

Konjugierte Polymere für Sensorikanwendungen



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von

Patrick Klein

geb. in Remscheid, Deutschland

Wuppertal 2021

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20210721-103339-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20210721-103339-0>]

DOI: 10.25926/8w6h-bn70

[<https://doi.org/10.25926/8w6h-bn70>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2017 bis April 2021 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. Ullrich Scherf* angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf (Bergische Universität Wuppertal)
 2. Gutachter: Sen. Prof. Dr. Michael W. Tausch (Bergische Universität Wuppertal)
 3. Gutachter: Dr. Sebastian Sprick (University of Strathclyde, Glasgow)
- Dissertation eingereicht am 29. April 2021

Abstract

Hybrids of stimuli responsive π -conjugated polymers (**CP**) and single walled carbon nanotubes (**SWNTs**) could offer great potential to be used as sensor materials, considering that they combine the ease of modification for **CPs** with high charge carrier mobilities of **SWNTs**, which could result in sensitive sensing materials for various stimuli.

The first part of this thesis describes the synthesis of polyfluorenes with predefined loadings of functionalisable ω -carboxyalkyl sidechains and their coupling with stimuli responsive moieties. Therefore, the photochromic dye spiropyran, the thermoresponsive poly(*N*-isopropylacrylamide), the chelating ligand 1-aza-18-crown-6 and an ionochromic rhodamine B dye were coupled to precursor polymers with different loadings using an reactive position or linker. The materials were fully characterised using spectroscopic methods and partly used for **SWNT**-wrapping experiments. The resulting hybrid materials based on spiropyran revealed an UV-light induced charge carrier stabilisation enabling an up to two orders of magnitude increased conductivity of the hybrid material. Thin film devices based on these hybrids showed great potential as simple UV-dosimeters and memory devices.

Moreover, hydrophilic **CPs** were synthesized in order to improve the interface properties between **SWNTs** and water in electrolyte-gated transistors and led to noticeable improvements in maximum drain current, on/off ratio and transconductance.

In the second part of this work, a new class of conjugated polymers of intrinsic microporosity (**c-PIMs**) is introduced. Dicobalt octacarbonyl-promoted coupling of tri- or pentacyclic bisgeminal tetrachloro monomers employs various bistricyclic aromatic **ene** (**BAE**) motifs into the **CP** backbone. Introduction of different **BAE** motifs into poly(*para*-phenylene vinylene)-based or related structures induced a highly ineffective packing resulting in high surface areas up to 760 m²/g. The materials were fully investigated by spectroscopic and gas sorption techniques, and represent promising candidates to be tested for gas separation/-storage applications or as sensing materials.

Zusammenfassung

Hybride aus reizresponsiven π -konjugierten Polymeren (**CPs**) und einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen („*single walled carbon nanotubes*“, **SWNTs**) könnten durch die synergetische Nutzung der Eigenschaften beider Materialien, insbesondere der Funktionalisierbarkeit von **CPs** und der hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten der **SWNTs**, sensible Sensormaterialien für unterschiedlichste Reize ermöglichen.

Im ersten Teils dieser Arbeit ist daher die Synthese von Polyfluorenen vordefinierter Beladung an funktionalisierbaren ω -Carboxylseitenketten und deren Kupplung mit unterschiedlichsten reizresponsiven Molekülen beschrieben. So ließen sich das photochrome Spiropyran, das thermoresponsive Polymer Poly(*N*-isopropylacrylamid), der Chelatligand 1-Aza-18-krone-6 und ein ionochromes Rhodamin B-Derivat in einem Schritt über eine reaktive Position an Vorläuferpolyfluorene unterschiedlichen mit Beladungsdichten kuppeln. Die Polymere wurden insbesondere über spektroskopische Methoden charakterisiert und teilweise zum Umwickeln von **SWNTs** eingesetzt. Die mit Spiropyran-funktionalisierten **CP/SWNT**-Hybridnetzwerke konnten erfolgreich in Transistoren verwendet werden. Sie offerieren eine UV-Licht induzierte Ladungsträgerstabilisierung durch die Merocyanin-Form des Spiropyrans. Die zusätzlich zur Verfügung stehenden Ladungsträger konnten die Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen steigern. Dünnschichtfilme dieser **CP/SWNT**-Hybridnetzwerke offenbarten Potential für die Anwendung in UV-Dosimetern und optischen Speichermedien. Des Weiteren wurden hydrophile Oligoethylenglycol-basierte Copolymere dargestellt, mit denen das An-Aus-Verhältnis, der maximale Source-Drain-Strom und die Transkonduktanz von darauf basierenden **CP/SWNT**-Elektolyttransistoren deutlich erhöht werden konnten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung einer neuen Klasse von **CPs** mit intrinsischer Mikroporosität (**c-PIMs**) beschrieben. Dazu wurden in einer Dicobaltoctacarbonyl-vermittelten reduktiven Polyolefinierung von tri- beziehungsweise pentazyklischen digeminalen Tetrachloriden unterschiedlichste bistrizyklische aromatische Ene (**BAEs**) in das Rückgrad von **CPs** eingebaut. Der Einbau der unterschiedlichen **BAE**-Strukturen in Poly(*para*-phenylen-vinyl)-basierte oder verwandte Polymere induzierte eine hohe spezifische Oberfläche von bis zu 760 m²/g. Die Materialien wurden bezüglich ihrer optischen Eigenschaften und ihrer Porosität charakterisiert und zeigen vielversprechende Eigenschaften für eine Anwendung in der Gastrennung/-speicherung und der Sensorik.

