gebildet wird als ein Singulettzustand, d.h. die Bildungswahrscheinlichkeit für ein Singulettexciton beträgt nur 25 %^[39]. Der Zerfall der Triplett-Zustände erfolgt größtenteils strahlungslos. Neben dem erwünschten Zerfall unter Lichtemission stehen dem Singulettexciton weitere Reaktionswege offen. Die Bildung kann durch eine feldinduzierte Dissoziation wieder rückgängig gemacht werden. Auch aus diesem Grund werden, z.B. beim Betrieb von OLEDs, niedrige Spannungen angestrebt^[43-45].

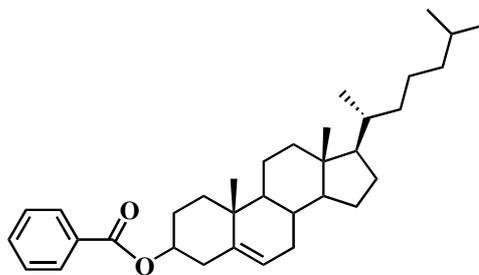
Ferner kann ein unerwünschter Energietransfer in Fallenzustände erfolgen^[46]; dieser Transfer ist durch Tunneln oder durch einen sogenannten Förster-Transfer möglich. Die Excitonenlöschung durch nichtstrahlende Fallenzustände kann z.B. vermindert werden, wenn die Polymermatrix mit Chromophoren dotiert wird, die selbst als „strahlende Excitonenfallen“

fungieren. So können deutlich höhere Elektrolumineszenzquantenausbeuten erzielt werden^[47,48]. Eine Löschung des Excitons ohne Lichtemission kann schließlich auch an den Metallkontakten auftreten^[49-53], oder das Exciton kann durch „internal conversion“ und Schwingungsrelaxation strahlungslos relaxieren^[42]. Die Löschung von Excitonen durch Metalle oder an strukturellen Defekten^[54] wird als quenching bezeichnet.

Halbleitende Polymere sind für den Einsatz in OLEDs interessant, da sie sowohl die Bildung und den Transport von Ladungsträgern unterstützen als auch eine intensive Lumineszenz zeigen.

1.1.2 Flüssigkristallinität

Der Botaniker Friedrich Reinitzer beschrieb 1888 als erster am Beispiel des Cholesterylbenzoats **9** (Bild 1-4) das Phänomen der Flüssigkristallinität^[55]. Der Physiker Otto Lehmann erkannte den neuen Zustand^[56] und prägte den Begriff der „fließenden Kristalle“. Das Potential dieser Verbindungen wurde lange Zeit nicht erkannt. Anfang des 20. Jahrhunderts untersuchte Daniel Vorländer als erster^[57] die Beziehung zwischen Molekülform und dem Auftreten einer flüssigkristallinen Phase.



9

Bild 1-4: Flüssigkristallines Cholesterylbenzoat 9

Flüssigkristalle stellen ein Bindeglied zwischen den Aggregatzuständen „fest“ und „flüssig“ dar. Sie bestehen dabei aus Molekülen, die beim Schmelzen vom hochgeordneten Kristall zur isotropen Flüssigkeit einen weiteren Aggregatzustand passieren. In diesem intermediären Bereich werden zahlreiche thermodynamisch stabile Phasen beobachtet, die als flüssigkristalline Phasen oder auch als Mesophasen bezeichnet werden. Die Eigenschaften

1. Einleitung & Zielsetzung

dieser Mesophasen resultieren aus dem Auftreten einer Orientierungsfernordnung. Bei Flüssigkristallen sind anisotrope Viskositäts-, Elastizitäts- und Permittivitätskoeffizienten und ganz speziell die optische Doppelbrechung zu finden^[58].

Es sind über 8000 flüssigkristalline Verbindungen^[59,60] bekannt. Diese Vielfalt an Verbindungen spiegelt sich auch in den verwendeten Begriffen und Einteilungen wieder. Ausgehend von der chemischen Struktur eines Moleküls, kann dies als calamitisch (stäbchenförmig) oder diskotisch (scheibenförmig), amphiphil oder monophil, polymer oder niedermolekular eingestuft werden^[61]. Eine weitere Einteilung der Flüssigkristalle erfolgt nach der Art ihres Auftretens in zwei große Klassen^[62,63]. Zum einen existieren thermotrope Flüssigkristalle. Bei diesen wird der mesomorphe Zustand allein durch Veränderung der Temperatur erreicht. Zum anderen lyotrope Flüssigkristalle, welche durch Wechselwirkung mit einem Lösungsmittel ein konzentrationsabhängiges Phasenverhalten zeigen. Sowohl die lyotropen als auch die thermotropen Verbindungen zeigen eine Vielzahl unterschiedlichster Phasen. Im weiteren Verlauf wird nur auf die thermotropen Flüssigkristalle näher eingegangen.

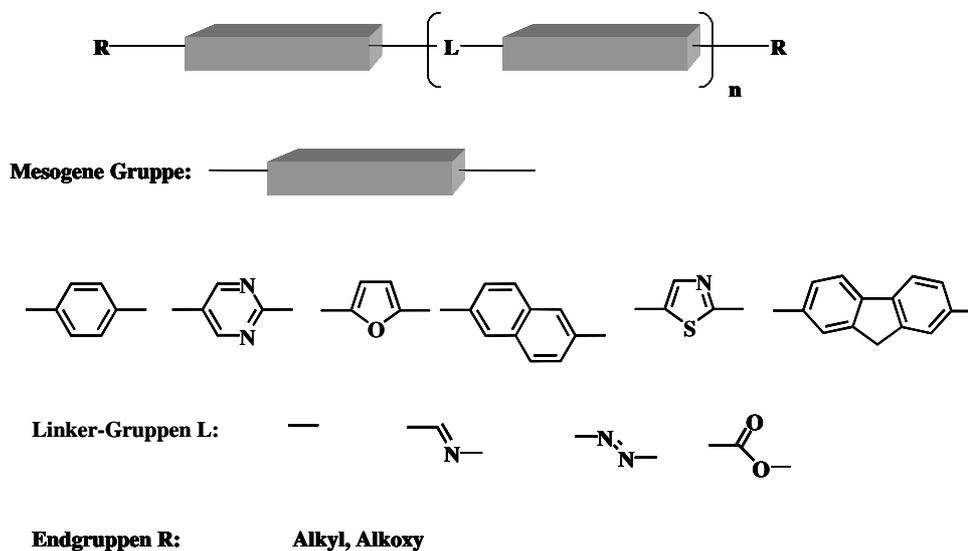


Bild 1-5: Schematische Darstellung von Strukturelementen calamitischer, flüssigkristalliner Materialien

In einem niedermolekularen, calamitischen Flüssigkristall sind die Moleküle aus einem langgestreckten, starren Kernteil und langkettigen „Flügelgruppen“ aufgebaut, die zur

1. Einleitung & Zielsetzung

Unterdrückung der Kristallisation dienen. Meist besteht die mesogene Einheit aus wenigen aromatischen oder cycloaliphatischen Ringen, die direkt oder über Brückenatome (Bild 1-5) miteinander verbunden sind. Als Flügelgruppen werden unter anderem lange Alkylketten verwendet.

Neben der oben getroffenen Zuordnung in thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle unterteilt man calamitische Flüssigkristalle nach ihrem Ordnungsgrad in a) nematische und b) smektische Phasen. In diesen sind die Moleküle untereinander entlang ihrer Längsachse angeordnet, wobei die Molekülschwerpunkte isotrop verteilt sein können (a) oder in Schichten geordnet sind (b). Diese unterschiedlichen Ordnungszustände können anhand ihrer im Polarisationsmikroskop charakteristischen Texturen oder durch Röntgenstrukturanalysen zugeordnet werden^[64,65]. In Bild 1-6 sind die schematischen Strukturen gezeigt.

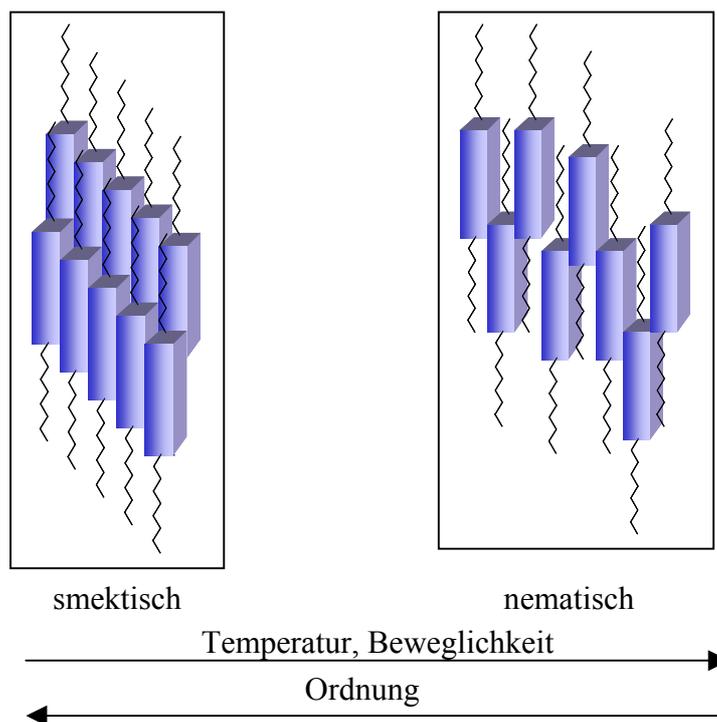
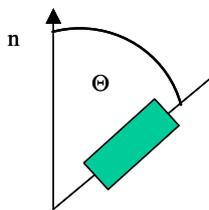


Bild 1-6: Schematische Darstellung der smektischen und der nematischen Mesophase

Die Phase mit der niedrigsten Ordnung ist die nematische Phase (griech. Nema: Faden, Garn), in welcher man nur eine Orientierungsfernordnung vorfindet, ohne daß eine Positionsfernordnung vorhanden ist. Gerichtete sterische Abstoßungskräfte und anisotrope Dispersionswechselwirkungen zwingen die Moleküle zu einer parallelen Anordnung ihrer Längsachsen entlang einer gemeinsamen Vorzugsrichtung, welche Direktor genannt wird. Durch eine isotrope Verteilung der Molekülschwerpunkte ist die Phase einer Flüssigkeit sehr ähnlich. Nematische Phasen bilden sich bevorzugt bei Molekülen aus, die kurze Alkylketten und/oder polare Endgruppen tragen. Eine Verlängerung der Alkylketten führt im allgemeinen zu einer Separation der starren Einheiten und flexiblen Alkylketten. Bei kalamitischen Molekülen führt dieses zu Phasen höherer Ordnung^[61]. Diese Phasen höherer Ordnung werden smektische Phasen (griech. smegma: Seife) genannt. In smektischen Schichten tritt neben der Orientierungsfernordnung eine zusätzliche ein- bis höherdimensionale Positionsfernordnung auf, die im Gegensatz zu den nematischen Phasen zu einer Anordnung der Mesogene in Schichten führt. Zur Unterscheidung der verschiedenen smektischen Phasen werden diese zusätzlich mit einem Buchstaben als Index versehen, in der Reihenfolge ihrer Entdeckung. Die smektischen Phasen können wiederum in ungeordnete und geordnete eingeteilt werden. Am bekanntesten sind die ungeordneten Phasen smektisch A (S_A -) und smektisch C (S_C -). In der orthogonalen S_A -Phase haben die Mesogene eine parallele Anordnung innerhalb der Schichten, wobei der Direktor senkrecht zur Schichtebene steht. Die S_C -Phase unterscheidet sich von der S_A -Phase durch eine Neigung der Mesogenachse. Der Direktor der Mesogene steht hierbei nicht mehr parallel zur Schichtnormalen, sondern um einen temperaturabhängigen Tiltwinkel Θ gekippt. Daneben existiert noch eine Reihe weiterer, höher geordneter smektischer Phasen, welche durch höherdimensionale Translationsfernordnung bereits Ähnlichkeit mit Kristallen haben und darum kristallinsmektische Phasen genannt werden^[66].

Um den Grad der Ordnung einer Substanz zu verifizieren, wurde der Ordnungsparameter S eingeführt. Er ist definiert als:



$$S = \frac{3 \langle \cos^2 \Theta \rangle - 1}{2} \quad (1)$$

Bild 1-7: Molekülorientierung: Theta (Θ) stellt den Winkel zwischen Direktor und Längsachse der Moleküle dar

Für perfekte Ordnung, d.h. in einem idealen Festkörper, ist Θ gleich Null und S wird somit Eins. Im Falle einer Flüssigkeit ist S gleich Null, d.h. es liegt eine rein statistische Orientierung der Mesogene vor. Typische Werte für den flüssigkristallinen Zustand reichen von 0,3 bis 0,9.

1.2 Zielsetzung

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Synthese strukturdefinierter, π -konjugierter Fluorenologomere, die definierte flüssigkristalline Mesophasen ausbilden. Kalamitische Flüssigkristalle sind dafür bekannt, neben nematischen auch höher geordnete smektische Mesophasen ausbilden zu können. Daher wird die Molekülform der zu synthetisierenden Oligomere unter anderem so gewählt, daß sie der einer kalamitischen Verbindung entspricht. Dafür soll ein aus mehreren Fluoreneinheiten bestehendes Mesogen mit unterschiedlichen Flügelgruppen wie z.B. Alkylketten aufgebaut werden. Daneben sollen Fluorenologomer-Mischungen mit unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert und charakterisiert werden.

Um derartige organische Funktionsmaterialien in aktiven, optoelektronischen Bauelementen einsetzen zu können, wird eine Kontrolle der Ordnung der Moleküle immer wichtiger. Nematische und smektische Flüssigkristalle werden hinsichtlich ihrer Orientierbarkeit als Schlüssel zum Erreichen von hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten bzw. einer polarisierten Emission (Elektrolumineszenz) gesehen. Ein anisotrop ausgerichtetes Netzwerk von Flüssigkristallen soll aufgrund des speziellen Packungsverhaltens zu verbesserten und besser

kontrollierbaren Transporteigenschaften, z.B. erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeiten, führen. Linear polarisierte Emission könnte z.B. in der Displaytechnik für die Hintergrundbeleuchtung von LCD-Displays ausgenutzt werden. Eine polarisierte Emission könnte Polarisatoren oder Farbfilter überflüssig machen und zu einer erhöhten Leistungseffizienz der Bauelemente führen^[67].

Emissive Flüssigkristalle werden auch für einen Einsatz im Bereich optischer Speichermedien diskutiert. Dabei ist das Einschreiben und Auslesen von Informationen mit Hilfe eines monochromatischen Lasers auf geeignete, reversibel adressierbare, organische Materialien besonders gut geeignet, da sie sich prinzipiell bis zur molekularen Ebene adressieren lassen. Das System könnte aus einem photoadressierbaren Polymer (PAP), auf der eine Emitterschicht flüssigkristalliner Oligomere oder Polymere aufgebracht wird, bestehen. Dabei sind eine rasche Orientierung und hohe Orientierungsgrade zur genauen Lokalisierung einer großen Menge gespeicherter Informationen auf kleinstem Raum nötig.

Um die Orientierbarkeit flüssigkristalliner Poly- und Oligofluorene in Verbindung mit photoadressierbaren Polymeren studieren zu können, ist es entscheidend, das Phasenverhalten der LC-Materialien genau zu charakterisieren. Daher wird in dieser Arbeit neben der Beschreibung der optischen Eigenschaften auch ein Schwerpunkt in der Charakterisierung der flüssigkristallinen Phasen der Polymere und Oligomere liegen.

Neben strukturdefinierten Fluorenoligomeren sollen auch neue Blockcopolymere auf Fluorenbasis synthetisiert werden. „Rod-rod“-Triblockcopolymere aus zwei unterschiedlichen konjugierten Segmenten mit unterschiedlichen Oxidations- und Reduktionspotentialen könnten für die Photovoltaik interessant werden. Für photovoltaische Applikationen ist eine Donor-/Akzeptor-Heterophasenstruktur wünschenswert. Es wird eine große interne Oberfläche erzeugt, wodurch die Generierung von Ladungsträger-Paaren erleichtert wird. Es soll untersucht werden, inwieweit sich die Blocklängen der Segmente synthetisch einstellen lassen und eine Ausbildung einer Heterophasenstruktur im Festkörper erreicht werden kann.

2 Oligomere auf Fluorenbasis

Als Oligomere werden die niedermolekularen Glieder wie z.B. Dimere, Trimere etc. einer homologen Reihe bezeichnet, die eine Verbindung zwischen niedermolekularen Molekülen (Monomeren) und Polymeren herstellen.

In dieser Arbeit sollen neben oligodispersen Fluorenologomer-Mischungen, die durch Zugabe von „endcappern“ in der Reaktionsmischung hergestellt werden, auch monodisperse Fluorenologomere mit definierter Struktur durch einen schrittweisen Aufbau gezielt synthetisiert werden.

2.1 Einführung

Poly(9,9-dialkylfluorene) (PF **4**) gelten aufgrund des relativ einfachen Zugangs, der guten thermischen und chemischen Stabilität, ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften sowie der hohen Fluoreszenzquantenausbeute im Festkörper, u.a. im Zusammenhang mit der Entwicklung von lichtemittierenden Bauelementen, als eine vielversprechende Materialklasse^[68,69]. Eine der ersten Arbeiten, bei der eine OLED aus Poly(9,9-dihexylfluorene) eingesetzt wurde, stammt aus dem Jahre 1991^[70]. Bei der OLED-Technologie werden dünne, organische Schichten zwischen einer durchsichtigen Anode (meist Indium-Zinnoxid; ITO) und einer Metallkathode angeordnet. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung wandern Elektronen aus der Kathode in den organischen Film, während auf der Gegenseite - der Anode - Elektronen aus dem organischen Material entfernt werden, so daß negativ und positiv geladene Ladungsträger entstehen. Treffen zwei ungleiche Ladungsträger aufeinander, entsteht ein Elektron-Loch-Paar, welches ein Exciton bilden kann. Dieses kann unter Lichtemission in den Grundzustand relaxieren. Über chemische Modifikationen lassen sich unterschiedliche Farben erzeugen: z.B. leuchtet Polythiophen (PT, **6**) rot, Polyphenylenvinyl (PPV, **3**) grün und Polyfluorene (PF, **4**) blau.

Polyfluorene (PF, **4**) und seine Derivate gehören ihrer Struktur nach zur Klasse der Poly(*para*-phenylene). Sie stellen „starre Stäbchen“ (engl. „rigid rods“) dar, die im Fall langkettig substituierter Derivate als engl. „hairy rods“ bezeichnet werden. Die Einführung von Alkyl-

2. Oligomere auf Fluorenbasis

oder Alkoxy-Substituenten führt generell zu einer außerordentlichen Verbesserung der Löslichkeit dieser Substanzen. Solche alkylsubstituierte Polyfluorenderivate^[71,72] sind in Bild 2-1 dargestellt.

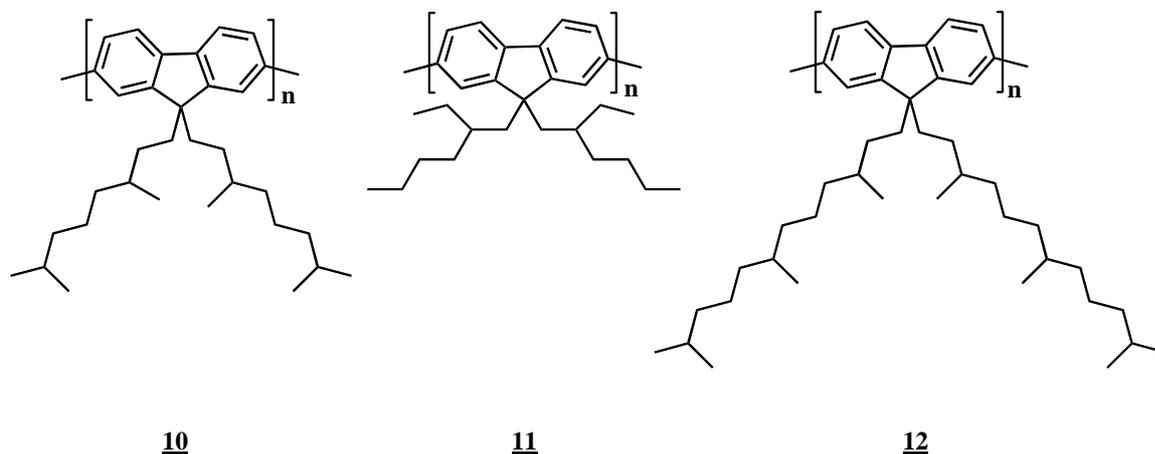
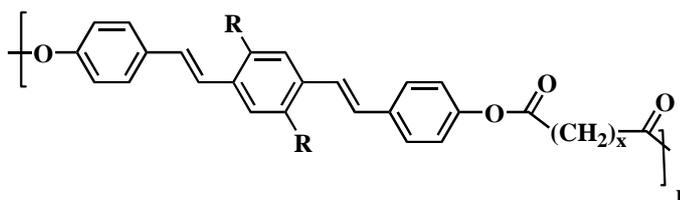


Bild 2-1: Polyfluorene mit unterschiedlichem Substitutionsmuster

Diese alkylsubstituierten Polyfluorene besitzen sehr ähnliche optische Eigenschaften, vor allem in isotroper Lösung und mit Einschränkungen auch im Festkörper. Neben den optischen Eigenschaften der Polyfluorene ist vor allem ihre Fähigkeit, thermotrop flüssigkristalline Phasen auszubilden, ein hervorstechendes Merkmal dieser Verbindungsklasse. Die meisten der hier dargestellten Polyfluorene besitzen Übergangstemperaturen in die nematische flüssigkristalline Phase $T_{C \rightarrow LC}$ im Bereich von 100 – 250 °C, abhängig vom Molekulargewicht und dem Substitutionsmuster.

Während flüssigkristallines Verhalten an niedermolekularen Verbindungen wie dem Cholesterylbenzoat **9** schon länger bekannt ist, beschäftigte man sich erst Mitte des letzten Jahrhunderts mit dem Phänomen der Mesophasen bei Polymeren. Polymere können mesogene Struktureinheiten entweder in der Haupt- oder in den Seitenketten enthalten. Flüssigkristalline π -konjugierte Polymere sind erst seit kurzem bekannt. Beispiele für solche LC-Polymere des Hauptkettentyps sind neben den Polyfluorenen z.B. Distyrylbenzen-Einheiten enthaltende Polyester **13**^[73-79] (Bild 2-2).



13

Bild 2-2: Flüssigkristalliner Polyester mit Distyrylbenzen-Einheiten

Orientierte LC-Polymere, die polarisiertes Licht emittieren können, sind im Bereich von Anzeigeelementen von Interesse, da sie die Möglichkeit eröffnen, auf ansonsten notwendige, intensitätsmindernde Polarisationsfolien zu verzichten. Die für die Emission polarisierten Lichts notwendige intrinsische Anisotropie der Übergangsdipolmomente läßt sich durch eine Orientierung der Moleküle im flüssigkristallinen Zustand erreichen.

Hierbei gibt es mehrere Möglichkeiten, wie eine Ausrichtung der Flüssigkristalle erfolgen kann. Bereits intensiv untersucht ist die Orientierung auf geriebenen Polyimidschichten^[80,81]. Der Flüssigkristall wird dabei auf das zuvor mechanisch geriebene Substrat aufgebracht und unter Inertatmosphäre oberhalb der Übergangstemperatur in die flüssigkristalline Phase getempert. Darauf folgt eine schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur, um den Grad der erzielten Orientierung „einzufrieren“. Derart vorbehandelte Polyfluorenefilme weisen z.B. in Absorption, Photo- und Elektrolumineszenz eine Anisotropie von 15 bis 40 auf^[81-85], deren Ausmaß wesentlich durch das Substitutionsmuster in 9,9-Position des Fluoren-Bausteins geprägt wird^[86]. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß das Substrat mechanisch gerieben werden muß. Solche Reibeprozesse wurden nicht für weiche Substanzen wie Polyimid, sondern für harte Materialien wie Glas oder andere harte, anorganische Orientierungsschichten entwickelt. Zum Reiben von Polyimiden werden weiche Materialien, meist Textilbänder aus Baumwolle, Samt oder Rayon, verwendet^[87]. Weiterhin sind die mikroelektronischen Herstellungsprozesse oft empfindlich gegen Staubpartikel, die beim Reiben entstehen. Die Orientierung des Polymer/Polyimid-Systems kann nachträglich nicht mehr geändert werden.

Eine Möglichkeit zur Realisierung von variablen Orientierungen stellen Orientierungsschichten bestehend aus photoadressierbaren Polymeren (PAPs) dar. Systeme aus organischen, photoadressierbaren Materialien sind in den letzten Jahren eingehend

2. Oligomere auf Fluorenbasis

untersucht und beschrieben worden^[88-91]. Der Vorteil dieser Methode ist die berührungslos orientierbare und reorientierbare Ausrichtung der in den PAPs eingebundenen Azobenzol-Gruppen, die als photoadressierbare Einheiten fungieren. Bei diesen Systemen beruht die Ausrichtung auf einer photoinduzierten Umorientierung der Azo-Gruppen, wobei die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der Farbstoffmoleküle als Motor des Prozesses dient.

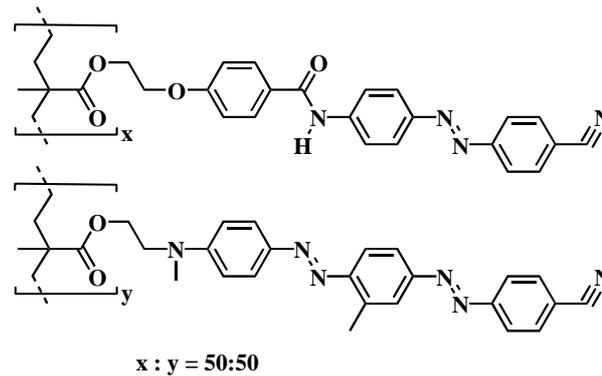


Bild 2-3: Photoadressierbares Polymer mit Azobenzol-Gruppen in den Seitenketten (KOST-302) von der BAYER AG

Unter Bestrahlung mit polarisiertem Licht durchlaufen die Azo-Gruppen *cis-trans*-Isomerisierungszyklen, sofern das Übergangsdipolmoment für diese Anregung in die Polarisationsebene des Lichtes fällt (Bild 2-4).

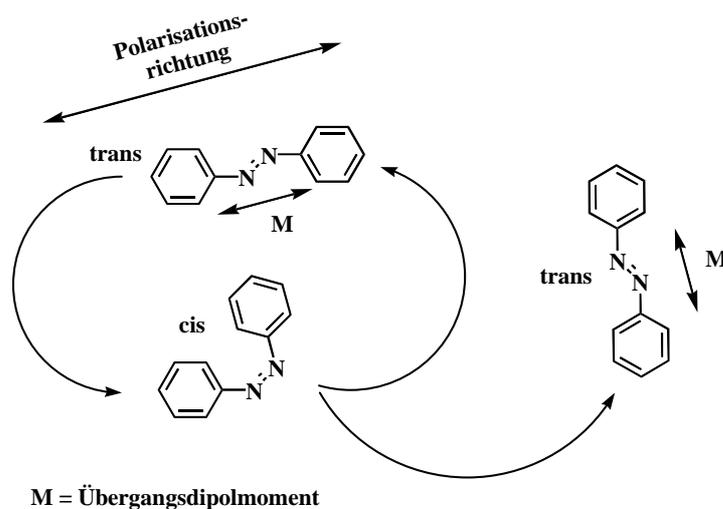
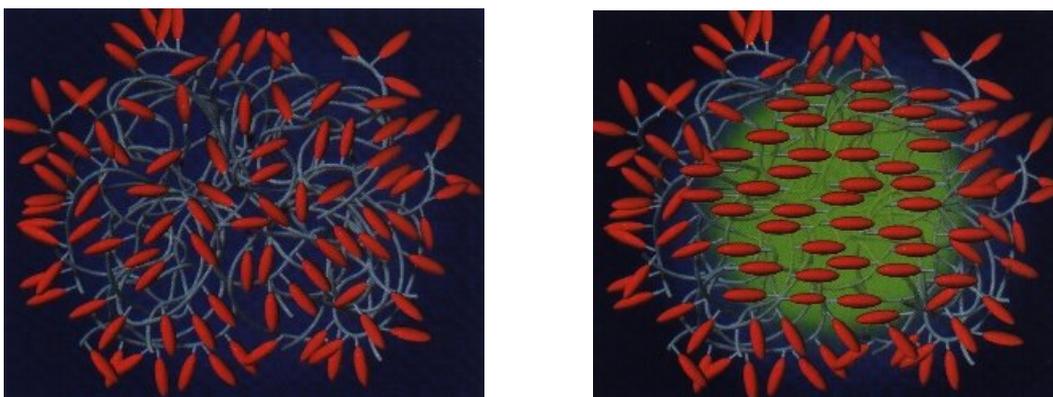


Bild 2-4: *cis-trans* Isomerisierungszyklen von Azobenzol unter Bestrahlung mit polarisiertem Licht

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Auf diese Weise ändern die Moleküle mit jedem Isomerisierungsschritt ihre Orientierung in der molekularen Matrix so lange, bis schließlich keine Anregung mehr stattfindet. Im idealisierten Endzustand sind alle photoadressierbaren Gruppen senkrecht zur Polarisationssebene des eingestrahnten Lichts orientiert. Dieser als PhotoSelektion bezeichnete Prozeß^[92] resultiert makroskopisch in einer Induzierung einer optischen Anisotropie und damit in einer Doppelbrechung im Material (Bild 2-5).



*Bild 2-5: Modell zur Orientierung photoadressierbarer Gruppen senkrecht zur Polarisationssebene des eingestrahnten Lichts
Bild links: Ausgangszustand – Isotrope Anordnung der Azobenzole
Bild rechts: Endzustand – Anisotrope Anordnung der Azobenzole*

Zur Orientierung werden die PAP-Filme einer mehrminütigen Bestrahlung durch einen Ar-Ionen-Laser unterzogen. Anschließend werden auf die bestrahlten PAP-Filme Lösungen der Polyfluorene aufgeschleudert. Diese Schichtsysteme werden anschließend bei einer Temperatur von ca. 150 °C getempert und die optische Anisotropie durch polarisierte Absorptions- und Emissionsspektroskopie gemessen. Derart vorbehandelte Polyfluorenefilme erreichen einen Grad der Orientierung mit Polarisationsverhältnissen von 8 – 17.

2.2 Monodisperse Oligomere auf Fluorenbasis 117 – 123

Monodisperse Fluorenologomere stellen aufgrund ihrer definierten chemischen Struktur ein Modellsystem für Polyfluoren dar und sollten eine systematische Untersuchung von Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen ermöglichen. Gleichzeitig können Nachteile der Polymere, wie beispielsweise eine hohe Viskosität und eine breite Molmassenverteilung, vermieden werden.

Unter Variation der Molekülform soll versucht werden, bei Fluorenologomeren neben nematischen auch höhergeordnete smektische Mesophasen zu erhalten. Im Gegensatz zu konjugierten Fluorenologomeren, die nematische LC-Phasen ausbilden, wie z.B. das Pentamer^[93] **14**, sind Fluorenologomere, die smektische Mesophasen ausbilden, bisher nur wenig bekannt. Beim Heptamer^[93] **15** sind smektische Mesophasen beschrieben worden, wie auch beim Terthiophen^[67] **16** (Bild 2-6).

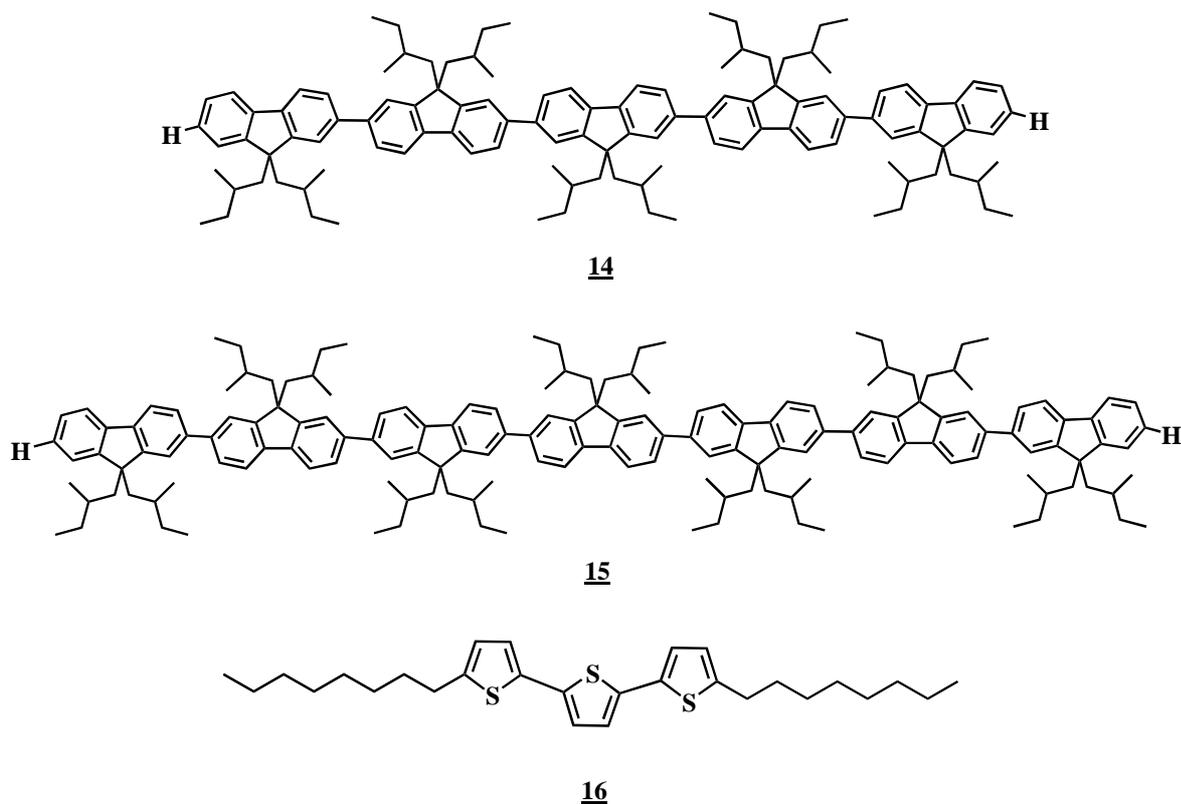
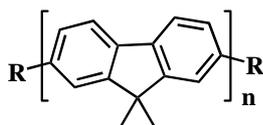


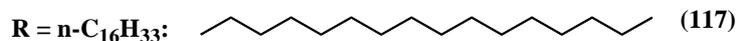
Bild 2-6: Fluorenpenta- und heptamer **14**, **15** und Terthiophen **16**

2. Oligomere auf Fluorenbasis

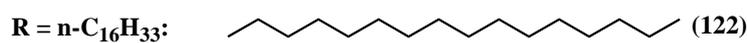
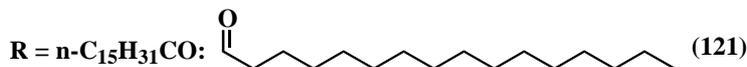
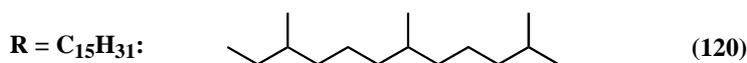
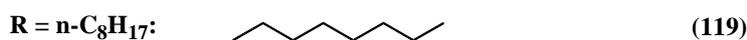
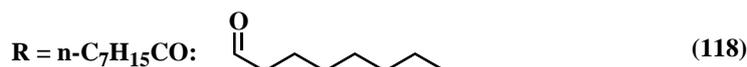
Im Unterschied zu den Fluorenoligomeren **14** und **15** sind beim Terthiophen-Derivat **16** die solubilisierenden Seitenketten in 2,5''-Positionen eingefügt. Eine ähnliche Strategie soll nun auch bei den Fluorenoligomeren verfolgt werden. Es soll eine Reihe neuer monodisperser Fluorenoligomere in Form von Dimeren, Trimeren und Pentameren hergestellt werden. Diese Oligomere bestehen aus einem starren Grundkörper aus Fluoreneinheiten, die mit Methylgruppen in 9,9-Position alkyliert sind. Die Alkylierung mit Methylgruppen wird im Hinblick auf die chemische Stabilität gewählt. In 9,9-Position unsubstituierte Fluorenverbindungen können leicht oxidiert werden und Defekte in Form von Fluorennon-Einheiten ausbilden^[94]. Zusätzlich sind die Oligomere mit Flügelgruppen unterschiedlicher Länge in den terminalen 2,7-Positionen versehen (Bild 2-7). Die Flügelgruppen sollen neben der Verhinderung der Kristallisation auch zu einer guten Löslichkeit beitragen. Damit entspricht die Molekülarchitektur der eines niedermolekularen, calamitischen Flüssigkristalls.



Dimer: $n = 2$



Trimer: $n = 3$



Pentamer: $n = 5$

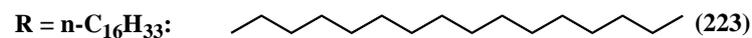


Bild 2-7: Monodisperse Fluorenoligomere

Durch lange Flügelgruppen und den kurzen Methylgruppen an den Fluoreneinheiten stellt sich ein hohes Länge/Durchmesser-Verhältnis (aspect ratio) im Molekül ein, welches für die Ausbildung von LC-Phasen günstig ist. Die Flügelgruppen erhöhen mit steigender Kettenlänge zudem die Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen, indem sie die für nematische Phasen typische Gleitbewegung der Moleküle gegeneinander stören^[95].

2.2.1 Synthese

Bevor auf die Synthese näher eingegangen wird, soll der Fluoren-Grundkörper hinsichtlich Reaktivität und der daraus resultierenden Zugänglichkeit für Derivatisierungen vorgestellt werden. Fluoren ist ein Biphenyl, in dem zwei ortho-Positionen über eine Methylengruppe verbunden sind (Bild 2-8).

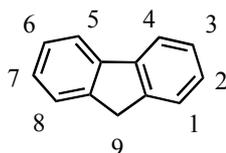


Bild 2-8: Struktur von Fluoren

Die 2- und 7-Positionen entsprechen den para-Positionen im Biphenyl und sind bei elektrophilen aromatischen Substitutionen, z.B. bei einer Bromierung, die reaktivsten Stellen. Daneben ist die Methylengruppe ein wichtiges Reaktionszentrum.

Ein besonders interessantes Phänomen der Fluoren-Chemie ist die Acidität der Verbindung. Bei einer Alkylierung des für unsere Synthesen wichtigen 2,7-Dibromfluorens wird mittels einer Base (z.B. NaOH in DMSO) das entsprechende Fluorenylanion erzeugt (Bild 2-9). Die erhöhte CH-Acidität der H-Atome in Position 9 des Fluoren-Grundgerüsts läßt sich auf die Bildung eines aromatischen, konjugierten π -Systems im negativ geladenen Fünfring zurückführen; das entstehende Fluorenyl-Anion kann leicht von Elektrophilen angegriffen werden.

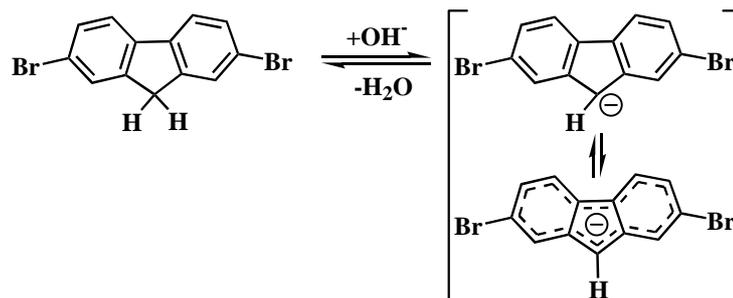


Bild 2-9: Konjugiertes π -System des 2,7-Dibromfluorenyl-Anions

Das Fluorenylanion lässt sich dadurch leicht durch ein Alkylbromid (bzw. ein Alkylchlorid bei erhöhter Temperatur) alkylieren^[96] (Bild 2-10).