Inhaltsverzeichnis

1.	Reizensitive π -konjugierte Polymere für das Umwickeln von Kohlenstoffnanoröhrchen	1
1.1.	Einleitung.....	1
1.1.1.	Biologische Sensoren	1
1.1.2.	Konjugierte Polymere als Sensormaterialien	3
1.1.3.	„Smarte“ Hybridmaterialien – mit konjugierten Polymeren umwickelte Kohlenstoffnanoröhrchen	13
1.2.	Motivation und Strategie	18
1.3.	Spiropyran-funktionalisierte Polyfluorene	22
1.3.1.	Einführung.....	22
1.3.2.	Diskussion und Ergebnisse.....	22
1.3.3.	Herstellung der CP/SWNT-Hybride und Einsatz in Sensoren.....	45
1.3.4.	Zusammenfassung des Teilkapitels 1.3.....	51
1.4.	Oligoether-funktionalisierte Polyfluorene	52
1.4.1.	Einführung.....	52
1.4.2.	Motivation und Strategie	57
1.4.3.	Diskussion und Ergebnisse.....	59
1.4.4.	Zusammenfassung des Teilkapitels 1.4.....	69
1.5.	Rhodamin B-funktionalisierte Polyfluorene.....	70
1.5.1.	Einführung.....	70
1.5.2.	Motivation und Strategie	71
1.5.3.	Diskussion und Ergebnisse.....	71
1.5.4.	Zusammenfassung des Teilkapitels 1.5.....	81
1.6.	PNIPAM-funktionalisierte Polyfluorene	82
1.6.1.	Einführung.....	82
1.6.2.	Motivation und Strategie	83
1.6.3.	Diskussion und Ergebnisse.....	83

1.6.4.	Zusammenfassung des Teilkapitels 1.6.....	88
1.7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	89
2.	π -konjugierte Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (c-PIMs).....	91
2.1.	Einleitung.....	91
2.1.1.	Bistrizyklische aromatische Ene (BAEs).....	91
2.1.2.	Aufbau und Eigenschaften unterschiedlicher BAEs.....	92
2.2.	Motivation und Strategie.....	105
2.3.	Diskussion und Ergebnisse.....	107
2.3.1.	Synthese der pentazyklischen Diketon-Bausteine.....	107
2.3.2.	Synthese der pentazyklischen Tetrachloromomere und Umsetzung zu Polymeren.....	112
2.4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	130
3.	Experimenteller Teil.....	132
3.1.	Allgemeine Bedingungen.....	132
3.2.	Geräte und Parameter.....	133
3.3.	Synthese der Spiropyran-funktionalisierten Polyfluorene.....	137
3.3.1.	Monomersynthesen.....	137
3.3.2.	Synthese der Vorläuferpolymere.....	143
3.3.3.	Polymeranaloge Entschützung der Vorläuferpolymere.....	146
3.3.4.	Synthese der Spiropyran-funktionalisierten Polyfluorene.....	148
3.4.	Synthese der Oligoether-funktionalisierten Polyfluorene.....	153
3.4.1.	Monomersynthesen.....	153
3.4.2.	Synthese der Oligoether-funktionalisierten Polyfluorene.....	157
3.5.	Synthese der Rhodamin B-funktionalisierten Polyfluorene.....	161
3.5.1.	Monomersynthesen.....	161
3.5.2.	Polymersynthesen.....	162
3.5.3.	Herstellung der Stammlösungen und Messung der FeCl_3 -konzentrationsabhängigen optischen Spektren.....	164

3.6.	Synthese des PNIPAM-funktionalisierten Polyfluorens	164
3.7.	Synthese der π -konjugierten Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (c-PIMs)	165
3.7.1.	Synthese der oligozyklischen Diketone	165
3.7.2.	Polymersynthesen unter Verwendung von Dicobaltoctacarbonyl	181
3.7.3.	Polymersynthesen unter Verwendung von Chromacetat	185
4.	Anhang	188
4.1.	Abkürzungsverzeichnis	188
4.2.	Literaturverzeichnis	193
4.3.	Publikationen	218
4.4.	Danksagung	219

1. Reizensitive π -konjugierte Polymere für das Umwickeln von Kohlenstoffnanoröhrchen

1.1. Einleitung

1.1.1. Biologische Sensoren

Auf der Suche nach neuen und effizienten Sensortechnologien eignet sich die Natur als Vorbild. So genügt bei Insekten wie dem Seidenspinner bereits ein einzelnes Molekül des Sexualhormons Bombykol, um vom männlichen Tier wahrgenommen zu werden.^[1,2] Säugetiere dagegen können über ihre olfaktorische Wahrnehmung (latein. *olfacere*, „riechen“) eine praktisch unbegrenzte Anzahl unterschiedlicher chemischer Verbindungen bei äußerst geringen Schwellenwerten unterscheiden. Die olfaktorische Wahrnehmung gilt, zusammen mit dem Geschmack, als chemischer Sinn.^[3-5] Grund für diese Einordnung ist der Mechanismus des sensorischen Primärprozesses, welcher von einer chemischen Bindung von Schmeck- oder Riechstoffen an die Oberfläche einer Rezeptormembran eingeleitet wird. Zu Beginn einer jeden Wahrnehmung wird der Reiz auf eine Sinneszelle in eine organismusinterne Erregung übertragen (transduziert). Diese äußert sich in einem Rezeptor- oder Sensorpotential der Sensorzellen, dessen Amplitude die Information über die Intensität des auslösenden Reizes enthält. Die Reizqualität wird meist durch die Lokalisierung unterschiedlicher Sensoren, die Qualitätsinformation als Ortsmuster über verschiedene Nervenfasern an das Zentralnervensystem (ZNS) weitergegeben (Abbildung 1).^[5]

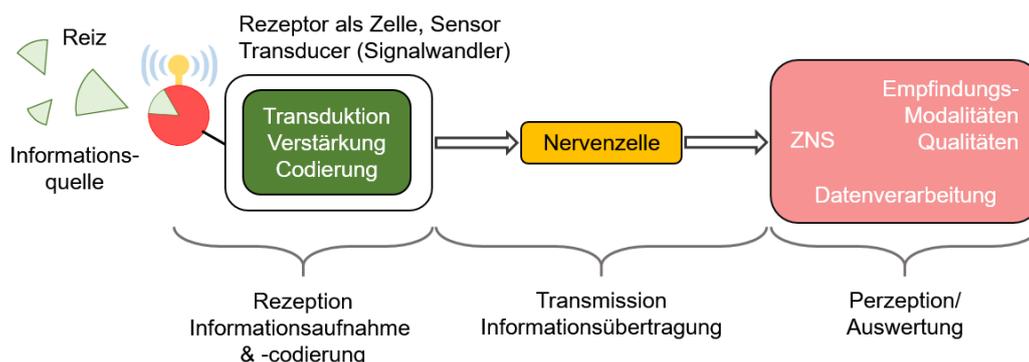


Abbildung 1 Codierung und Übertragung von Information im Sinnes-Nerven-System. Reproduziert nach ^[6]

Das Sensorpotential entsteht durch eine Depolarisation, seltener auch eine Hyperpolarisation, der im erregungsbereiten Zustand polarisierten, also elektrisch geladenen Zellmembran. Im Ruhezustand liegt dieses Potential des Zellinneren bei ca. -60 bis -90 mV bezogen auf die Oberfläche. Je nach Intensität des Reizes und dessen ausreichende Verstärkung verschiebt sich

dieses Potential um 0,1–25 mV. Wird ein Schwellenpotential überschritten, können Nervenaktionspotentiale auf dem Axon (Nervenzellenfortsatz) ausgelöst werden und im Anschluss mit bis zu 120 m/s über Strecken von bis zu 1,2 m transportiert werden (Transmission, Abbildung 1).^[5] Im Gegensatz zum Geruchssinn nutzt der Sehsinn beinahe aller tierischen Organismen dasselbe System molekularer Antennen zum Einfangen und zur Erregung.^[6] Rhodopsin ist ein molekularer Proteinkomplex, in dessen Zentrum das Molekül Retinal (Abbildung 2) für die Absorption von Photonen und gemeinsam mit dem Membranprotein Opsin für eine Weiterleitung des Lichtreizes an das ZNS sorgt. Beim Retinal führt eine Lichtabsorption zu einer Isomerisierung von der 11-*cis*-Retinal-Form in die all-*trans*-Form (Abbildung 2). Diese einfache Isomerisierung hat in Wirbeltieren eine reizverstärkende Reaktionskaskade (ein Photon erzeugt etwa 250.000 Botenstoff-Moleküle) zur Folge, an deren Ende Natriumkanäle in der Zellmembran verschlossen werden und eine Hyperpolarisation eintritt, welche sich in einem Potentialanstieg von –30 auf –80 mV ausdrückt.^[6]

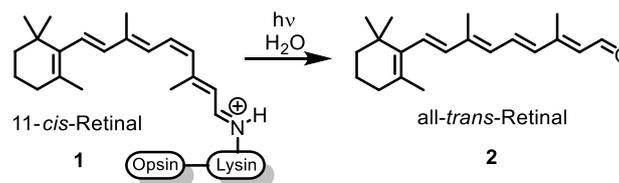


Abbildung 2 Lichtinduzierte Isomerisierung des 11-*cis*-Retinals zum all-*trans*-Retinal^[6]

Die Leistungsfähigkeit biologischer Sensoren wird nicht allein durch einzelne Elemente, sondern auch durch das optimierte Zusammenspiel biochemischer Kaskaden erreicht.^[3] Es erscheint erstrebenswert, all diese Konzepte auf künstliche Systeme zu übertragen, um effiziente, maßgeschneiderte Sensormaterialien herzustellen.

Eine Plattform, welche bei geeigneter Funktionalisierung und Prozessierung einige vorteilhafte Merkmale bieten kann, sind aufgrund ihrer einzigartigen optischen, elektrochemischen und elektrischen Eigenschaften π -konjugierte Polymere (engl. *π -conjugated polymers, CPs*).^[7] *Swager und Mitarbeiter* nennen vor allem die Transporteigenschaften und elektrische Leitfähigkeit als Vorteile gegenüber Sensoren auf Basis kleiner Moleküle.^[3] Durch die kollektiven Eigenschaften sind **CPs** häufig besonders empfindlich gegenüber kleinen Veränderungen. Viele **CPs** können beispielsweise als potentiometrische oder kalorimetrische Sensoren eingesetzt werden. Erstere beruhen auf der Änderung eines chemischen Potentials aufgrund von Redoxprozessen, letztere auf einer Änderung der Absorptionseigenschaften aufgrund von Änderungen in der lokalen elektronischen Struktur oder dem Einfluss der

Polymerkonformation auf die Bandlücke und somit der Absorptionsspektren. Darüber hinaus eignet sich die bei vielen konjugierten Polymeren sehr starke Fluoreszenz als sensibler Indikator für eine Analytwechselwirkung. So können beispielsweise Veränderungen in der Intensität, des Energietransfers, Wellenlängenveränderungen beziehungsweise die Anisotropie oder die Lebensdauer der Fluoreszenz als Signal dienen.^[3,7,8]