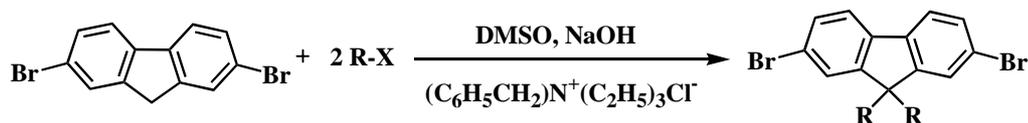


Bild 2-10: Dialkylierung von 2,7-Dibromfluoren

Die Verwendung eines Überschusses an Base und Alkylierungsreagenz stellt sicher, daß die Alkylierung möglichst vollständig erfolgt. Verbleibendes monoalkyliertes Produkt kann chromatographisch abgetrennt werden.

Monoalkylierte Fluorenverbindungen können leicht oxidiert werden und somit zu Fluorenon-Einheiten führen (Bild 2-11). Solche Ketodefekte stellen in Polymerketten (Polyfluoren) niedrigerenergetische Fallen dar, in denen einzelne Excitonen während der Diffusion entlang des Fluorengrundkörpers gefangen werden und zu niederenergetischen Emissionsbanden führen können^[94]. Eine Möglichkeit der Detektion unerwünschter monoalkylierter Fluorenverbindung in C(9)-Position ist durch die ¹H-NMR Analyse gegeben. Ein Signal bei $\delta = 4,0$ ppm zeigt das Proton des nur monoalkylierten C(9)-Kohlenstoffs. Allerdings ist diese Detektionsmöglichkeit mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektrometrie beschränkt, da Defekt-Konzentrationen < 1 % nicht zugänglich sind.

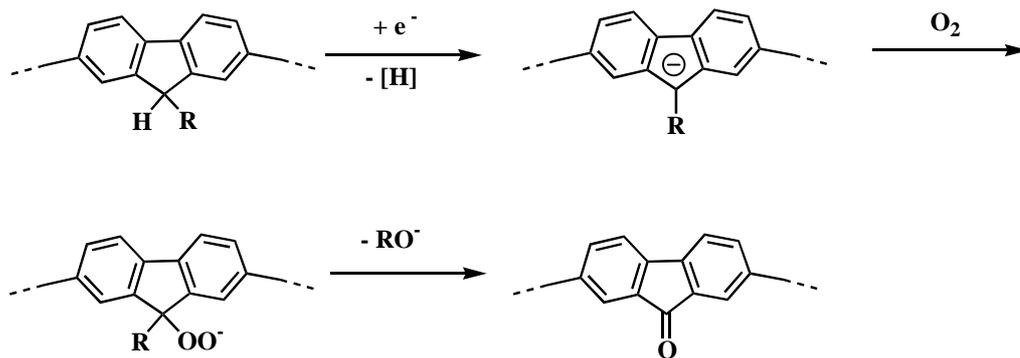


Bild 2-11: Postulierter Mechanismus zur Entstehung von Keto-Defekten

2.2.1.1 Monomersynthese

Um monodisperse Fluorenologomere zu synthetisieren, muß eine Reihe bestimmter monofunktioneller (Bild 2-12) und difunktioneller Monomerbausteine (Bild 2-13) selektiv hergestellt werden, die dann in Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen zu Oligomeren umgesetzt werden.

Die monofunktionellen Monomere sollen an 2-Position die funktionelle Gruppe (Brom oder Boronsäureester) und an 7-Position die Flügelgruppe tragen. Hierzu wird monofunktionelles 2-Bromfluoren **I** zunächst in 9-Position dimethyliert. Anschließend erfolgt der Einbau der Flügelgruppen in einer Friedel-Crafts-Acylierung von dimethyliertem 2-Bromfluoren **II** mit einem Carbonsäurechlorid und man erhält das Acylfluoren **III**. Dieses kann in einem weiteren Reaktionsschritt in das Alkylderivat **IV** überführt werden. Die monofunktionellen Monomere **III** und **IV** dienen als terminale Bausteine in den Aryl-Aryl-Kupplungen bei der Dimer- und Trimer-Synthese. Das Boronatmonomer **V** wird zum Aufbau höherer Homologe benötigt und aus **IV** durch Umsetzung mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hergestellt.

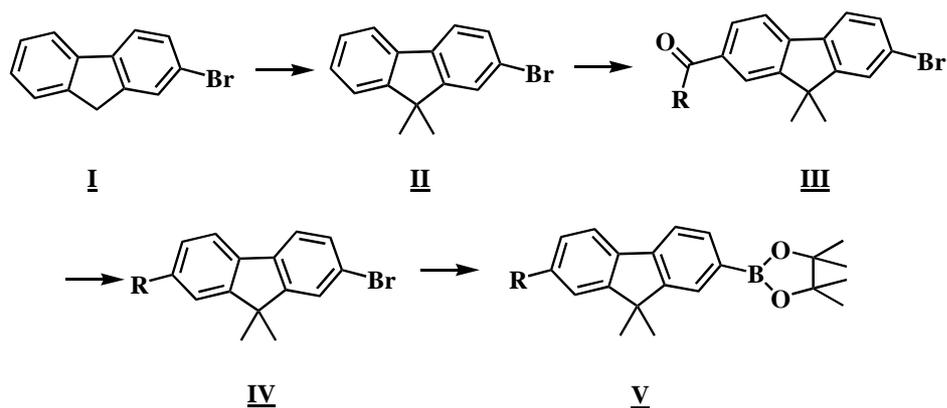


Bild 2-12: Allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung 9,9-dimethyl-substituierter, monofunktionaler Monomere mit Brom bzw. Boronsäureester in 2-Position und einer Flügelgruppe in 7-Position

Das difunktionelle Diborolanmonomer **IX** spielt bei der Trimer- und Pentamersynthese eine Schlüsselrolle und soll in 2- und 7-Position Boronsäureesterfunktionen tragen. Dazu wird 2,7-Dibromfluoren **VII** zuerst in 9-Position dimethyliert und in einem zweiten Reaktionsschritt mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zum Diborolanmonomer **IX** umgesetzt.

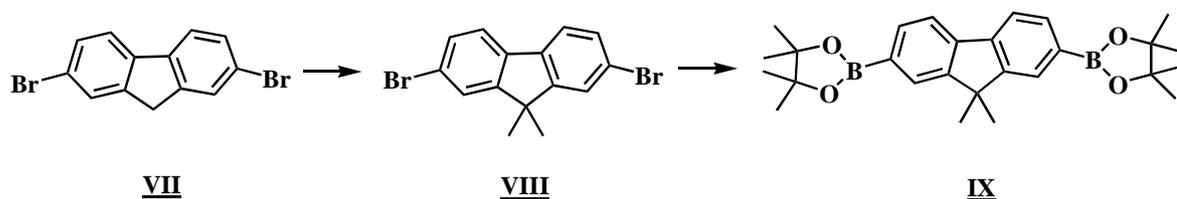


Bild 2-13: Allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung von Diborolanmonomer **IX**

2.2.2.1.1 Monofunktionelle Monomere

Als Ausgangsmaterial wurde das kommerziell erhältliche 2-Bromfluoren **104** verwendet. Die Methylierung erfolgte mit Methyljodid in DMSO, 50 %-iger Natriumhydroxidlösung und Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator (Bild 2-14).

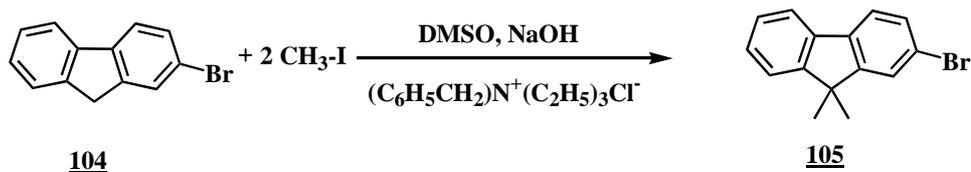


Bild 2-14: Dialkylierung von 2-Bromfluoren

Das 2-Brom-9,9-dimethylfluoren **105** wurde mit Petrolether als Eluent säulen-chromatographisch aufgearbeitet und aus Ethanol umkristallisiert. **105** konnte in 76 %iger Ausbeute gewonnen werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich das erwartete Signal der aliphatischen Kohlenstoffe der Methylgruppen bei $\delta = 27,1$ ppm. Die Protonen der Methylgruppen ergeben im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 1,40$ ppm. Durch Integration dieser und der Signale der aromatischen Protonen wurde das erwartete Intensitätsverhältnis von 6 : 7 gefunden. Ein weiteres Indiz auf vollständige Alkylierung ergibt sich aus dem fehlenden Signal bei $\delta = 4,0$ ppm für Wasserstoffe in C(9)-Position.

105 wurde in den folgenden Reaktionsschritten mit Flügelgruppen versehen. Hierzu wurde die Friedel-Crafts-Acylierung gewählt, da sie die wichtigste Syntheseroute für aromatische und aromatisch-aliphatische Ketone darstellt. Als Acylierungsmittel werden Carbonsäurechloride verwendet. Durch Wechselwirkung des Säurechlorids mit dem Friedel-Crafts-Katalysator können sich als eigentliche elektrophile Agentien I, II und das Carbeniumion III bilden:

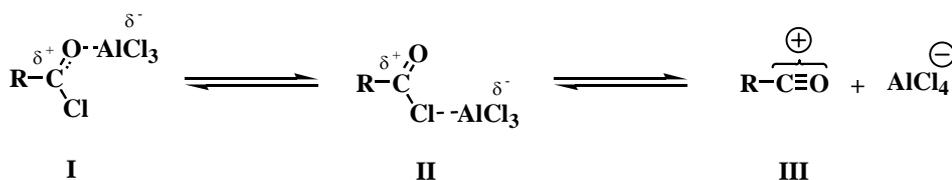


Bild 2-15: Reaktive Spezies bei der Friedel-Crafts-Acylierung

Die Lage der Gleichgewichte hängt dabei von der Art der Reaktionspartner und vom Lösungsmittel ab. Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante begünstigen die Bildung von III. Die 2- und 7-Positionen im Fluoren sind bei elektrophilen aromatischen Substitutionen die reaktivsten Stellen. Da die 2-Position bereits mit Brom besetzt ist, erfolgt der Angriff in 7-Position.

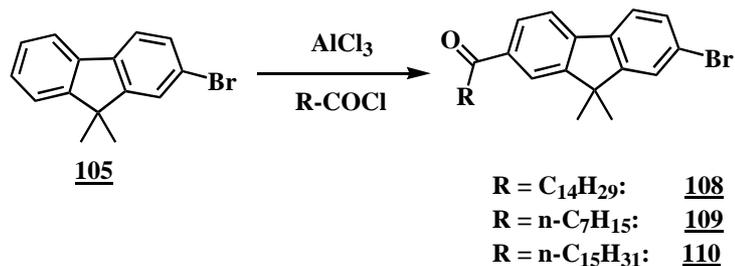


Bild 2-16: Friedel-Crafts-Acylierung von 2-Brom-9,9-dimethylfluoren

105 wurde mit unterschiedlichen Carbonsäurechloriden wie 3,7,11-Trimethyldodecan-, Octan- und Hexadecansäurechlorid in einer Friedel-Crafts-Acylierungen umgesetzt (Bild 2-16). Dazu wurde in Dichlormethan eine äquimolare Menge an AlCl₃ als Lewis-Säure dispergiert und anschließend mit Carbonsäurechlorid und **105** umgesetzt. Nach 72 Stunden erfolgte der Aufarbeitungsprozeß und die freigesetzten Ketone **108**, **109** und **110** wurden durch Kristallisation aus Hexan isoliert. Die weißen Feststoffe wurden für **108** in 35 %iger, für **109** in 53 %iger und für **110** in 46 %iger Ausbeute erhalten. Die NMR-Spektren weisen eindeutig auf die Bildung der Ketone **108**, **109** und **110** hin. Man beobachtet im ¹³C-NMR-Spektrum neben zusätzlichen aliphatischen Kohlenstoffsignalen, bedingt durch die eingebaute Flügelgruppe, ein Signal bei 200.6 ppm, welches auf den Kohlenstoff der Carbonylverbindung zurückzuführen ist. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett bei 2,93 ppm für die beiden Protonen der α-Methylengruppe (Bild 2-17). Im aromatischen Bereich ergeben sich Signale für die zur Flügelgruppe ortho-ständigen Protonen an C(6) und C(8) in Form eines Doppeldoublets (dd) bei δ = 7,90 ppm und eines Doublets (d) bei δ = 7,94 ppm.

2. Oligomere auf Fluorenbasis

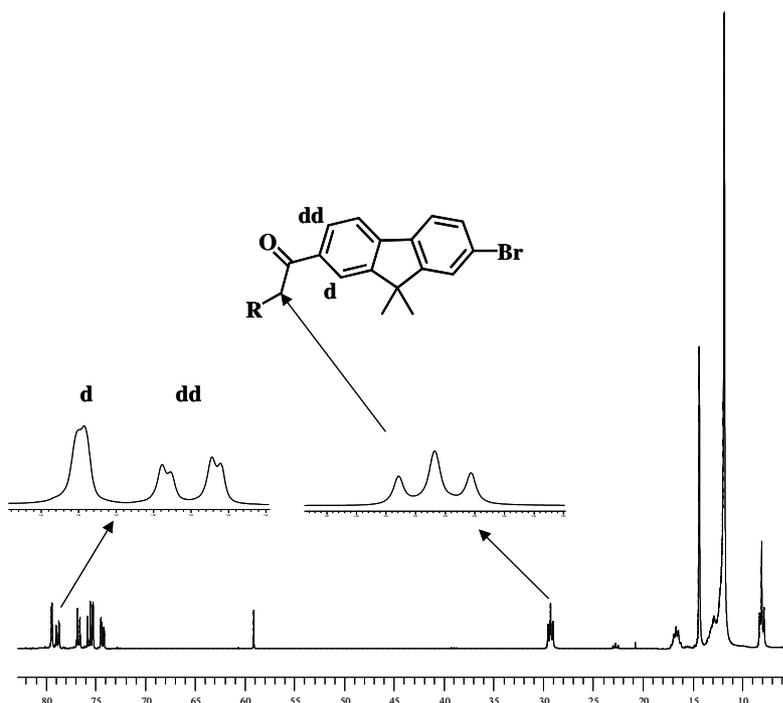


Bild 2-17: ^1H -NMR-Spektrum von **110**. Die Ausschnitte zeigen zum einen ein Dublett und ein Doppeldublett der aromatischen Protonen an C(8) und C(6) und zum anderen ein Triplett der aliphatischen Protonen der α -Methylengruppe

Um die Ketone **108**, **109** und **110** in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe **111**, **112** und **113** zu überführen, muß eine Reduktion vorgenommen werden. Eine geeignete Methode dafür ist die Wolff-Kishner-Reduktion. Wenn man ein Hydrazon eines Aldehyds oder Ketons in Gegenwart von Natrium oder Natriumalkoholat im Autoklav auf 200 °C erhitzt, so spaltet sich Stickstoff ab, und die Carbonylverbindung wird zum Kohlenwasserstoff reduziert (Bild 2-18).

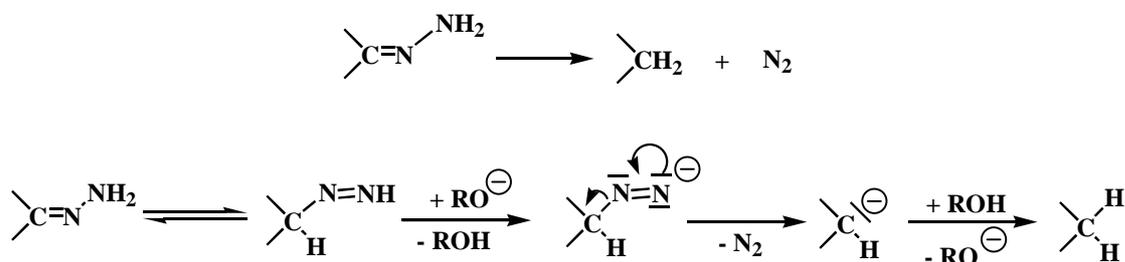


Bild 2-18: Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Eine Alternative zur klassischen Durchführung der Wolff-Kishner-Reduktion mit der Zersetzung der Hydrazone bei etwa 200 °C im Autoklaven ist die Variante nach Huang-Minlon. Hierbei wird das Hydrizon in hochsiedendem Triethylglycol aus **108**, **109** oder **110** und Hydrazin dargestellt (Bild 2-19) und sofort ohne Isolierung auf 195 °C erhitzt, wobei drucklos gearbeitet werden kann. Das Reaktionswasser wird gleichzeitig aus dem System abdestilliert.

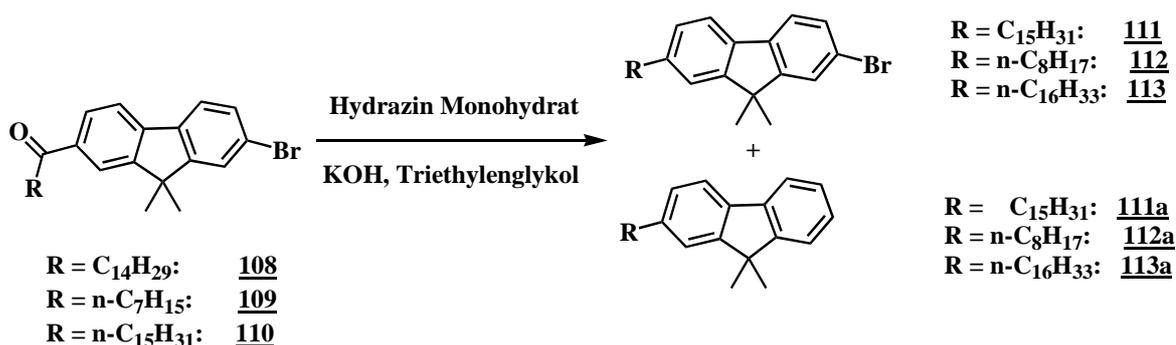


Bild 2-19: Wolff-Kishner-Reduktion der Ketone **108**, **109** und **110**

Die Reaktion wurde für 20 h bei 195 °C durchgeführt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit Wasser verdünnt, mit Ether vorsichtig extrahiert und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand aus 2-Isopropanol umkristallisiert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist (unter Erhalt der aliphatischen Kohlenstoffsignale der Flügelgruppe) das Signal des Kohlenstoffs der Carbonylverbindung bei $\delta = 200,6$ ppm verschwunden. Im 1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein neues Triplett der beiden Protonen am α -Kohlenstoff der Flügelgruppe bei $\delta = 2,60$ ppm (Bild 2-20). Im aromatischen Bereich ergeben sich neue Signale für die zur Flügelgruppe ortho-ständigen Protonen an C(6) und C(8) in Form eines Doppeldoublets (dd) bei $\delta = 7,10$ ppm und eines Doublets (d) bei $\delta = 7,15$ ppm.

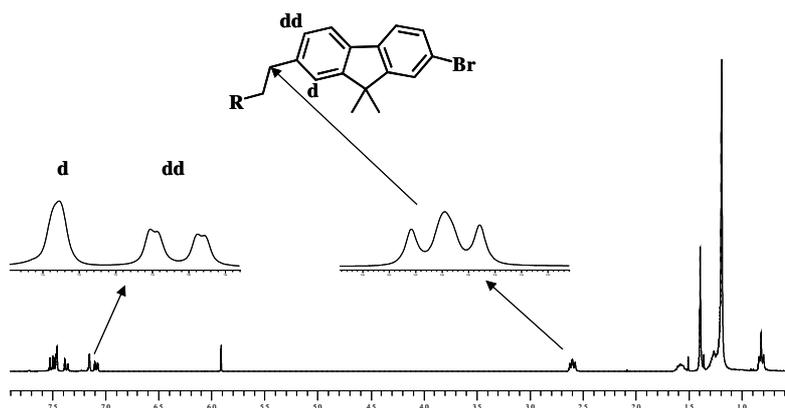


Bild 2-20: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **113**. Die Ausschnitte zeigen die Signale der aromatischen Protonen an C(8) und C(6) und der aliphatischen Protonen am α -Kohlenstoff der Flügelgruppe

Durch die harten Reaktionsbedingungen entstand neben **111**, **112** und **113** auch die in 2-Position debromierten Fluorene **111a**, **112a** und **113a** als Nebenprodukte, die mit Hilfe der massenspektrometrischen Untersuchung detektiert werden konnten. **111a**, **112a** und **113a** stören bei weiteren Reaktionen nicht, da sie keine Funktionalität besitzen. Um später jedoch äquimolare Mengen einsetzen zu können, wurde das Reaktionsgemisch mit Benzyltrimethylammoniumtribromid (BTMA- Br_3) und ZnCl_2 in Essigsäure nachbromiert. Eine erneute FD-Massenspektrometrische Untersuchung ergab den Beweis, daß nun ausschließlich die Zielprodukte **111**, **112** und **113** erhalten wurden. Obwohl BTMA- Br_3 als Bromierungsreagenz im Überschuß eingesetzt wurde, erfolgte die Bromierung nur an 2-Position. Die weissen Feststoffe wurden für **111** in 44 %iger, für **112** in 72 %iger und für **113** in 78 %iger Ausbeute erhalten.

Für den Aufbau höherer Homologen in späteren Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen wurde **113** in einem weiteren Reaktionsschritt bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ lithiiert und anschließend mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan umgesetzt (Bild 2-21). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einer Mischung aus Ethylacetat und Petrolether als Eluent und anschließender Umkristallisation aus Hexan erhält man die Zielverbindung **114** als weisse Kristalle in 69 %iger Ausbeute.

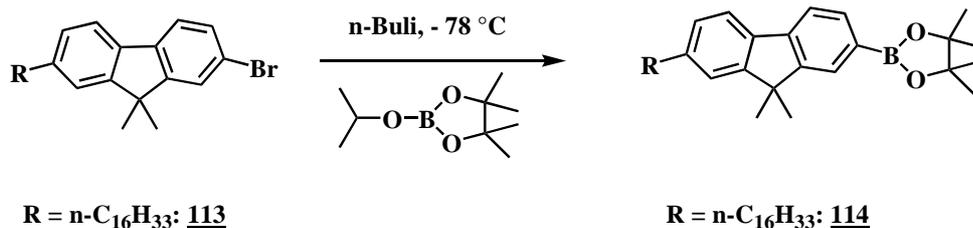


Bild 2-21: Umsetzung von **113** mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zur Darstellung von **114**

Neben der massenspektrometrischen Untersuchung liefern auch die NMR-Spektren eindeutige Beweise, daß das Zielprodukt **114** erhalten wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben sich neue Signale für die zur Boronsäureestergruppe ortho-ständigen aromatischen Protonen an C(3) und C(1) in Form eines Dubletts bei $\delta = 7,73$ ppm und eines Singulett bei $\delta = 7,79$ ppm.

2.2.2.1.2 Difunktionelle Monomere

Zur Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren wurde als Ausgangsmaterial kommerziell erhältliches Dibromfluoren verwendet. Die Methylierung erfolgt analog zu Kapitel 2.2.2.1.1 (Bild 2-22).

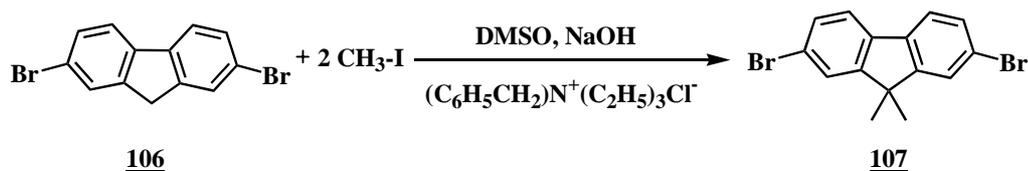


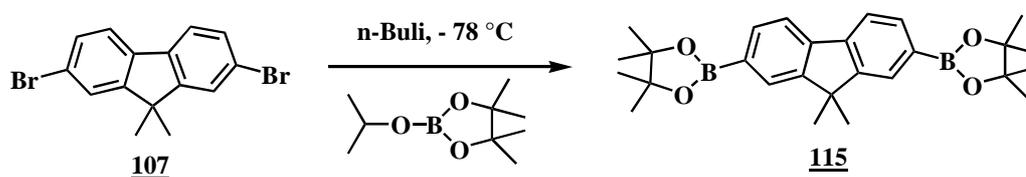
Bild 2-22: Dimethylierung von 2,7-Dibromfluoren

Das 2,7-Dibrom-9,9-dimethylfluoren **107** konnte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit Petrolether als Eluent in 72 %iger Ausbeute gewonnen werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den aromatischen Kohlenstoffsignalen ein zusätzliches Signal bei $\delta = 27,1$ ppm der aliphatischen Kohlenstoffe der Methylgruppen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Protonen der Methylgruppen als Singulett bei $\delta = 1,40$ ppm. Durch Integration dieser und der Signale der aromatischen Protonen wurde das erwartete

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Intensitätsverhältnis von 6 : 6 gefunden. Ein weiteres Indiz auf vollständige Alkylierung ergibt sich aus dem fehlenden Signal bei $\delta = 4,0$ ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für Wasserstoffe in C(9)-Position.

In einem weiteren Schritt wurde das Dibrommonomer **107** bei -78 °C lithiiert und anschließend mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan umgesetzt (Bild 2-23). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Hexan erhält man das gewünschte Diborolanmonomer **115** in Form weißer Kristalle in 66 %iger Ausbeute.



*Bild 2-23: Umsetzung von **107** mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2dioxaborolan zur Darstellung von **115***

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist bei $\delta = 1,29$ ppm ein Singulett für die endständigen Methylprotonen der Boronsäureesterfunktionen sichtbar. Durch Integration dieser und der Signale der aromatischen Fluorenprotonen wurde das erwartete Intensitätsverhältnis von 24 : 6 gefunden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigen sich die Signale der Kohlenstoffe der Boronsäureester bei $\delta = 83,9$ ppm und $\delta = 25,3$ ppm.

2.2.1.2 Oligomersynthese

Nach der erfolgreichen Synthese der mono- und difunktionellen Monomere soll der Aufbau monodisperser Fluorenoligomere schrittweise in Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen erfolgen. Dazu soll die palladiumkatalysierte Kupplung nach Suzuki und die nickelkatalysierte Kupplung nach Yamamoto Verwendung finden. Eine allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Dimeren, Trimeren und Pentameren ist in Bild 2-24 dargestellt.

2. Oligomere auf Fluorenbasis

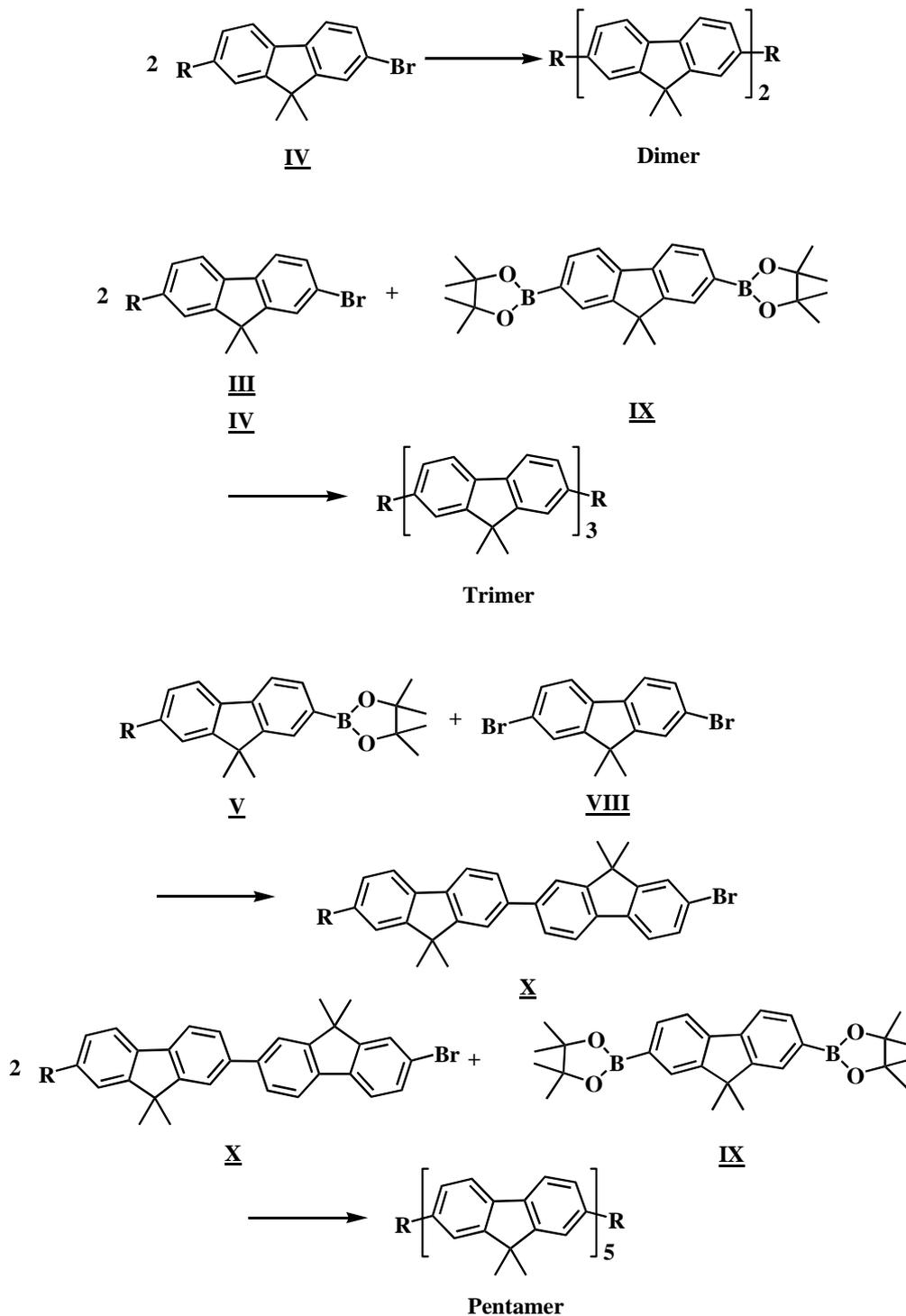


Bild 2-24: Allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung monodisperser Oligomere auf Fluorenbasis

Die kürzesten Oligomere der Serie von Zielstrukturen, die Fluorendimere, werden unter Einsatz monofunktionaler Monomere **IV** mit Hilfe von nickeltakatalysierten Kupplungen nach Yamamoto dargestellt. Die nächsten Glieder der homologen Serie, die Fluorentrimere, werden

2. Oligomere auf Fluorenbasis

aus monofunktionellen Acylfluorenen **III** oder Alkylderivaten **IV** durch Umsetzung mit difunktionellen Diborolanmonomeren **IX** in palladiumkatalysierten Kupplungen nach Suzuki synthetisiert. Die längsten Oligomere der Serie, die Fluorenpentamere, werden in zwei Stufen aufgebaut. In einem ersten Reaktionsschritt wird ein monofunktionelles Fluorendimer **X** aus monofunktionellem Boronatmonomer **V** durch Umsetzung mit difunktionellem Dibromfluoren **VIII** in einer Kupplung nach Suzuki hergestellt. Dieses monofunktionelle Fluorendimer **X** wird dann in einem zweiten Syntheseschritt zusammen mit difunktionellem Diborolanmonomeren **IX** zu einem Pentameren umgesetzt.

Im folgenden sollen die Mechanismen der palladiumkatalysierten Kupplung nach Suzuki und der nickelkatalysierten Kupplung nach Yamamoto beschrieben werden.

Von Suzuki^[97-99] wurde der in Bild 2-25 gezeigte allgemeine Katalysenzyklus für die palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion vorgeschlagen.

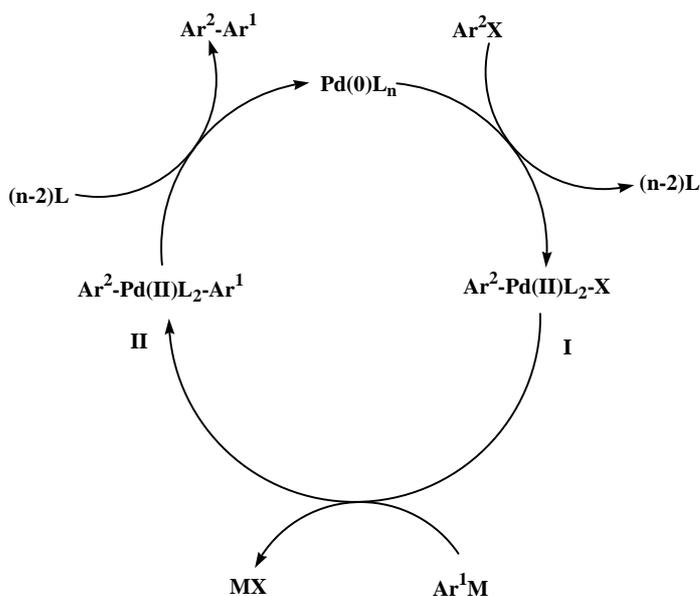


Bild 2-25: Vereinfachter Katalysenzyklus der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplungsreaktion (Ar = Aryl, L = Ligand, X = Halogenid (Br), M = Borsäurederivat)

Der erste Schritt des Katalysezyklus ist die oxidative Addition des Arylbromids an den katalytisch aktiven Palladium(0)-Komplex unter Bildung des Organopalladium(II)-Komplexes ($Ar^2-Pd(II)L_2-X$). Die oxidative Addition stellt oft den geschwindigkeits-

bestimmenden Schritt im Katalysenzyklus dar. Der nächste Schritt des Zyklus ist die Transmetallierung der Borverbindung mit dem Organopalladium(II)-Komplex unter basischen Bedingungen. Aus dem resultierenden Diorganopalladium(II)-Komplex ($\text{Ar}^2\text{-Pd(II)L}_2\text{-Ar}^1$) wird anschließend durch reduktive Eliminierung die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ($\text{Ar}^2 - \text{Ar}^1$) gebildet. Gleichzeitig wird die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies zurückgebildet. Obwohl die einzelnen Teilschritte im Detail oft komplizierter sind, gilt mittlerweile die Beteiligung der Spezies I und II (Bild 2-25) als gesichert^[97,100]. Als Pd(0)-Katalysator wird meist Tetrakis(triphenylphosphin)palladium ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) verwendet.

Im Gegensatz zu der Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki wird die Kupplung nach Yamamoto meist nicht katalytisch durchgeführt, sondern man verwendet stöchiometrische Mengen des Kupplungsreagenz Ni(COD)_2 . Eine katalytische Durchführung ist aber möglich, wenn das entstehende NiX_2 -Salz durch z.B. aktiviertes Zink wieder reduziert und damit in den Kreislauf zurückgeführt wird^[101].

Die Ni(0)-vermittelte Polykondensation halogenierter Aromaten geht ursprünglich auf die 1971 durch Semmelhack et al. beobachtete Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen unter Verwendung von Bis-(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (Ni(COD)_2) als reaktiver, nullwertiger Nickelspezies zurück^[102].

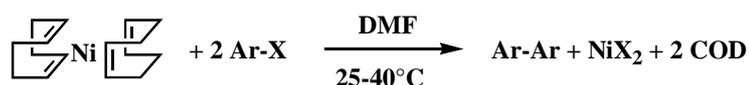


Bild 2-26: Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen mittels Ni(0) in DMF nach Semmelhack et. al.

Die in Bild 2-26 dargestellte Reaktion zur C-C-Verknüpfung aromatischer Einheiten unter milden Bedingungen ist eine präparativ wertvolle Alternative zur damals häufig verwendeten Cu-katalysierten Ullmann-Kupplung^[103], die unter wesentlich drastischeren Bedingungen verläuft.

Während ihrer Studien zu elektrisch leitfähigen Polymeren machten Yamamoto et al. die Reaktion (Bild 2-26) zur Synthese π -konjugierter Polymere nutzbar und optimierten die Polykondensation durch Verwendung von 2,2-Bipyridyl (bpy) als Ligand^[104,105].

Detaillierte Untersuchungen zum Ablauf der Ni(0)-vermittelten Kupplung folgten allerdings erst geraume Zeit später durch Semmelhack et. al.^[106], Yamamoto et. al.^[107] sowie Kochi et.

2. Oligomere auf Fluorenbasis

umkristallisiert. Nach der Trocknung wurde das Dimer **117** als beiger Feststoff in 60 %iger Ausbeute erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich 12 Signale nichtäquivalenter Kohlenstoffe. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett der beiden Protonen am α -Kohlenstoff der Flügelgruppen bei $\delta = 2,63$ ppm. Im aromatischen Bereich ergeben sich Signale für die zur Flügelgruppe ortho-ständigen Protonen in Form eines Dubletts bei $\delta = 7,12$ ppm und eines Singulett bei $\delta = 7,20$ ppm. Durch Integration dieser und der Signale der restlichen aromatischen Protonen wird das erwartete Intensitätsverhältnis von 4 : 8 gefunden. Neben der NMR-Analyse weist auch die massenspektrometrische Untersuchung eindeutig auf die Bildung von **117** hin.

Die nächsten Glieder der homologen Serie, Fluorentrimere mit verschiedenen Flügelgruppen **118 - 122** (Bild 2-29), wurden mit Hilfe der Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki synthetisiert.

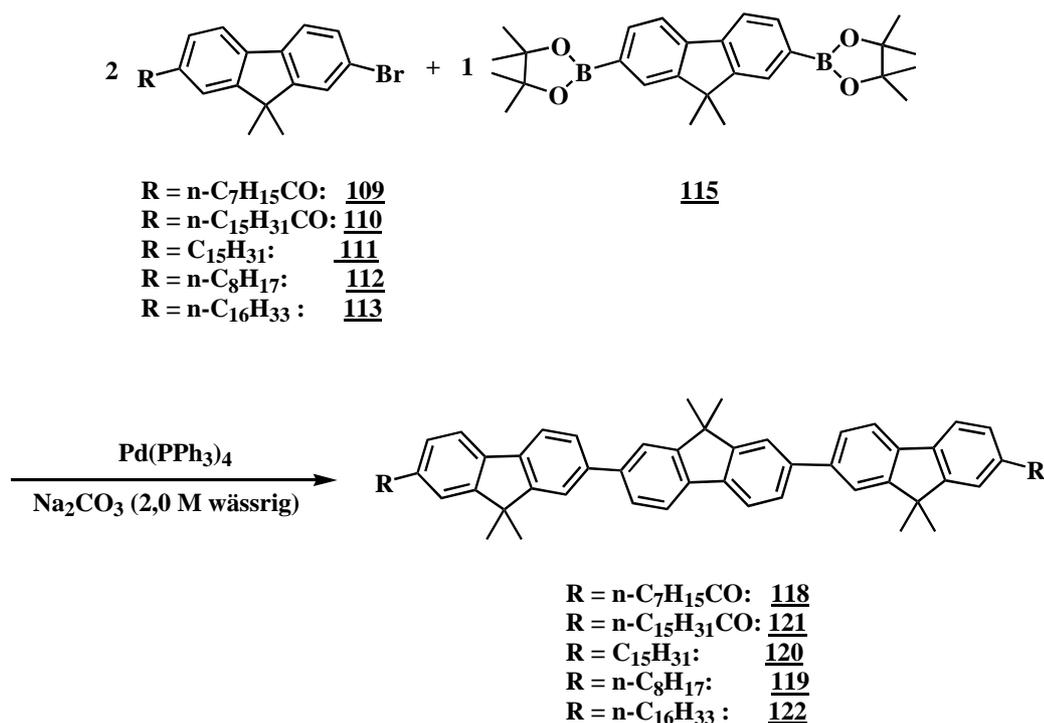


Bild 2-29: Darstellung der Fluorentrimere **118 - 122** mit Hilfe der palladiumkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki

Das Diborolanmonomer **115** wurde bei der Darstellung der Fluorentrimere **118**, **119**, **120**, **121** und **122** mit den entsprechenden Monomeren **109**, **110**, **111**, **112** und **113** umgesetzt. Die Aryl-Aryl-Kupplungen nach Suzuki erfolgten in Gegenwart eines Pd-Katalysators in THF

2. Oligomere auf Fluorenbasis

unter basischen Bedingungen (Natriumcarbonat-Lösung). Die Reaktionen wurden unter Argon und Lichtausschluß bei 80 °C für 3 Tage durchgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden mit einer Mischung aus Chloroform und Petrolether (1 : 10) als Eluent säulenchromatographisch aufgearbeitet und aus Ethanol umkristallisiert. Fluorentriemer **118** wurde in 45 %iger, **119** in 41 %iger, **120** in 68 %iger, **121** in 55 %iger und **122** in 50 %iger Ausbeute erhalten. Die Trimere zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum neben Kohlenstoffsignalen im aliphatischen Bereich 18 Signale nichtäquivalenter aromatischer Kohlenstoffe der drei Fluoreneinheiten. Die Trimere **118** und **121** mit Alkanoyl-Flügelgruppen zeigen zusätzliche Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe bei $\delta = 200,8$ ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man bei allen Trimeren ein Triplett der beiden Protonen am α -Kohlenstoff der aliphatischen Flügelgruppen. Im aromatischen Bereich ergeben sich Signale für die zur Flügelgruppe ortho-ständigen Protonen in Form eines Dubletts und eines Singulets. Das Intensitätsverhältnis dieser ortho-Protonen zu den übrigen aromatischen Protonen entspricht dem erwarteten Wert von 4 : 14. Auch mit Hilfe der massenspektrometrischen Untersuchung konnten die Zielprodukte **118** – **122** zugeordnet werden.