1.1.2. Konjugierte Polymere als Sensormaterialien

1.1.2.1. Funktionalisierung von π -konjugierten Polymeren

Die Forschung zu elektrisch leitfähigen Polymeren erreichte ihren Höhepunkt im Jahr 2000, als *McDiarmid*, *Heeger* und *Shirakawa* für ihre Arbeiten an selbigen der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde.^[9] Die drei Wissenschaftler erhielten diesen unter anderem für ihre Forschungen zum strukturell einfachsten π -konjugierten Polymer Poly(acetylen) (**PA**, Abbildung 3, links), dessen Leitfähigkeit sie durch Dotierung mit Oxidationsmitteln auf bis zu 10^2 – 10^3 S cm^{-1} erhöhen konnten.^[9] Undotiertes Polyacetylen weist, im Gegensatz zum dotierten Material, je nach Anteil an *cis*- oder *trans*-Verknüpfungen, eine Bandlücke von 0,6–0,9 eV auf und ist somit halbleitend.^[9] Weitere Beispiele für halbleitende **CPs** sind Poly(*para*-phenylen) (**PPP**)-Derivate, von denen einige Beispiele in Abbildung 3 zusammengefasst sind.

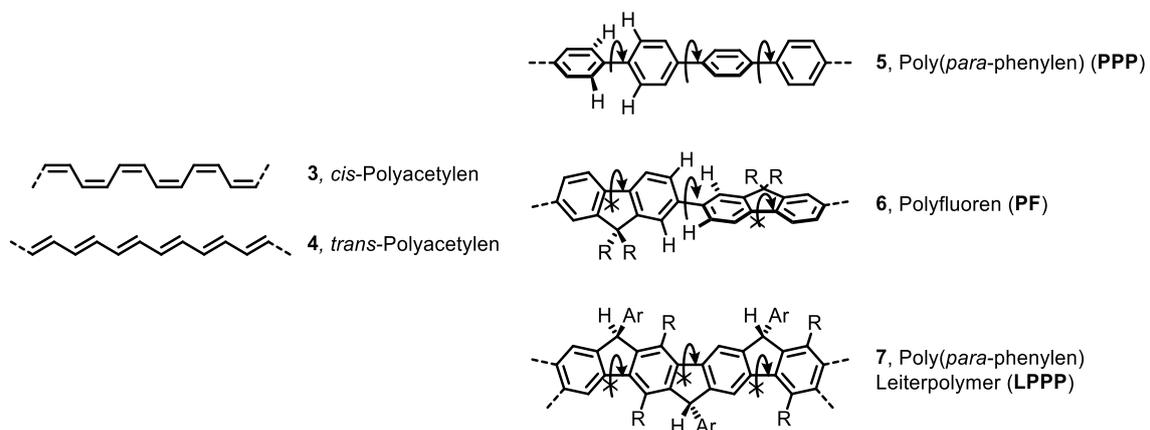


Abbildung 3 Grundstrukturen einiger halbleitender Polymere und Einfluss der Konnektivität auf die Planarität des Polymerrückgrats.

Allen gemeinsam ist eine durchgängige sp^2 -Hybridisierung, welche über die p_z -Orbitale eine Delokalisierung der Elektronendichte über das gesamte Polymerrückgrad zulassen würde. Die effektive Konjugationslänge liegt jedoch bei den meisten konjugierten Polymeren bei etwa 10–20 Phyleneinheiten, detaillierte Studien von *Ammenhäuser et al.* bestimmten die obere Grenze erst kürzlich für sehr planare Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymere (**LPPPs**) auf

19 ± 2 .^[10] Die effektive Konjugationslänge ist die Anzahl an Phenyleneinheiten, ab der eine theoretische Addition weiterer Phenyleneinheiten keinerlei Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften hat.^[11] Die in Abbildung 3 zusammengefassten aromatischen Polymere entsprechen mit absteigender Reihenfolge zunehmend starrerem Derivaten des Poly(*para*-phenylens) (**PPP**).^[12] Mit zunehmender Anellierung und Planarisierung geht eine bathochrome Verschiebung (Rotverschiebung) der Absorptions- und Emissionsspektren einher,^[13] welche mit einer zunehmenden Überlappung der p_z -Orbitale der verknüpften Phenylringe, also letztlich einer Erhöhung der effektiven Konjugation begründet werden kann.^[14-17]

Darüber hinaus konnte die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch die Einführung flexibler Substituenten bei Polyfluoren (**PF**) und **LPPP** gegenüber dem **PPP** deutlich gesteigert werden, was ihre Verarbeitung beispielsweise in Druckverfahren ermöglicht.^[18-25] Da sowohl unsubstituiertes **PA** als auch **PPP** schwer löslich sind und so eine Verarbeitung erschwert wird, werden auch in den letzten Jahren noch regelmäßig neue Methoden zur Prozessierung entwickelt.^[26-31] Die etablierteste Methode zur Erhöhung der Löslichkeit in klassischen organischen Lösungsmitteln ist jedoch die Einführung linearer^[32] oder verzweigter Alkylketten^[33]. Der Einsatz von Oligoethylenglycol- oder ionischen Seitenketten erhöht die Löslichkeit auch in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Wasser.^[34,35] Diese unterschiedlichen Löslichkeiten erlauben eine orthogonale Auftragung^[36-38] von verschiedenen Schichten in Mehrschichtbauteilen wie organischen Solarzellen (engl. *organic photovoltaics*, **OPVs**) oder Feldeffekttransistoren (engl. *organic field effect transistors*, **OFETs**), haben darüber hinaus aber auch einen starken Einfluss auf Grenzflächen- und Selbstorganisations-eigenschaften.^[39,40] Des Weiteren eignen sich die Seitenketten hervorragend, um eine selektive Wechselwirkung des Polymers mit spezifischen Analyten zu ermöglichen, worauf im nächsten Kapitel eingegangen werden soll.