Das längerkettige Fluorenpentamer **123** wurde in zwei Syntheseschritten aufgebaut. Der erste Syntheseschritt war die Umsetzung von Fluorenborolan **114** mit zwei Äquivalenten Dibromfluoren **107** in einer Kupplungsreaktion nach Suzuki (Bild 2-30).

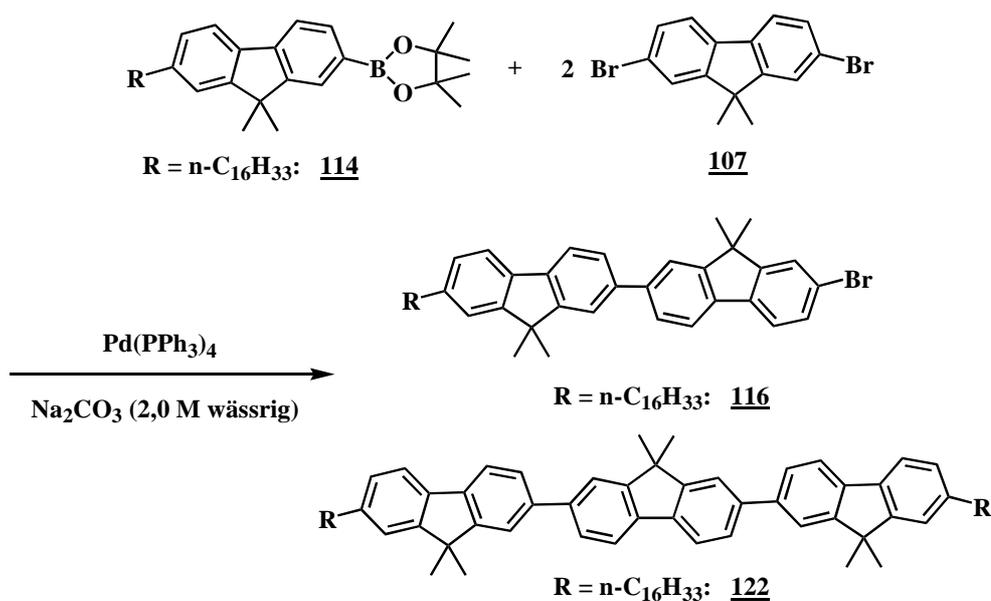


Bild 2-30: Darstellung von **116** mit Hilfe der palladiumkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki

$\delta = 7,14$ ppm und eines Singulett bei $\delta = 7,22$ ppm. Das Intensitätsverhältnis von ortho-ständigen zu übrigen Protonen entspricht dabei dem erwarteten Wert von 4 : 26.

2.2.2 Optische Eigenschaften

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten monodispersen Fluorenologomere zeigen eine bathochrome Verschiebung, d.h. eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu längeren Wellenlängen mit zunehmender Anzahl an Fluoreneinheiten (Bild 2-32).

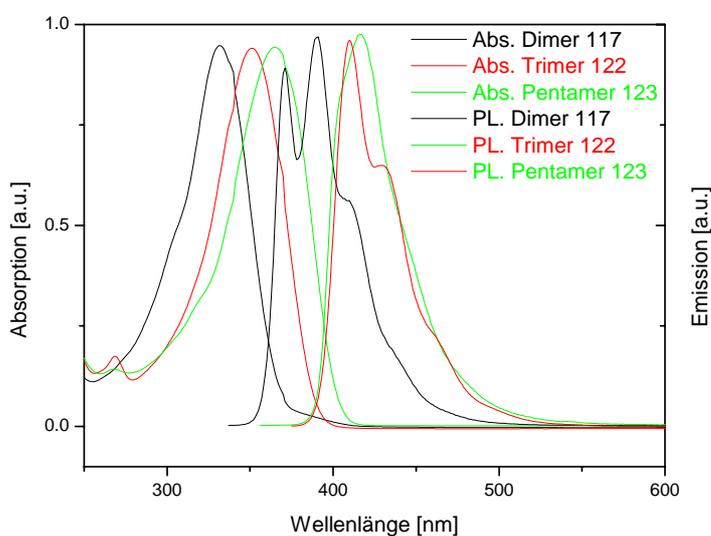


Bild 2-32: Intensitätsnormierte Absorptions- und Photolumineszenzspektren von Dimer, Trimer und Pentamer in CHCl_3 ($\lambda_{exc.}$: Dimer = 332 nm, Trimer = 352 nm und Pentamer = 365 nm)

Obwohl eine kontinuierliche Verschiebung der Absorptionsmaxima zu niedrigeren Energien beobachtet wird, ist im Gegensatz dazu eine Konvergenz der Emissionsmaxima bereits ab drei Fluoreneinheiten zu erkennen. Ähnliches beobachten auch Klärner et al.^[27]. Sie berichteten über eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima über das Decamer hinaus, während dessen sich die Emissionsmaxima ab dem Hexamer praktisch nicht mehr verschieben. Klärner et al. ermittelten aus einer Extrapolation der Absorptionsmaxima einer homologen Serie von Fluorenologomeren die effektive Konjugationslänge zu $n_{eff} = 11,8$, und damit zu ca. 24 Phenylen-Einheiten^[27]. Die sogenannte effektive Konjugationslänge ist ein Maß der räumlichen Delokalisierung des π -Systems und gibt an, mit welcher Moleküllänge eine

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Konvergenz der optischen Eigenschaften gegen die des entsprechenden Polymers (Polyfluoren) auftritt.

Tabelle 2-1 veranschaulicht Absorptions- und Emissionseigenschaften der Oligomere sowohl in Lösung als auch im Film. Durch eine zunehmende Anzahl an Fluoreneinheiten bzw. die damit zunehmende Konjugationslänge stellt sich eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima in Lösung wie auch im Film ein. Betrachtet man den Einfluß der Flügelgruppen in 2,7-Position bezüglich der optischen Eigenschaften, zeigen **118** und **121**, die Fluorentrimere mit Acylflügelgruppen, gegenüber den Alkylderivaten **119**, **120** und **122** ein um ca. 15 nm zu höherer Wellenlänge (bathochrom) verschobenes Absorptions- und Emissionsmaximum. Die Carbonylgruppe der Flügelgruppe ist im delokalisierten π -Elektronensystem der Oligomere mit eingebunden.

OFs	Absorption in CHCl ₃ $\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	Absorption im Film $\lambda_{\max, \text{Abs}}$ [nm]	Emission in CHCl ₃ $\lambda_{\max, \text{PL}}$ [nm]	Emission im Film $\lambda_{\max, \text{PL}}$ [nm]
117	332	305	371/391	416
119	352	344	412	434
120	351	340	416	426
122	352	340	415	429
123	365	353	430	444
118	366	361	430	442
121	366	355	431	442

Tabelle 2-1: Übersicht der optischen Eigenschaften aller Fluorenologomere in Lösung und im Film

Bei den Fluorenologomeren fällt weiterhin auf, daß sich im Film im Vergleich zur Lösung zum einen eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima, zum anderen eine bathochrome Verschiebung (Tabelle 2-1) der Emissionsmaxima einstellt. Blauverschiebungen von Absorptionsspektren beim Übergang von der Lösung zum Film finden hauptsächlich dann statt, wenn im Festkörper elektronische Wechselwirkungen (Aggregate) auftreten. Nach der Excitonen-Theorie von Kasha führt die Dimerbildung zu einer Aufspaltung der

2. Oligomere auf Fluorenbasis

angeregten Niveaus, wobei nur der Übergang zu einem der beiden Niveaus optisch erlaubt ist (Bild 2-33). Das parallele Schwingen von Dipolen führt durch elektrostatische Abstoßung zu einer Erhöhung der Energie des angeregten Zustands, während das antiparallele Schwingen zur Energieabsenkung führt. Bei coplanarer Packung ist der Übergang zum unteren Niveau verboten, die Absorption ist dann blauverschoben. Die Dipole schwingen hier außer Phase, wodurch der energieärmere Übergang verboten ist und nur der hypsochrom verschobene Übergang beobachtet wird.

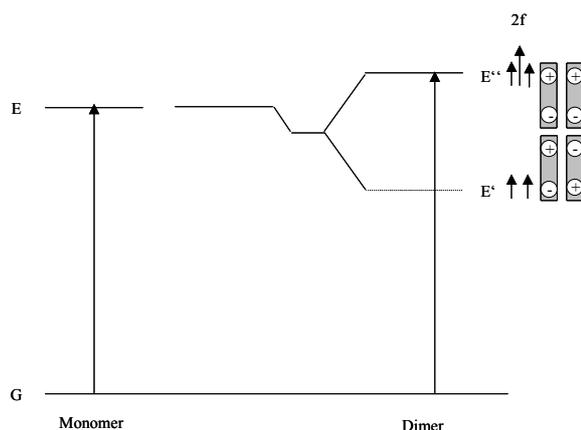


Bild 2-33: Hypsochrome Verschiebung im Absorptionsspektrum durch coplanarer Packung der Chromophore (f : Oszillatorstärke)

Dieses Modell erklärt jedoch nicht die Rotverschiebung in der Photolumineszenz beim Übergang von der Lösung zum Feststoff (Bild 2-34). Zu beachten ist aber, daß im Festkörper nach der Anregung immer eine Energiemigration zu den energetisch tiefsten Niveaus stattfindet, die zu einer Rotverschiebung der Emission (im Vergleich mit dem Emissionsspektrum in Lösung) führt.

Geng et. al.^[109] beobachteten bei einer anderen homologen Reihe von Fluorenologomeren nur eine geringe bathochrome Verschiebung von 5 – 9 nm im Filmemissionsspektrum verglichen mit dem Emissionsmaxima in Lösung. Diese Fluorenologomere wurden mit längeren 2-Methylbutyl-Seitenketten in 9,9-Position substituiert und verringern somit die Packung bzw. eine Aggregation der Moleküle im Festkörper und damit die Möglichkeit einer Energiemigration. Eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima in Film gegenüber in Lösung wurde ebenfalls nicht beobachtet. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Wechselwirkung der Moleküle in diesem Fall gering war.

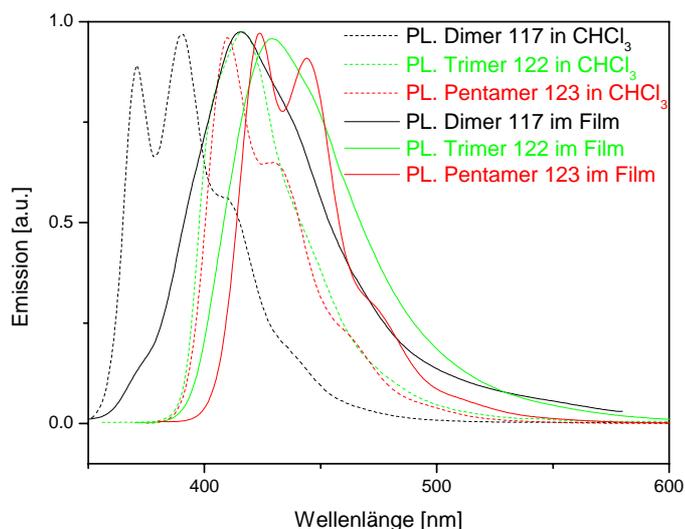


Bild 2-34: Intensitätsnormierte Photolumineszenzmaxima von Dimer, Trimer und Pentamer in CHCl₃ und im Film

2.2.3 Phasencharakterisierung

Die Untersuchungen zum Auftreten flüssigkristalliner Phasen erfolgten mit Hilfe von differentialkalorimetrischen Messungen, polarisationsmikroskopischen Untersuchungen und durch die Röntgendiffraktometrie. Es wurde geprüft, inwieweit sich smektische und nematische flüssigkristalline Phasen in Fluorenologomeren mit einer kalamitischen Molekülform ausbilden.

2.2.3.1 Differentialkalorimetrie

Mit Hilfe physikalischer Meßmethoden wie der Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) kann man das Auftreten von Phasenübergängen nachweisen. So wird bei der DSC eine Probe der zu untersuchenden Substanz mit einer konstanten Temperaturdifferenz aufgeheizt. Kommt es zu einer Phasenumwandlung, welche mit einer Energieaufnahme verbunden ist, so muß der Probe eine erhöhte Wärmemenge zugeführt werden, um die gewählte Temperaturdifferenz

2. Oligomere auf Fluorenbasis

aufrecht zu erhalten. Trägt man die Energiezufuhr gegen die Temperatur auf, so erhält man für jede Phasenumwandlung einen Ausschlag.

Bei flüssigkristallinen Verbindungen beobachtet man Übergänge 1. Ordnung in der Regel beim Wechsel von nematischen zu smektischen Phasen, beim Übergang zwischen höher geordneten smektischen Phasen und am Schmelzpunkt, wodurch man erste Aussagen über die Zahl der flüssigkristallinen Phasen im zu untersuchenden Material treffen kann.

Die DSC-Messungen wurden in einem Temperaturbereich von -50 bis 300 °C mit einer Heizrate - und Kühlrate von 10 Kelvin / min durchgeführt.

Die Ergebnisse der in der DSC-Messung gefundenen Übergänge sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst. Die Übergangstemperaturen wurden aus der 2. Heizkurve der DSC-Thermogramme ermittelt. Die gefundenen Phasenübergänge sind alle 1. Ordnung und stellen Übergänge zu bzw. zwischen unterschiedlichen flüssigkristallinen Phasen und in die isotrope Schmelze dar.

Oligomer	Übergangstemperaturen	Zuordnung C: kristalline Phase LC: flüssigkristalline Phase M: Schmelze; isotrope Phase
117	110 °C	C → M
119	171 °C 187 °C 225 °C	C → LC _{smektischX} LC _{smektischX} → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M
120	163 °C	LC _{neu} → M
122	108 °C 140 °C 168 °C	C → LC _{smektischX} LC _{smektischX} → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M
123	156 °C	C → LC _{nematisch}
118	172 °C	C → LC _{nematisch}
121	157 °C	C → LC _{nematisch}

Tabelle 2-2: Phasenübergangstemperaturen ermittelt aus den DSC-Thermogrammen

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Bei allen Oligomeren, mit Ausnahme der Trimere **119** und **122**, wurde jeweils nur eine Übergangstemperatur ermittelt. Interessant sind jedoch die DSC Thermogramme der beiden Trimere **119** (Bild 2-35) und **122** (Bild 2-36), die jeweils 3 charakteristische Peaks aufweisen. Die DSC's sind ein erster Hinweis, daß es sich hierbei um das Auftreten unterschiedlicher flüssigkristalliner Phasen handelt.

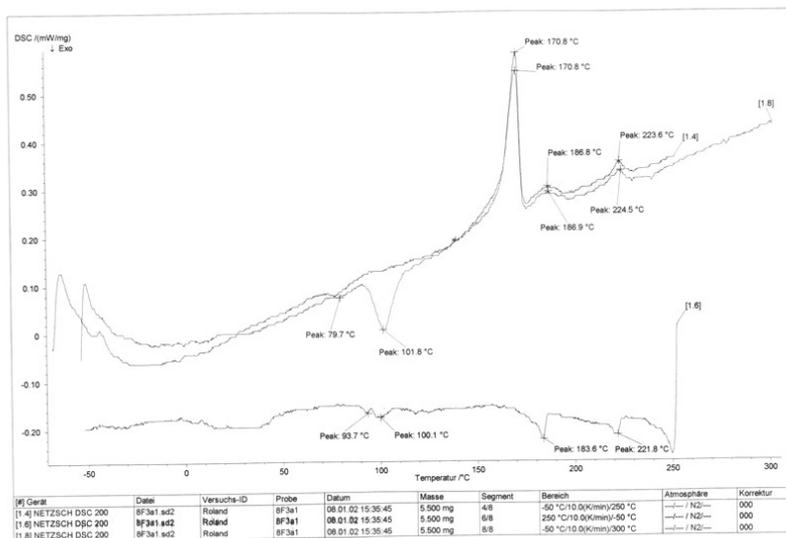


Bild 2-35: DSC-Thermogramm von **119**: [1.4] 1. Heizkurve, [1.8] 2. Heizkurve, [1.6] 1. Kühlkurve

Bei 171 °C „schmilzt“ das kristalline Trimer **119** in eine (wahrscheinliche smektische) LC-Phase, die dann bei 187 °C in eine weitere (nematische) LC-Phase übergeht. Bei 225 °C findet die dritte Umwandlung, vermutlich die in die isotrope Flüssigkeit, statt. Die ebenfalls eingezeichnete erste Kühlkurve läßt den Umwandlungspunkt von der flüssigkristallinen in die kristalline Phase mit starker Unterkühlung bei ca. 100 °C erkennen. Bei der zweiten Heizkurve sieht man bei 101 °C die Nachkristallisation der nur partiell kristallisierten Probe.

2. Oligomere auf Fluorenbasis

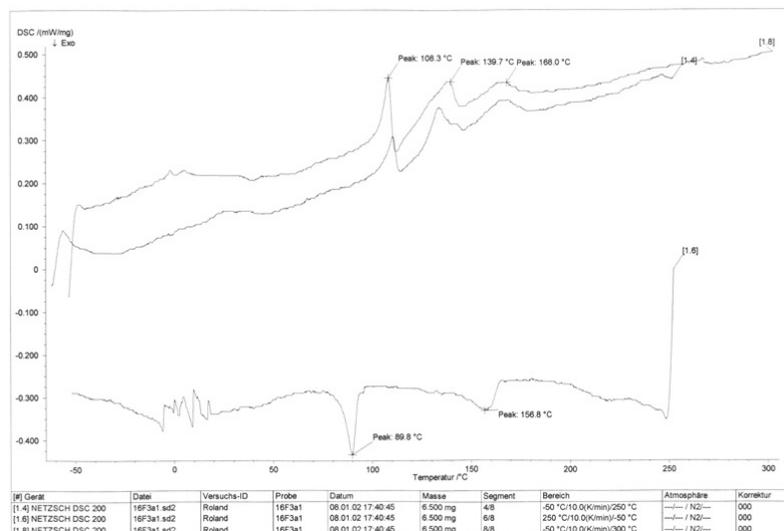


Bild 2-36: DSC-Thermogramm von **122**: [1.4] 1. Heizkurve, [1.8] 2. Heizkurve, [1.6] 1. Kühlkurve

Das kristalline Trimer **122** mit längeren Hexadecyl-Flügelgruppen „schmilzt“ bei 108 °C in eine (wahrscheinliche smektische) LC-Phase, die dann bei 139 °C in eine weitere (nematische) LC-Phase übergeht. Bei 168 °C findet vermutlich die Umwandlung in die isotrope Flüssigkeit statt. Die Kühlkurve zeigt den Umwandlungspunkt von der flüssigkristallinen in die kristalline Phase bei 89 °C, mit einer geringeren Unterkühlung als bei der Probe **122**. Die Probe kristallisiert vollständig, eine Nachkristallisation in der zweiten Heizkurve wird nicht beobachtet.

Bei einem Vergleich der Übergangstemperaturen zwischen den Trimeren **119** mit Octyl-Flügelgruppen und **122** mit Hexadecyl-Flügelgruppen ist eine Absenkung der Übergangstemperaturen bei Verlängerung der Flügelgruppen zu erkennen. Beide Oligomere mit langen linearen Flügelgruppen bilden mehrere flüssigkristalline Phasen aus, während das Trimer **120** mit verzweigten Flügelgruppen nur die Ausbildung einer LC-Phase zeigt.

Die im nächsten Kapitel beschriebenen polarisationsmikroskopischen Untersuchungen sollen die hier getroffenen, vorläufigen Zuordnungen der gebildeten Phasen bestätigen.

2.2.3.2 Polarisationsmikroskopie

Die aus den DSC-Messungen gewonnenen Erkenntnisse lassen sich mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes vervollständigen bzw. bestätigen.

Ein Polarisationsmikroskop ist analog zu einem normalen Lichtmikroskop aufgebaut. Der entscheidende Unterschied liegt in der Verwendung von zwei Polarisatoren, die so angeordnet sind, daß sie sich vor (Polarisator) und hinter (Analysator) der Probe im Strahlengang befinden. Das Licht wird im unterem Polarisationsfilter polarisiert und fällt durch die Probe im Heiztisch. Befindet sich eine isotrope Probe im Objektträger, so kann kein Licht durch einen um 90° gedrehten oberen Polarisationsfilter fallen. Befinden sich Kristalle oder aber eine flüssigkristalline Verbindung im Heiztisch, so wird die Polarisationsrichtung durch Doppelbrechung um einen gewissen Betrag „gedreht“ und der Beobachter sieht typische, optische Strukturen (Texturen) hervorgerufen durch die Ausrichtung der Mesogene innerhalb der Probe. Inhomogenitäten und Defekte der Mesophasenstruktur stören eine fehlerfreie Anordnung und ergeben charakteristische Texturbilder.

Daher lassen sich die Phasenübergangstemperaturen anhand der Texturänderung bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmen. Eine Zuordnung der flüssigkristallinen Phase aufgrund der jeweiligen Textur ist möglich, aber nicht immer eindeutig. Zum einen muß für die Bestimmung eine ausreichend große Fläche orientiert sein, zum anderen existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Erscheinungsformen für einzelne flüssigkristalline Phasen, insbesondere bei höher geordneten smektischen Phasen. Durch Scher- und Tempervorgänge und durch Behandlung der Glasoberfläche (z. B. Reiben, Beschichtung) kann man die Ausbildung einer einheitlichen Textur beeinflussen. In einfachen Fällen, z. B. bei nematischen oder einfachen smektischen Phasen, kann die Natur der LC-Phase durch Vergleich mit Texturbildern aus der Literatur bestimmt werden. Die Zuordnung ist aber, wie angedeutet, nicht immer eindeutig, so daß noch andere Untersuchungsmethoden wie z.B. die Röntgendiffraktometrie herangezogen werden.

Gewöhnlich sind die Texturen, die nach dem Abkühlen aus der isotropen Phase erhalten werden, besser definiert als die, die beim Aufschmelzen auftreten. In manchen Fällen ist es schwierig zu erkennen, ob sich eine Probe im flüssigkristallinen oder kristallinen Zustand befindet. Die Viskosität der Probe hängt von der Organisation innerhalb der Phase ab. Nematische Phasen besitzen eine niedrige Viskosität, wohingegen smektische Phasen hoch

2. Oligomere auf Fluorenbasis

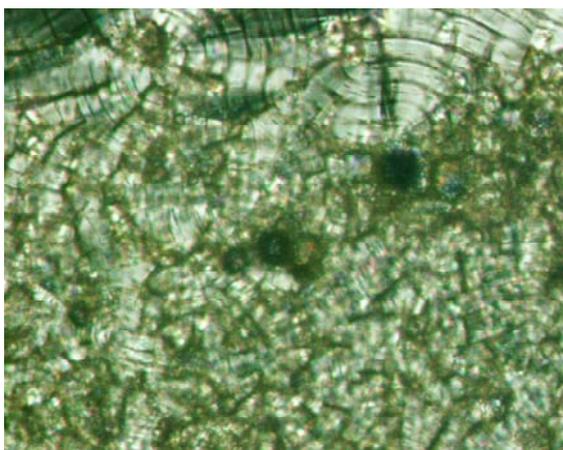
viskos sind. Die hohe Viskosität der smektischen Phasen und die sich teilweise in einem geringen Temperaturbereich abspielenden Umwandlungen machen es schwierig, die Umwandlungstemperatur mit dieser Analysenmethode genau zu bestimmen. Daher wird lediglich ein Temperaturbereich, in denen Texturänderungen beobachtet wurden, angegeben. Die Ergebnisse der in der Polarisationsmikroskopie gefundenen Übergänge und Zuordnungen der Phasen sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst.

Oligomer	Übergangsbereich	Zuordnung
		C: kristalline Phase LC: flüssigkristalline Phase M: Schmelze; isotrope Phase
117	100 °C – 115 °C	C → M
119	170 °C – 180 °C 180 °C – 200 °C 220 °C – 230 °C	C → LC _{smektischX} LC _{smektischX} → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M
120	160 °C – 170 °C	LC _{neu} → M
122	100 °C – 120 °C 120 °C – 150 °C 150 °C – 170 °C	C → LC _{smektischX} LC _{smektischX} → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M
123	160 °C – 170 °C 260 °C – 280 °C	C → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M
118	180 °C – 190 °C 230 °C – 240 °C	C → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M
121	150 °C – 160 °C 160 °C – 180 °C	C → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M

Tabelle 2-3: Übergangstemperaturbereiche und Phasenübergänge ermittelt aus der Polarisationsmikroskopie

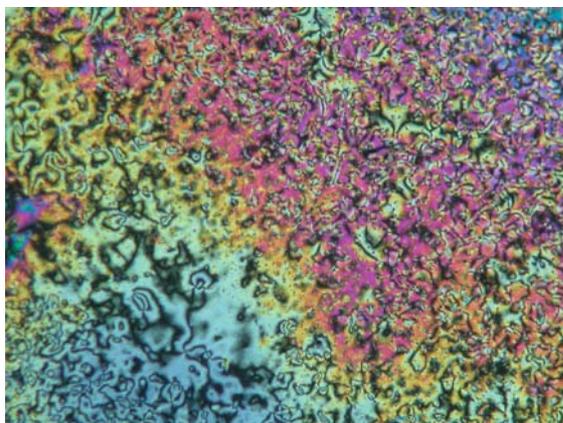
Die aus den DSC-Messungen abgeleitenden Zuordnungen wurden mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestätigt. Zusätzlich kann nun mit Hilfe der Texturen, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen ergeben, eine genauere Zuordnung der LC-Phasen erfolgen.

Das Dimer **117** geht bei ca. 110 °C vom kristallinen Zustand in die Schmelze über. Das Trimer **120** zeigt lediglich einen Übergang bei 160 – 170 °C vom nematischen Zustand in die isotrope Phase. Alle anderen Oligomere besitzen mehrere Übergänge. Die Trimere **119** und **122** zeigen schöne Texturen verschiedener flüssigkristalliner Phasen. Fächerstrukturen (fan textures) gaben erste Hinweise auf das Vorhandensein smektischer Phasen im Temperaturbereich oberhalb des Aufschmelzens der kristallinen Phasen (**119**: 171 °C, **122**: 108 °C). **119** zeigt z.B. bei einer Temperatur von 180 °C eine solche Fächertextur (Bild 2-37).



*Bild 2-37: **119** zeigt im Polarisationsmikroskop bei 180 °C eine Fächertextur (fan textures), die typisch für das Auftreten einer smektischen Phase ist*

Bei einer höheren Temperatur von ca. 200 °C, nach der zweiten Phasenumwandlung (187 °C) im DSC, bilden sich Schlierentexturen aus, typisch für das Auftreten nematischer LC-Phasen. Während Fächerstrukturen seltener zu beobachten sind, bilden sich diese Art von Schlierentexturen (Bild 2-38) immer aus.



*Bild 2-38: **119** zeigt im Polarisationsmikroskop bei 200 °C eine Schlierentextur, die typisch für das Auftreten einer nematischen Phase ist*

Die Lage der Übergangstemperaturen in den LC-Zustand bzw. in die isotrope Phase werden hierbei von zwei wesentlichen Faktoren beeinflusst, zum einen von der Länge der Flügelgruppen und zum anderen von der Anzahl an Monomereinheiten im Fluorengrundkörper. Mit zunehmender Flügellänge sinken die Übergangstemperaturen, während sie mit zunehmender Anzahl an Fluoreneinheiten von Dimer zu Pentamer steigen. Grund hierfür könnte sein, daß längere Flügelgruppen zum einen das Molekül beweglicher (weicher) machen, zum anderen nimmt diese Beweglichkeit mit zunehmender Länge des Fluorengrundkörpers, der das starre Mittelteil darstellt, ab.

Die beiden Oligomere **119** und **122** weisen besondere Charakteristika auf, die Texturen belegen das Vorhandensein mehrerer flüssigkristalliner Mesophasen. Anhand der in Bild 2-37 und Bild 2-38 dargestellten Texturen wird deutlich, daß sich sowohl smektische wie auch nematische LC-Phasen ausbilden. Mit der Isotropisierung lösen sich die Texturen vollständig auf und man erhält ein dunkles Bild (**119**: 220-230 °C, **122**: 150-170 °C).

2.2.3.3 Röntgendiffraktometrie

Durch temperaturabhängige Röntgenmessung an unorientierten bzw. orientierten Proben von flüssigkristallinen Verbindungen ist eine genauere Differenzierung der verschiedenen flüssigkristallinen Phasen möglich. Anhand des Röntgenbeugungsdiagramms kann man Rückschlüsse auf die Anordnung der Mesogene und deren Packungsart bzw. den Ordnungstyp der Mesophase im Flüssigkristall ziehen. In der flüssigkristallinen Phase existiert nur eine begrenzte Fernordnung. Dies führt im Vergleich zu kristallinen Substanzen zu einer stark reduzierten Zahl an beobachtbaren Reflexen. Reflexe im Kleinwinkelbereich deuten oft auf eine Schichtstruktur hin und dienen zur Bestimmung der smektischen Schichtdicke d . Breite Weitwinkelreflexe sind typisch für eine geordnete Packung der Mesogene innerhalb der smektischen Schichten. Durch die Weitwinkelreflexe ist eine Bestimmung der Abstände zwischen den Mesogenen möglich.

Unter Berücksichtigung der Bedingung für konstruktive Interferenz (Bragg-Gleichung) gilt:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (2)$$

Hierbei beschreibt d den Netzebenenabstand, n die Ordnung des gebeugten Strahls, λ die Wellenlänge der Strahlung und Θ den Einfalls- bzw. Ausfallswinkel zur Netzebene. Bei verwendeter Cu-K $_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 Å ergibt sich folgende Gleichung (3):

$$d = 1,54 \frac{\text{Å}}{2 \sin \Theta} \quad (3)$$

Betrachtet man die Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Trimere **119** (Bild 2-39) und **122** (Bild 2-40), so werden im unteren Temperaturbereich viele Streureflexe beobachtet. Die Proben befinden sich im kristallinen Zustand. Bei Temperaturerhöhung wird außer einem breiten Halo jeweils nur noch ein Reflex im Weitwinkelbereich und ein Reflex im Kleinwinkelbereich gefunden. Der Kleinwinkelreflex kann einem smektischen, periodischen Schichtebenenabstand zugeordnet werden. Die smektische Schichtdicke d liegt bei 28,5 Å (**119**) bzw. bei 42,0 Å (**122**). Der Abstand der Mesogene kann aus dem Weitwinkelreflex zu 3,9 Å (**119**) bzw. zu 4 Å (**122**) berechnet werden. Mit dem Übergang in die nematische Phase geht die smektische Schichtdicke d verloren und es ist nur noch ein Reflex im Weitwinkelbereich, der den Molekülabstand widerspiegelt, zu sehen. In der nematischen Phase vergrößert sich der Molekülabstand auf 5,6 Å (**122**), bzw. 5,7 Å (**119**). Der kleinere Molekülabstand in der smektischen Phase deutet auf eine dichtere Packung hin (Aggregation, π -stacking), in der nematischen Phase sind die Moleküle ungeordnet, zylindrisch gepackt.

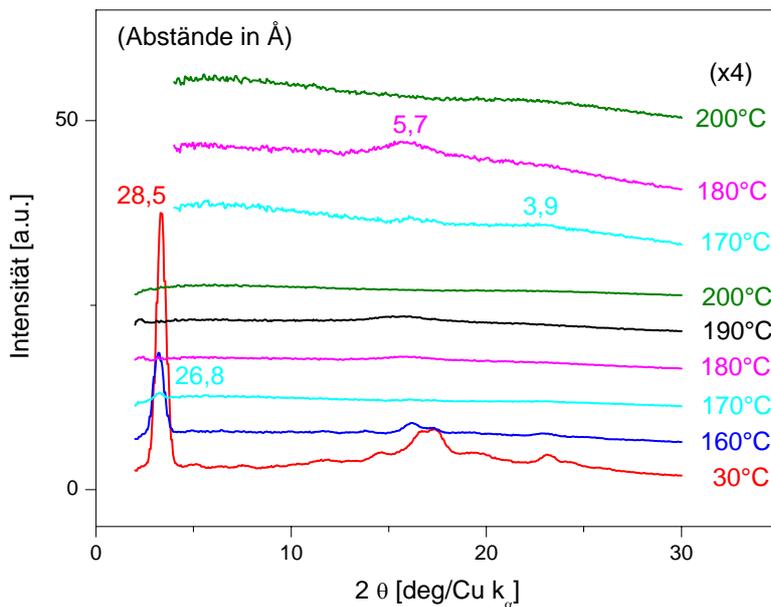


Bild 2-39: Röntgenpulverdiffraktogramm des Trimeren **119** bei unterschiedlichen Temperaturen

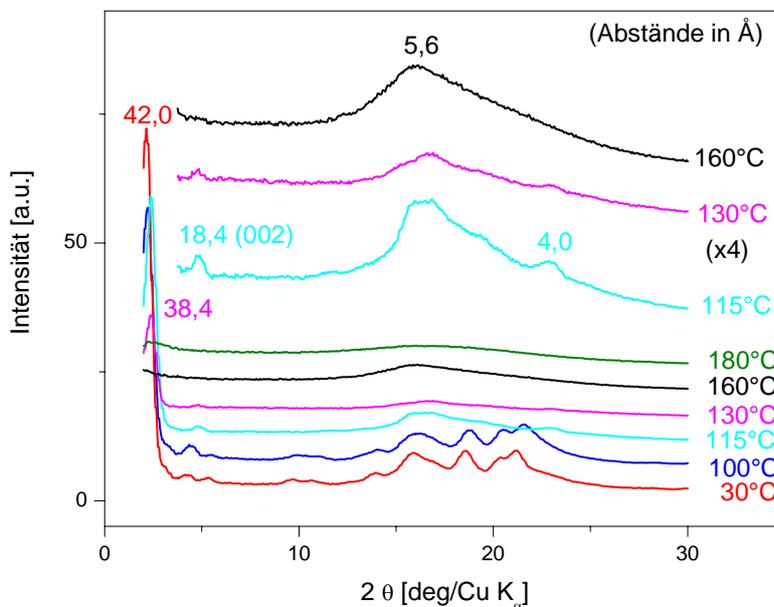


Bild 2-40: Röntgenpulverdiffraktogramm des Trimeren **122** bei unterschiedlichen Temperaturen

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Bei **119** bilden sich die typischen Schichtstrukturen oberhalb von ca. 160 °C aus. In der sich ausbildenden smektischen Phase (Bild 2-41) sind die Moleküle nicht nur parallel angeordnet, sondern auch in Schichten organisiert. Zudem sind die plättchenförmigen Trimere in der Schicht gestapelt (Abstand ca. 4 Å).

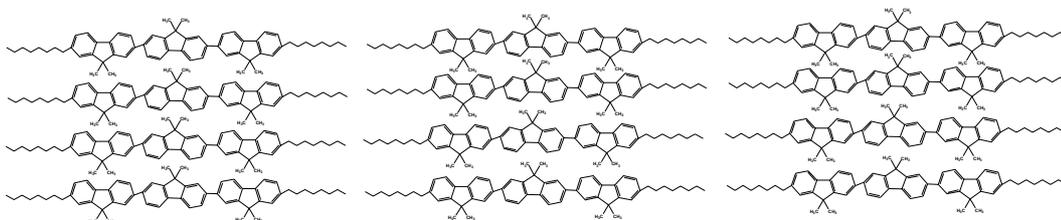


Bild 2-41: Modell der Schichtstruktur in der smektischen Phase von 119/122

Für **119** verschwindet oberhalb 180 °C die für die smektische Phase typische Schichtstruktur. Die Moleküle fließen ineinander, jedoch behalten sie größtenteils ihre Parallelität, was typisch für eine nematische Mesophase ist (Bild 2-42). Der Molekülabstand steigt etwas, die π -Aggregation wird aufgehoben und die Moleküle verhalten sich wie Zylinder (Abstand ca. 5,6 Å)

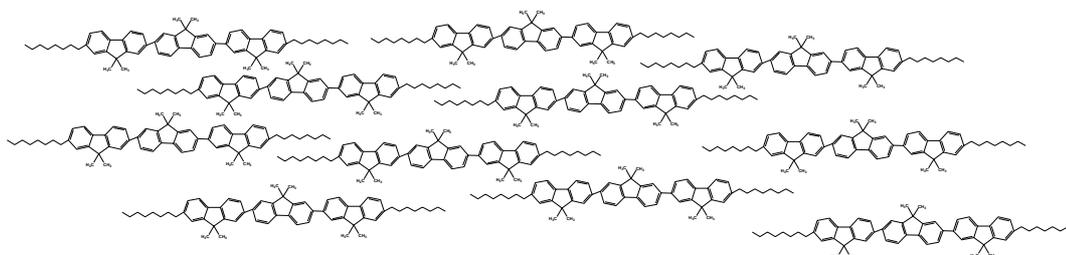
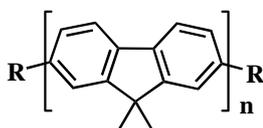


Bild 2-42: Modell der Schichtstruktur der nematischen Phase von 119/122

Ähnliches wird auch im Oligomer **122** beobachtet; beim Trimer **122** bilden sich diese beiden Phasen jedoch bei niedrigeren Übergangstemperaturen von ca. 115 °C, bzw. 130 °C aus. Vergleicht man die berechneten Trimer-Moleküllängen (**119**: ca. 31 Å; **122**: ca. 55 Å) mit den aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen ermittelten Schichtebenenabständen (**119**: ca. 28,5 Å; **122**: ca. 42 Å) wird wahrscheinlich, daß die Alkylketten nicht interdigitieren. Die Moleküle sollten jedoch gekippt in der Schicht stehen, für **122** stärker als für **119**. Dieses Verhalten deutet auf die Ausbildung von smektisch C-Phasen (S_C) für **119** und **122** hin.

2.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte eine Reihe monodisperser Fluorenologomere in Form von Dimeren, Trimeren und Pentameren hergestellt werden. Alle dargestellten Oligomere folgen dem Strukturprinzip eines calamitischen Flüssigkristalls. Sie bestehen jeweils aus einem starren Fluorengrundkörper, der mit Methylgruppen in 9,9-Position der Fluoreneinheiten alkyliert ist. Durch Flügelgruppen unterschiedlicher Länge und kurze Methylgruppen an den Fluoreneinheiten stellt sich ein hohes Aspekt-Verhältnis (aspect ratio) im Molekül ein.



$$n = 2, 3, 5$$

R = Alkyl, Alkanoyl

Bild 2-43: Struktur der hergestellten monodispersen Oligomere auf Fluorenbasis

Die Tabelle 2-4 fasst alle optischen und thermischen Eigenschaften der Fluorenologomere zusammen. Die Lage von Absorptions- und Emissionsmaxima kann durch gezieltes Einstellen der Moleküldimensionen verschoben werden. Im Absorptionsspektrum ergibt sich eine Verschiebung von $\lambda_{\max, \text{Abs.}}$ zu höheren Wellenlängen mit Zunahme der Zahl an Fluoreneinheiten ($\lambda_{\max, \text{Abs. 117}} = 332 \text{ nm} < \lambda_{\max, \text{Abs. 122}} = 352 \text{ nm} < \lambda_{\max, \text{Abs. 123}} = 365 \text{ nm}$). Carbonylgruppen am α -Kohlenstoff der Flügelgruppen verlängern das konjugierte π -Elektronen-System ($\lambda_{\max, \text{Abs. 122}} = 352 \text{ nm} < \lambda_{\max, \text{Abs. 121}} = 366 \text{ nm}$).