1.1.2.2. Konjugierte Polymere als Sensormaterialien – Thermochrome Polymere

Die einfachsten chemischen Sensoren auf Basis von **CPs** sind solche, bei denen die Reiz-Reaktions-Mechanismen auf einer intrinsischen Eigenschaft des Makromoleküls oder Polymers beruhen. Während das thermochrome Verhalten von Polythiophen (**PTs**) bereits 1987 beobachtet wurde,^[41] konnte die Gruppe um *Leclerc* bei strukturell sehr simplen Derivaten des Polythiophens ein thermochromes Verhalten der Absorption in wässriger Lösung demonstrieren.^[42,43] Dieses drückte sich beispielsweise bei **8** (Abbildung 4) während eines Temperaturanstiegs von 25 auf 95 °C in einer Abnahme der für **PTs** charakteristischen

Absorption bei ca. 545 nm um etwa 70 % und einer Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 425 nm aus. Diese Veränderung ging mit einem Farbwechsel von violett-rot zu gelb einher und war vollständig reversibel. *Leclerc und Mitarbeiter* vermuteten die Ursache in einer temperaturinduzierten Torsion des Polymerrückgrats und einer damit einhergehenden Abnahme der effektiven Konjugationslänge. Ein thermochromes Verhalten beobachteten auch die Gruppe um *McCarley* und die Gruppe um *Nesterov* bei **PTs**, die über radikalische Atomtransferpolymerisation (engl. *atom transfer radical polymerization*, **ATRP**) mit *N*-Isopropylacrylamid (**NIPAM**) in Pfropfcopolymere wie Polymer **9** überführt wurden (Abbildung 4).^[44,45] Das Poly(**NIPAM**)-Polymer (**PNIPAM**) selbst zeichnet sich dadurch aus, in Wasser eine kritische Lösungstemperatur (engl. *lower critical solution temperature*, **LCST**) von ca. 32 °C zu besitzen.^[46] Oberhalb dieser Temperatur werden wässrige Lösungen des Polymers schlagartig trüb, da die attraktiven Wasserstoffbrückenbindungen zwischen polaren Anteilen des Polymers (Amid) und dem Lösungsmittel von den intramolekularen, hydrophoben Wechselwirkungen des Polymers (Isopropylgruppen und Rückgrat) übertroffen werden, was zu einer Phasentrennung führt. Diese Wechselwirkungen lassen die Makromoleküle bei Temperaturen von $T < \text{LCST}$ als langgestreckte Kette, bei $T > \text{LCST}$ aber als Knäuel (engl. *coil*) vorliegen, wie in Abbildung 4 rechts am von *Nesterov und Mitarbeitern* hergestellten **PT/PNIPAM**-Pfropfcopolymer schematisch dargestellt.^[45]

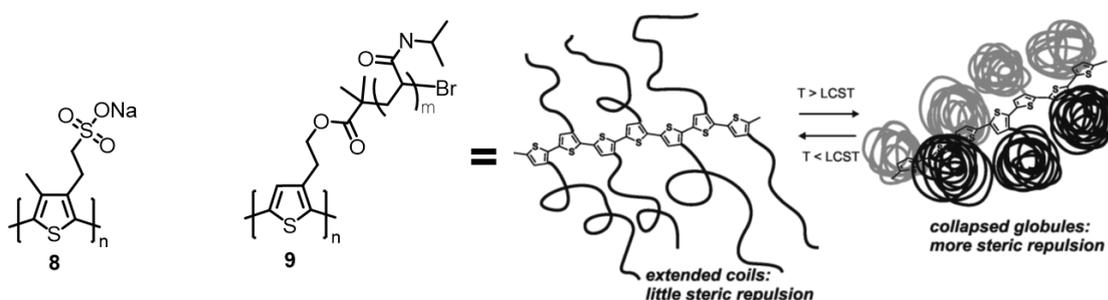


Abbildung 4 Thermoresponsive Polythiophene mit ionischen- und **PNIPAM**-Seitenketten und schematische Darstellung des Mechanismus, der bei Überschreitung des **LCST** von **9** zu einer hypsochromen Verschiebung und Zunahme der Absorptionsintensität führt. Entnommen aus Literaturstelle ^[45] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2020, American Chemical Society.

Aufgrund des stark ansteigenden sterischen Anspruchs der **PNIPAM**-Knäuel findet eine Torsion der Thiopheneinheiten aus der Konjugationsebene heraus statt, was in einer starken hypsochromen Verschiebung und Intensitätszunahme der Photolumineszenz resultiert.

1.1.2.3. Konjugierte Polymere als Sensormaterialien – Polymere Chelatliganden

Ein weiteres gut untersuchtes Feld ist die Wechselwirkung zwischen Metallionen und durch **CP**-gebundene mehrzählige Liganden und die Übertragung dieser chemischen Informationen

in ablesbare Signale wie Farbänderungen (Ionochromie), ein elektrisches Signal oder Einflüsse auf die Fluoreszenz. **PTs** mit linearen und zyklischen Oligoethylenglycolsubstituenten eignen sich in besonderer Weise als ionochrome Sensormaterialien, deren Selektivität über die Größe und Verzweigung des Substituenten gesteuert werden kann.^[47] So konnten sowohl die Gruppe um *Roncali*, als auch *McCullough und Williams* eine sehr charakteristische Wechselwirkung der **PTs** **10** beziehungsweise **11** mit Kationen beobachten (Abbildung 5).