Mit Ausnahme des Dimeren **117** und des Trimeren **120** mit verzweigten Flügelgruppen bilden alle Oligomere flüssigkristalline Phasen aus. **119** und **122**, Trimere mit linearen Flügelgruppen, bilden neben nematischen auch smektische (S_C) Mesophasen aus. Über die Länge der Flügelgruppen kann eine Abstimmung der Übergangstemperaturen in die smektische, nematische und isotrope Phase erfolgen. Auch die Anzahl an Fluoreneinheiten im Oligomer hat einen wesentlichen Einfluß auf die thermischen Eigenschaften. Mit zunehmender Anzahl an Fluoreneinheiten bzw. mit zunehmender Länge des starren Mittelteils

2. Oligomere auf Fluorenbasis

steigt die Übergangstemperatur in die isotrope Phase ($T_{LC \rightarrow M 117} = \text{ca. } 110 \text{ }^\circ\text{C} < T_{LC \rightarrow M 122} = \text{ca. } 160 \text{ }^\circ\text{C} < T_{LC \rightarrow M 123} = \text{ca. } 270 \text{ }^\circ\text{C}$).

Oligomer	Absorption λ_{max} [nm] in CHCl_3 (im Film)	Emission λ_{max} [nm] in CHCl_3 (im Film)	Übergangs- temperaturen (DSC)	Zuordnung C: kristalline Phase LC: flüssigkristalline Phase M: Schmelze; isotrope Phase
117	332 (305)	371/391 (416)	110 °C	C → M
119	352 (344)	412 (434)	171 °C 187 °C 225 °C	C → LC _{smektischC} LC _{smektischC} → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M
120	351 (340)	416 (426)	163 °C	LC _{neu} → M
122	352 (340)	415 (429)	108 °C 140 °C 168 °C	C → LC _{smektischC} LC _{smektischC} → LC _{nematisch} LC _{nematisch} → M
123	365 (353)	430 (444)	156 °C	C → LC _{nematisch}
118	366 (361)	430 (442)	172 °C	C → LC _{nematisch}
121	366 (355)	431 (442)	157 °C	C → LC _{nematisch}

Tabelle 2-4: Zusammenfassung aller ermittelten optischen und thermischen Eigenschaften monodisperser Oligomere

Um zu überprüfen, inwieweit die Ordnung der Moleküle makroskopisch kontrolliert werden kann, wurden erste Orientierungsversuche (Bild 2-44) mit den Trimeren **119** und **122** in Zusammenarbeit mit Sony, Stuttgart durchgeführt. Die Filme der Trimere wurden auf eine mit einem polarisierten Laserstrahl vororientierte PAP-Schicht durch „Spincoating“ aus einer Toluol / Chloroform-Lösung (3:1) aufgebracht und auf entsprechende Temperaturen erwärmt.

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Die folgenden optischen Aufnahmen erfolgten unter einem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren.

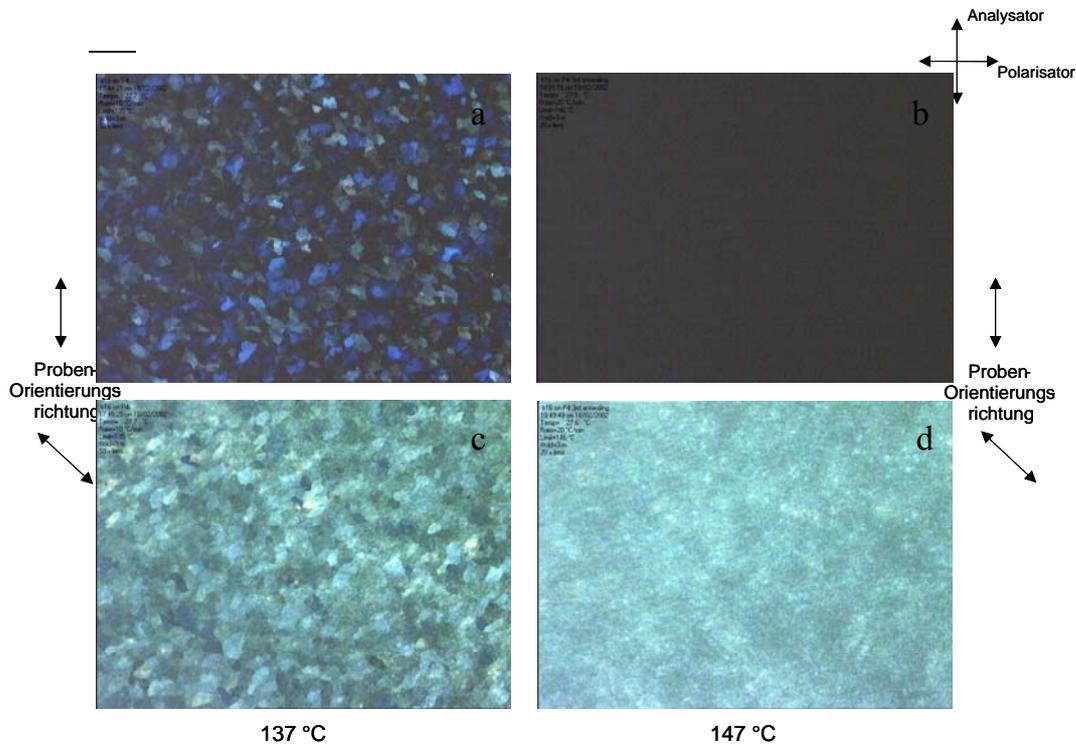


Bild 2-44: Bild a und b zeigen Aufnahmen von 122 auf einer orientierten PAP-Schicht – die Orientierungsrichtung der Probe steht senkrecht zur Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts. Bild c und d zeigen Aufnahmen bei denen die Probenorientierungsrichtung um 45 ° gedreht ist

Das Trimer **122** orientiert sich entlang der PAP-Schicht bei 147 °C (in der nematischen Phase) sehr gut. Dies erkennt man daran, daß bei gekreuzten Polarisatoren kein Licht die Probe passieren kann (Bild 2-44 b). Dreht man die Probe, kann Licht passieren (Bild 2-44 d). Der hohe Hell/Dunkelkontrast weist auf einen hohen Orientierungsgrad hin. Allerdings zeigt sich auch, daß in der höher geordneten smektischen Phase bei 137 °C keine effektive Orientierung erfolgt. Der smektische Zustand ist höherviskos und eine vollständige Ausrichtung der Moleküle wird erschwert. Innerhalb isolierter Domänen, in denen die Moleküle nicht parallel zur PAP-Orientierung ausgerichtet sind, kann das polarisierte Licht die gekreuzten Polarisatoren passieren. Man beobachtet eine Mosaiktextur dunkler und farbiger Domänen (Bild 2-44 a). Dreht man die Probe, sieht man ein helleres Bild, jedoch unter Erhalt der Mosaiktextur (Bild 2-44 c).

2.3 Oligodisperse Oligomere auf Fluorenbasis 124 und 128

Aus den im Rahmen der Dissertation von Heinz-Georg Nothofer^[71] hervorgegangenen 9,9-dialkyl-substituierter Polyfluorenderivaten zeichnete sich vor allem das verzweigt-kettig 2-Ethylhexyl-substituierte Derivat **PF2/6** durch herausragende Eigenschaften, z.B. als effizienter Emitter in OLEDs sowie vor allem in polarisiertem Licht abstrahlenden PoLEDs aus. Mit **PF2/6** konnte ein hoher Grad der Orientierung (hohes Polarisationsverhältnis) unter Verwendung von Polyimid-Orientierungsschichten erzielt werden.

In einer Kupplungsreaktion nach Yamamoto (Bild 2-45) wird **PF2/6** dabei mit Molekulargewichten von über 100.000 g/mol erhalten. Der polymere Grundkörper stellt dabei ein langes, stäbchenförmiges Molekül dar, bestehend aus mehr als 200 Monomereinheiten.

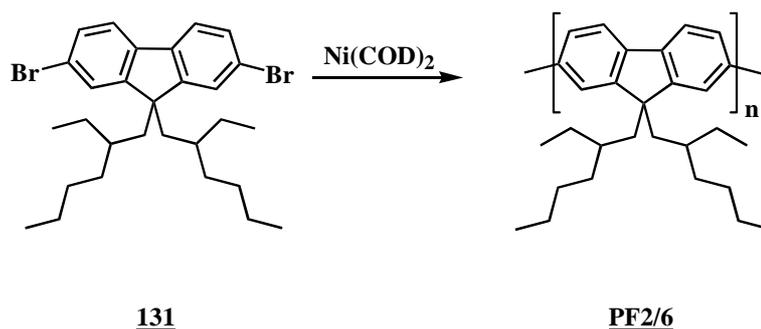


Bild 2-45: Darstellung von Polyfluoren **PF2/6**

Es stellte sich die Frage, ob auch kurz-kettige, oligodisperse Fluoreno-oligomere im flüssigkristallinen Bereich auf PAP-Orientierungsschichten orientiert werden können. Mit der Verkürzung der Kettenlänge sollte eine vorteilhafte Viskositätserniedrigung im flüssigkristallinen Bereich einhergehen. Der Übergang in die LC-Phase bei niedrigeren Temperaturen sollte eine Ausrichtung auf den nicht besonders temperaturstabilen, organischen PAP-Orientierungsschichten erst möglich machen. Die PAP-Schichten sind nur bis 150 °C thermisch belastbar. PF2/6 zeigt dagegen erst bei ca. 170 °C den Übergang in die nematische LC-Phase.

Zur Begrenzung des Molekulargewichts und Einführung definierter Endgruppen wurden daher bei der Kupplungsreaktion nach Yamamoto neben dem dibromierten Fluorenonomer

2. Oligomere auf Fluorenbasis

131 noch kommerziell erhältliche monobromierte Moleküle, sogenannte „endcapper“, zugesetzt (Bild 2-46). Diese kontrollieren die Kettenlänge, da sie beim Einbau das Kettenwachstum stoppen. Gegenüber der Syntheseroute zur Darstellung monodisperser Oligomere ist diese Methode einfach, da man hier nur das difunktionelle Monomer **131**, und den „endcapper“ benötigt. **131** ist durch Alkylierung von 2,7-Dibromfluoren **106** zugänglich.

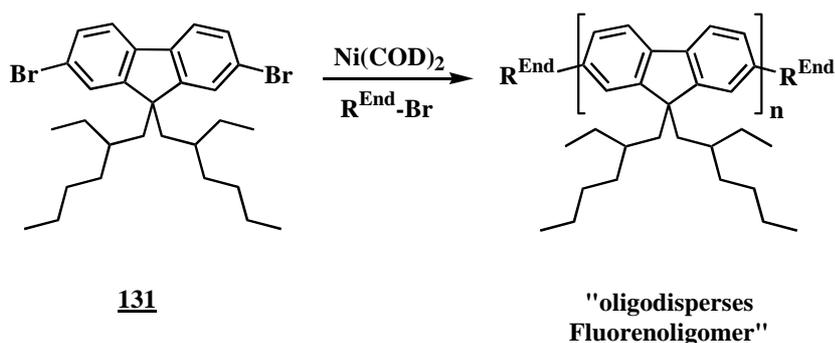


Bild 2-46: Darstellung von endfunktionalisierten, oligodispersen Fluorenologomeren

2.3.1 Synthese

Zuerst wurde Dibromfluoren **106** mit 2-Ethylhexylbromid in DMSO und 50 %iger Natriumhydroxidlösung unter Zuhilfenahme von Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator alkyliert (Bild 2-47)^[110].

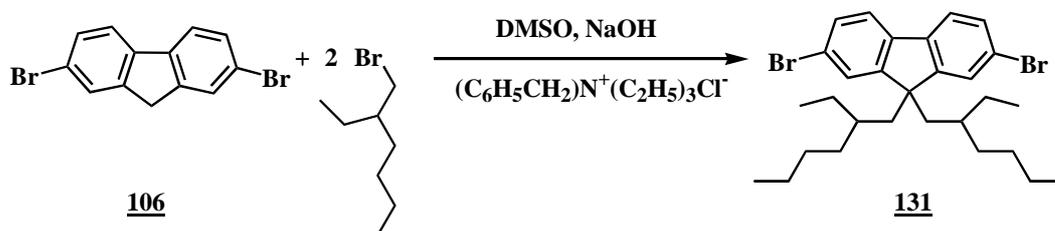


Bild 2-47: Darstellung von **131** durch Dialkylierung von **106**

Das alkylierte Monomer **131** wurde mit Petrolether als Eluent säulenchromatographisch aufgearbeitet und aus Ethanol umkristallisiert. In einem zweiten Reaktionsschritt wurde **131** mit den monofunktionellen „endcapper“-Molekülen Brombenzol (zu **124**) bzw.

3-Brombiphenyl (zu **128**) in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto zu den Fluorenoligomeren **124** und **128** umgesetzt (Bild 2-48). Eine Steuerung des Molekulargewichts konnte dabei durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an Brombenzol (16 mol %, 24 mol %) und 3-Brombiphenyl (16 mol %) vorgenommen werden.

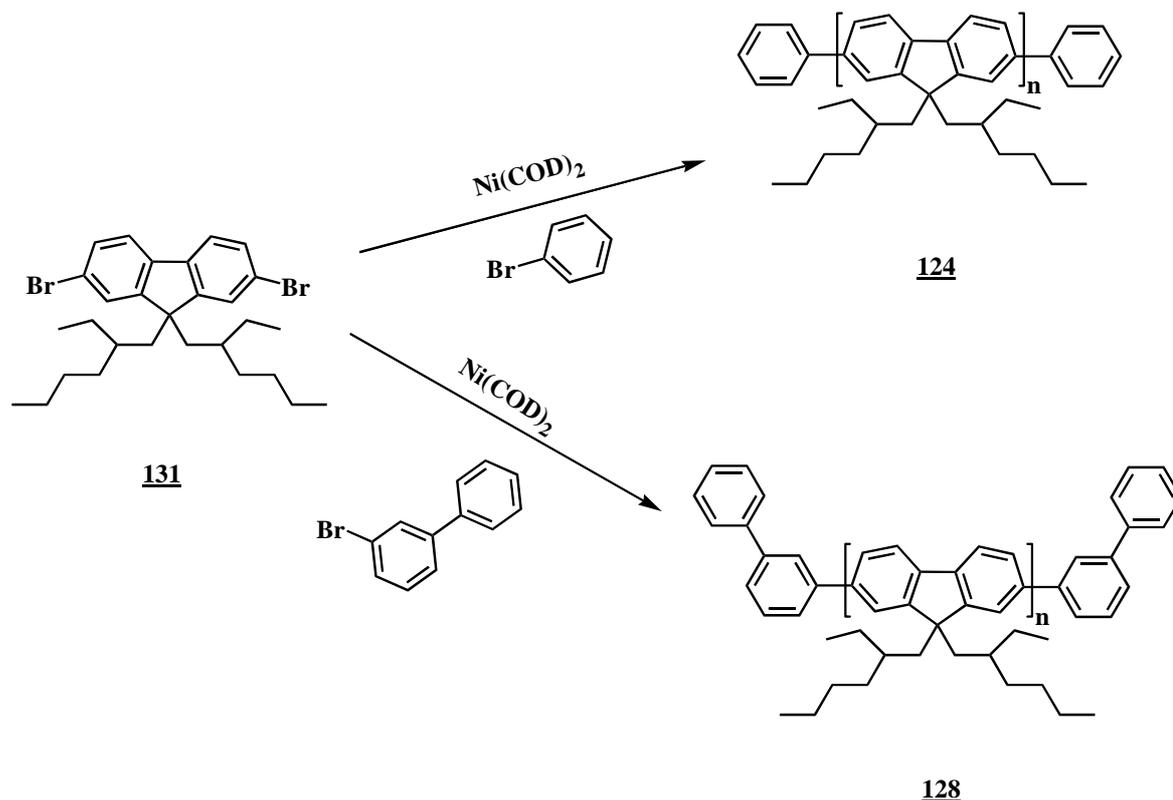


Bild 2-48: Darstellung von endfunktionalisierten, oligodispersen Oligo[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]en

2.3.2 Fluorenoligomere unterschiedlicher Molekulargewichte

Die Steuerung des Molekulargewichts bzw. der Kettenlänge der Fluorenoligomere **124** und **128** erfolgte zum einen über das Monomer/„endcapper“-Verhältnis, d.h. durch Zugabe unterschiedlicher „endcapper“-Konzentrationen (Brombenzol und 3-Brombiphenyl), zum anderen durch eine abschließende Lösungsmittelfraktionierung der Produkte. Die Oligomermischungen sind mittels Lösungsmittelfraktionierung in engverteilte Fraktionen mit unterschiedlichen Molekulargewichten zerlegbar^[111]. Mit 2-Butanol als Extraktionsmittel konnten niedermolekulare Oligomerfraktionen mit einem Molekulargewicht M_n von unter

2. Oligomere auf Fluorenbasis

3.000 g/mol isoliert werden. Der Rückstand, d.h. die höhermolekularen Fluorenologomere, wurde in einem zweiten Extraktionsschritt mit Ethylacetat behandelt, wobei Fraktionen mit Molekulargewichten M_n von 4.000 – 7.600 g/mol isoliert wurden (Tabelle 2-5).

OFs	Einsatz an „endcapper“ [mol %]	Extraktionsmittel	M_n [g/mol] RI-Detektion	M_w [g/mol] RI-Detektion	Durchschnittliche Anzahl an Fluoreneinheiten		Ausbeute nach Extraktion [Gew. %]
					NMR	GPC	
124a	16	2-Butanol	2.800	5.500	10	7	40
124b		Ethylacetat	7.600	15.200	20	20	17
124c	24	2-Butanol	2.900	4.800	10	7	20
124d		Ethylacetat	4.000	6.900	20	10	20
128	16	Ethylacetat	7.500	17.400	20	20	68

Tabelle 2-5: Übersicht der ermittelten Molekulargewichte aller Fluorenologomerfraktionen

Die durchschnittliche Anzahl an Fluoreneinheiten im Oligomer kann aus den GPC-Daten sowie mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren abgeschätzt werden. Für die Fluorenologomere mit Phenylendgruppen können spezifische Signale der aromatischen *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen der Phenylendgruppen zugeordnet werden (Bild 2-49 und Bild 2-50).

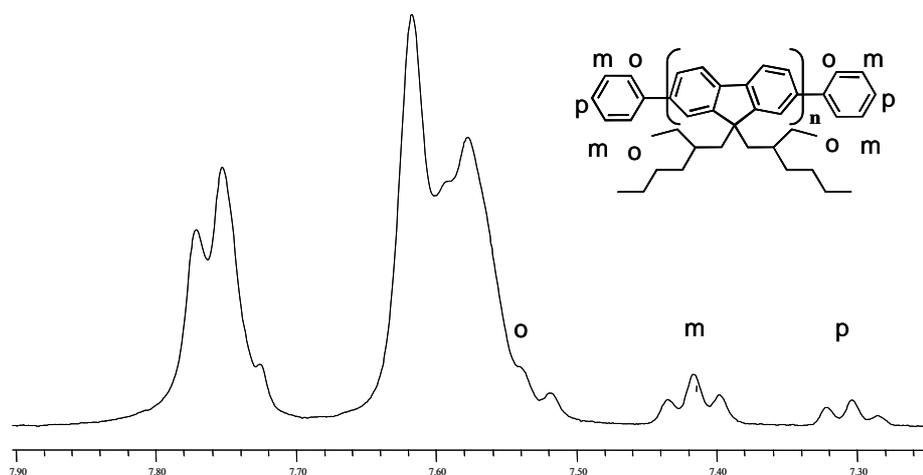
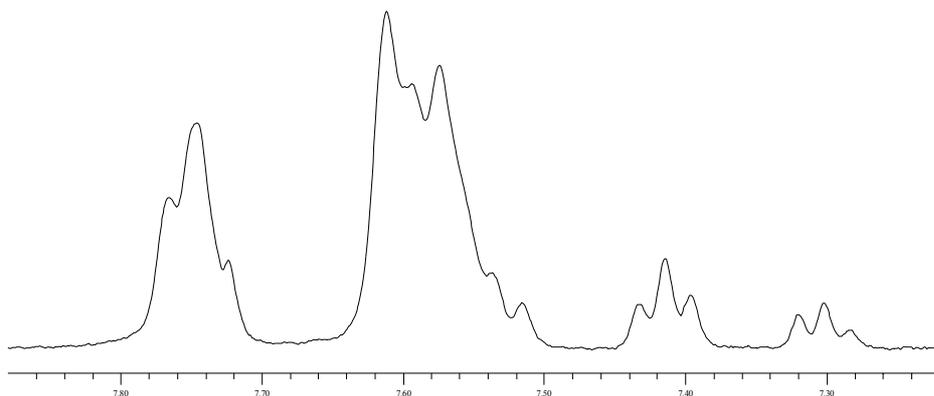


Bild 2-49: Signale aromatischer Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der Ethylacetat-Fraktion von **124b**



*Bild 2-50: Signale aromatischer Protonen im ^1H -NMR-Spektrum der 2-Butanol-Fraktion von **124a***

Bei Integration dieser Signale und beim Vergleich mit der Intensität der übrigen aromatischen Fluorenprotonen ergibt sich, daß **124a** (2-Butanol-Fraktion) aus durchschnittlich 10 bzw. **124b** (Ethylacetat-Fraktion) aus durchschnittlich 20 Fluoreneinheiten aufgebaut sind. NMR-Analyse und GPC-Analyse ergeben etwas voneinander abweichende Resultate. Zur Kalibrierung der GPC-Messungen dienten Polystyrol-Eichstandards. Das Retentionsverhalten von Polystyrol mit flexibler (coil) Konformation des Polymerrückgrates unterscheidet sich von dem von Poly- und Oligofluorenen mit starrer („rigid-rod“) Geometrie. Bedingt durch die starre Struktur weisen diese gegenüber Polystyrol gleichen Molekulargewichts ein größeres hydrodynamisches Volumen auf, d.h. sie können schlechter in die Poren der stationären Phase diffundieren und werden deshalb früher eluiert. Damit wird ein höheres Molekulargewicht vorgetäuscht.

2.3.3 Optische Eigenschaften

Das Absorptionsmaximum von Polyfluorenen **PF2/6** befindet sich in Lösung bei ca. 383 nm, das Emissionsspektrum weist ein Maximum bei 415 nm auf. Vergleicht man diese Werte mit denen der hier dargestellten Oligomerfraktionen, so stellt man fest, daß die Emissionsmaxima (Bild 2-52) aller Oligomerfraktionen im Vergleich zu **PF2/6** nahezu identisch sind. Die erwartete Konvergenz der optischen Eigenschaften ist mit den hier untersuchten Moleküllängen eingetreten. Im Gegensatz dazu erkennt man in den Absorptionsspektren (Bild

2. Oligomere auf Fluorenbasis

2-51) eine geringe bathochrome Verschiebung von 371 nm (Fraktion **124c**) zu 379 nm (Fraktion **128**). Diese geringe Verschiebung zu höheren Wellenlängen steht im Einklang mit den steigenden Molekulargewichten und der damit verbundenen höheren Anzahl an Fluoreneinheiten.

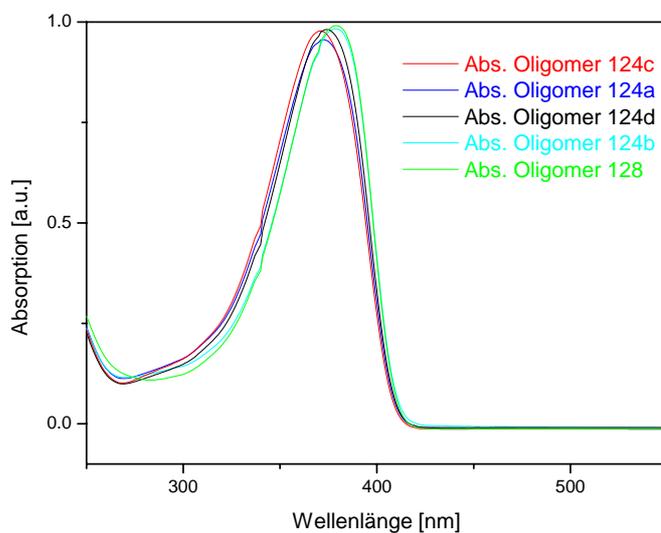


Bild 2-51: Intensitätsnormierte Absorptionsspektren der isolierten Fluorenologomerfraktionen in CHCl_3

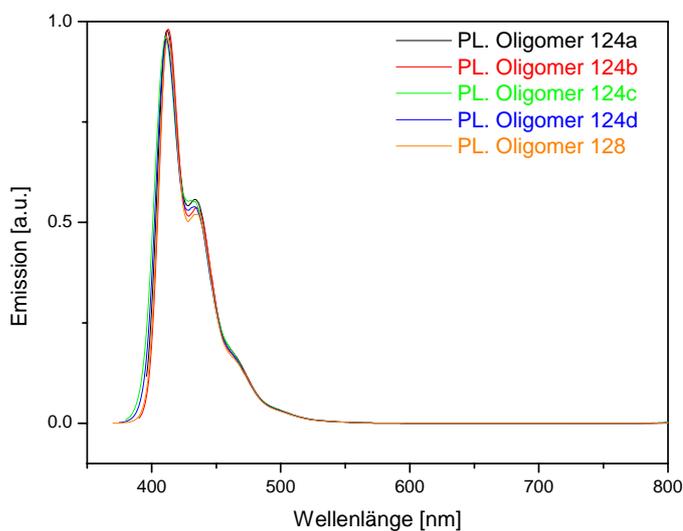


Bild 2-52: Intensitätsnormierte Fluoreszenzspektren der isolierten Fluorenologomerfraktionen in CHCl_3

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Im Gegensatz zu den monodispersen Fluorenoligomeren zeigen die hier dargestellten oligodispersen Fluorenoligomere in Lösung und im Film ähnliche Absorptionsmaxima (Tabelle 2-6). Lediglich im Fluoreszenzspektrum findet eine geringe bathochrome Verschiebung der Maxima beim Übergang von der Lösung zum Film statt. Verglichen mit den monodispersen Oligomeren mit kurzen Methyl-Substituenten ist diese Rotverschiebung jedoch weniger stark ausgeprägt. Durch die Wahl längerer, verzweigter Substituenten wird eine Aggregationen der Chromophore und somit die Möglichkeit einer Energiemigration stark verringert.

OFs	Absorption in CHCl ₃ Lsg. [nm]	Absorption im Film [nm]	Emission in CHCl ₃ Lsg. [nm]	Emission im Film [nm]
124a	372	373	412 / 433	421 / 440
124b	379	378	413 / 435	421 / 440
124c	371	373	411 / 431	421 / 440
124d	374	378	411 / 433	421 / 440
128	379	379	413 / 436	423 / 444

Tabelle 2-6: Übersicht der optischen Eigenschaften aller Fluorenoligomerfraktionen in Lösung und im Film

2.3.4 Thermische Eigenschaften

Neben den attraktiven optischen Eigenschaften der Oligo- bzw. Polyfluorene ist vor allem ihre Fähigkeit, thermotrop flüssigkristalline Phasen auszubilden, ein hervorstechendes Merkmal dieser Verbindungsklasse. Hohe Übergangstemperaturen von oberhalb von 200 °C sind jedoch unvorteilhaft, z.B. für eine Ausrichtung der aktiven Schicht von PoLEDs^[80,112]. Andererseits sollte die „eingefrorene“ LC-Phase auch unter Umgebungsbedingungen stabil bleiben, d.h. mit Blick auf zukünftige Anwendung in optoelektronischen Bauelementen oberhalb von 100 °C liegen. Alle hier dargestellten Fluorenoligomere entsprechen diesen

2. Oligomere auf Fluorenbasis

Anforderungen, ihre Übergangstemperaturen in den nematischen LC-Zustand liegen im Bereich von 110 – 150 °C.

Die Steuerung des Molekulargewichts erlaubt, wie in Tabelle 2-7 dargestellt, diese Kontrolle über die Phasenübergangstemperatur.

Oligomere	M _n [g/mol] GPC RI-Detektion	M _w [g/mol] GPC RI-Detektion	T _g [°C]	Übergangstemperatur- bereich im Polarisationsmikroskop C→LC _{nematisch} [°C]
124a	2.800	5.500	42	110 - 120
124b	7.600	15.200	48	130 - 150
124c	2.900	4.800	42	110 - 120
124d	4.000	6.900	48	120 - 130
128	7.500	17.400	42	120 - 140
PF2/6	91.000	191.000	-	160 - 180

Tabelle 2-7: *Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molekulargewicht der Fluorenologomerfraktionen (PF2/6 ist zum Vergleich mit aufgeführt)*

Anders als bei hochmolekularen Polyfluorenen^[113] können hier die Glasübergänge im DSC ebenfalls detektiert werden, genauso wie die Übergänge in den nematischen LC-Zustand. Im Polarisationsmikroskop erkennt man das Auftreten von Schlierentexturen (Bild 2-53) beim Übergang in den nematischen LC-Bereich.

Die niedrigsten Übergangstemperaturen werden bei den Fluorenologomerfraktionen **124a** und **124c** entsprechend ihrer niedrigen Molekulargewichte beobachtet. Mit steigenden Molekulargewichten erhöhen sich die Übergangstemperaturen in die LC-Phase.

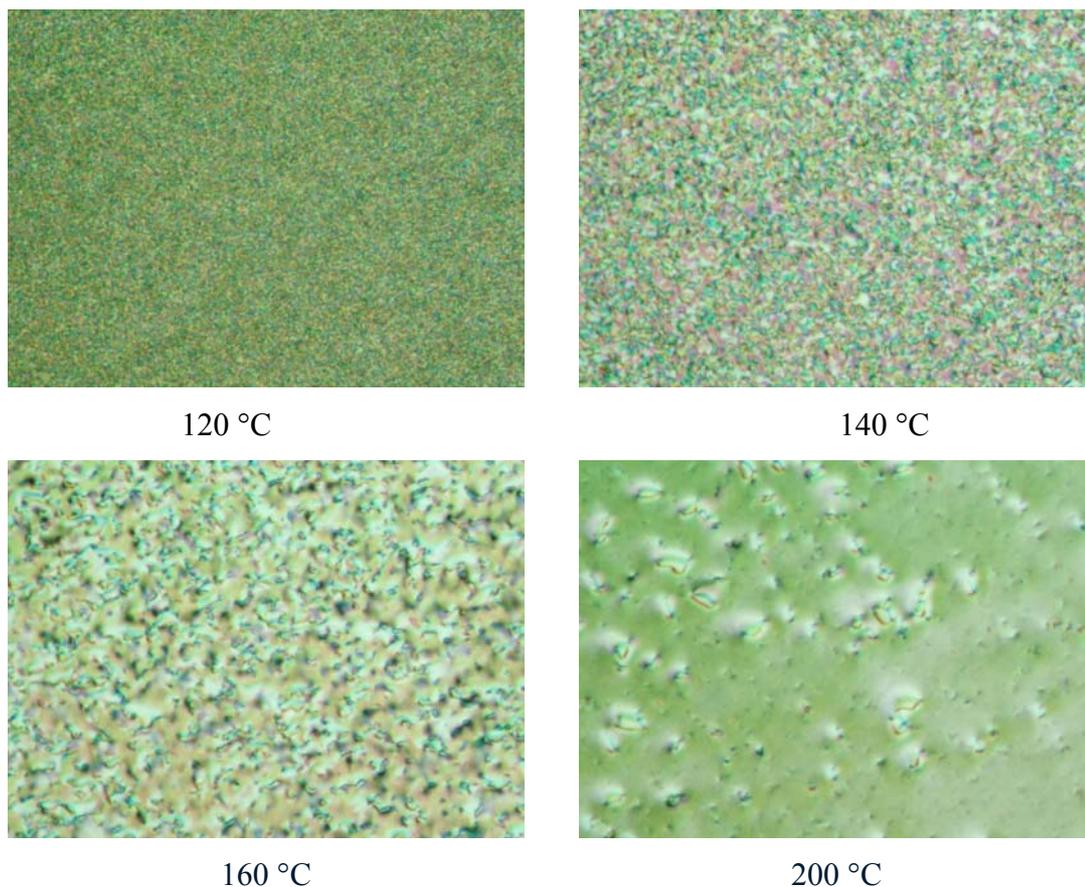


Bild 2-53: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von dünnen **128**-Schichten bei verschiedenen Temperaturen ($T_{C \rightarrow LCnematisch}$: 120 – 140 °C)

2.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

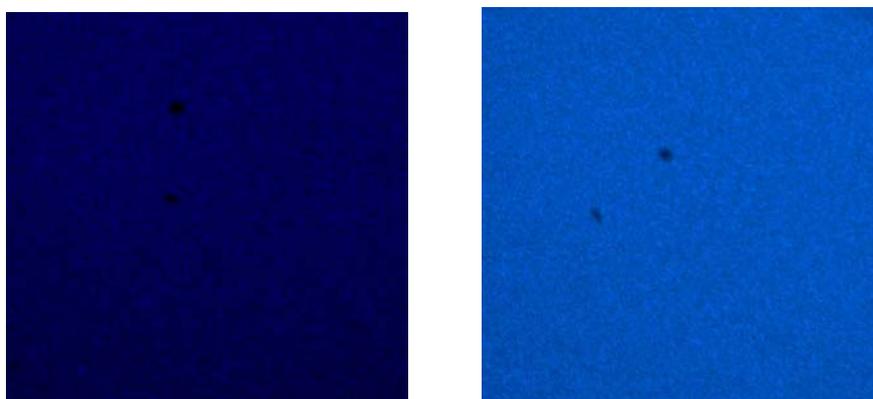
Die Herstellung oligodisperser Fluorenoligomere wurde durch eine einfache Reaktionsführung realisiert. Ein difunktionelles Fluorenmonomer, das verhältnismäßig leicht durch Alkylierung von 2,7-Dibromfluoren erhalten wird^[110], wurde in einem zweiten Schritt in einer Ni(0)-vermittelten Kupplung nach Yamamoto in der Gegenwart geeigneter Monobrom-„endcapper“ umgesetzt.

Mit unterschiedlichen „endcapper“-Konzentrationen in der Reaktionsmischung und einer Lösungsmittelextraktion der Produkte konnten die Molekulargewichte der Fraktionen kontrolliert werden. Alle Oligomere zeigen das Auftreten nematisch flüssigkristalliner Phasen bei Übergangstemperaturbereichen von 110 - 150 °C, abhängig vom Molekulargewicht. Die optischen Eigenschaften aller Oligomerfraktionen sind recht ähnlich. Im Film wird gegenüber

2. Oligomere auf Fluorenbasis

verdünnter Lösungen eine bathochrome Verschiebung der Emissionsmaxima beobachtet. Allerdings fällt diese Rotverschiebung mit 8-10 nm relativ gering im Gegensatz zu den Verschiebungen bei monodispersen Oligomeren aus; im Vergleich zu den monodispersen Oligomeren mit 9,9-Methyl-Seitengruppen sind weniger π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ketten möglich. Dies wiederum führt zu den geringen Unterschieden zwischen Lösungs- und Festkörperspektren.

Erste Orientierungsversuche auf orientierten photoadressierbaren Polymeren (PAP) zeigen, daß auch die oligodispersen Oligomere sehr gut orientierbar sind (Bild 2-54). Als Beispiel wurde ein Film des Fluorenologomers **124b** auf eine mit einem polarisierten Laserstrahl vororientierte PAP-Schicht durch „spincoating“ aus einer Toluol / Chloroform-Lösung (3:1) aufgeschleudert und bei 60 °C getempert. Eine Orientierung des Fluorenologomers auf PAP-Schichten gelingt hier schon bei ca. 60 °C, d.h. die Oligomere richten sich schon bei Temperaturen wenig überhalb der Glasübergangstemperatur aus. Die Orientierung erkennt man daran, daß bei gekreuzten Polarisatoren sehr wenig Licht die Probe passiert.



*Bild 2-54: Die Bilder zeigen Aufnahmen von **124b** auf einer vororientierten PAP-Schicht – Bild links: die Orientierungsrichtung der Probe steht senkrecht zur Polarisationsrichtung des eingestrahlt Lichts. Bild rechts zeigt die Aufnahme, bei der die Probenorientierungsrichtung um 45 ° gedreht ist*

Es zeigt sich, daß die Oligomere schon bei Temperaturen weit unter der Übergangstemperaturen in die nematische LC-Phase orientierbar sind. Grund hierfür dürfte sein, daß speziell die amorphen Bereiche (im glasig-nematischen Zustand) schon weit unterhalb dieser Temperaturen eine ausreichende Mobilität für die Orientierung besitzen, wenn die Glasübergangstemperatur T_g von ca. 40-50 °C überschritten ist.

3 Blockcopolymerer auf Fluorenbasis

Neben Homopolymeren spielen für Anwendungen, z.B. in der Photovoltaik, zunehmend aus verschiedenen Komponenten aufgebaute Systeme eine Rolle (beispielsweise Polymerblends, anorganisch-organische Hybridsysteme, Copolymerer). Mischungen von zwei verschiedenen Polymeren neigen im Festkörper oft zur Phasenseparation, hervorgerufen durch die bevorzugte Wechselwirkung strukturell gleicher Segmente. Verknüpft man die verschiedenen Segmente nun über kovalente Bindungen, können sich zwar Domänen im Nano- bzw. Mikrometerbereich ausbilden; eine weitergehende Makrophasenseparation bleibt jedoch aus. Konventionelle „coil-coil“-Blockcopolymerer, bei denen beide Segmente eine Knäuelstruktur („coil“) haben, können dabei, in Abhängigkeit von der Struktur bzw. den Blocklängenverhältnissen, verschiedene nano- und mikrophasenseparierte Morphologien ausbilden, z.B. Kugeln, Zylinder, Lamellen, welche die Materialeigenschaften stark beeinflussen. Ist eines der Segmente ein stäbchenförmiges Molekül („rod“), können schon bei geringen absoluten Blocklängen Entmischungen auftreten^[114]. „Rod-coil“-Blockcopolymerer sind bis heute aber nur in wenigen Beispielen beschrieben^[115-117]. Ein Grund hierfür ist der synthetisch deutlich aufwändigere Zugang zu solchen Strukturen. Als Darstellungsmöglichkeiten bietet sich zum einen die „grafting-onto“-Methode an, bei der zwei endfunktionalisierte Blöcke miteinander verknüpft werden. Zum anderen kann die „grafting-from“-Synthese, bei der ein endfunktionalisierter Block als „Makroinitiator“ zur Polymerisation des zweiten Blocks dient, eingesetzt werden. Als eines der ersten Beispiele dafür wurden als starrer Teil Polypeptid und als flexibler Block Polystyrol oder Polybutadien benutzt; das System sollte später als Modell für biologische Membranen dienen^[118]. Schwerlösliche, unsubstituierte konjugierte Polymerer, wie das Polyacetylen (PA) oder das Poly(*para*-phenylen) (PPP), können z.B. mit Polystyrolblöcken verknüpft und dadurch in Lösung gebracht, charakterisiert und verarbeitet werden^[119-126]. Neben Untersuchungen der Morphologie dieser Materialien wurden auch LEDs mit z.B. Poly(*para*-phenylen)-*b*-Polystyrol als aktiver Emitterschicht realisiert^[127,128]. „Rod-rod“-Blockcopolymerer sind bislang in der Literatur kaum beschrieben worden. Die Kombination zweier stäbchenförmiger Segmente sollte ebenso wie bei den „rod-coil“-Copolymeren zu einer Nanophasenseparation führen. Die kovalente Verbindung der Blöcke sollte die Eigenschaften von ansonsten miteinander unmischbaren Polymerer „vereinen“, ohne daß es zu einer makroskopischen

Entmischung kommt. Die bei Blends oft auftretenden Makrophasenseparationen werden somit unterdrückt, was beispielsweise die morphologische Stabilität solcher Schichten erhöhen sollte^[129].

3.1 Einführung

Ziel dieses Teiles der Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von neuen Copolymeren für potentielle Anwendungen in der Photovoltaik. Dabei sollen auf der Nanometer-Skala strukturierte Materialien erzeugt werden. Eine Mikro- bzw. Nanostrukturierung soll in neuen konjugierten „rod-rod“-Blockcopolymeren aus elektronenreichen bzw. -armen π -konjugierten Blöcken erreicht werden. In den emittierenden Schichten organischer LEDs werden halbleitende Polymere meistens als Einkomponentensysteme in der Form von isotropen Filmen mit einheitlicher Morphologie verwendet. Für photovoltaische Applikationen wie Solarzellen oder Photodetektoren sind solche Einkomponenten-Strukturen mit einem Umwandlungsvermögen von weniger als 0,1 % des Lichts in Strom allerdings nicht besonders effektiv^[130]. Die in Relation zu den Absorptionstiefen des Lichts vergleichsweise kurzen Exciton-Diffusionsreichweiten (10-20 nm)^[131,132] limitieren die Effizienz in solchen Anwendungen, die nur auf einem konjugierten Polymer allein basieren. Deshalb finden mehr und mehr komplexe Strukturen Einzug, bei denen im Film innere Grenzflächen existieren. Eine Möglichkeit zur Erzeugung solcher Strukturen ist die Kombination zweier miteinander unmischbarer Polymere in Form von Blends, wie beispielsweise in Polymer / Fulleren – Heteroschichtsystemen verwirklicht^[133-136]. Durch die Kombination zweier miteinander unmischbarer Polymere in Form von Blends bilden sich phasenseparierte Strukturen aus^[137], diese sind aber leider nur wenig kontrollierbar. Um eine bessere Reproduzierbarkeit der Morphologie zu gewährleisten, soll im Rahmen dieser Arbeit die Synthese von „rod-rod“-Blockcopolymeren aus zwei unterschiedlichen konjugierten Segmenten, z.B. einem Akzeptor und einem Donor, realisiert werden. Die Herausforderung ist dabei die Feinabstimmung der Energieniveaus der einzelnen Komponenten, um die Effizienz einer Ladungsträgererzeugung an inneren Grenzflächen zu optimieren. Blockcopolymerer sind geeignete Materialien für definiert geordnete Mikro- und Nanostrukturen^[138-142]. Die Größe der Strukturen sowie die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Phasen sind dabei direkt mit der chemischen Struktur und Länge der Blöcke

3. Blockcopolymerer auf Fluorenbasis

verbunden. Durch synthetisch einstellbare Blocklängen soll die Größenordnung der Phasenseparation der einzelnen Segmente im Bereich der Diffusionslänge der optisch erzeugten Excitonen liegen.

Neben Polyfluoren soll zunächst Polyanilin als zweites Segment in solchen „rod-rod“-Blockcopolymeren eingesetzt werden. Polyanilin gehört zu den ältesten bekannten, synthetischen Polymeren und wurde erstmalig 1862 beschrieben^[143]. Die Pionierarbeiten über dessen Zusammensetzung erfolgten erst Anfang letzten Jahrhunderts durch die Untersuchungen an Oktameren von R. Willstätter^[144] und von A.G. Green in Zusammenarbeit mit A.E. Woodhead^[145,146]. Aus dieser Zeit stammen auch Namen (Bild 3-1) wie Leucoemeraldin (I), Protoemeraldin (II), Emeraldin (III), Nigranilin (IV) und Pernigranilin (V).

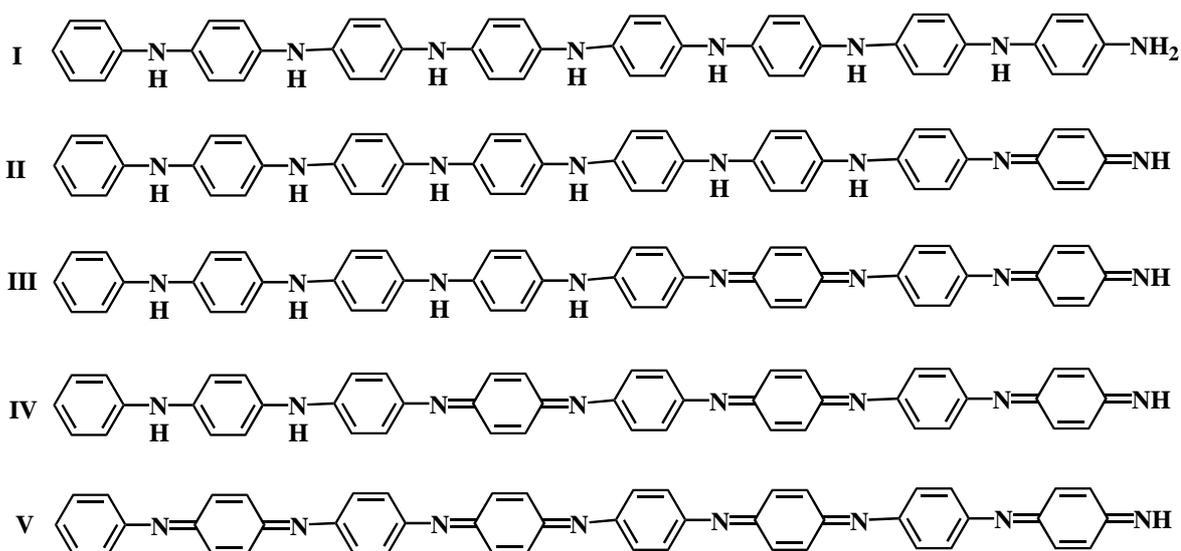


Bild 3-1: Verschiedene Oxidationsstufen des oktameren Anilins, denen Trivialnamen zugeordnet wurden

In der Regel wird Polyanilin durch Oxidation von Anilin hergestellt. Dies kann entweder durch chemische Oxidation, meist mit Ammoniumperoxodisulfat oder Fe^{3+} in saurem Milieu^[23] oder aber elektrochemisch geschehen^[147]. Neben den oxidativen Methoden findet man in der Literatur andere Kupplungsmethoden, vor allem metallkatalysierte C-N-Kupplungsreaktionen^[148-152]. Diese sind aber nahezu ausschließlich für den selektiven, oftmals komplizierten Aufbau von Oligomeren definierter Länge verwendet worden.

3. Blockcopolymerere auf Fluorenbasis

Das nach der oxidativen Synthese in saurem Milieu gewonnene Polyanilin entspricht der sogenannten „Emeraldin“-Form. Das bedeutet, daß ungefähr die Hälfte aller 1,4-Phenylendiamin-Einheiten in der oxidierten chinoiden Diimin-Form vorliegen. Dies entspräche einem x-Wert von ca. 0.5 für die in Bild 3-2 gezeigte Struktur. Da die Polymerisation im sauren Medium, in der Regel in wäßriger Salzsäure, erfolgt, wird das Polyanilin in der protonierten Emeraldin-Form als sogenanntes Emeraldin-Salz **17** mit $q=2$ erhalten. Dies kann durch Behandlung mit Basen in die neutrale Emeraldin-Form **18** überführt werden. Behandelt man die Emeraldin-Base **18** wieder mit Säure bei $\text{pH}=0 - 1$, so findet eine spontane Protonierung der Imin-Stickstoffe statt.

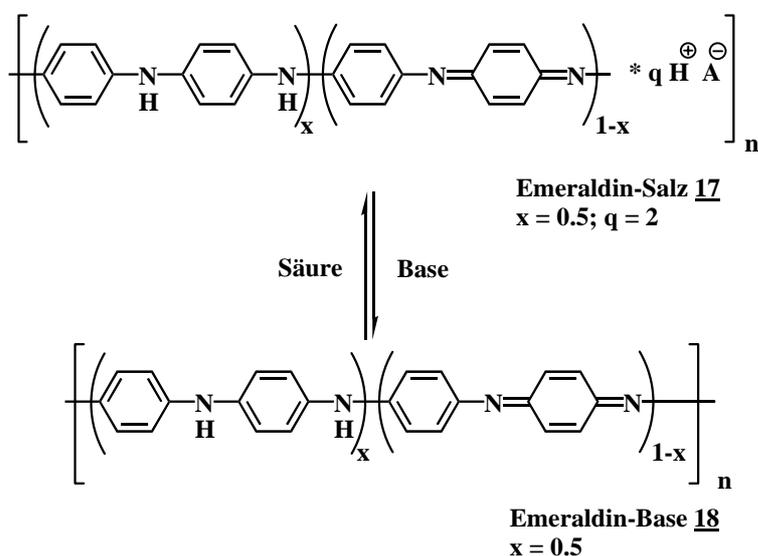


Bild 3-2: Umwandlung zwischen protonierter und nicht-protonierter Polyanilin-Form

In Bild 3-3 sind neben der Emeraldin-Form **18** noch die Leucoemeraldin- sowie die Pernigranilin-Form **19** und **20** des Polyanilins gezeigt. Beide Oxidationsstufen des Polymers lassen sich über chemischem Wege ausgehend von der Emeraldin-Base **18** herstellen. Leucoemeraldin **19** wird durch Reduktion mit Phenylhydrazin oder Hydrazin gewonnen^[153,154], während die Pernigranilin-Stufe **20** über kontrollierte Oxidation mittels m-Chlorperbenzoesäure und Chrom-(III)-chlorid erhalten werden kann^[155]. Die sicherlich bedeutendste Eigenschaft des Polyanilins, eine hohe elektrische Leitfähigkeit, wird ausschließlich im Emeraldin-Salz **17** beobachtet.

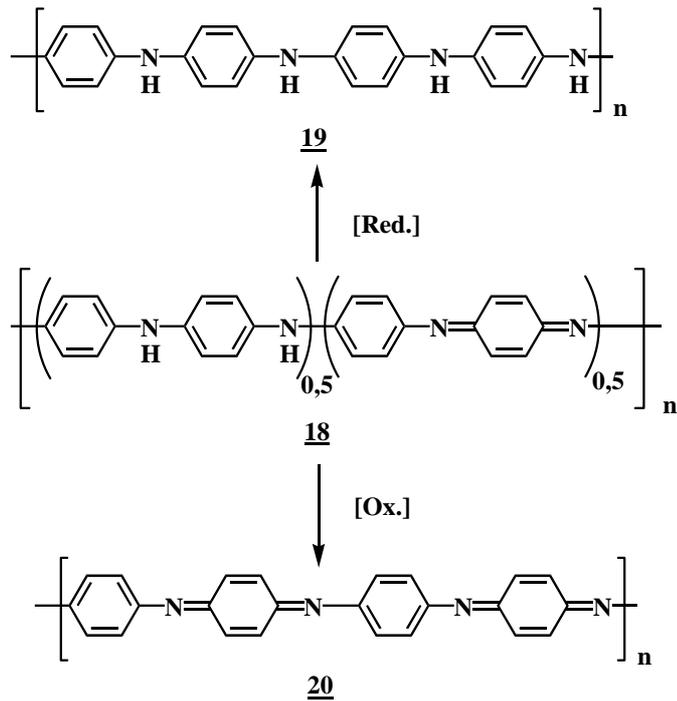


Bild 3-3: *Synthese der Leucoemeraldin- 19 und der Pernigranilin-Form 20 des Polyanilins durch Reduktion bzw. Oxidation der Emeraldin-Base 18*

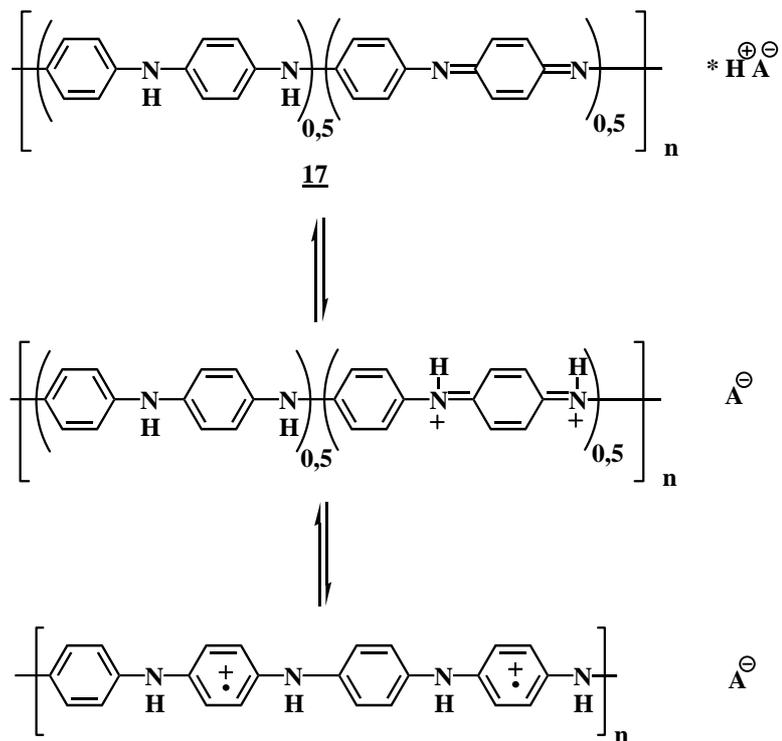


Bild 3-4: *Elektronentransfer unter Ausbildung der hoch leitfähigen semichinoiden polaronischen Struktur des Polyanilins durch Protonierung der Emeraldin-Base*

Für das Emeraldin-Salz **17** in der protonierten Form erwartet man für die dikationische, d.h. bipolaronische Resonanz-Struktur ein diamagnetisches Verhalten. Das ist jedoch nicht der Fall, denn Elektronenspinresonanz-Untersuchungen haben einen starken Paramagnetismus aufgezeigt^[156,157]. Dieser wird durch einen Elektronentransfer erklärt, der zu einem System mit vollständig delokalisierten Radikalkationen (Bild 3-4, unten) führt. Der metallische Charakter des Polyanilins wird daher auf die semichinoide polaronische Struktur des Polyanilins zurückgeführt. Der hier beobachtete Säure-induzierte Dotierungsmechanismus unterscheidet sich in seiner Natur erheblich von den ansonsten eher üblichen oxidativen Dotierungsmethoden^[158]. Polyacetylen (**1**), das sicherlich bekannteste leitfähige Polymer, wird durch Oxidation mit beispielsweise Halogenen oder Lewis-Säuren (SbCl_5 oder AsCl_5) von der Halbleiterform in die „dotierte“, metallisch leitfähige Struktur überführt^[159]. Gleiches gilt für leitfähige Polymere wie Polythiophen (**6**)^[160] oder Polypyrrol (**5**)^[161]. Die oxidative Dotierungsmethode geht einher mit einer Änderung der π -Elektronenzahl der konjugierten Kette, was für die Säure-induzierte „Dotierung“ im Polyanilin nicht der Fall ist. Hierbei werden lediglich die Imin-Stickstoffe unter Beibehaltung der Anzahl der π -Elektronen und Ausbildung der Radikalkationenstruktur protoniert. Die Triebkraft für den Vorgang ist die Ausbildung des semichinoiden Systems und damit die Rückgewinnung der vollständig aromatischen Ringstruktur^[162].

Neben der einfacheren Handhabung einer solchen Säuredotierung und der Möglichkeit des Entdotierens durch einfache Deprotonierung mit Basen birgt diese Methode noch einen weiteren entscheidenden Vorteil gegenüber der oxidativen Vorgehensweise. Unsubstituierte konjugierte Polymere sind in der Regel sehr schlecht löslich, da es sich um kettensteife Moleküle handelt, die eine hohe Aggregationstendenz aufweisen. Behandelt man solche Materialien unter stark oxidierenden Bedingungen, so erhält man häufig schwarze, vollständig unlösliche Feststoffe. Aus diesem Grunde entzogen sich dotierte, leitfähige Polymere für lange Zeit spektroskopischen Untersuchungen. Polyanilin selbst ist ebenfalls sehr schlecht löslich, was sowohl für die Emeraldin-Base als auch für das Emeraldin-Salz (beispielsweise das Hydrochlorid) gilt.

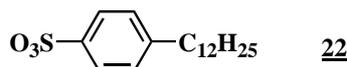
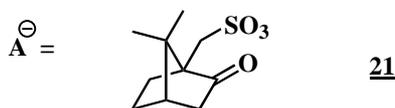
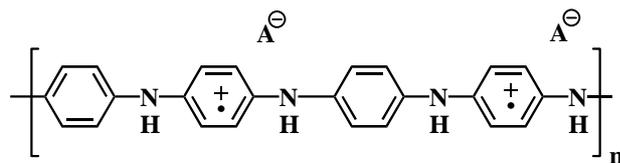


Bild 3-5: Lösliche Form des Polyanilins durch „Dotierung“ mit sterisch anspruchsvollen organischen Säuren

Der entscheidende Durchbruch gelang im Jahr 1992, als Cao et al. eine Dotierung der Emeraldin-Base mit organischen Säuren durchführten, die große und sterisch anspruchsvolle Anionen bilden^[163]. Durch die Verwendung von Säuren wie beispielsweise Camphersulfonsäure (**21**) oder *para*-Dodecylphenylsulfonsäure (**22**) war es möglich, das dotierte Polyanilin in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise *m*-Cresol, zu lösen bzw. zu dispergieren (Bild 3-5). Die Verwendung solcher Lösungen, erlaubte es, das Material zu transparenten Filmen, zu Fasern oder aber auch erstmalig zu Polymerblends mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten verarbeiten zu können^[164]. Die aus diesen Ergebnissen hervorgegangenen Verarbeitungstechniken des Polyanilins führten zu einer ganzen Reihe von möglichen Anwendungen. Zu erwähnen sind hierbei die Verwendung als flexible Elektroden für LEDs^[165], zur elektromagnetischen Abschirmung^[166,167] und, sicherlich am bedeutendsten, als Korrosionsschutz für Metalle wie Eisen^[168,169]. Trotzdem bestehen noch einige Probleme. Am schwerwiegendsten wiegt die anscheinend nicht vollständig unterdrückbare Bildung des hoch-cancerogenen Benzidins während der Polymerisationsreaktion^[170]. Eine Produktion von Polyanilin im großtechnischen Maßstab über oxidative Methoden erscheint vor diesem Hintergrund sicherlich fragwürdig. Weiterhin sind Aspekte wie Langzeitstabilität, Alterung und Einflüsse der Morphologie des Materials auf seine physikalischen Eigenschaften bei weitem noch nicht vollständig verstanden^[23].

3.2 Triblockcopolymerer 135 und 139

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, sollen „rod-rod“-Blockcopolymerer aus zwei unterschiedlichen konjugierten Segmenten (PANI und PF) hergestellt werden. Hierzu sollen an NH_2 -endfunktionalisierte Polyfluorenblocke alkylierte Anilinmonomere mit Hilfe einer oxidativen Kupplung kovalent gebunden werden (Bild 3-6).

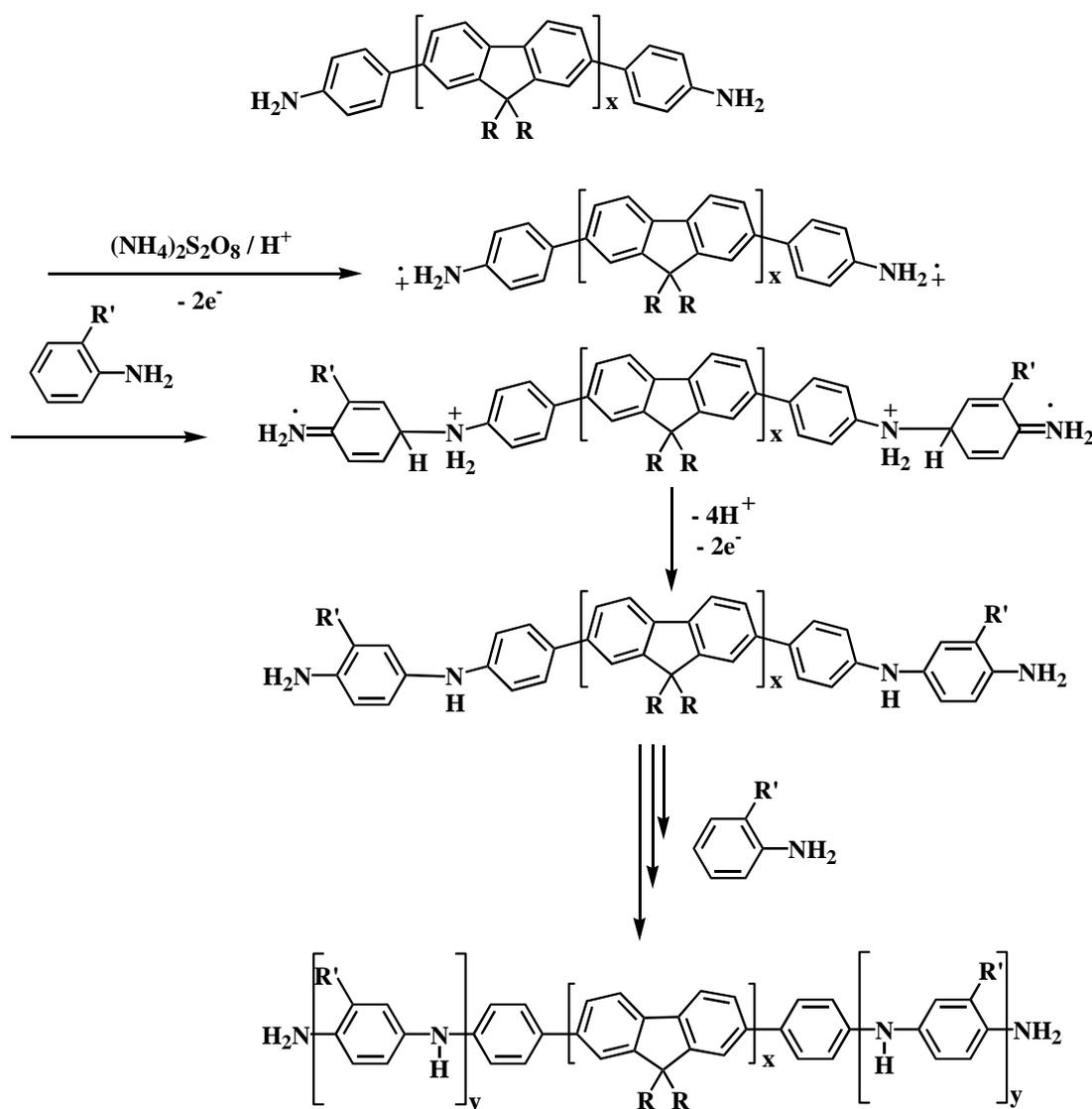
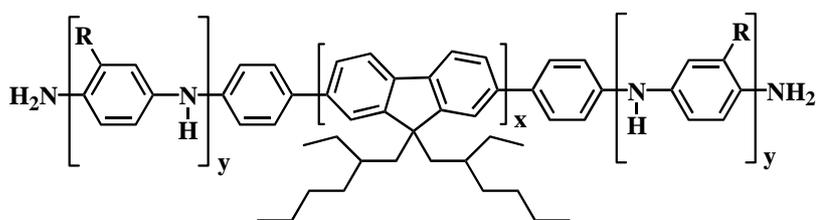


Bild 3-6: Mechanismus der oxidativen Synthese in saurem Milieu (pH = 1)

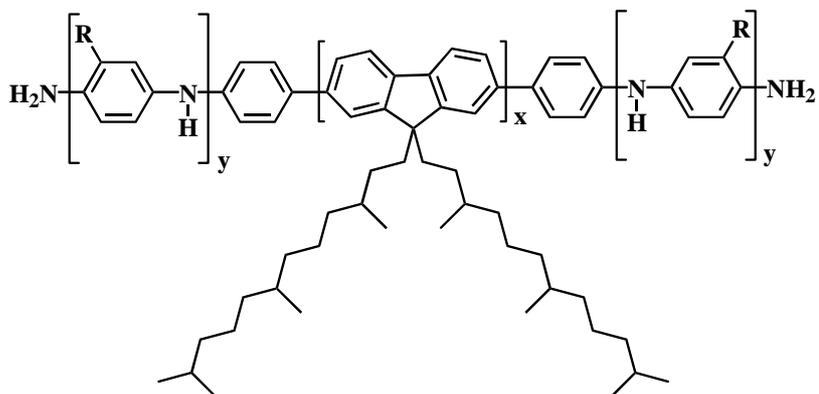
Der erste Schritt bei dieser oxidativen „grafting-from“-Synthese in saurem Milieu ist dabei immer die Bildung von Anilin-Radikalkationen, die über eine Kupplung in *para*-Position zunächst Dimere bilden. Diese lassen sich leichter oxidieren als das Monomer selbst und

3. Blockcopolymere auf Fluorenbasis

reagieren deshalb bevorzugt mit weiteren alkylierten Anilinmonomeren über Oligomere bis zu längeren Oligo- bzw. Polyanilinsegmenten. Es entstehen ABA-Triblockcopolymere aus zwei unterschiedlichen konjugierten Segmenten A (PANI) und B (PF). Die auf diese Weise synthetisierten Triblockcopolymere bestehen aus einem zentralen Polyfluorenblock und zwei terminalen PANI-Blöcken unterschiedlicher Länge. Da sich die physikalischen Eigenschaften des Blockcopolymers (z.B. das Phasenverhalten) nicht nur durch die Längen der Blocksegmente x und y beeinflussen lassen, sondern auch durch die Wahl unterschiedlicher Alkyl-Substituenten in den 9,9-Positionen der Fluoreneinheiten, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Substitutionsmuster untersucht. Es wurden die folgenden zwei Alkylsubstituenten mit unterschiedlichen Längen und Verzweigungsgraden gewählt (Bild 3-7): 2-Ethylhexyl (**135**) und 3,7,11-Trimethyldodecyl (**139**).



$R = n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$: **135**



$R = n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$: **139**

Bild 3-7: Triblockcopolymere **135** (PF2/6-b-PANI11) und **139** (PF1/1/12-b-PANI11)

3.2.1 Synthesen

3.2.1.1 Bekannte Syntheseroute

Die erste Synthese von konjugierten 9,9-Dialkylfluoren / 2-Alkylanilin-Blockcopolymeren (Bild 3-8) wurde im Rahmen einer vorausgehenden Dissertation bereits von Christopher Schmitt et. al publiziert^[171].

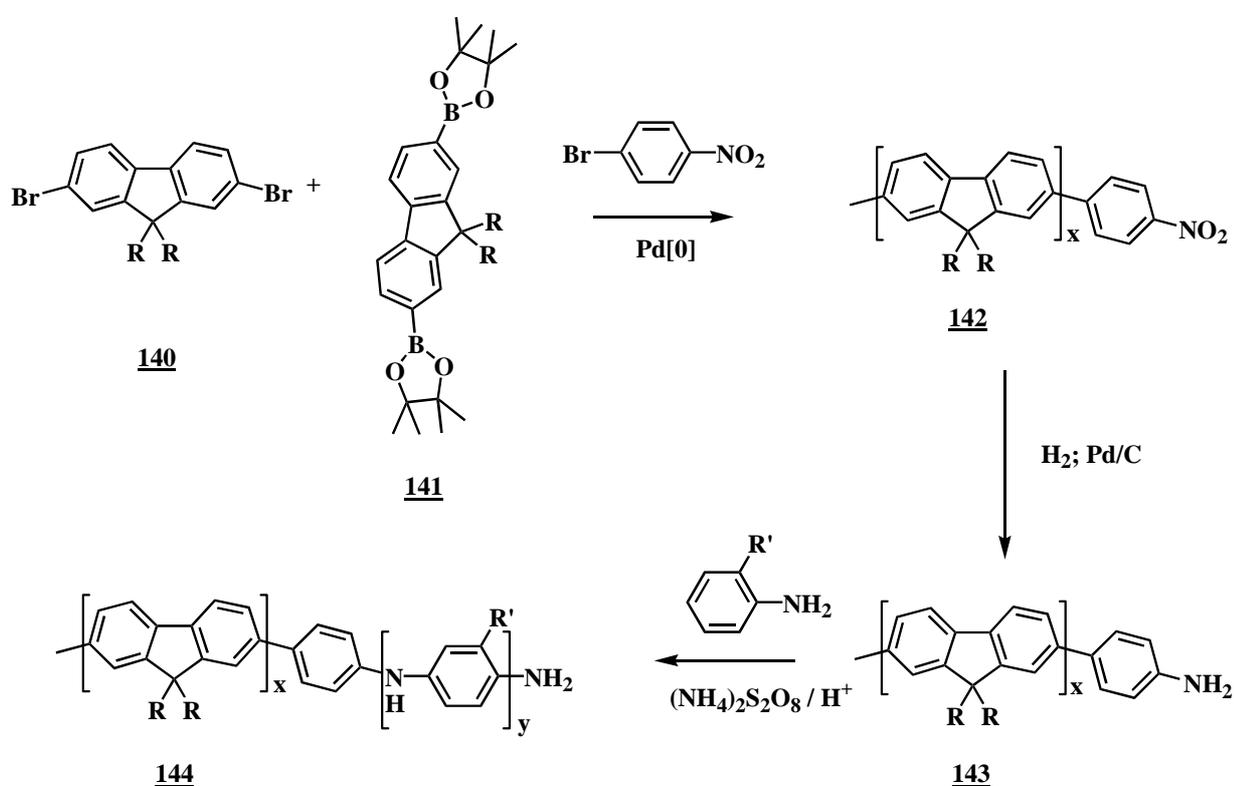


Bild 3-8: 3-Stufen-Synthese von 9,9-Dialkylfluoren / 2-Alkylanilin Blockcopolymeren

Zur Darstellung von PF-*b*-PANI-Copolymeren **144** in einer 3-Stufen-Reaktion mußte zunächst ein endfunktionalisierter Polyfluorenvorläufer mit terminalen Aminogruppen **143** synthetisiert werden. 4-Bromanilin als möglicher „endcapper“ erschien in Suzuki-Typ-Kupplungen ungeeignet, da Wechselwirkungen der Aminogruppe mit dem Metallkatalysator befürchtet wurden. Deshalb wurde der Umweg über eine Umsetzung mit 4-Bromnitrobenzol als „endcapper“ gewählt. Die NO_2 -Funktionen lassen sich anschließend leicht zur gewünschten Aminofunktion reduzieren. In der Variante nach Christopher Schmitt wurde die

Aryl-Aryl-Kreuzkupplung nach Suzuki verwendet. Hierzu wurden die difunktionellen Fluorenmonomere **140** und **141** in Gegenwart von 4-Bromnitrobenzol als „endcapper“ zur Reaktion gebracht. Es wurden NO₂-endfunktionalisierte PFs **142** mit Molekulargewichten M_n bis zu 8000 g/mol erhaltenen. Die anschließende Reduktion der 4-Nitrophenyl-terminierten PFs erfolgte im Autoklaven mit H₂ / Palladium auf Aktivkohle. Die letzte Reaktionsstufe beinhaltet die oxidative Kupplung des 4-Aminophenyl-endfunktionalisierten PF-Vorläufers **143** mit 2-Undecylanilin.

3.2.1.2 Neue, verbesserte Syntheseroute

Zunächst wurde festgestellt, daß wider Erwarten ungeschützte Aryl-Aminogruppen in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto toleriert werden. Aufgrund dessen wurde zur Synthese des terminal aminofunktionalisierten Polyfluorenvorläufers auf die weniger aufwändige Kupplungs-Route nach Yamamoto gewechselt^[172] (Bild 3-9). Hierbei wurden die dialkylierten 2,7-Dibromfluorene **131** und **130** mit 4-Bromanilin nach Yamamoto umgesetzt. Die Steuerung des Molekulargewichts konnte dabei durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an 4-Bromanilin-„endcapper“ vorgenommen werden. Es wurden je nach Ansatz 10, 15 und 25 mol% 4-Bromanilin verwendet. Es wurden endfunktionalisierte Polyfluorene **132a-c** und **138** mit Molekulargewichten von 10.000 – 13.000 g/mol erhalten. **132b** und **138** (jeweils 15 mol% „endcapper“) wurden in den weiteren Reaktionsschritten eingesetzt. Beide Vorläuferpolymere bestehen aus einer recht ähnlichen Anzahl an Fluoreneinheiten (x: 23- 25) und sind komplett mit 4-Aminophenyl endfunktionalisiert. Das mit Hilfe der GPC detektierte Molekulargewicht von 10.400 g/mol für **132b** entspricht dabei ca. 25 Fluoreneinheiten (150 aromatische Fluoren-Protonen). Zwei Anilinendgruppen enthalten 8 aromatische Protonen. Die integrierten Signale der aromatischen Fluorenprotonen bei $\delta = 7,31 - 8,00$ ppm und der aromatischen Protonen der 4-Aminophenyl-Gruppen bei 7,00 – 7,30 ppm im ¹H-NMR-Spektrum entsprechen recht genau diesem Verhältnis von 150 : 8. Somit kann gezeigt werden, daß die Polymerketten annähernd komplett mit 4-Aminophenyl endfunktionalisiert sind. Die mittels der Kreuzkupplung nach Suzuki synthetisierten, endfunktionalisierten Polyfluorene haben dagegen nur einen Grad der Endfunktionalisierung von 1 – 1,2^[171].

3. Blockcopolymerere auf Fluorenbasis

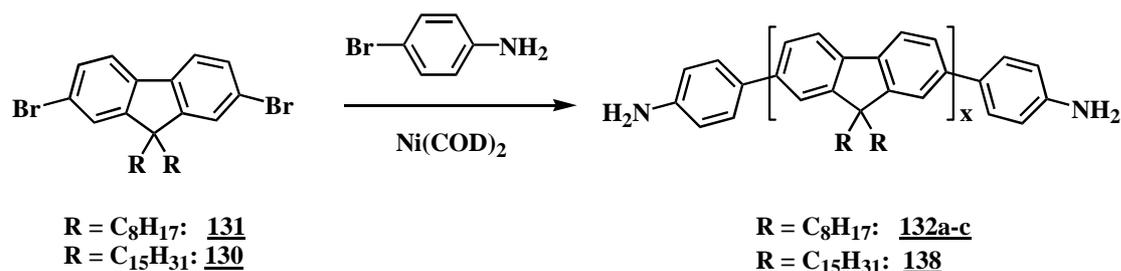


Bild 3-9: Synthese von 4-Aminophenyl-funktionalisierten Polyfluorenen mit Hilfe der Nickel(0)-katalysierten Kupplung nach Yamamoto

In der folgenden oxidativen „grafting-from“-Polymerisation mit 2-Undecylanilin kann, durch den „AB“-Charakter des Anilinmonomeren bedingt, die Bildung von Triblockcopolymeren gewährleistet werden, ohne daß es zu Multiblockbildungen kommt. Aus Löslichkeitsgründen wurde ein in 2-Position alkylierte Anilinmonomer^[173] gewählt. Eine Nebenreaktion ist jedoch die Bildung des PANI-Homopolymers, das aber im Gegensatz zu den PF-Derivaten in Toluol unlöslich ist und durch eine Soxhlet-Extraktion als Toluol-unlöslicher Rückstand abgetrennt werden kann.

Die Polymerisation erfolgt in einem Zweiphasen-Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Wasser (Bild 3-10). Unter Einsatz von Ammoniumperoxodisulfat und Methansulfonsäure (Gegenionbildner) wird 2-Undecylanilin in einer oxidativen Kupplung an das 4-Aminophenyl-endfunktionalisierte Vorläuferpolymer kovalent gebunden. Um zu prüfen, inwieweit sich die PANI-Blocklänge synthetisch einstellen lässt, wurde das Monomerverhältnis 2-Undecylanilin/Vorläuferpolymer **132b** variiert. Hierzu wurde **132 b** in unterschiedlichen Ansätzen mit 3-fachen, 7-fachen und 11-fachen Überschuß von 2-Undecylanilin je Fluorenbaustein umgesetzt. Das 4-Aminophenyl-endfunktionalisierte Vorläuferpolymer **138** wurde mit einem 7-fachen Überschuß an 2-Undecylanilinmonomer umgesetzt.

Die Polymerisationsreaktionen wurden jeweils für 3 h bei 0 °C und bei Raumtemperatur für weitere 5 Tage ausgeführt. Die resultierenden Triblockcopolymerere **135a-c** und **139** wurden bei der Aufarbeitung in einer Soxhlet-Extraktion mit Aceton von niedermolekularen Anteilen getrennt und anschließend mit Toluol in Lösung gebracht. In der Extraktionshülse verbleibt ein Toluol-unlöslicher, schwarzer Rückstand, hierbei handelt es sich um 2-Undecylanilin-Homopolymer, welches ebenfalls charakterisiert wurde (das Homopolymer ist THF-löslich!).

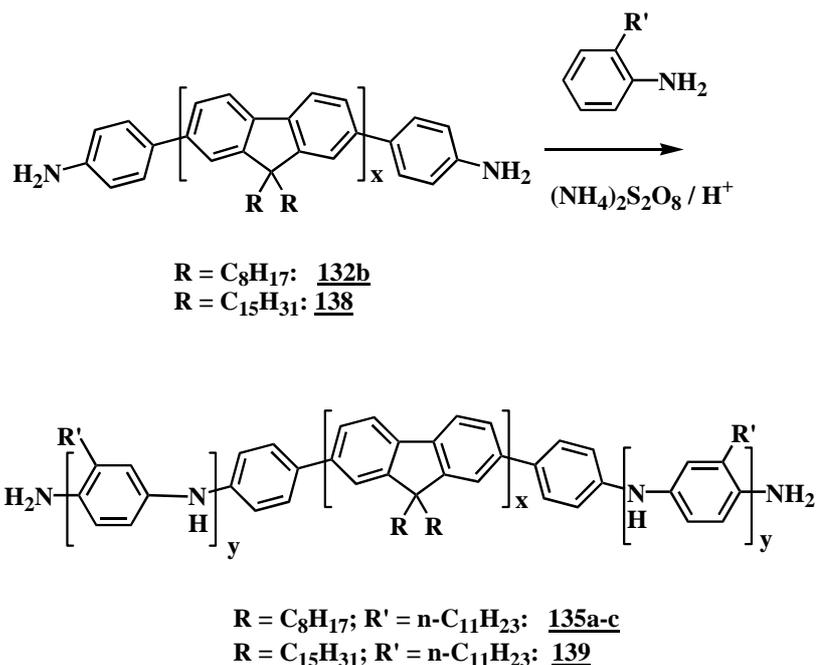


Bild 3-10: Synthese von Triblockcopolymeren **135** und **139** mit Hilfe einer oxidativen Kupplung mit 2-Undecylanilin

Einen Beweis für das tatsächliche Vorliegen von Triblockcopolymeren liefert eine GPC-Analyse der Proben, wobei die Absorptionen des Eluats bei den Absorptionsmaxima sowohl des PF- als auch des PANI-Blocks detektiert werden. In beiden Fällen resultieren sehr ähnliche Elutionsdiagramme mit identischen Peakmaxima. Da reines Polyfluoren bei 550 nm, dem λ_{max} -Wert des PANI-Blocks, nicht absorbiert, handelt es sich bei den vorliegenden Proben **135** und **139** zweifelsfrei um Triblockcopolymerere, bei denen die Blöcke kovalent verbunden sind. Eine Stickstoff-Elementaranalyse der Blockcopolymerere ergibt eine mittlere Blocklänge y der PANI-Segmente je nach Ansatz von $y = 2 - 18$. Somit werden beim Triblockcopolymer **135** PANI-Blocklängen zwischen 2 und 18, beim Copolymer **139** von ca. 15 Anilinbausteinen gefunden (Tabelle 3-1).

Ansatz	M_n [g / mol]	M_w [g / mol]	D	N-Gehalt [%]	x	y	Mol Verh. x / 2y	Gew. Verh. x / 2y
132b	10.400	33.500	3,2	0,25	25	-	-	-
135a	26.000	48.000	1,8	0,46	25	2	6	9,9
135b	45.700	62.000	1,4	3,3	25	16	0,8	1,2
135c	42.400	60.400	1,4	3,5	25	18	0,7	1,1
138	10.800	22.700	2,1	0,11	23	-	-	-
139	31.400	39.700	2,3	2,28	23	15	0,8	1,8

Tabelle 3-1: Molekulargewichte und Blocklängen der Vorpolymere (**132b**, **138**) und der Triblockcopolymerer (**135**, **139**)

3.2.2 Optische Eigenschaften

Die UV/VIS-Spektren der Copolymerer **135** und **139** weisen neben der starken Polyfluoren-Absorption bei 383 nm zwei weitere Absorptionen des Polyanilinblocks bei ca. 550 nm und ca. 320 nm auf (Bild 3-11).