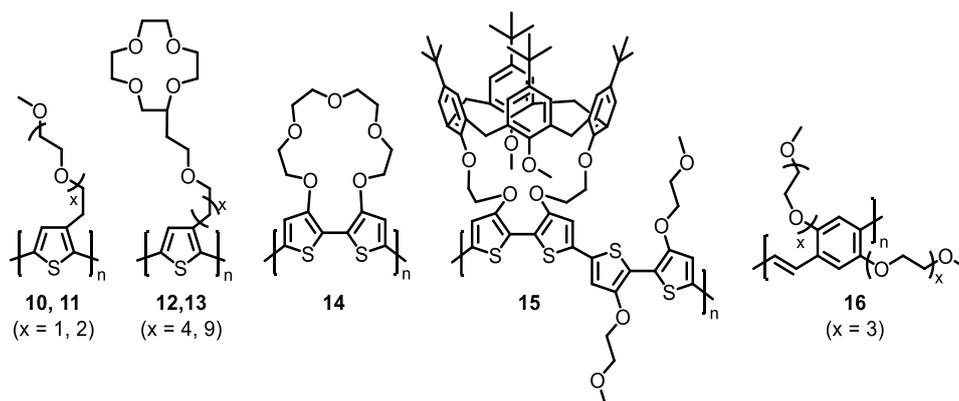


Abbildung 5 Beispiele einiger ionensensitiver, Oligoethylenglycol-funktionalisierter CPs.

Roncali und Mitarbeiter beobachteten für **10** eine Li^+ -konzentrationsabhängige Rigidifizierung und Planarisierung des Polymers in einem elektrochemisch erzeugten Polymerfilm und damit einen ersten Beweis für einen ionochromen Effekt eines konjugierten Polymers in fester Phase.^[43] Vergleichbare Konformationsänderungen wurden bei der Wechselwirkung des strukturell sehr ähnlichen **11** mit Pb^{2+} - und Hg^{2+} -Ionen beobachtet, welche hier sogar eine vollständige Aufhebung der Konjugation zur Folge hatte, was sich spektroskopisch in Form einer Reduktion der Absorptionsintensität unter die Nachweisgrenze äußerte.^[48] *Bäuerle und Mitarbeiter* synthetisierten bereits in den 1990er Jahren eine Bibliothek Kronenether-funktionalisierter **PTs** (Beispiele **12** und **13** in Abbildung 5).^[49,50] Ziel der Untersuchung war die Übertragung von chemischen Informationen über Wirt-Gast-Wechselwirkungen in ein elektrisches Signal, dessen Nachweis den Autoren über elektrochemische und spektroskopische Methoden gelang.^[50] *Swager und Mitarbeiter* konnten mit überbrückten **PTs** wie **14** sogar ioneninduzierte hypsochrome Verschiebungen des Absorptionsmaximums von bis zu 91 nm in Anwesenheit von Na^+ -Ionen beobachten, der postulierte Mechanismus ist in Abbildung 6 dargestellt und beruht auf einer Torsion des Polymerrückgrats des **PTs** durch die chelatisierten Metallionen.^[51,52]

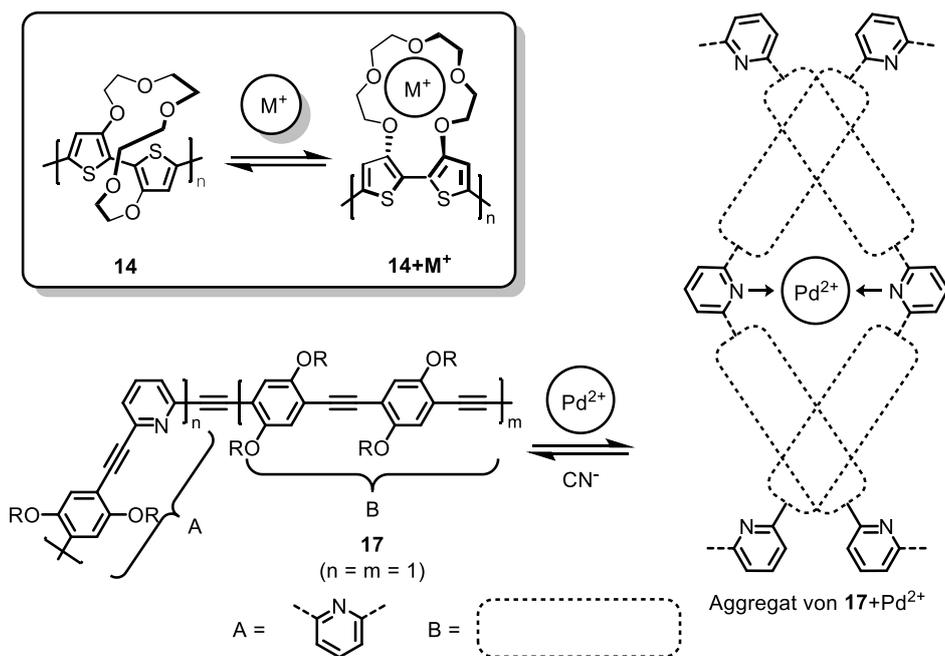


Abbildung 6 Mechanismus der Ionochromie am Beispiel von **14** (Kasten), Vorschlag einer möglichen Aggregatstruktur für **17** in Anlehnung an den Vorschlag von *Huang et al.*^[8]