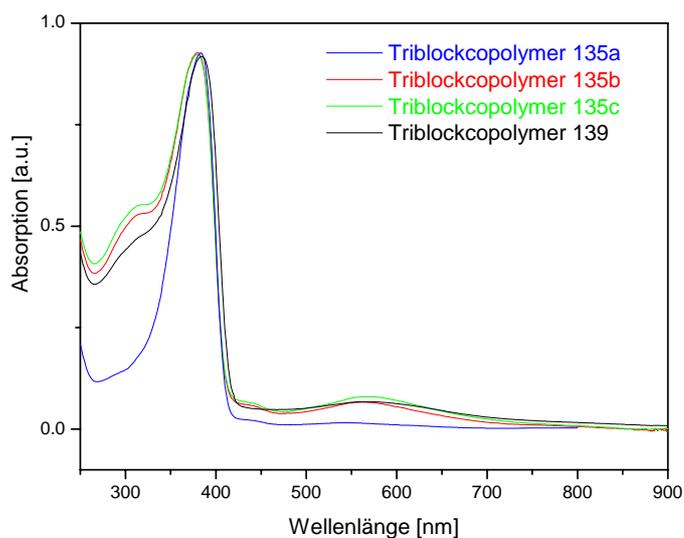


Bild 3-11: Intensitätsnormierte UV/VIS-Spektren der Triblockcopolymerer **135** und **139** in $CHCl_3$

3. Blockcopolymerere auf Fluorenbasis

Die vergleichsweise geringe Intensität der Bande im Bereich um 550 nm ist darauf zurückzuführen, daß die PF-Absorptionsbande generell wesentlich intensitätsstärker ist als die der PANI-Absorptionsbande (Bild 3-12).

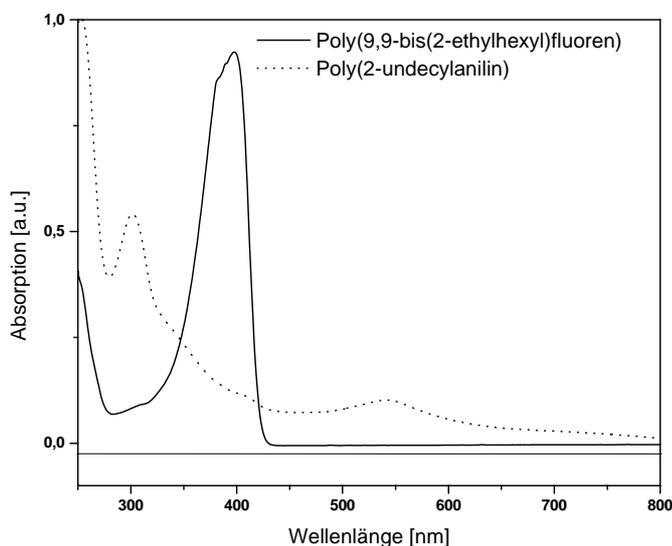
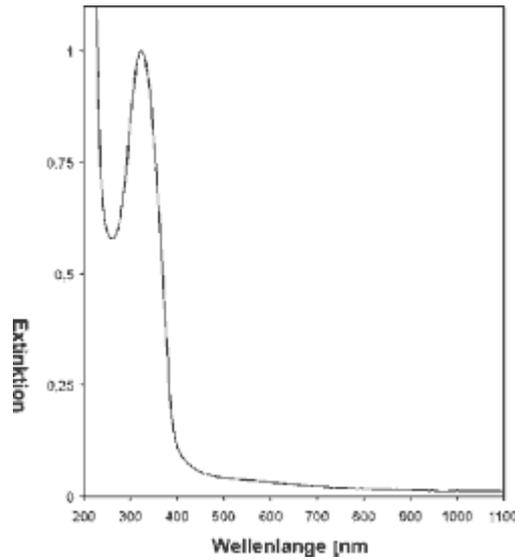


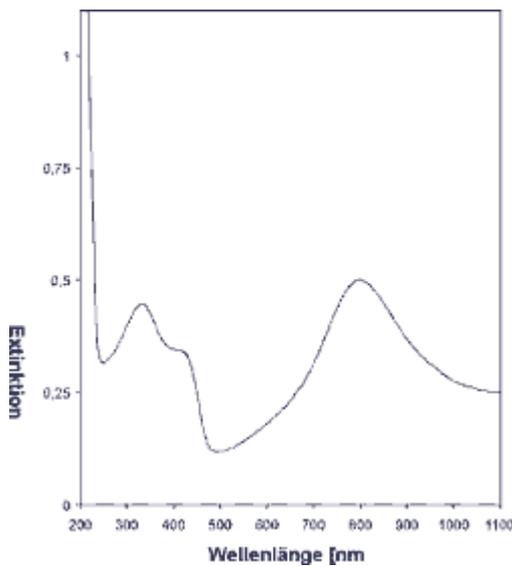
Bild 3-12: UV/VIS-Spektren der jeweiligen Homopolymere (gleiche molare Konzentration)

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Oxidationsstufe der Polyanilinsegmente ist mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie gegeben. Hierzu wurden die UV/VIS-Spektren der Triblockcopolymerere mit denen transparenter Polyanilin-Produkte der Firma ORMECON verglichen. Bild 3-13 zeigt die Spektren von kommerziell erhältlichem Polyanilin unterschiedlicher Oxidationsstufe in Form von Leucoemeraldin, Emeraldin-Base bzw. Emeraldin-Salz. Die Absorptionsspektren der Triblockcopolymerere (in Lösung und im Film ähnliche Absorptionsmaxima) mit Maxima der Polyanilinsegmente (Bild 3-11) bei ca. 550 nm und ca. 320 nm zeigen Ähnlichkeiten mit dem Spektrum der Emeraldin-Base. Die hypsochrome Verschiebung von λ_{\max} in den Triblockcopolymereren sollte sowohl aus der Kürze der PANI-Segmente als auch aus der Alkylsubstitution der Anilinbausteine (Verdrillung der konjugierten Polymerkette) resultieren.

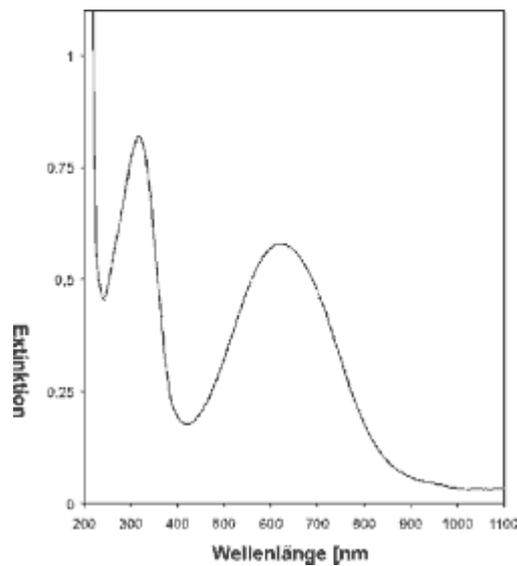
Eine genauere Bestimmung der Oxidationsstufe könnte durch Intensitätsvergleiche der beiden charakteristischen Absorptionsbanden mit Polyanilinen bekannter Oxidationsstufen erfolgen^[174].



Leucoemeraldin



Emeraldin-Salz



Emeraldin-Base

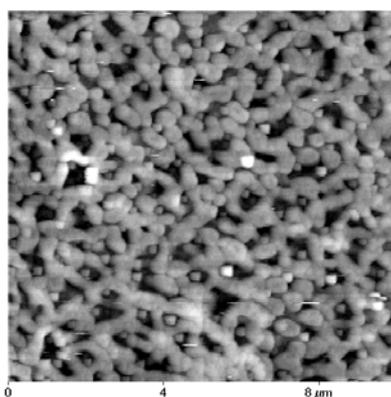
Bild 3-13: UV/VIS-Spektren von kommerziell erhältlichem Polyanilin unterschiedlicher Oxidationsstufe: Leucoemeraldin, Emeraldin-Salz und Emeraldin-Base

3.2.3 Nanostrukturbildung

Für photovoltaische Applikationen ist generell eine Heterophasenstruktur der Materialien wünschenswert. Es soll daher untersucht werden, inwieweit im Festkörper der

Triblockcopolymerere **135** und **139** eine Mikro- bzw. Nanostrukturierung erfolgt. Dies soll mit Hilfe von AFM-Aufnahmen von Filmen, welche durch „spincoating“ aus Lösung hergestellt werden, erfolgen.

AFM-Aufnahmen von **135a** zeigen das Auftreten von „Nanowürmern“ mit verzweigten, zylindrischen Morphologien, die sich überraschenderweise schon während des „spincoating“-Prozesses ausbilden (Bild 3-14). Der Durchmesser dieser Zylinder liegt bei ca. 100 – 300 nm. Durch anschließendes Tempern der Filme (200 °C, 2 Stunden, Argonatmosphäre) bilden sich dichter gepackte Nanostrukturen, ohne daß die prinzipielle Morphologie verlorengeht.

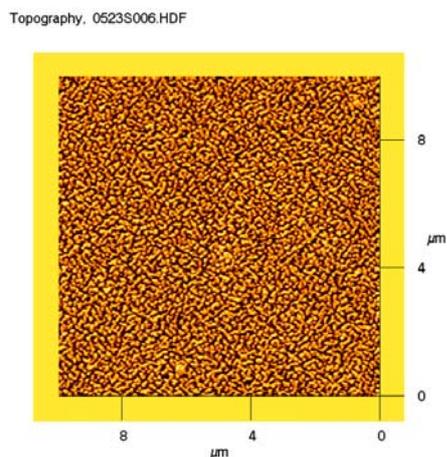


*Bild 3-14: AFM-Aufnahme (tapping mode) eines ca. 80 nm dicken Filmes von **135a** (aus CHCl_3 -Lösung mittels „spincoating“ hergestellt)*

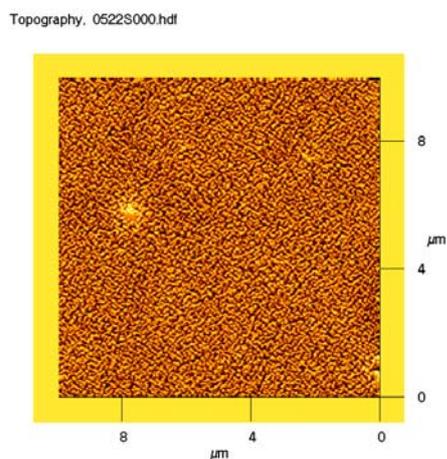
Desweiteren wurde untersucht, inwieweit sich die beobachtete Nanostrukturierung des Triblockcopolymerere **135a** auch im Triblockcopolymerere **139** einstellt. Da Elbs et al. eine Änderung der Filmmorphologie bei einem Blockcopolymerere (Polystyren-*b*-poly(2-vinylpyridin)) beobachteten, sobald die Filme aus unterschiedlichen Lösungsmitteln hergestellt wurden^[175], wurden Filme von **139** zum einen aus einer Chloroformlösung, und zum anderen aus einer Toluollösung hergestellt. Aus den AFM-Aufnahmen wird ersichtlich, daß **139** ebenfalls zylindrische Nanostrukturen ausbildet (Bild 3-15). Es handelt sich ebenfalls um verzweigte, zylindrische Strukturen, deren Durchmesser jedoch mit ca. 50 – 150 nm wesentlich geringer sind als bei **135**. Der Durchmesser der Strukturen ist weiterhin vom gewählten Lösungsmittel abhängig, wie in Bild 3-16 zu sehen ist. Aus Toluollösung werden Nanostrukturen mit nochmals verringerter Dimension gebildet (Durchmesser durchschnittlich ca. 50-100 nm). Die Dimensionen der aus Toluollösung erhaltenen Nanostrukturen von **139**

3. Blockcopolymerere auf Fluorenbasis

(50-100 nm) nähern sich damit den mittleren Diffusionslängen von Excitonen in organischen, halbleitenden Polymeren (10-20 nm).



*Bild 3-15: AFM-Aufnahme (tapping mode) eines ca. 80 nm dicken Filmes von **139** aus CHCl_3 -Lösung*



*Bild 3-16: AFM-Aufnahme (tapping mode) eines ca. 80 nm dicken, aus Toluol-Lösung aufgeschleuderten Filmes von **139** (zusätzlich 2 h bei 200 °C getempert)*

3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

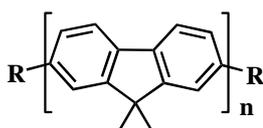
Es konnten Polyanilin/Polyfluoren/Polyanilin-Triblockcopolymere in einer neuartigen 2-Stufen-Syntheseroute hergestellt werden. Über eine Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion nach Yamamoto gelang es, 4-Aminophenyl-endfunktionalisierte Polyfluorene zu synthetisieren. Die Länge des Polyfluorenblocks wurde über das Verhältnis von difunktionellen Fluorenmonomeren und 4-Bromanilin als monofunktionellem „endcapper“ eingestellt. In einem zweiten Reaktionsschritt mit 2-Undecylanilin als „AB“-Typ-Monomer gelang die Ankopplung der Poly(2-undecylanilin)-Segmente zum gewünschten ABA-Triblockcopolymeren. Das Produkt konnte von dem als Nebenprodukt gebildeten Anilin-Homopolymer durch eine Extraktion mit Toluol getrennt werden. Die Länge des Polyfluorenblocks (x) beträgt für eine „endcapper“-Konzentration von 15 mol% ca. 25, die der Polyanilin-Blöcke (y) je nach Ansatz 2 – 18 Wiederholungseinheiten. AFM-Aufnahmen der Triblockcopolymere zeigen die Bildung mikro- und nanophasenseparierter Strukturen in Form von verzweigten, zylindrischen Morphologien mit Durchmessern von ca. 100 – 300 nm (**135a**) bzw. ca. 50 – 150 nm (**139**). Es wurde eine Abhängigkeit der Morphologie im Festkörper vom Lösungsmittel der Filmpräparation gefunden. Erfolgte die Filmbildung aus einer Toluollösung, wurden Nanostrukturen der geringsten Dimensionen erhalten (50 – 100 nm).

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthese und Charakterisierung neuartiger konjugierter Oligomere und Blockcopolymere aus Fluorenbausteinen diskutiert. Zur Darstellung der Oligomere, Polymere und Blockcopolymere wurden verschiedene Übergangsmetallkatalysierte Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen (nach „Yamamoto“ und „Suzuki“), sowie eine oxidative Kupplungsreaktion eingesetzt.

I. Eine Reihe neuer monodisperser Fluorenoligomere wurde erfolgreich aus mono- und difunktionellen Fluorenmonomeren dargestellt. Mit Hilfe von Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen erfolgte ein schrittweiser Aufbau von Dimeren, Trimeren und Pentameren. Die Molekülarchitekturen entsprechen denen von typischen calamitischen Flüssigkristallen, d.h. die Oligomere sind aus einem langgestreckten, starren Kernteil und zwei langkettigen Flügelgruppen aufgebaut.



$$n = 2, 3, 5$$

R = Alkyl, Alkanoyl

Bild 4-1: Allgemeine Strukturformel der hergestellten, monodispersen Oligomere auf Fluorenbasis

Die optischen und thermischen Eigenschaften konnten als Funktion der Kettenlänge verfolgt und Abhängigkeiten zwischen chemischer Struktur und physikalischer Eigenschaften aufgestellt werden. Die Untersuchungen erfolgten mittels UV/VIS-Spektroskopie, Differentialkalorimetrie, Polarisationsmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie.

Die Lage von Absorptions- und Emissionsmaxima kann durch gezieltes Einstellen der Moleküldimensionen verschoben werden. Mit steigender Ausdehnung des konjugierten

Systems geht eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorption im UV/VIS-Spektrum einher. Obwohl bis zum Pentamer eine kontinuierliche Verschiebung der Absorptionsmaxima zu niedrigeren Energien beobachtet wird, ist im Gegensatz dazu eine Konvergenz der Emissionsmaxima bereits ab drei Fluoreneinheiten zu erkennen.

Mit Ausnahme des Dimeren ($n=2$) mit langen unverzweigten Hexadecyl-Flügelgruppen bilden alle untersuchten Oligomere flüssigkristalline Phasen aus. Interessant sind vor allem Trimere ($n=3$) mit linearen Alkyl-Flügelgruppen (Octyl- bzw. Hexadecyl-Flügelgruppen), die neben nematischen auch smektische, flüssigkristalline Mesophasen (S_C) ausbilden. Dabei kann über die Länge der Flügelgruppen auch eine Abstimmung der Übergangstemperaturen in die smektische, nematische und isotrope Phase erfolgen. Niedrige Übergangstemperaturen in die flüssigkristallinen Phasen ermöglichen dann auch eine Ausrichtung auf nicht besonders temperaturstabilen, photoadressierbaren organischen Orientierungsschichten (PAP).

Erste Versuche, die Oligomere auf anisotropen, photoadressierbaren Polymeren zu orientieren, wurden erfolgreich durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß eine Kontrolle der Ordnung der Moleküle möglich ist. In flüssigkristalliner Phase richten sich die Moleküle entlang der vorgegebenen Orientierungsrichtung aus. Hier zeigte sich, daß höher geordnete, smektische Phasen nicht unbedingt auch zu einer besseren Ausrichtung führen. Die beste Ausrichtung erfolgte beim Trimer ($n=3$) mit Hexadecyl-Flügelgruppen in der nematischen Phase bei ca. 147 °C.

II. Weiterhin wurde eine zweite Klasse von Fluorenoligomeren (Bild 4-2), oligodisperse Fluorenoligomere mit langen, verzweigten Seitenketten in 9,9-Position und aromatischen Endgruppen hergestellt. Zur Endfunktionalisierung der Fluorenketten wurden in einer Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto neben dem Dibromfluorenmonomer noch Monobrommonomere, sogenannte „endcapper“, zugesetzt. Diese kontrollieren die Kettenlänge, da sie beim Einbau das Kettenwachstum stoppen. Eine zusätzliche Lösungsmittelfraktionierung führte zu relativ engverteilten Oligomerfraktionen mit mittleren Molekulargewichten von ca. 3.000 g/mol bis 7.600 g/mol. Diese Molekulargewichte entsprechen einer durchschnittlichen Anzahl von $n \approx 7 - 20$ Fluoreneinheiten. Gegenüber der Syntheseroute zur Darstellung monodisperser Oligomere ist diese Methode einfach, da sie in einer Stufe stattfindet.

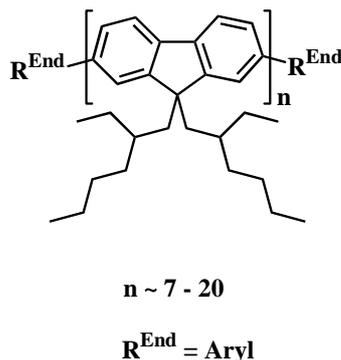


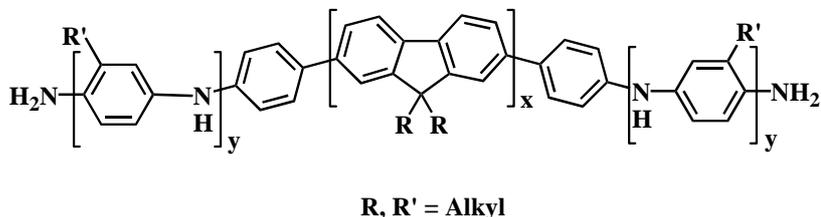
Bild 4-2: Oligodisperse Oligomere auf Fluorenbasis mit (2-Ethylhexyl)-Seitenketten und kurzen, aromatischen Endgruppen

Die optischen Eigenschaften aller Oligomerfraktionen sind mit denen der entsprechenden Polyfluorene nahezu identisch und zeigen eine blaue Emission ($\lambda_{\text{max, PL.}}$: ca. 413 nm). Im Absorptionsspektrum beobachtet man Absorptionsmaxima von $\lambda_{\text{max, Abs.}} = 371 - 379$ nm, etwas abhängig vom Molekulargewicht der Oligomer-Fraktionen. Im Gegensatz zu den monodispersen Fluorenologomeren zeigen die hier dargestellten oligodispersen Fluorenologomere in Lösung und im Film sehr ähnliche optische Eigenschaften.

Alle teilkristallinen Oligomere zeigen flüssigkristallines Phasenverhalten. Die Temperaturen für den Übergang in die nematische LC-Phase wurden bei 110 – 150 °C gefunden, die Glasübergangstemperaturen wurden bei 42 – 48 °C detektiert.

Erste Orientierungsversuche auf orientierten, photoadressierbaren Polymeren (PAP) zeigen, daß die oligodispersen Oligomere schon bei ca. 60 °C, d.h. etwas oberhalb der Glasübergangstemperatur, ausgerichtet werden können. Als Grund wird vermutet, daß speziell die amorphen Bereiche (im glassig-nematischen Zustand) schon weit unterhalb der Umwandlungstemperatur in die LC-Phase eine ausreichende Mobilität für die Orientierung besitzen, wenn die Glasübergangstemperatur von ca. 40-50 °C überschritten ist.

III. „Rod-rod“-Triblockcopolymere PF-*b*-PANI aus Fluoren- und Anilin-Bausteinen (Bild 4-3) konnten in einer neuen, einfach zugänglichen Syntheseroute hergestellt werden.



*Bild 4-3: Polyanilin/Polyfluoren/Polyanilin-Triblockcopolymer (PF-*b*-PANI)*

Über eine Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion nach Yamamoto gelang es, 4-Aminophenyl-endfunktionalisierte Polyfluorene zu synthetisieren. In einem zweiten oxidativen Reaktionsschritt mit 2-Undecylanilin gelang die Ankondensation der PANI-Segmente. Die Länge des Polyfluoren-Blocks beträgt für eine 4-Bromanilin-Konzentration von 15 mol% durchschnittlich 25 Wiederholungseinheiten (x), die der Polyanilin-Blöcke je nach Ansatz 2 – 18 (y), je nach der Menge des eingesetzten 2-Alkylanilin-Monomeren.

AFM-Aufnahmen von Filmen, welche durch „spincoating“ aus CHCl₃-Lösung hergestellt wurden, zeigen die spontane Ausbildung von Mikro- und Nanostrukturen. Ein Triblockcopolymer mit 2-Ethylhexyl-Substituenten (R) bildet beim „spincoating“ zu dünnen Filmen spontan Nanostrukturen in Form von verzweigten Zylindern, deren Durchmesser bei ca. 100 – 300 nm liegt. Ein Triblockcopolymer mit 3,7,11-Trimethyldodecyl-Substituenten (R) bildet ähnliche, zylindrische Nanostrukturen aus, welche jedoch wesentlich kleinere Durchmesser von ca. 50 – 150 nm aufweisen. Erfolgt die Filmbildung aus einer Toluollösung, wurden die feinsten Strukturen (50 – 100 nm) erhalten. Das bedeutet, daß die Morphologie im Festkörper zum einen vom Substitutionsmuster im Triblockcopolymeren, und zum anderen vom verwendeten Lösungsmittel bei der Filmbildung abhängig ist.

4.2 Ausblick

Aufgrund der mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten halbleitender organischer Materialien in optoelektronischen Bauteilen sind unterschiedliche Eigenschaftsprofile gefordert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, wie elektronische und thermische Eigenschaften vor allem in monodispersen Oligomeren gezielt beeinflusst werden können. Die smektischen Phasen (S_C), die in den Fluorentrimeren **119** und **122** erstmals beobachtet wurden, müssen in weiteren Versuchen noch genauer identifiziert werden

Im Jahre 1974 entdeckte Meyer^[176], daß Verbindungen mit smektischen C^* -Phasen (S_C^*) ferroelektrisch sind und sich ohne Einwirkung eines äußeren Feldes spontan ausrichten. Solche Phasen zeigen sehr geringe Schaltzeiten und einen sogenannten „Memory-Effekt“^[177].

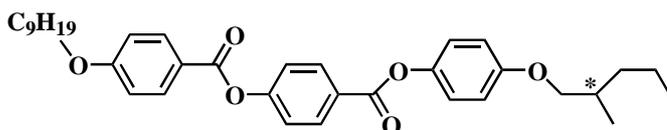
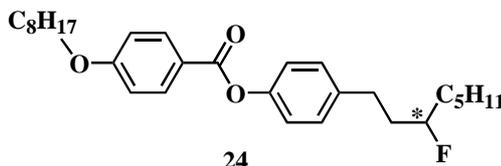
**23**K 93.5 S_C^* 120,5 S_A 160 Ch 185 I**24**K 65 S_C^* 66 S_A 80 Ch 87 I

Bild 4-4: Beispiele für Verbindungen mit S_C^* -Phasen

Die meisten literaturbekanntesten Verbindungen^[178], welche S_C^* -Phasen ausbilden, bestehen aus einem steifen Kern, an dem eine flexible, chirale Seitenkette befestigt ist, wie die Verbindungen **23**^[179] oder **24** (Bild 4-4).

Der Schluß liegt nahe, auch die hier hergestellten monodispersen Oligomere in ihrer Molekülstruktur so zu modifizieren, daß sie chirale Mesophasen (S_C^*) ausbilden könnten

(Bild 4-5). Die Synthese dieser Oligomere soll, wie in dieser Arbeit beschrieben, erfolgen, jedoch müssen chirale Flügelgruppen eingebaut werden.

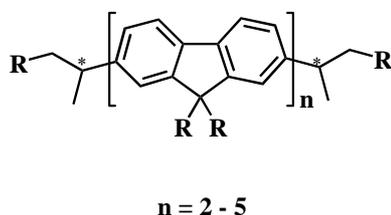


Bild 4-5: Monodisperse Oligomere auf Fluorenbasis mit chiralen Flügelgruppen

Auch die Synthese von Blockcopolymeren mit strukturell verschiedenen Segmenten ist aussichtsreich. In einer anderen Arbeit^[180] wurden bereits Triblockcopolymere aus Thiophen- und Fluoren-Bausteinen (Bild 4-6) hergestellt. Dort zeigten AFM-Aufnahmen eine Bildung von Nanostrukturen in Form isolierter Polymerinseln mit einem Durchmesser von 50 – 250 nm.

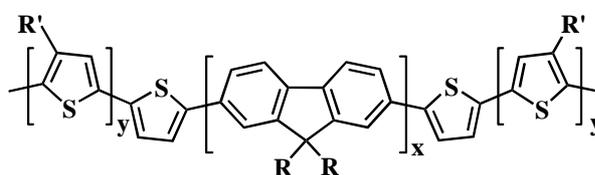


Bild 4-6: Fluoren/Thiophen-Triblockcopolymere

Außer Polythiophen- oder Polyanilin-Blöcken könnten auch andere π -konjugierte elektronenreiche bzw. elektronenarme Blöcke kovalent an Polyfluoren-Zentren gebunden werden. Ein Beispiel zeigt Bild 4-7.

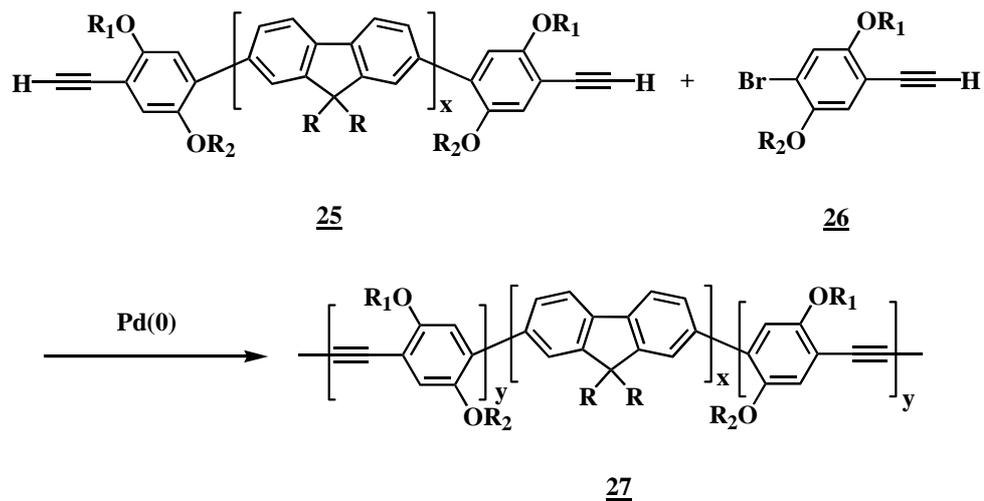


Bild 4-7: Fluoren/Phenyleneethynylen-Triblockcopolymer

Die Synthese des Triblockcopolymeren **27** könnte in einer palladiumkatalysierten Aryl-Ethynyl-Kupplung nach Sonogashira-Hagihara erfolgen. Dabei wird Ethynyl-
endfunktionalisiertes Polyfluoren **25** mit Arylhalogenid **26** umgesetzt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas:

Für Arbeiten unter Inertbedingungen wurde Argon verwendet, welches durch Überleiten über Trockentürme und einen BTS-Katalysator von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren beseitigt wurde.

Lösungsmittel:

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

Reagenzien:

Ausgangsverbindungen wurden in den jeweils kommerziell erhältlichen Qualitäten verwendet.

Chromatographie:

Für die präparative Säulenchromatographie diente als stationäre Phase Kieselgel der Korngröße 70-230 mesh der Fa. Merck, Geduran Si 60.

5.2 Geräte und Apparaturen

NMR-Spektroskopie:

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AMX 300
Bruker ARX 400

Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard angegeben.

Massenspektrometrie: Zab 2 SE FPD
Bruker Reflex II

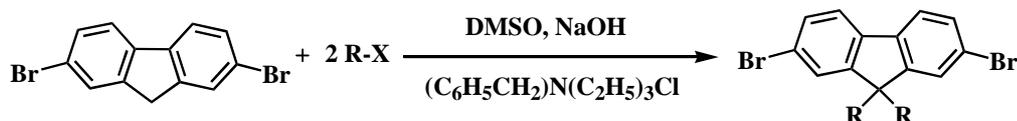
5. Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektroskopie:	Jasco V-550 Uvikon 931
Photolumineszenzspektroskopie:	Fluoromax 3, Nr. 3132 Hitachi, Fluorescence Spectrophotometer F2500
Wärmeflußkalorimetrie:	Netzsch 200 Perkin Elmer DSC 7
Gelpermeationschromatographie:	1) Spectra 100, Säule: MZ sdv-Gel (5 µm Partikel, Porengröße: 10^5 , 10^4 , 500 Å) Detektor: Spectra System UV-2000, Shodex RI-71, Eichung gegen Polystyrol-Standards (PSS), Elutionsmittel: Toluol und THF 2) Jasco AS950, Säule: MZ linear mixed bed, Detektor: Jasco UV-2070, Jasco RI-930, Viscotek T60, Eichung gegen Polystyrol-Standards (PSS), Elutionsmittel: Toluol und THF.
Aufschleudergesät:	Novocontrol SCT-20
AFM:	PSI Autoprobe CP
TEM:	Zeiss EM 902
Röntgenpulverdiffraktometrie:	Siemens D500 Ni-gefilterte Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung
Polarisationsmikroskop:	Nikon Eclipse E 600

5.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.3.1 Monomere

5.3.1.1 Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren

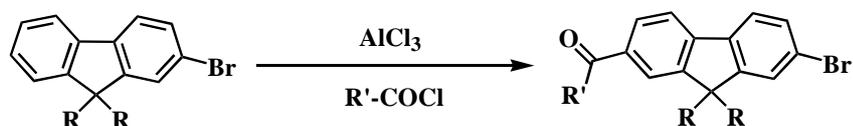


Die Alkylierung von 2,7-Dibromfluoren erfolgt wie beschrieben^[110]. In einem 250 ml-Schlenkkolben werden 2,7-Dibromfluoren (10,0 g; 30,8 mmol), Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator (0,38 g; 1,67 mmol) und 20 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) vorgelegt. Der Kolben wird mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend werden 10 ml einer frisch hergestellten NaOH-Lösung (50 Gew.-%) zugegeben und danach wird das entsprechende Alkylbromid (74 mmol) zugespritzt. Es wird bei Raumtemperatur für ca. zwei Stunden gerührt; anschließend heizt man auf 80 °C und lässt bei dieser Temperatur mindestens 6 Stunden rühren.

Zur Aufarbeitung wird die Dialkylfluorenlösung mit t-Butylmethylether verdünnt, nacheinander mit 2N HCl-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel werden mittels Rotationsverdampfer entfernt.

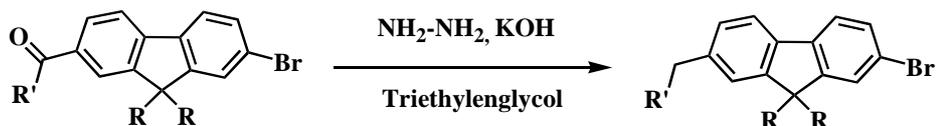
Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent von entstandenen Nebenprodukten gereinigt. Im Anschluß daran wird das 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren aus Ethanol umkristallisiert und getrocknet.

5.3.1.2 Friedel-Crafts-Acylierung



In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler und Calciumchloridrohr wird in 100 ml Dichlormethan fein gepulvertes Aluminiumchlorid (320 mg, 2,4 mmol) dispergiert und unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 2,1 mmol des Säurechlorids zugetropft. Anschließend gibt man aus dem Tropftrichter 1 mmol des Aromaten unter Wasserkühlung so zu, daß die Innentemperatur stets bei etwa 20 °C bleibt. Dann wird noch 2 – 3 Tage gerührt. Zur Zerlegung des Keton-Aluminiumchlorid-Komplexes giesst man vorsichtig auf etwa 100 ml Eis und bringt eventuell ausgeschiedenes Aluminiumhydroxid mit etwas konzentrierter Salzsäure in Lösung. Dann wird die organische Schicht im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden sorgfältig mit Wasser, 2%iger Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und das Produkt aus Hexan umkristallisiert und getrocknet.

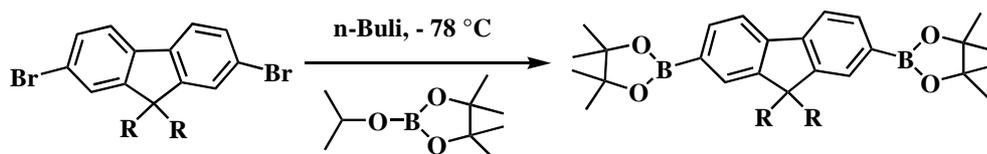
5.3.1.3 Wolff-Kishner-Reduktion



10 mmol des betreffenden Ketons werden mit 30 mmol 85%iger Hydrazinhydratlösung, fein gepulvertem Ätzkali (2,24 g, 40 mmol) und 300 ml Triethylenglykol 20 h unter Rückfluss erhitzt. Danach versieht man den Kolben mit einem Kühler, destilliert langsam ein Gemisch von Hydrazin und Wasser ab, bis die Temperatur im Reaktionsgemisch 195 °C beträgt und hält bei dieser Temperatur, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Dann ethert man mehrfach aus, vereinigt mit eventuell schon während der Reduktion abdestilliertem Produkt, wäscht mit verdünnter

Salzsäure und mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Anschließend destilliert man den Ether ab, das Produkt wird aus Isopropanol umkristallisiert und getrocknet.

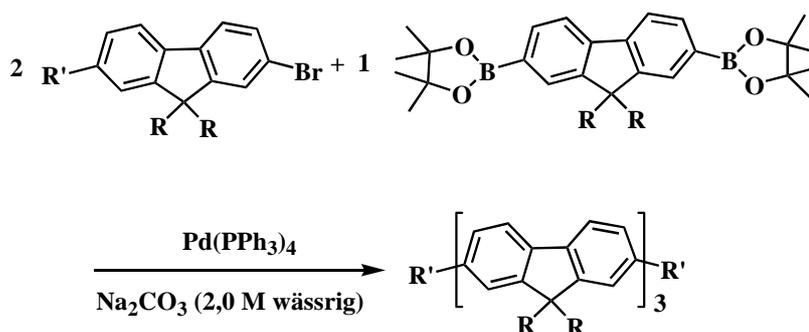
5.3.1.4 Darstellung aromatischer Diboronsäureester



In einem Schlenkrohr werden 7,29 mmol 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren vorgelegt, evakuiert und mit Argon gefüllt. Dann wird 60 ml trocknes THF zugespritzt und auf -78°C abgekühlt. Mittels einer Spritze werden 15,3 mmol n-BuLi (1,6 M in Hexan; 9,6 ml) langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird für 15 Minuten bei 0°C gerührt. Danach wird wieder auf -78°C abgekühlt und 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (4,7 ml, 17,5 mmol) schnell zugegeben. Direkt im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und die Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und mit Diethylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Umkristallisieren des Rohproduktes aus Hexan liefert weiße Kristalle.

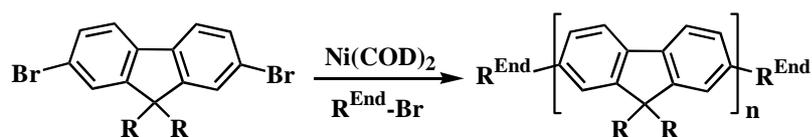
5.3.2 Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion

5.3.2.1 Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki



1 mmol Diboronsäureester und 2 mmol entsprechendes Monobrom-Monomer werden in einen Zweihalskolben mit Rückflusskühler gefüllt und unter Inertgas verschlossen. Anschließend werden 10 ml THF und Natriumcarbonat (1 g in 5 ml Wasser) zugegeben. Danach wird Pd(PPh₃)₄ (105 mg; 0,09 mmol) in 2 ml THF suspendiert und mittels einer Spritze in das Reaktionsgefäß überführt. Die Mischung wird für 3 Tage unter Lichtausschluss und Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird nach Zugabe von 100 ml CHCl₃ die organische Phase abgetrennt, mit Wasser und wässriger 2 N HCl gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und das Produkt zur Isolierung mit einer Mischung aus Chloroform und Petrolether (1 : 10) als Eluent säulenchromatographisch aufgearbeitet.

5.3.2.2 Nickelkatalysierte Kupplungsreaktion nach Yamamoto



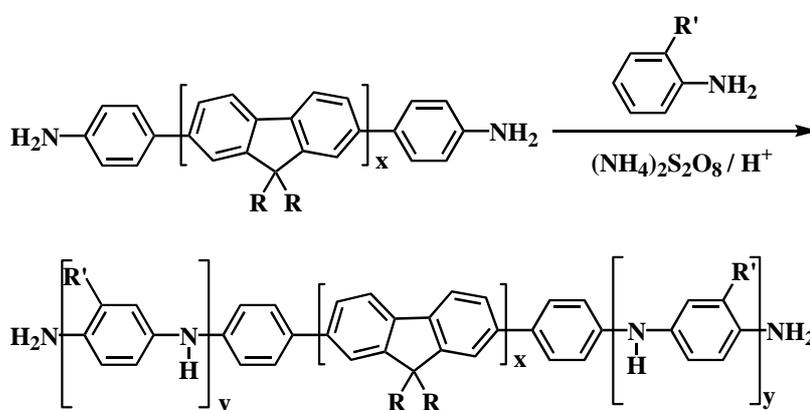
Zwei im Vakuum sorgfältig ausgeheizte 100- und 50-ml-Schlenkrohre mit Magnetrührer und selbstdichtendem Verschluss werden mehrmals evakuiert und mit Argon gefüllt. In dem trockensten 50 ml Schlenkrohr werden unter Einleiten eines schwachen Argonstroms 2 mmol des umzusetzenden Monomers bzw. des Monomergemisches gegeben. Die Ausgangssubstanzen werden dazu in 15 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Man durchmischt gut und bewahrt die Lösung unter Argon auf.

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

Nach der Umsetzung werden zur Deaktivierung des Katalysators 10 ml einer Lösung von 4M Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan eingespritzt und die Lösung weitere 15 Minuten gerührt. Die

Lösung wird mit 20 ml Chloroform und 20 ml 2N HCl-Lösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird jeweils mit 2N HCl-Lösung, Na₂-EDTA-Lösung, gesättigter NaHCO₃-Lösung und erneut mit Na₂-EDTA-Lösung gewaschen. Nach Abtrennung der wässrigen Phase wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert bis eine ausreichend hohe Viskosität der Lösung erreicht ist. Das Polymer wird in Methanol/Aceton/2N HCl (10:2:1, v/v/v) gefällt, isoliert und getrocknet.

5.3.2.3 Oxidative Kupplung zur Herstellung von Blockcopolymeren

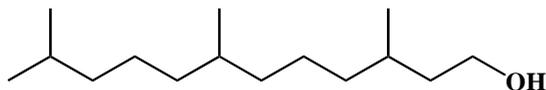


Für ein Mol-Verhältnis 2-Undecylanilin-/Fluoreneinheiten von 3 : 1 werden 0,40 mmol α,ω -Bis(4-aminophenyl)-poly(9,9-dialkylfluoren) in 10 ml Toluol vorgelegt und 2-Undecylanilin (296 mg; 1,2 mmol) in 3,2 ml THF, 0,18 ml Methansulfonsäure in 1,2 ml Wasser sowie 1,2 mmol (NH₄)S₂O₈ in 3,6 ml Wasser zugespritzt. Die Lösung wird unter Argon erst bei 0 °C 3 Stunden und anschließend bei Raumtemperatur für 5 Tage stark gerührt. Anschließend wird mit 40 ml Toluol verdünnt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird erst mit gesättigter NaCl-Lösung, dann mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und erneut mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und aus Methanol gefällt. Das Rohprodukt wird daraufhin in eine Soxhlet-Apparatur überführt und für jeweils 12 Stunden erst mit Aceton, dann mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wird eingengt und erneut aus Methanol gefällt.

Für andere Molverhältnisse 2-Undecylanilin-/Fluoreneinheiten wird entsprechend verfahren.

5.4 Monodisperse Oligomere

5.4.1 3,7,11-Trimethyldodecan-1-ol (101)



3,7,11-Trimethyl-dodeca-2,6,10-trien-1-ol (25,37 g; 114,1 mmol) und $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (156 mg; 0,64 mmol) werden in einem Dreihalskolben mit Wasserstoffzuleitung vorgelegt. Anschließend wird Ethylacetat (300 ml) zugegeben. Nach mehrmaligem Spülen der Apparatur mit Argon wird die Ausgangsverbindung unter schwachem Wasserstoffstrom bei Raumtemperatur für 6 Tage hydriert. Der Katalysator wird mittels Filtration über 4 Lagen Filterpapier bzw. einen Millipore[®]-Spritzenvorsatzfilter (PTFE, SLCR025NB, 0.2 μm) entfernt. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Produkt getrocknet.

Ausbeute: 25,8 g (99 %; farbloses Flüssigkeit)

FD-Massenspektrum: $m/z = 228,4$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 3.66 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.67 – 1.08 (m, 3H, -CH- , 14H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0.88 (t, 6H, -CH_3), 0.85 (t, 6H, -CH_3).

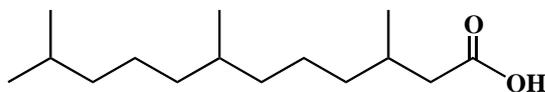
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 61.2, 39.9, 39.3, 37.5, 37.3, 37.2, 32.7, 29.5, 27.9, 24.8, 24.3, 22.7, 22.6, 19.6, 19.6.

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}$

berechnet %: C = 78,88; H = 14,12

gefunden %: C = 78,82; H = 14,02

5.4.2 3,7,11-Trimethyldodecansäure (102)

In einen Dreihalskolben werden **101** (22,84 g; 100 mmol), 4 ml Aliquat 336, 150 ml Toluol und 250 ml Wasser vorgelegt und mit Rührer und Thermometer versehen. Unter starkem Rühren wird nun portionsweise KMnO_4 (31,61 g; 200 mmol) zugegeben und mit Hilfe eines Eisbades die Temperatur unter 15 °C gehalten. Nach Entfärben des Permanganats (maximale Reaktionszeit von 3 Stunden) wird der entstandene Braunstein mit einer wässrigen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung zu Mn^{2+} reduziert und die Lösung anschließend mit H_2SO_4 angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wird destillativ entfernt und das Produkt getrocknet.

Ausbeute: 15,7 g (65 %; orange Flüssigkeit)

FD-Massenspektrum: $m/z = 242,0$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 2.30 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1.50 – 0.97 (m, 3H, -CH- , 12H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0.80 (t, 6H, $^3\text{J} = 6.57$ Hz, -CH_3), 0.78 (t, 6H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

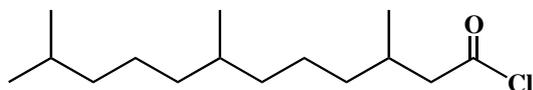
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 179.8, 41.9, 39.6, 37.6, 37.4, 37.3, 33.0, 30.4, 28.2, 25.1, 24.6, 23.1, 23.0, 20.0, 20.0.

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$

berechnet %: C = 74,32; H = 12,47

gefunden %: C = 73,82; H = 12,57

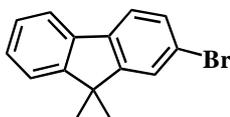
5.4.3 3,7,11-Trimethyldodecansäurechlorid (103)



102 (12,2 g; 50 mmol) wird mit Thionylchlorid (9 g; 75 mmol) unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gekocht, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann destilliert man den Überschuss an Thionylchlorid am Wasserbad ab, das zurückgewonnene Thionylchlorid ist für weitere Ansätze brauchbar. Das gebildete Säurechlorid wird ohne Analyse sofort in einer Friedel-Crafts-Acylierung umgesetzt.

Ausbeute: 13 g (99 %; farblose Flüssigkeit)

5.4.4 2-Brom-9,9-dimethylfluoren (105)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.1: Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren gearbeitet, statt 30,8 mmol 2,7-Dibromfluoren werden 30,8 mmol **104** eingesetzt. Als Alkylierungsreagenz wird Iodmethan verwendet.

Ausbeute: 6,4 g (76 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 273,1$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.65 – 7.27 (m, 7H, Ar-H), 1.41 (s, 6H, Ar-C(CH₃)₂).

5. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

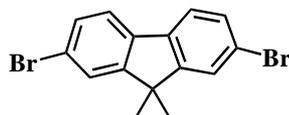
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 156.0, 153.5, 138.5, 138.3, 130.4, 128.1, 127.5, 126.4, 123.0, 121.8, 121.2, 120.4, 47.3, 27.3.

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}$

berechnet %: C = 65,95; H = 4,80

gefunden %: C = 65,55; H = 4,70

5.4.5 2,7-Dibrom-9,9-dimethylfluoren (107)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.1: Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren gearbeitet, als Alkylierungsreagenz wird Iodmethan verwendet.

Ausbeute: 7,8 g (72 %; beiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 352,0$ (M^+)

^1H -NMR (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.51 – 7.35 (m, 6H, Ar-H), 1.39 (s, 6H, Ar-C(CH₃)₂).

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

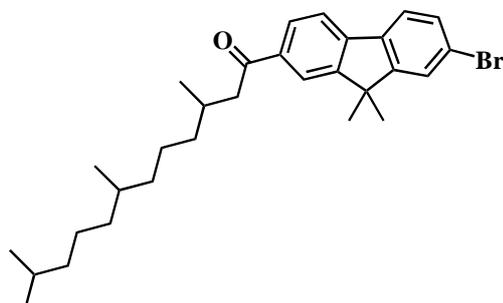
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 155.6, 137.4, 130.6, 126.5, 121.9, 121.8, 47.6, 27.1.

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2$

berechnet %: C = 51,17; H = 3,44

gefunden %: C = 51,02; H = 3,38

5.4.6 2-Brom-7-(3,7,11-trimethyldodecanoyl)-9,9-dimethylfluoren (108)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.2: Friedel-Crafts-Acylierung gearbeitet. **105** wird mit **103** umgesetzt.

Ausbeute: 174 mg (35 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 497,6$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.94 (d, 1H, Ar-H), 7.90 (dd, 1H, $^3J = 8.02$ Hz, Ar-H), 7.68 (d, 1H, $^3J = 7.93$ Hz, Ar-H), 7.58 (d, 1H, $^3J = 8.10$ Hz, Ar-H), 7.53 (d, 1H, Ar-H), 7.45 (dd, 1H, $^3J = 8.11$ Hz, Ar-H), 2.93 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.65 - 0.90 (m, 3H, -CH- , 12H, $\text{-CH}_2\text{-}$, 6H, $\text{Ar-C(CH}_3)_2$), 0.89 - 0.74 (m, 9H, -CH_3), 0.83 (t, 3H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

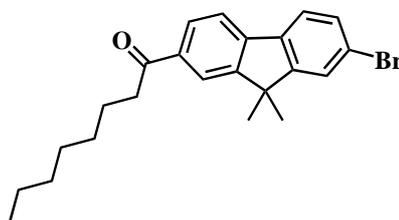
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 200.5, 157.0, 153.7, 142.9, 138.5, 137.2, 130.3, 127.6, 126.4, 123.0, 121.7, 120.4, 120.3, 47.5, 39.6, 39.4, 37.8, 37.7, 37.5, 35.7, 31.9, 30.5, 27.5, 27.3, 23.0, 23.0, 20.5, 20.2.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{BrO}$

berechnet %: C = 72,42; H = 8,31

gefunden %: C = 72,22; H = 8,22

5.4.7 2-Brom-7-octanoyl-9,9-dimethylfluoren (109)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.2: Friedel-Crafts-Acylierung gearbeitet. **105** wird mit Octansäurechlorid umgesetzt.

Ausbeute: 212 mg (53 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 399,4$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.94 (d, 1H, Ar-H), 7.89 (dd, 1H, $^3J = 8.00$ Hz, Ar-H), 7.68 (d, 1H, $^3J = 8.04$ Hz, Ar-H), 7.58 (d, 1H, $^3J = 8.11$ Hz, Ar-H), 7.53 (d, 1H, Ar-H), 7.45 (dd, 1H, $^3J = 8.09$ Hz, Ar-H), 2.93 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.67 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.43 (s, 6H, Ar-C(CH₃)₂), 1.30 – 1.20 (m, 8H, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

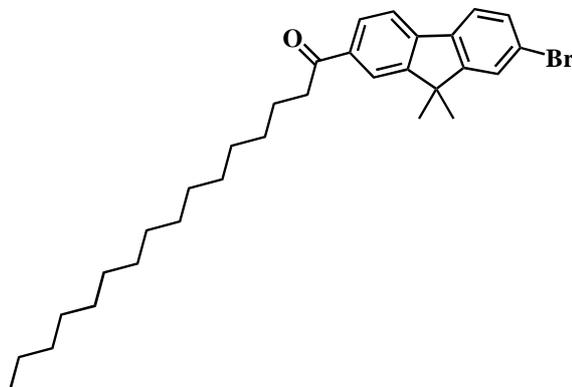
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 200.7, 157.0, 153.8, 142.9, 137.2, 136.2, 130.8, 128.2, 126.6, 122.8, 122.7, 122.5, 120.3, 47.5, 39.0, 32.0, 29.7, 29.5, 27.1, 24.8, 23.0, 14.5.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{BrO}$

berechnet %: C = 69,17; H = 6,81

gefunden %: C = 69,03; H = 6,78

5.4.8 2-Brom-7-hexadecanoyl-9,9-dimethylfluoren (110)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.2: Friedel-Crafts-Acylierung gearbeitet. **105** wird mit Hexadeansäurechlorid umgesetzt.

Ausbeute: 235 mg (46 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 511,6$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.94 (d, 1H, Ar-H), 7.90 (dd, 1H, $^3J = 8.02$ Hz, Ar-H), 7.68 (d, 1H, $^3J = 7.93$ Hz, Ar-H), 7.58 (d, 1H, $^3J = 8.10$ Hz, Ar-H), 7.53 (d, 1H, Ar-H), 7.45 (dd, 1H, $^3J = 8.11$ Hz, Ar-H), 2.93 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.67 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.43 (s, 6H, Ar-C(CH₃)₂), 1.35 – 1.10 (m, 24H, -CH₂-), 0.83 (t, 3H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

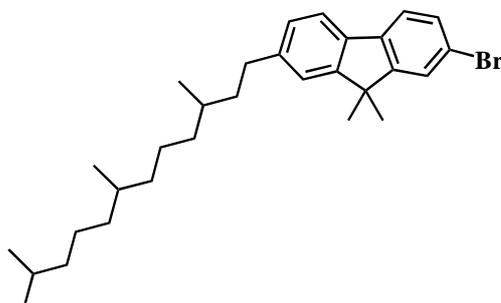
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 200.7, 157.0, 153.8, 142.9, 137.2, 136.6, 130.8, 128.2, 126.6, 122.8, 122.7, 122.5, 120.3, 47.5, 39.0, 32.2, 30.0, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 27.1, 24.8, 23.0, 14.5.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{BrO}$

berechnet %: C = 72,78; H = 8,47

gefunden %: C = 72,58; H = 8,43

5.4.9 2-Brom-7-(3,7,11-trimethyldodecyl)-9,9-dimethylfluoren (111)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.3: Wolff-Kishner-Reduktion von Ketonen gearbeitet. Hierbei wird das Keton **108** in die reduzierte Form **111** überführt.

Ausbeute: 2,1 g (44 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 483,6$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.52 (d, 1H, $^3J = 7.72$ Hz, Ar-H), 7.48 (d, 1H, $^3J = 7.92$ Hz, Ar-H), 7.46 (s, 1H, Ar-H), 7.38 (dd, 1H, $^3J = 8.14$ Hz, Ar-H), 7.15 (d, 1H, Ar-H), 7.10 (dd, 1H, $^3J = 7.70$ Hz, Ar-H), 2.60 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.65 - 0.90 (m, 3H, -CH- , 14H, $\text{-CH}_2\text{-}$, 6H, $\text{Ar-C(CH}_3)_2$), 0.89 - 0.74 (m, 12H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

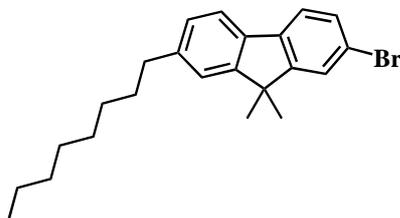
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 156.0, 153.7, 143.6, 138.7, 135.8, 130.2, 127.6, 126.3, 122.9, 121.4, 120.6, 120.1, 47.2, 39.4, 37.7, 37.5, 37.3, 37.2, 34.1, 33.3, 32.9, 27.4, 23.1, 23.1, 23.0, 20.2, 20.1, 14.9.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{Br}$

berechnet %: C = 74,51; H = 8,96

gefunden %: C = 74,21; H = 8,86

5.4.10 2-Brom-7-octyl-9,9-dimethylfluoren (112)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.3: Wolff-Kishner-Reduktion von Ketonen gearbeitet. Hierbei wird das Keton **109** in die reduzierte Form **112** überführt.

Ausbeute: 2,8 g (72 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 385,4$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.53 (d, 1H, $^3J = 7.80$ Hz, Ar-H), 7.50 (d, 1H, $^3J = 8.10$ Hz, Ar-H), 7.49 (d, 1H, Ar-H), 7.39 (dd, 1H, $^3J = 8.10$ Hz, Ar-H), 7.16 (d, 1H, Ar-H), 7.10 (dd, 1H, $^3J = 7.80$ Hz, Ar-H), 2.60 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.59 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.40 (s, 6H, Ar-C(CH₃)₂), 1.32 – 1.21 (m, 10H, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

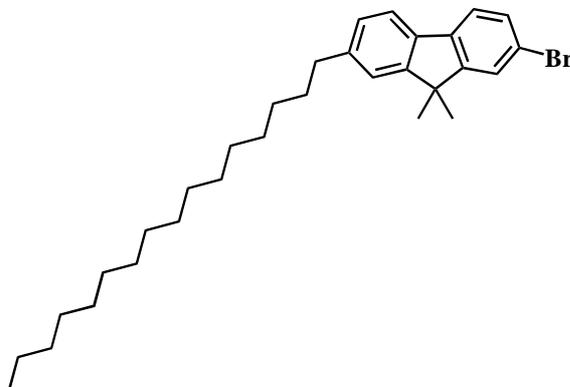
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 156.0, 153.7, 143.3, 138.7, 135.8, 130.2, 127.6, 126.3, 123.0, 121.4, 120.6, 120.1, 47.2, 36.6, 32.2, 32.0, 29.8, 29.7, 27.4, 23.0, 14.5.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{Br}$

berechnet %: C = 71,68; H = 7,58

gefunden %: C = 71,61; H = 7,38

5.4.11 2-Brom-7-hexadecyl-9,9-dimethylfluoren (113)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.3: Wolff-Kishner-Reduktion von Ketonen gearbeitet. Hierbei wird das Keton **110** in die reduzierte Form **113** überführt.

Ausbeute: 3,9 g (78 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 497,6$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.52 (d, 1H, $^3J = 7.73$ Hz, Ar-H), 7.48 (d, 1H, $^3J = 7.90$ Hz, Ar-H), 7.47 (d, 1H, Ar-H), 7.39 (dd, 1H, $^3J = 8.19$ Hz, Ar-H), 7.15 (d, 1H, Ar-H), 7.10 (dd, 1H, $^3J = 7.78$ Hz, Ar-H), 2.60 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.58 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.39 (s, 6H, Ar-C(CH₃)₂), 1.35 – 1.10 (m, 26H, -CH₂-), 0.83 (t, 3H, -CH₃).

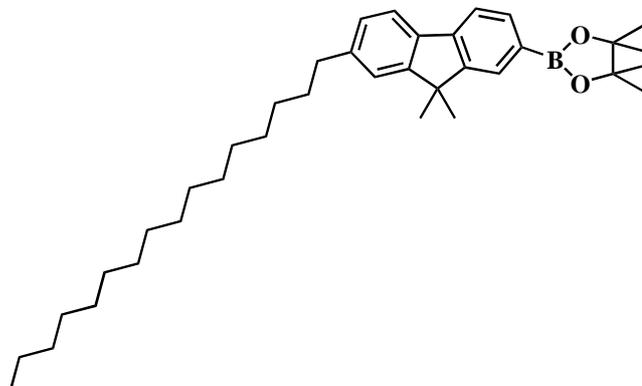
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 156.0, 153.7, 143.3, 138.7, 135.8, 130.2, 127.6, 126.3, 123.0, 121.4, 120.6, 120.1, 47.2, 36.6, 32.2, 32.0, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 27.4, 23.0, 14.5.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{Br}$

berechnet %: C = 74,83; H = 9,12

gefunden %: C = 74,75; H = 9,11

5.4.12 2-(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']dioxaborolan-2'-yl)-7-hexadecyl-9,9-dimethylfluoren (114)

Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.4: Darstellung aromatischer Diboronsäureester gearbeitet und statt 7,29 mmol 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren werden 14,6 mmol **113** eingesetzt. Das Produkt **114** wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus Ethylacetat und Petrolether (1 : 10) als Eluent aufgereinigt.

Ausbeute: 2,7 g (69 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 544,6$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.79 (s, 1H, Ar-H), 7.73 (d, 1H, $^3J = 8.00$ Hz, Ar-H), 7.61 (d, 1H, $^3J = 7.65$ Hz, Ar-H), 7.59 (d, 1H, $^3J = 7.73$ Hz, Ar-H), 7.18 (s, 1H, Ar-H), 7.10 (dd, 1H, $^3J = 7.75$ Hz, Ar-H), 2.61 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.63 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.43 (s, 6H, Ar-C(CH₃)₂), 1.29 (s, 12H, -B-O-C(CH₃)₂), 1.22 – 1.10 (m, 26H, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 154.7, 153.0, 143.4, 142.6, 136.6, 134.1, 129.0, 127.4, 123.0, 120.5, 119.2, 84.0, 46.9, 36.7, 32.3, 32.1, 30.1, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 27.5, 26.6, 25.8, 25.3, 25.1, 23.1, 14.6, 14.4.

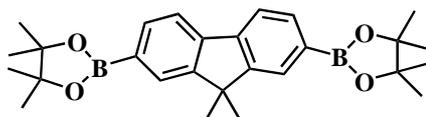
5. Experimenteller Teil

Elementaranalyse: $C_{37}H_{57}BO_2$

berechnet %: C = 81,59; H = 10,55

gefunden %: C = 81,39; H = 10,55

5.4.13 2,7-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-[1',3',2']dioxaborolan-2'-yl)-9,9-dimethylfluoren (115)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.4: Darstellung aromatischer Diboronsäureester gearbeitet. 2,7-Dibrom-9,9-Dialkylfluoren wird in Form von **107** zugegeben.

Ausbeute: 2,2 g (66 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 446,4$ (M^+)

1H -NMR (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K):

$\delta(^1H)$ [ppm]: 7.81-7,66 (m, 6H, Ar-H), 1.45 (s, 6H, Ar- $C(CH_3)_2$), 1.28 (s, 24H, -B-O- $C(CH_3)_2$).

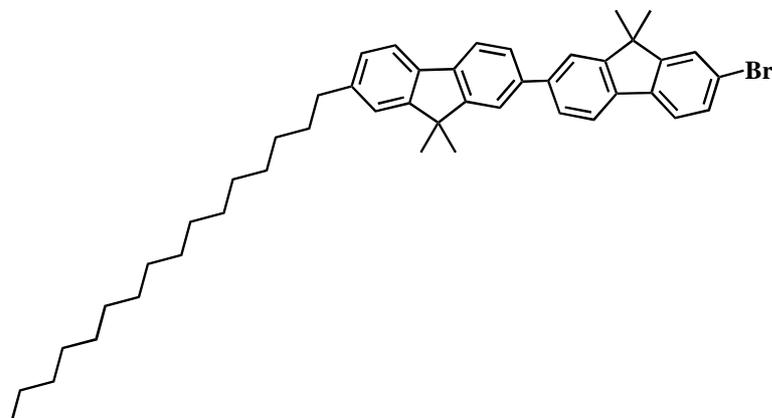
^{13}C -NMR (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K):

$\delta(^{13}C)$ [ppm]: 153.6, 142.0, 134.1, 129.2, 120.0, 84.1, 47.1, 27.4, 25.3.

Elementaranalyse: $C_{27}H_{36}B_2O_4$

berechnet %: C = 72,68; H = 8,13

gefunden %: C = 72,59; H = 8,00

5.4.14 7-Brom-7'-hexadecyl-9,9,9',9'-tetramethylbifluoren (116)

Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.1: Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki gearbeitet. Statt 1 mmol Diboronsäureester werden 1 mmol **114** und statt 2 mmol Monobrom-Monomer werden 2 mmol **107** im Überschuß eingesetzt. Das Produkt **116** wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einer Mischung aus Ethylacetat und Petrolether (1 : 10) als Eluent aufgereinigt.

Ausbeute: 482 mg (35 %; weisser Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 689,1$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.79 – 7.40 (m, 10H, Ar-H), 7.21 (s, 1H, Ar-H), 7.13 (d, 1H, $^3J = 7.63$ Hz, Ar-H), 2.63 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.62 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.50 (s, 12H, Ar-C(CH₃)₂), 1.40 – 1.10 (m, 26H, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

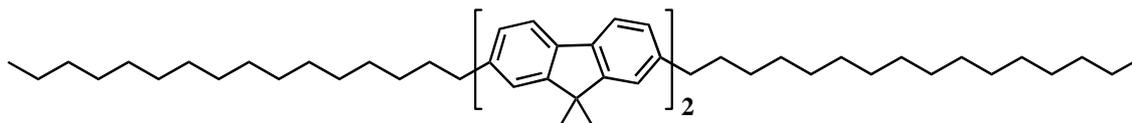
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 156.3, 154.6, 154.4, 154.2, 142.9, 141.4, 139.9, 139.0, 138.2, 137.4, 137.0, 130.5, 127.5, 126.6, 126.4, 126.4, 123.0, 121.8, 121.5, 121.5, 121.2, 120.7, 120.3, 120.1, 47.5, 47.1, 36.6, 32.2, 32.2, 32.0, 30.0, 29.8, 29.8, 29.7, 27.7, 27.4, 23.0, 14.5.

Elementaranalyse: C₄₆H₅₇Br

berechnet %: C = 80,09; H = 8,33

gefunden %: C = 79,99; H = 8,22

5.4.15 7,7'-Dihexadecyl-9,9,9',9'-tetramethylbifluoren (117)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.2: Nickelkatalysierte Kupplungsreaktion nach Yamamoto gearbeitet. Als Monomer wird **113** eingesetzt. Das Produkt **117** wird säulenchromatographisch mit einer Mischung aus Chloroform und Petrolether (1 : 10) als Eluent aufgereinigt.

Ausbeute: 1 g (60 %; beiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 835,1$ (M^+)

¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.70 – 7.57 (m, 8H, Ar-H), 7.20 (s, 2H, Ar-H), 7.12 (d, 2H, ³J = 7.82 Hz, Ar-H), 2.63 (t, 4H, α -CH₂-), 1.61 (m, 4H, β -CH₂-), 1.49 (s, 12H, Ar-C(CH₃)₂), 1.29 – 1.20 (m, 52H, -CH₂-), 0.82 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 154.6, 154.4, 142.8, 140.2, 138.7, 136.6, 127.5, 126.3, 123.0, 121.4, 120.3, 120.1, 47.1, 36.6, 32.2, 32.1, 30.1, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 27.7, 23.0, 14.6.

Elementaranalyse: C₆₂H₉₀

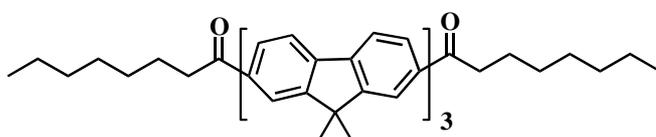
berechnet %: C = 89,14; H = 10,86

gefunden %: C = 89,11; H = 10,85

5. Experimenteller Teil

UV/VIS	(in CHCl ₃):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 332 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 305 nm
Photolumineszenz	(in CHCl ₃):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 371, 391 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 416 nm
DSC:		$T_{C \rightarrow M}$	= 110 °C

5.4.16 2,7''-Dioctanoyl-9,9,9',9',9'',9''-hexamethylterfluoren (118)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.1: Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki gearbeitet. Das Monobrom-Monomer **109** wird mit dem Diboronsäureester **115** umgesetzt.

Ausbeute: 1,12 g (45 %; beiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 831,2$ (M^+)

¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 8.00 – 7.64 (m, 14H, Ar-H), 7.42 – 7.10 (m, 4H, Ar-H), 2.96 (t, 4H, α -CH₂-), 1.96 – 1.55 (m, 4H, β -CH₂-), 18H, Ar-C(CH₃)₂), 1.31 – 1.24 (m, 16H, -CH₂-), 0.83 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 200.8, 155.8, 155.0, 154.4, 143.8, 142.1, 140.6, 138.5, 137.4, 136.2, 129.4, 128.2, 126.8, 126.7, 125.7, 122.5, 121.7, 120.9, 120.2, 47.4, 39.0, 32.1, 29.7, 27.7, 27.4, 24.8, 23.0, 14.6.

5. Experimenteller Teil

Elementaranalyse: C₆₁H₆₆O₂

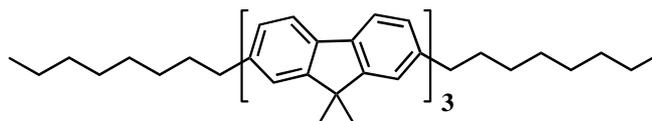
berechnet %: C = 88,15; H = 8,00

gefunden %: C = 88,05; H = 7,99

UV/VIS	(in CHCl ₃):	$\lambda_{\max, \text{Abs.}}$	= 366 nm
	(im Film):	$\lambda_{\max, \text{Abs.}}$	= 361 nm
Photolumineszenz	(in CHCl ₃):	$\lambda_{\max, \text{PL.}}$	= 430 nm
	(im Film):	$\lambda_{\max, \text{PL.}}$	= 442 nm

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LCnematisch}} = 172 \text{ }^\circ\text{C}$

5.4.17 2,7''-Dioctyl-9,9,9',9',9'',9''-hexamethylterfluoren (119)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.1: Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki gearbeitet. Das Monobrom-Monomer **112** wird mit dem Diboronsäureester **115** umgesetzt.

Ausbeute: 0,99 g (41 %; beiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 803,3$ (M^+)

¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

δ (¹H) [ppm]: 7.79 – 7.59 (m, 14H, Ar-H), 7.21 (s, 2H, Ar-H), 7.14 (d, 2H, ³J = 7.89 Hz, Ar-H), 2.64 (t, 4H, α -CH₂-), 1.60 - 1.51 (m, 4H, β -CH₂-), 1.29 – 1.23 (m, 20H, -CH₂-), 0.83 (t, 6H, -CH₃).

5. Experimenteller Teil

^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 154.9, 154.6, 154.4, 142.9, 140.8, 140.1, 138.9, 138.3, 136.6, 127.5, 126.5, 126.3, 123.0, 121.5, 121.5, 120.7, 120.3, 120.1, 47.4, 47.1, 36.6, 32.2, 32.1, 29.8, 29.8, 29.6, 27.7, 23.0, 14.6.

Elementaranalyse: $\text{C}_{61}\text{H}_{70}$

berechnet %: C = 91,22; H = 8,78

gefunden %: C = 91,14; H = 8,66

UV/VIS	(in CHCl_3):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 352 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 344 nm
Photolumineszenz	(in CHCl_3):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 412 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 434 nm

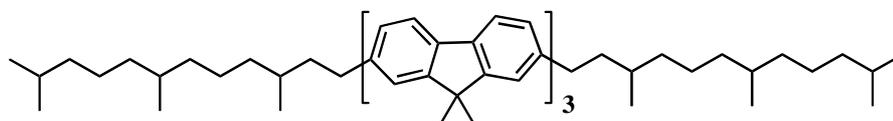
DSC:

$T_{\text{C} \rightarrow \text{LCsmektisch}} = 171\text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{LCsmektisch} \rightarrow \text{LCnematisch}} = 187\text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{LCnematisch} \rightarrow \text{M}} = 225\text{ }^\circ\text{C}$

5.4.18 2,7''- Bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-9,9,9',9'',9''-hexamethylterfluoren (120)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.1: Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki gearbeitet. Das Monobrom-Monomer **111** wird mit dem Diboronsäureester **115** umgesetzt.

Ausbeute: 2,0 g (68 %, beiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 998,8$ (M^+)

5. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.79 – 7.59 (m, 14H, Ar-H), 7.22 (s, 2H, Ar-H), 7.15 (d, 2H, $^3J = 7.92$ Hz, Ar-H), 2.65 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.60 (s, 4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.52 (s, 18H, Ar-C(CH₃)₂), 1.22 – 0.95 (m, 24H, -CH₂-), 0.92 – 0.79 (m, 24H, -CH₃, 6H, -CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 155.0, 154.6, 154.4, 143.1, 140.8, 140.1, 138.9, 138.3, 136.5, 127.5, 126.5, 126.3, 123.0, 121.5, 121.5, 120.7, 120.3, 120.1, 47.4, 47.1, 39.4, 37.7, 37.7, 37.6, 37.5, 37.3, 34.2, 33.3, 33.0, 27.7, 23.1, 23.1, 23.1, 20.2, 20.1, 14.9.

Elementaranalyse: $\text{C}_{75}\text{H}_{98}$

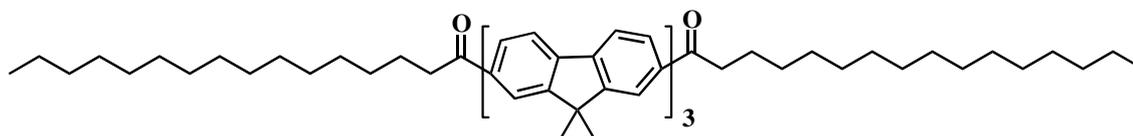
berechnet %: C = 90,12; H = 9,88

gefunden %: C = 88,12; H = 9,53

UV/VIS	(in CHCl_3):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 351 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 340 nm
Photolumineszenz	(in CHCl_3):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 416 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 426 nm

DSC: $T_{\text{GN} \rightarrow \text{M}} = 163$ °C

5.4.19 2,7''-Dihexadecanoyl-9,9,9',9',9'',9''-hexamethylterfluoren (121)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.1: Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki gearbeitet. Das Monobrom-Monomer **110** wird mit dem Diboronsäureester **115** umgesetzt.

Ausbeute: 1,7 g (55 %; beiger Feststoff)

5. Experimenteller Teil

FD-Massenspektrum: $m/z = 1055,6$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 8.00 – 7.60 (m, 14H, Ar-H), 7.22 – 7.10 (m, 4H, Ar-H), 2.97 (t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.70 – 1.56 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$, 18H, Ar- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 – 1.20 (m, 48H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0.82 (t, 6H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 200.8, 155.8, 155.0, 154.4, 143.8, 142.1, 140.6, 138.5, 137.4, 136.2, 129.4, 128.6, 126.8, 126.7, 125.7, 122.5, 121.7, 120.9, 120.2, 47.4, 39.0, 32.2, 30.0, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 27.7, 27.4, 24.8, 23.0, 21.8, 14.6.

Elementaranalyse: $\text{C}_{77}\text{H}_{98}\text{O}_2$

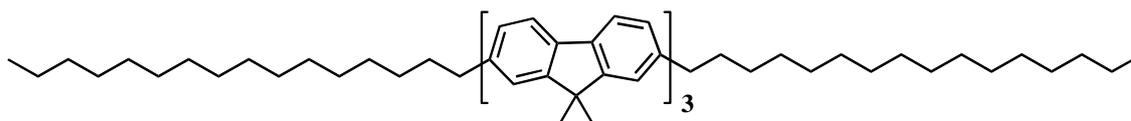
berechnet %: C = 87,61; H = 9,36

gefunden %: C = 87,31; H = 9,31

UV/VIS	(in CHCl_3):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 366 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 355 nm
Photolumineszenz	(in CHCl_3):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 431 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 442 nm

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LCnemat.}} = 157\text{ }^\circ\text{C}$

5.4.20 2,7''-Dihexadecyl-9,9,9',9',9'',9''-hexamethylterfluoren (122)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.1: Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki gearbeitet. Das Monobrom-Monomer **113** wird mit dem Diboronsäureester **115** umgesetzt.

5. Experimenteller Teil

Ausbeute: 1,5 g (50 %; beiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 1026,5$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.79 – 7.40 (m, 14H, Ar-H), 7.21 (s, 2H, Ar-H), 7.13 (d, 2H, $^3J = 7.82$ Hz, Ar-H), 2.63 (t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.59 - 1.50 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$, 18H, Ar-C(CH₃)₂), 1.40 – 1.10 (m, 52H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0.82 (t, 6H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 155.0, 154.6, 154.4, 142.8, 140.8, 140.1, 138.9, 138.3, 136.6, 127.5, 126.5, 126.3, 123.0, 121.5, 120.7, 120.3, 120.1, 47.4, 47.1, 36.7, 32.2, 32.1, 32.0, 29.9, 29.8, 29.7, 27.7, 23.0, 14.6.

Elementaranalyse: $\text{C}_{77}\text{H}_{102}$

berechnet %: C = 90,00; H = 10,00

gefunden %: C = 89,88; H = 10,01

UV/VIS	(in CHCl_3):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 352 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 340 nm
Photolumineszenz	(in CHCl_3):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 415 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 429 nm

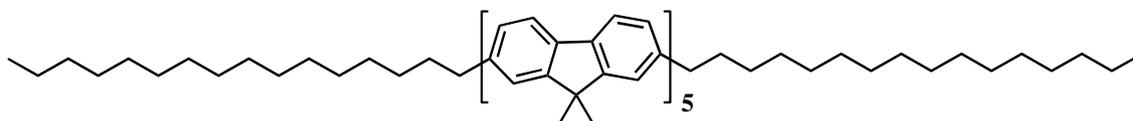
DSC:

$T_{\text{C} \rightarrow \text{LCsmektisch}} = 108$ °C

$T_{\text{LCsmektisch} \rightarrow \text{LCnematisch}} = 140$ °C

$T_{\text{LCnematisch} \rightarrow \text{M}} = 168$ °C

5.4.21 2,7''''-Dihexadecyl-9,9,9',9',9'',9'',9''',9''',9''''',9'''''- decamethylquinquefluoren (123)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.1: Palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion nach Suzuki gearbeitet. Das Monobrom-Monomer **116** wird mit dem Diboronsäureester **115** umgesetzt.

Ausbeute: 2,6 g (62 %; beiger Feststoff)

FD-Massenspektrum: $m/z = 1411,9$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.81 – 7.50 (m, 26H, Ar-H), 7.22 (s, 2H, Ar-H), 7.14 (d, 2H, $^3J = 7.82$ Hz, Ar-H), 2.68 (t, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.67 - 1.54 (m, 4H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$, 30H, Ar-C(CH₃)₂), 1.34 – 1.25 (m, 52H, -CH₂-), 0.86 (t, 6H, -CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 155.0, 154.7, 154.5, 142.8, 141.1, 141.0, 140.9, 140.4, 138.9, 138.4, 138.4, 138.3, 136.7, 129.0, 127.4, 126.5, 126.3, 122.8, 121.5, 121.4, 121.4, 120.6, 120.2, 120.0, 47.4, 47.0, 36.6, 32.1, 31.8, 29.9, 29.7, 29.6, 29.5, 27.7, 27.7, 22.8, 14.2.

Elementaranalyse: $\text{C}_{107}\text{H}_{126}$

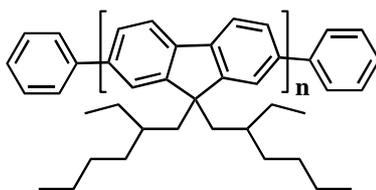
berechnet %: C = 91,01; H = 8,99

gefunden %: C = 91,00; H = 8,85

UV/VIS	(in CHCl ₃):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 365 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, Abs.}}$	= 353 nm
Photolumineszenz	(in CHCl ₃):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 410, 430 nm
	(im Film):	$\lambda_{\text{max, PL.}}$	= 442, 444 nm
DSC:		$T_{\text{C} \rightarrow \text{LCnematisch}}$	= 156 °C

5.5 Oligodisperse Oligomere

5.5.1 α,ω -Diphenyl-poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (124a-d)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.2: Nickelkatalysierte Kupplungsreaktion nach Yamamoto gearbeitet. Als Monomergemisch wird **131**/Brombenzol in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt.

¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.77 - 7.57 (Ar-H), 7.54 – 7,30 (m, Ar_{End}-H), 2.35 - 1.90 (m, α -CH₂-), 1.50 - 0.45 (m, Alkyl-H).

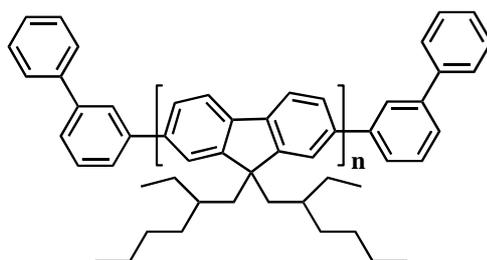
¹³C-NMR (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 151.5, 140.8, 140.5, 129.0, 127.3, 126.5, 126.4, 123.4, 123.2, 120.0, 55.4, 45.1, 35.3, 34.6, 28.8, 27.6, 23.1, 14.2, 10.7.

5. Experimenteller Teil

OFs	124a	124b	124c	124d
Einsatz an „endcapper“ [mol %]	16		24	
Extraktionsmittel	2-Butanol	Ethylacetat	2-Butanol	Ethylacetat
Ausbeute (gelber Feststoff)	40 % (310 mg)	17 % (130 mg)	20 % (160 mg)	20 % (160 mg)
M _n [g/mol]	2.800	7.600	2.900	4.000
M _w [g/mol]	5.500	15.200	4.800	6.900
D	1,96	2,00	1,65	1,71
λ _{max, Abs.} in CHCl ₃ -Lsg. [nm]	372	379	371	374
λ _{max, Abs.} im Film [nm]	373	378	373	378
λ _{max, PL.} in CHCl ₃ -Lsg. [nm]	412, 433	413, 435	411, 431	411, 433
λ _{max, PL.} im Film [nm]	421, 440	421, 440	421, 440	421, 440
T _G [°C]	42	48	42	48
T _C → LCnematisch	110 - 120	130 - 150	110 - 120	120 - 130

5.5.2 α,ω-Bis(3-biphenyl)-poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (128)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.2: Nickelkatalysierte Kupplungsreaktion nach Yamamoto gearbeitet. Als Monomergemisch wird **131**/3-Brombiphenyl (16 mol%) eingesetzt.

5. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.78 – 7.58 (m, Ar-H), 7.51 – 7,34 (m, Ar_{End}-H), 2.35 - 1.90 (m, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.50 - 0.45 (m, Alkyl-H).

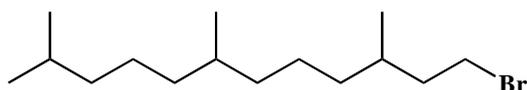
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 151.5, 140.7, 140.4, 129.4, 129.1, 127.7, 127.4, 126.4, 126.3, 123.4, 123.2, 120.0, 55.4, 45.2, 35.3, 34.6, 28.8, 27.6, 23.0, 14.1, 10.7.

OF	128	
Einsatz an „endcapper“ [mol %]	16	
Extraktionsmittel	2-Butanol	Ethylacetat
Ausbeute (gelber Feststoff)	keine löslichen Anteile	68 % (527 mg)
M_n [g/mol]		7.500
M_w [g/mol]		17.400
D		2,32
$\lambda_{\text{max, Abs.}}$ in $\text{CHCl}_3\text{-Lsg.}$ [nm]		379
$\lambda_{\text{max, Abs.}}$ im Film [nm]		379
$\lambda_{\text{max, PL.}}$ in $\text{CHCl}_3\text{-Lsg.}$ [nm]		413 / 436
$\lambda_{\text{max, PL.}}$ im Film [nm]		423 / 444
TG [°C]		42
$T_C \rightarrow \text{LCnematisch}$		130 - 160

5.6 Blockcopolymere

5.6.1 1-Brom-3,7,11-trimethyldodecan (129)



101 (43 g; 188 mmol) und Pyridin (4,47 g; 56,5 mmol) werden unter Eiskühlung tropfenweise mit Phosphortribromid (20,4 g; 73,3 mmol) versetzt und das Gemisch 2 – 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird etwas Wasser zugegeben und dreimal mit 50 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wenig gesättigter NaCl-Lösung, 5%-iger H_2SO_4 und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die organische Phase wird wiederum eingeeengt und das Produkt mittels Vakuumdestillation (95°C ; $5 \cdot 10^{-3}$ mbar) aufgereinigt.

Ausbeute: 11 g (42 %; farblose Flüssigkeit)

FD-Massenspektrum: $m/z = 291,3$ (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 3.42 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.75 – 1.12 (m, 3H, -CH- , 14H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0.89 (t, 6H, $^3\text{J} = 6.30$ Hz, -CH_3), 0.86 (t, 6H, $^3\text{J} = 5.85$ Hz, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

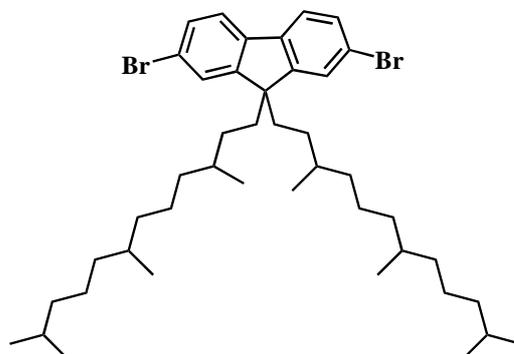
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 40.1, 39.4, 37.5, 37.2, 36.8, 32.7, 32.1, 31.7, 28.0, 24.8, 24.2, 22.7, 22.6, 19.7, 18.9.

Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Br}$

berechnet %: C = 61,84; H = 10,73

gefunden %: C = 61,71; H = 10,53

5.6.2 2,7-Dibrom-9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren (130)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.1: Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren gearbeitet. **129** wird als Alkylierungsreagenz eingesetzt.

Ausbeute: 23 g (97 %; weißer Feststoff)

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

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.54 – 7.44 (m, 6H, Ar-H), 1.92 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.53-1.05 (m, 34H, Alkyl-H), 0,88 (d, 12H, -CH_3), 0,80 (d, 6H, -CH_3), 0,71 (d, 6H, -CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

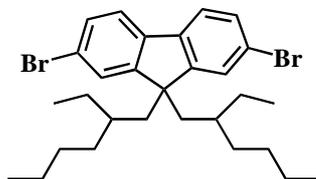
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.5, 139.1, 130.2, 126.1, 121.5, 121.1, 55.5, 39.4, 37.4, 37.3, 37.2, 36.6, 32.8, 30.4, 30.2, 28.0, 24.8, 24.2, 22.7, 22.6, 19.7, 19.4.

Elementaranalyse: $\text{C}_{43}\text{H}_{68}\text{Br}_2$

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

gefunden %: C = 69,33; H = 9,11

5.6.3 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (131)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.1.1: Darstellung von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren gearbeitet. Als Alkylierungsreagenz wird 1-Brom-2-ethylhexan verwendet.

Ausbeute: 17 g (53 %; weißer Feststoff)

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

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.53 – 7.41(m, 6H, Ar-H), 1.97 (d, 4H, $^3J = 5.5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.00 - 0.52 (m, 30H, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

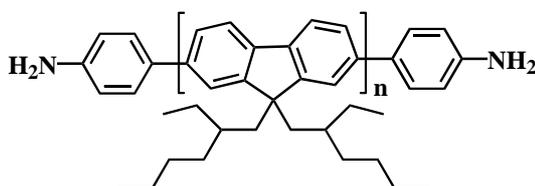
$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.4, 139.2, 130.1, 127.4, 121.0, 120.9, 55.3, 44.3, 34.7, 33.6, 28.0, 27.1, 22.7, 14.0, 10.3.

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Br}_2$

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

gefunden %: C = 63,51; H = 7,31

5.6.4 α,ω -Bis(4-aminophenyl)-poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren] (132a-c)



5. Experimenteller Teil

Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.2: Nickelkatalysierte Kupplungsreaktion nach Yamamoto gearbeitet. Als Monomergemisch wird **131**/4-Bromanilin mit unterschiedlichem Konzentrationsverhältnis eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

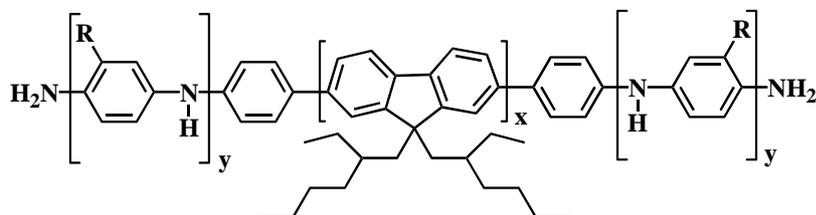
$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.89 – 7.45 (m, Ar-H), 7.40 – 6.90 (m, Ar_{End}-H), 2.35 - 1.90 (m, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.40 - 0.45 (m, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 151.5, 140.4, 129.1, 128.3, 126.4, 123.2, 120.0, 115.9, 55.4, 45.2, 35.3, 34.6, 28.8, 27.6, 23.1, 14.2, 10.7.

NH ₂ -Endfunktionalisierte Polyfluorene	132a	132b	132c
Konzentration an eingesetztem 4-Bromanilin als „endcapper“ [mol %]	10	15	25
Ausbeute (brauner Feststoff)	61 % (440 mg)	69 % (490 mg)	28 % (200 mg)
M _n [g/mol]	10.900	10.400	13.000
M _w [g/mol]	30.300	33.500	26.100
D	2,77	3,2	2,0
Elementaranalyse [%]			
C	86,5	85,4	85,3
H	10,2	10,7	10,5
N	0,27	0,25	0,36
$\lambda_{\text{max, Abs.}}$ in CHCl_3 [nm]	383	383	384

5.6.5 Poly{(2-undecylanilin)-*b*-[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]-*b*-(2-undecylanilin)} (135a-c)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.3: Oxidative Kupplung zur Herstellung von Blockcopolymeren gearbeitet. Endfunktionalisiertes Fluoren-Polymer **132b** wird mit 2-Undecylanilin unterschiedlicher Konzentration umgesetzt.

Triblockcopolymerer PF2/6- <i>b</i> -PANI11	135a	135b	135c
Molverhältnis 2-Undecylanilin- /Fluoreneinheiten [mol] / [mol]	3 / 1	7 / 1	11 / 1
Ausbeute (dunkler Feststoff)	30 % (136 mg)	31 % (240 mg)	24 % (264 mg)
M _n [g/mol]	26.000	45.700	42.400
M _w [g/mol]	48.000	62.000	60.400
D	1,8	1,4	1,4
Elementaranalyse [%]			
C	68,6	82,5	82,3
H	9,5	10,5	10,7
N	0,46	3,3	3,5
λ _{max, Abs.} in CHCl ₃ -Lsg. [nm]	383 / 540	383 / 550	384 / 560
λ _{max, Abs.} im Film [nm]	379 / 540	379 / 550	379 / 560

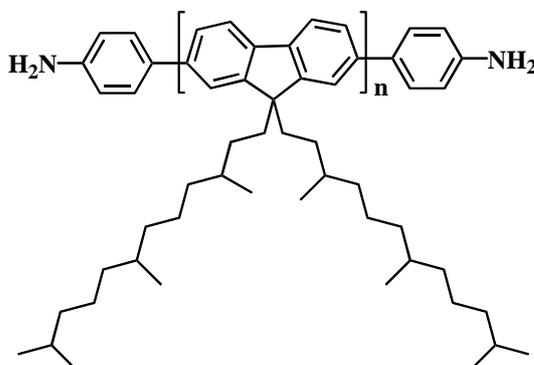
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.89 – 7.45 (m, Ar-H), 7.40 – 6.90 (m, $\text{Ar}_{\text{End-H}}$), 2.35 - 1.90 (m, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.40 - 0.45 (m, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 151.5, 140.5, 126.4, 123.3, 120.0, 55.4, 45.2, 35.3, 34.6, 32.1, 29.8, 29.5, 28.8, 27.6, 23.0, 14.2, 10.7.

5.6.6 α,ω -Bis(4-aminophenyl)-poly[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren] (138)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.2: Nickelkatalysierte Kupplungsreaktion nach Yamamoto gearbeitet. Als Monomergemisch wird **130**/4-Bromanilin eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

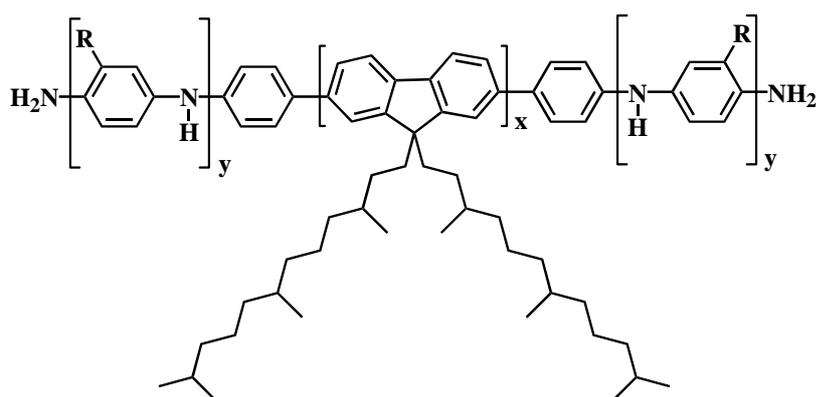
$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.64 – 7.76 (m, Ar-H), 7.40 – 7.10 (m, $\text{Ar}_{\text{End-H}}$), 2.30 - 1.90 (m, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.55 - 0.45 (m, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.1, 140.9, 140.3, 129.1, 128.3, 126.4, 122.0, 120.2, 55.3, 39.7, 37.7, 37.3, 33.3, 33.0, 31.3, 29.9, 28.2, 25.0, 24.7, 22.9, 19.9.

Endfunktionalisiertes Polyfluoren	138
Konzentration an eingesetztem 4-Bromanilin als „endcapper“ [mol %]	15
Ausbeute (brauner Feststoff)	59 % (0,69 g)
M_n [g/mol]	10.800
M_w [g/mol]	22.700
D	2,1
Elementaranalyse [%]	
C	87,8
H	11,6
N	0,11
$\lambda_{\max, \text{Abs.}}$ in CHCl_3 [nm]	384

5.6.7 Poly{(2-undecylanilin)-*b*-[9,9-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)fluoren]-*b*-(2-undecylanilin)} (139)



Es wird analog zur Vorschrift 5.3.2.3: Oxidative Kupplung zur Herstellung von Blockcopolymeren gearbeitet. Endfunktionalisiertes Fluoren-Polymer **138** wird mit 2-Undecylanilin umgesetzt.

5. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^1\text{H})$ [ppm]: 7.64 – 7.76 (m, Ar-H), 7.40 – 7.10 (m, Ar_{End}-H), 2.30 - 1.90 (m, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.55 - 0.45 (m, Alkyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K):

$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]: 152.1, 140.9, 140.3, 129.1, 128.3, 126.4, 122.0, 120.2, 55.3, 39.7, 37.7, 37.3, 33.3, 33.0, 32.1, 31.3, 29.9, 29.8, 29.5, 28.2, 25.0, 24.7, 22.9, 19.9.

Triblockcopolymer PF1/1/1/12- <i>b</i> -PANI11	139
Molverhältnis 2-Undecylanilin- /Fluoreneinheiten [mol] / [mol]	7 / 1
Ausbeute (dunkler Feststoff)	39 % (1,4 g)
M_n [g/mol]	31.400
M_w [g/mol]	39.700
D	1,26
Elementaranalyse [%]	
C	84,8
H	13,3
N	2,3
$\lambda_{\text{max, Abs.}}$ in CHCl_3 [nm]	384 / 567
$\lambda_{\text{max, Abs.}}$ im Film [nm]	379 / 567

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- 1 C.K. Chiang, J.C.R. Fincher, W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.
- 2 H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578.
- 3 J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- 4 H. Sirringhaus, R.J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, M. Grell, D.D.C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 406.
- 5 A. Kraft, *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, 2, 163.
- 6 C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 101.
- 7 Z. Bao, J.A. Rogers, H.E. Katz, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1895.
- 8 G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 365.
- 9 A.J. Lovinger, L.J. Rothberg, *J. Mater. Res.*, **1996**, 11, 1581.
- 10 A.J. Heeger, M.A. Diaz-Garcia, *Curr. Opin. Sol. State Mater. Science*, **1998**, 3, 16.
- 11 F. Hide, A.J. Heeger, M.A. Diaz-Garcia, B.J. Schwartz, Q. Pei, *Science*, **1996**, 273, 1833.
- 12 F. Hide, A.J. Heeger, M.A. Diaz-Garcia, B.J. Schwartz, Q. Pei, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 455.
- 13 R.H. Friend, *Phys. Scr.*, **1996**, 66, 9.
- 14 J.J.M. Halls, A.C. Arias, J.D. MacKenzie, W.S. Wu, M. Inbasekaran, E.P. Woo, R.H. Friend, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 498.
- 15 C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, 11, 15.
- 16 F. Hide, A.J. Heeger, M.A. Diaz-Garcia, B.J. Schwartz, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 430.
- 17 J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature*, **1995**, 376, 498.
- 18 M. Leclerc, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2001**, 39, 2867.
- 19 R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature*, **1999**, 397, 121.
- 20 J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, J.P. Calbert, A.B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- 21 S.R. Forrest, P.E. Burrows, M.E. Thompson, *Chem. & Ind.*, **1998**, 1022.
- 22 J. van Haaren, D. Broer, *Chem. & Ind.*, **1998**, 1017.
- 23 Leuninger J., Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **1999**.

- 24 Scherf U., "Conjugated Ladder-Type Structures", in: Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R., Ed., *Handbook of Conducting Polymers*, 2 nd Edition, Marcel Dekker, New York, **1998**.
- 25 H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.*, **1987**, 27, 126.
- 26 J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 292.
- 27 G. Klaerner, R.D. Miller, *Macromolecules*, **1998**, 31, 2007.
- 28 M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W.J. Feast, *Polymer*, **1989**, 30, 1060.
- 29 M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 1991.
- 30 M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *J. Polymer Sci.*, **1993**, A 31, 2465.
- 31 S. Setayesh, D. Marsitzky, U. Scherf, K. Mullen, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IV*, **2000**, I, 471.
- 32 S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules*, **2000**, 33, 2016.
- 33 U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1991**, 12, 489.
- 34 Scherf. U., Habilitationsschrift, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **1996**.
- 35 H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1960**, 33, 109.
- 36 Friend R.H., Greenham N.C., "Electroluminescence in Conjugated Polymers" in Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R., *Handbook of Conducting Polymers*, 2 nd Edition, Marcel Dekker, New York, **1997**.
- 37 I.D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **1994**, 75, 1656.
- 38 H. Vestweber, J. Oberski, A. Greiner, W. Heitz, R.F. Mahrt, H. Bässler, *Adv. Mat. Opt. Electr.*, **1993**, 2, 197.
- 39 M. Deussen, H. Bässler, *Chem. Unserer Zeit*, **1997**, 31, 76.
- 40 M. Abkowitz, D.M. Pai, *Philos. Mag.*, **1986**, B53, 193.
- 41 Atkins P.W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- 42 Wöhrle D., Tausch M.W., Stohrer W.-D., *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- 43 U. Albrecht, H. Bässler, *Chem. Phys.*, **1995**, 199, 207.
- 44 M. Deussen, P.H. Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, H. Bässler, *Chem. Phys.*, **1996**, 207, 147.
- 45 R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H.J. Bakker, R.F. Mahrt, H. Kurz, V.I. Arkhipov, H. Bässler, E.O. Göbel, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 73, 1440.
- 46 U. Lemmer, R.F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bässler, E.O. Göbel, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 62, 2827.
- 47 C.W. Tang, S.A. Van Slyke, C.H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **1989**, 65, 3610.
- 48 J. Littmann, P. Martic, *J. Appl. Phys.*, **1992**, 72, 1957.
- 49 G. Vaubel, H. Bässler, D. Möbius, *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, 10, 334.

- 50 V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B.R. Hsieh, C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 1492.
- 51 V.-E. Choong, Y. Park, B.R. Hsieh, C.W. Tang, Y. Gao, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1997**, 38, 392.
- 52 V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B.R. Hsieh, C.W. Tang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1997**, A 15, 1745.
- 53 V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, *Macromol. Symp.*, **1997**, 125, 83.
- 54 M. Yan, L.J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin, T.M. Miller, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 73, 744.
- 55 F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1888**, 9, 421.
- 56 O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **1889**, 4, 462.
- 57 D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, **1923**, 105, 211.
- 58 deGennes P.G., *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **1974**.
- 59 R. Nougvier, J.L. Gras, M. Mchich, *Tetrahedron*, **1988**, 44, 2943.
- 60 J.L. Gras, H. Pellissier, R. Nougvier, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 5675.
- 61 Paul M., Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, **2000**.
- 62 Chandrasekhar S., *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1977**.
- 63 Kelker H., Hatz R., *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, **1980**.
- 64 Gray G.W., Goodby J.W., *Smectic Liquid Crystals -Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow and London, **1984**.
- 65 Demus D., Richter L., *Textures of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, **1978**.
- 66 Tolksdorf C., Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2001**.
- 67 M. O'Neill, S.M. Kelly, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1135.
- 68 Q. Pei, Y.J. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7416.
- 69 K. Chmil, U. Scherf, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1993**, 14, 217.
- 70 Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. Appl. Phys.*, **1991**, 30(12B), L1941.
- 71 Nothofer H.-G., Dissertation, Universität Potsdam, Potsdam, **2001**.
- 72 E.J.W. List, R. Güntner, P.S. de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 374.
- 73 K. Akagi, J. Oguma, S. Shibata, R. Toyoshima, I. Osaka, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1287.
- 74 J. Oguma, K. Akagi, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **1999**, 101, 86.
- 75 K.U.W. Clauswitz, F. Geffarth, A. Greiner, G. Lussem, J.H. Wendorff, *Synth. Met.*, **2000**, 111, 169.
- 76 G. Lussem, R. Festag, A. Greiner, C. Schmidt, C. Unterlechner, W. Heitz, J.H. Wendorff, M. Hopmeier, J. Feldmann, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 923.
- 77 G. Lussem, F. Geffarth, A. Greiner, W. Heitz, M. Hopmeier, M. Oberski, C. Unterlechner, J.H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, **1996**, 21, 903.
- 78 G. Lussem, J.H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.*, **1998**, 9, 443.

- 79 J.M. Oberski, K.U. Clauswitz, G. Lussem, F. Geffarth, J.H. Wendorff, A. Greiner, *Macromol. Symp.*, **2000**, *154*, 235.
- 80 Meisel A., Dissertation, Johann Wolfgang von Goethe-Universität, Frankfurt a. M., **2001**.
- 81 M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 671.
- 82 M. Grell, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran, E.P. Woo, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 798.
- 83 T. Miteva, A. Meisel, M. Grell, H.-G. Nothofer, D. Lupo, A. Yasuda, W. Knoll, L. Kloppenburg, U.H.F. Bunz, U. Scherf, D. Neher, *Synth. Met.*, **2000**, *111*, 173.
- 84 K.S. Whitehead, M. Grell, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran, E.P. Woo, *Synth. Met.*, **2000**, *111*, 181.
- 85 K.S. Whitehead, M. Grell, D.D.C. Bradley, M. Jandke, P. Strohriegel, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*, 2946.
- 86 H.-G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, H. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, *Macromol. Symp.*, **2000**, *154*, 139.
- 87 N.A.J.M. van Aerle, M. Barentlo, R.W.J. Hollering, *J. Appl. Phys.*, **1993**, *74*, 3111.
- 88 D. Sainova, A. Zen, H.-G. Nothofer, U. Asawapirom, U. Scherf, R. Hagen, T. Bieringer, S. Kostromine, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, *12*, 49.
- 89 X.H. Yang, D. Neher, S. Lucht, H.-G. Nothofer, R. Güntner, U. Scherf, R. Hagen, S. Kostromine, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 2319.
- 90 S. Lucht, D. Neher, T. Miteva, G. Nelles, A. Yasuda, R. Hagen, S. Kostromine, *Liq. Cryst.*, **2003**, *3*, 337.
- 91 T. Srikhirin, V. Cimrova, B. Schiewe, M. Tzolov, R. Hagen, S. Kostromine, T. Bieringer, D. Neher, *ChemPhysChem*, **2002**, *3*, 335.
- 92 Michl J., Thulstrup E.W., *Spectroscopy with polarized light*, Wiley-VCH, New York, **1986**.
- 93 Y. Geng, S.W. Culligan, A. Traikovska, J.U. Wallace, S.H. Chen, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 542.
- 94 E.J.W. List, R. Güntner, P.S. de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 374.
- 95 Vögtle F., *Supramolekulare Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1992**.
- 96 Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 7416.
- 97 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457.
- 98 N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **1981**, *11*, 513.
- 99 Suzuki A., "Cross-coupling Reactions of Organoboron Compounds with Organic Halides", in: Diederich F., Stang P. J., Ed., *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- 100 T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *428*, 223.
- 101 M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4089.
- 102 M.F. Semmelhack, P.M. Helquist, L.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 5908.
- 103 F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber.*, **1901**, *34*, 2174.

- 104 T. Yamamoto, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1995**, 53, 999.
- 105 T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.*, **1992**, 17, 1153.
- 106 M.F. Semmelhack, P.M. Helquist, L.D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L.S. Ryono, J.G. Smith, R.D. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6460.
- 107 T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 428, 223.
- 108 T.T. Tsou, J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 7547.
- 109 Y. Geng, A. Trajkovska, D. Katsis, J.J. Ou, S.W. Culligan, S.H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8337.
- 110 E.P. Woo, M. Inbasekaran, W.R. Shiang, G.R. Roof, WO97/05184, **1997**.
- 111 Elias H.-G., *Makromoleküle*, 6. Auflage, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- 112 J.I. Lee, G. Klaerner, R.D. Miller, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1083.
- 113 M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W.S. Wu, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1737.
- 114 L.H. Radzilowski, S.I. Stupp, *Macromolecules*, **1994**, 27, 7747.
- 115 G. Mao, C.K. Ober, *Acta Polym.*, **1997**, 48, 404.
- 116 K. Loos, R. Stadler, *Macromolecules*, **1997**, 30, 7641.
- 117 E.R. Zubarev, M.U. Pralle, L. Leiming, S.I. Stupp, *Science*, **1999**, 283, 523.
- 118 B. Gallot, *Progr. Polym. Sci.*, **1997**, 21, 1035.
- 119 G.L. Baker, F.S. Bates, *Mol. Cryst. Liq Cryst.*, **1985**, 117, 15.
- 120 R.S. Kanga, T.E. Hogen-Esch, E. Randrianalimanana, A. Soum, M. Fontanille, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4235.
- 121 R.S. Kanga, T.E. Hogen-Esch, E. Randrianalimanana, A. Soum, M. Fontanille, *Macromolecules*, **1990**, 23, 4241.
- 122 R.S. Saunders, R.E. Cohen, R.R. Schrock, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5599.
- 123 A. Blumstein, L. Samuelson, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 173.
- 124 X.F. Zhong, B. Francois, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1998**, 9, 411.
- 125 X.F. Zhong, B. Francois, *Makromol. Chem.*, **1991**, 192, 2277.
- 126 G. Widawski, M. Rawiso, B. Francois, *Nature*, **1994**, 369, 387.
- 127 D.B. Romero, M. Schaer, J.L. Staehli, L. Zuppiroli, *Solid State Commun.*, **1999**, 95, 185.
- 128 D.B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cèsar, G. Widawski, B. Francois, *Opt. Eng.*, **1995**, 34, 1987.
- 129 Schmitt C., Dissertation, Universität Potsdam, Potsdam, **2001**.
- 130 F. Hide, M.A. Diaz-Garcia, B.J. Schwarz, A.J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 430.
- 131 A. Haugeneder, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, H. Gügel, K. Müllen, Z.H. Kafafi, *Fullerenes and Photonics IV; Proc. of SPIE*, **1997**, 3142, 140.
- 132 A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 15346.

- 133 N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, *Int. J. Modern Phys. B*, **1994**, 8, 237.
- 134 N.S. Sariciftci, *Prog. Quantum Electron.*, **1995**, 19, 131.
- 135 S. Morita, A. Zakhidov, K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **1992**, 82, 249.
- 136 B. Kraabel, J.C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 4267.
- 137 D. Vacar, E. Maniloff, D. McBranch, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, 4573.
- 138 F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525.
- 139 H.-A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1217.
- 140 A.C. Edrington, A.M. Urbas, P. DeRege, C.X. Chen, T.M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L.J. Fetters, J.D. Joannopoulos, Y. Fink, E.L. Thomas, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 421.
- 141 M. Bockstaller, R. Kolb, E.L. Thomas, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1783.
- 142 Hamley I.W., *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford **1999**.
- 143 H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, **1862**, 15, 161.
- 144 R.W. Willstätter, C.W. Moore, *Chem. Ber.*, **1907**, 40, 2665.
- 145 A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, **1910**, 97, 2388.
- 146 A.G. Green, A.E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, **1912**, 101, 1117.
- 147 D.C. Trivedi, "Polyanilines", in: Nalwa H.S., Ed., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Bd. 2, John Wiley & Sons, Chichester **1997**.
- 148 J. Honzl, M. Thestáková, *J. Polym. Sci.*, **1968**, C22, 451.
- 149 F.-L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 8311.
- 150 M. Ochi, H. Furuko, J. Tanaka, *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 1749.
- 151 E. Rebourt, J.A. Joule, A.P. Monkman, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 65.
- 152 J.P. Sadighi, R.A. Singer, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4690.
- 153 Ray A., Dissertation, University of Pennsylvania, Philadelphia, **1989**.
- 154 M.K. Ram, G. Mascetti, S. Paddeu, E. Maccioni, C. Nicoloni, *Synth. Met.*, **1997**, 89, 63.
- 155 Y. Sun, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 529.
- 156 A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.-S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **1987**, 18, 303.
- 157 J.M. Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Solid State Commun.*, **1987**, 63, 97.
- 158 A.J. Heeger, *Trends Polym. Sci.*, 1995, 3, 39.
- 159 A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **1979**, 1, 101.
- 160 Hotta S., "Molecular Conductive Materials: Polythiophenes and Oligothiophenes", in: Nalwa H.S., Ed., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Bd. 2, John Wiley & Sons, Chichester, **1997**.

- 161 Rodriguez J., Grande H.-J., Otero T.F., "Polypyrroles: from Basic Research to Technological Applications", in: Nalwa H.S., Ed., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Bd. 2, John Wiley & Sons, Chichester, **1997**.
- 162 A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **1989**, 29, E141.
- 163 Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **1992**, 48, 91.
- 164 A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 27.
- 165 G. Gustafsson, G.M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, **1993**, 57, 4123.
- 166 V.G. Kulkarni, W.R. Mathew, J.C. Campbell, C.J. Dinkins, P.J. Durbin, *49th ANTEC Conference Proceedings, Society of Plastic Engineers and Plastic Engineering* (Montreal, Canada), **1991**, 663.
- 167 L.W. Shacklette, N.F. Colaneri, V.G. Kulkarni, B. Wessling, *49th ANTEC Conference Proceedings, Society of Plastic Engineers and Plastic Engineering* (Montreal, Canada), **1991**, 665.
- 168 N. Ahmad, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **1996**, 78, 103.
- 169 S. Jasty, A. J. Epstein, *Polymeric Materials Science & Engineering*, **1995**, 72, 565.
- 170 F. Lux, *Polymer*, **1994**, 35, 2915.
- 171 C. Schmitt, H.-G. Nothofer, A. Falcou, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 624.
- 172 R. Guntner, U. Asawapirom, M. Forster, C. Schmitt, B. Stiller, B. Tiersch, A. Falcou, H.-G. Nothofer, U. Scherf, *Thin Solid Films*, **2002**, 417, 1.
- 173 A. Falcou, D. Marsacq, P. Hourquebie, A. Duchene, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 225.
- 174 J.E. Albuquerque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **2000**, 113, 19.
- 175 H. Elbs, C.Drummer, V. Abetz, G. Krausch, *Macromolecules*, **2002**, 35, 5570.
- 176 R.B. Meyer, L. Leibert, R. Strzelecki, P. Keller, *J. Phys. Lett.*, **1975**, 36, L-69.
- 177 N.A. Clark, S.T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **1980**, 36, 899.
- 178 G. Solladie, R.G. Zimmermann, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 335.
- 179 C.C. Dong, Z.M. Sun, G.Z. Li, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 185, 35.
- 180 Asawapirom U., Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2003**.

6.2 Bereits veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit

1. Rothe C. **Güntner** R. Scherf U. Monkman AP. Trap influenced properties of the delayed luminescence in thin solid films of the conjugated polymer poly(9,9-di(ethylhexyl)fluorene). [Article] *Journal of Chemical Physics*. 115(20):9557-9562, **2001**.
2. Hertel D. Bassler H. **Güntner** R. Scherf U. Triplet-triplet annihilation in a poly(fluorene)-derivative. [Article] *Journal of Chemical Physics*. 115(21):10007-10013, **2001**.
3. Asawapirom U. **Güntner** R. Forster M. Farrell T. Scherf U. Dialkylfluorene-oligothiophene and dialkylfluorene-dithienylvinylene alternating copolymers. [Article] *Synthesis-Stuttgart. (9 Special Issue SI):1136-1142*, **2002**.
4. List EJW. **Güntner** R. Scandiucci de Freitas P. Scherf U. On the Role of Keto Defect Sites for the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials. [Article] *Advanced Materials*, 14(5):374-378, **2002**.
5. Ferrari G. Natali D. Sampietro M. Wenzl FP. Scherf U. Schmitt C. **Güntner** R. Leising G. Current noise spectroscopy on mLPPP based organic light emitting diodes. [Article] *Organic Electronics*. 3(1):33-42, **2002**.
6. Wenzl FP. Pachler P. List EJW. Somitsch D. Knoll P. Patil S. **Güntner** R. Scherf U. Leising G. Self-absorption effects in a LEC with low Stokes shift. [Article] *Physica A*. 13(2-4):1251-1254, **2002**.
7. Landfester K. Montenegro R. Scherf U. **Güntner** R. Asawapirom U. Patil S. Neher D. Kietzke T. Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process. [Article] *Advanced Materials*. 14(9):651-655, **2002**.
8. Yang XH. Neher D. Lucht S. Nothofer H. **Güntner** R. Scherf U. Hagen R. Kostromine S. Efficient polarized light-emitting diodes utilizing ultrathin photoaddressable alignment layers. [Article] *Applied Physics Letters*. 81(13):2319-2321, **2002**.
9. **Güntner** R. Asawapirom U. Forster M. Schmitt C. Stiller B. Tiersch B. Falcou A. Nothofer HG. Scherf U. Conjugated polyfluorene/polyaniline block copolymers - improved synthesis and nanostructure formation. [Article] *Thin Solid Films*. 417(1-2):1-6, **2002**.
10. Wenzl FP. Pachler P. List EJW. Somitsch D. Knoll P. Patil S. **Güntner** R. Scherf U. Leising G. Self-absorption effects in a LEC with low Stokes shift. [Article] *Physica A*. 13(2-4):1251-1254, **2002**.
11. Guha S. Rice JD. Yau YT. Martin CM. Chandrasekhar M. Chandrasekhar HR. **Güntner** R. de Freitas PS. Scherf U. Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation - art. no. 125204. [Article] *Physical Review B*. 6712(12):5204, **2003**.
12. Sinha S. Rothe C. **Güntner** R. Scherf U. Monkman AP. Electrophosphorescence and delayed electroluminescence from pristine polyfluorene thin-film devices at low temperature - art. no. 127402. [Article] *Physical Review Letters*. 9012(12):7402, **2003**.

13. Dias FB. Macanita AL. de Melo JS. Burrows HD. **Güntner** R. Scherf U. Monkman AP. Picosecond conformational relaxation of singlet excited polyfluorene in solution. [Article] *Journal of Chemical Physics*. 118(15):7119-7126, **2003**.
14. Kietzke T. Neher D. Landfester K. Montenegro R. **Güntner** R. Scherf U. Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles. [Article] *Nature Materials*. 2(6):408-NIL_7, **2003**.
15. Martin CM. Guha S. Chandrasekhar M. Chandrasekhar HR. **Güntner** R. de Freitas PS. Scherf U. Effect of temperature and pressure on the optical properties of polyfluorene. [Article] *Synthetic Metals*. 135(1-3 Part 1 Special Issue SI):273-274, **2003**.
16. Martin CM. Guha S. Chandrasekhar M. Chandrasekhar HR. **Güntner** R. de Freitas PS. Scherf U. Hydrostatic pressure dependence of the luminescence and Raman frequencies in polyfluorene - art. no. 115203. [Article] *Physical Review B*. 6811(11):5203, **2003**.
17. Gamerith S. Gaal M. Romaner L. Nothofer HG. **Güntner** R. de Freitas PS. Scherf U. List EJW. Comparison of thermal and electrical degradation effects in polyfluorenes. [Article] *Synthetic Metals*. 139(3):855-858, **2003**.
18. Yang XH. Neher D. Spitz C. Zojer E. Bredas JL. **Güntner** R. Scherf U. On the polarization of the green emission of polyfluorenes. [Article] *Journal of Chemical Physics*. 119(13):6832-6839, **2003**.
19. Romaner L. Piok T. Gadermaier C. **Güntner** R. de Freitas PS. Scherf U. Cerullo G. Lanzani G. List EJW. The influence of keto defects on photoexcitation dynamics in polyfluorene. [Article] *Synthetic Metals*. 139(3):851-854, **2003**.
20. List EJW. Gaal M. **Güntner** R. de Freitas PS. Scherf U. The role of keto defect sites for the emission properties of polyfluorene-type materials. [Article] *Synthetic Metals*. 139(3):759-763, **2003**.

6.3 Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei den folgenden Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich **Ulli Scherf** für das in mich gesetzte Vertrauen, für die fachliche Hilfestellung bei der Anfertigung dieser Arbeit und für die gewährte wissenschaftliche Freiheit danken. Vor allem aber möchte ich Ihm danken, daß er mir als Fachhochschulabsolvent die Promotion ermöglichte.

Ein besonderer Dank gilt auch **Michael Forster**, der mir stets mit fachlicher Hilfe beiseite stand und diese Arbeit vorkorrigierte. Willkommene Abwechslungen waren die gemeinsamen Motorradfahrten durch halb Deutschland mit Yoghurtbecher und Chopper. Leider konnte ich den höheren Geschwindigkeit eines Rennsemmelfahrers nicht ganz folgen, dafür überzeugte ich mit vielen Tankstopps (alle 100 km) und diversen Motorradschäden (Startprobleme, Kupplungszug gerissen...).

Ein weiterer „kop-cum-krap“ gilt an dieser Stelle **Udom Asawapirom**. Als Kommilitone, Labor- und Bürokollege diskutierten wir neben sachlichen Problemstellungen auch nichtsachliche lebenswichtige Grundlagen (vier an der Zahl). Daraus entwickelten sich viele interessante, lustige und vor allem ehrliche Gespräche. Noch offen ist, welche Suppe denn nun besser schmeckt: eine schwäbische Maultaschensuppe oder eine thailändische Tom-Yam-Suppe.

Für die sprachliche Überarbeitung dieser Arbeit möchte ich mich bei **Bianca Enz**, **Torsten Bünnagel** und **Bernhard Köhler** bedanken. Meinem Vorgänger **Heinz-Georg Nothofer** danke ich für die Vorarbeit auf dem Gebiet der Polyfluorene.

Den Doktoranden **Askin Bilge**, **Jitendra Kadam**, **Swapna Pradhan** und **Satish Patil** sei für die interessanten Einblicke in die türkische und indische Lebensweise gedankt. Trotzdem verwechsele ich immer noch, wer jetzt Kuh und wer Schwein essen beziehungsweise nicht essen darf. Selbst das mit dem roten Punkt auf der Stirn und dem rosa Freundschaftsbändchen am Handgelenk ist für mich noch nicht so richtig durchsichtig.

Tony Farrell danke ich für die Korrektur meiner Veröffentlichungen sowie meiner Präsentationen.

Anke Helfer und **Sylwia Adamczyk** sei für die DSC-Messungen und GPC-Analysen während meiner Wuppertaler Zeit gedankt.

Den Laboranten **Daniel Krüger** und **Sascha Prentzl** danke ich für die Synthesen und für ihre stete Hilfsbereitschaft. **Eduard Preis** danke ich für die Instandhaltung meines Rechners.

Dank gilt auch den MPI-Serviceleistungen in Golm und Mainz; **Herrn Prof. Markus Antonietti** sowie **Helmut Schlaad** und den Analytikern (**Marlies Gräwert**, **Sylvia Pirok** und **Olaf Niemeyer**) am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung für die Ermöglichung der GPC-, Elementar- und NMR-Analysen, **Jutta Schnee** am Max-Planck-Institut für Polymerforschung für die FD-Massenspektren.

Dr. Akio Yasuda-san, **Dr. Gabriele Nelles**, **Dr. Tzenka Miteva** von der Firma Sony danke ich für die gute Zusammenarbeit während des Sony-Projektes, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ebenso gilt mein Dank **Herrn Prof. Dieter Neher** (steht sogar abends noch um 21.00 Uhr telefonisch für Ergebnisdiskussion zur Verfügung) und seiner Gruppe für die Bereitstellung und Diskussionsbereitschaft physikalischer Meßergebnisse.

Meiner Familie, besonders meiner Mutter, möchte ich für alles danken, was sie in den letzten 31 Jahren für mich getan hat. Ihre Unterstützung war und ist mir weiterhin sehr wichtig. Besonders möchte ich meinem Vater und meiner Oma danken, die zu Lebzeiten immer fest an mich geglaubt haben und denen es leider nicht vergönnt war, das Ende dieser Arbeit zu erleben.