Auf der Suche nach noch selektiveren Derivaten konnte die Gruppe sowohl über Absorptions-, als auch Fluoreszenzspektroskopie für Calix[4]aren überbrückte **PTs** wie **15** Na^+ -Bindungskonstanten errechnen, welche die Bindungskonstanten von Li^+ und K^+ um 2 Größenordnungen überschritt.^[53,54] *Holzer et al.* dagegen beobachteten Einflüsse auf die absorbierte Wellenlänge des strukturell sehr simplen Polymers **16** bei Zugabe von Lithiumtriflat und begründeten diese mit den bereits vorgestellten Einflüssen auf Konformation und Elektronendichte des Polymerrückgrats.^[55] Neben einer Vielzahl von oligoetherbasierten Polymeren eignen sich auch Amine aufgrund des freien Elektronenpaares und der damit einhergehenden *Lewis*-Basizität als Liganden für Metallionen, aber auch als Rezeptoren für *Lewis*-Säuren.^[56] *Huang et al.* konnten für Pyridyl-verknüpfte Poly(*para*-phenylenethinyl)-Derivate wie **17** eine sehr selektive und reversible Fluoreszenzlöschung in Anwesenheit von Pd^{2+} beobachten und postulierten einen zugrundeliegenden Mechanismus.^[8] Die Gruppe konnte über die gleichzeitige Messung der Fluoreszenzanisotropie- und -intensität zeigen, dass die molekulare Masse des Fluorophors durch die Analytzugabe zunimmt. Dabei nimmt die Rotationsdiffusionsrate gemeinsam mit der Intensität linear ab, was stark auf Aggregation zwischen den einzelnen Makromolekülen schließen lässt (Abbildung 6).^[8,57]

Sowohl **18** als auch **19** sind als mehrzählige Pyridylliganden geeignet, um d-Blockelemente wie zum Beispiel Ruthenium zu binden.^[58–60]

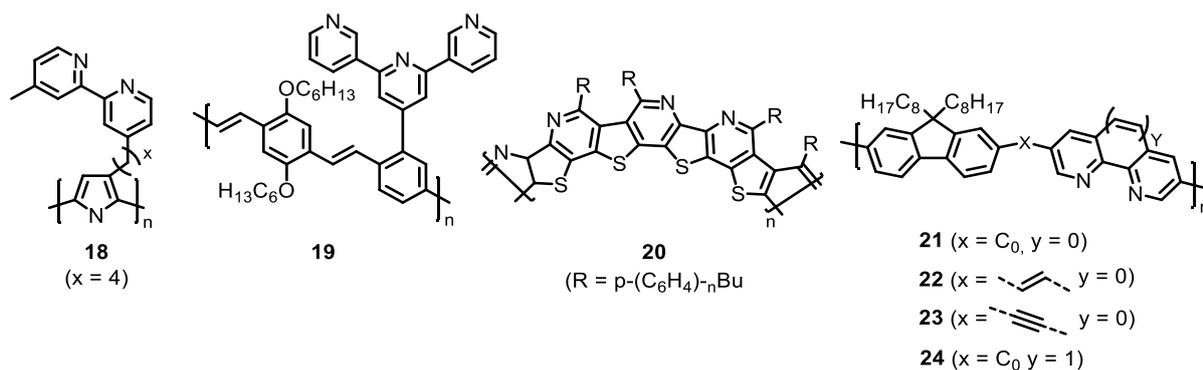


Abbildung 7 Beispiele einiger ionensensitiver, Amin-funktionalisierter CPs.

Im Falle von **18** konnten Ruthenium-beladene Polypyrrol-Filme zu einer reversiblen, elektrochemischen Detektion von Chlorid-Ionen in einem Konzentrationsbereich von 0,1–4 mmol/l eingesetzt werden.^[61] **19** konnte hingegen als direktes Sensormaterial für d-Block-Metallionen eingesetzt werden.^[62] So zeigten Komplexe von $\text{Fe}^{2/3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} und Co^{2+} nahezu vollständige Photolumineszenzlöschung des CPs, während es bei Komplexen mit Pd^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} und Ru^{2+} neben der Photolumineszenzlöschung zu einer hypsochromen Verschiebung kam. Die Detektierbarkeit der Photolumineszenz konnte durch das Einleiten von Ammoniak wiederhergestellt werden, womit *Kimura et al.* einen reversiblen, wenngleich unselektiven Sensor für d-Blockmetalle präsentieren konnten. Derartige lumineszente Metallkomplexe bieten ebenfalls die Möglichkeit für einen Einsatz als Ammoniak-Sensor, wie erst kürzlich am Beispiel eines mehrzähligen, lumineszenten Europiumkomplexes gezeigt werden konnte.^[63] Einen Sonderfall von mehrzähligen Liganden stellen einige π -konjugierte (Leiter)polymere dar. So eignen sich leiterartige Verbindungen wie **20** aufgrund ihrer intensiven, scharf aufgelösten vibronischen Übergänge in Absorptions- und Photolumineszenzspektren als Sensoren für *Lewis-/Brønsted-Säuren*^[64–66] und Metallkationen^[67–69] und weisen zudem häufig solvatochromes Verhalten^[15] auf. Bei einigen der Copolymere **21–24** konnten sehr starke Verschiebungen in den Absorptionsspektren und vollständige Photolumineszenzlöschung für die Metallionen Mn^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} beobachtet werden.

Einen sehr selektiven Sensor erhielten *Zhu et al.* durch die Verbindung eines konjugierten Polymers mit einem Rhodamin B-Derivat (**25**, Abbildung 8). Das farblose Spirolactam geht in Anwesenheit von Hg^{2+} durch Ringöffnung vermutlich in eine offenes Amidat über, in welchem der Bis(diethylamin)xanthenteil des Rhodamins in einer tief gefärbten, chinoiden Form stabilisiert wird (Abbildung 8 a).^[70,71]

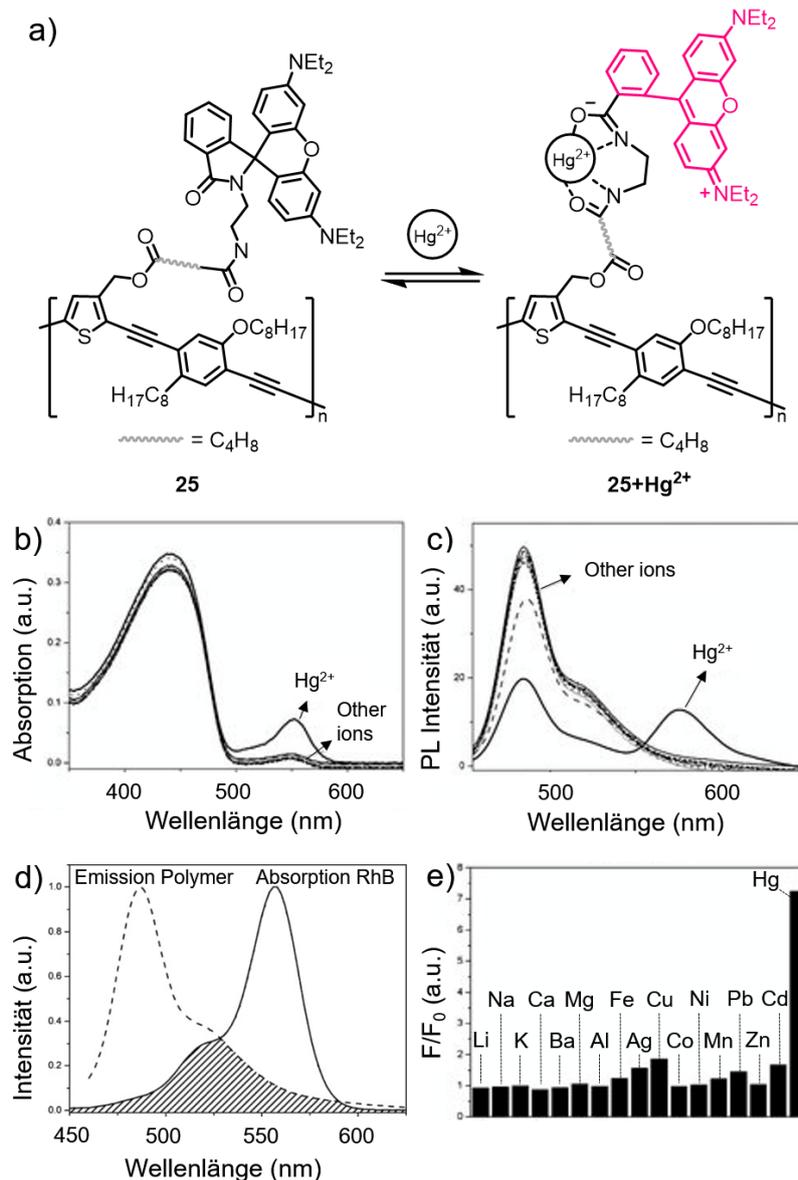


Abbildung 8 a) Beispiel eines Hg^{2+} -selektiven Sensormaterials auf Basis eines polymergebundenen Rhodamin B-Derivates, **b)** Absorptionsspektren und **c)** Photolumineszenzspektren des Polymers in THF mit 20 Äquivalenten unterschiedlicher Metallionen, **d)** Photolumineszenzspektrum des Copolymers **25** und Absorptionsspektrum des ungebundenen Rhodamin B-Derivats, Überlappungsintegral der Spektren schraffiert hervorgehoben, **e)** Verhältnis der Photolumineszenzintensitäten bei 575 nm vor (F_0) und nach der Zugabe (F) von 10 Äquivalenten der jeweiligen Metallionen. Reproduziert nach Literaturstelle ^[71] mit freundlicher Genehmigung von Wiley VCH.

Die Absorptionsspektren des Polymers wiesen in Anwesenheit von Quecksilber(II)ionen ein deutlich ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei etwa 550 nm auf, was in einer sichtbaren Verfärbung resultiert (Abbildung 8 b). Darüber hinaus zeigte sich eine Überlappung der Absorption des Rhodamin B-Derivates mit der Photolumineszenz des Polymers (Abbildung 8 d), woraus eine für Quecksilber selektive, starke Photolumineszenzlöschung resultierte (Abbildung 8 c).^[71] Einher geht dieser Photolumineszenzlöschungs-Prozess darüber

hinaus mit einer „Einschalt“-Photolumineszenz (engl. „Turn-on“-fluorescence) mit einem Maximum bei ca. 570 nm (Abbildung 8 c und e), welche dem Rhodamin B-Quecksilber-Komplex zuzuordnen ist und ein charakteristisches Signal für die Wechselwirkung darstellt.

1.1.2.4. Konjugierte Polymere als Sensormaterialien – Enantio- und Biomolekülselektive Polymere

Neben den bisher diskutierten Sensoren zeigen die konjugierten Polymere **26**, **27** und **28**, wie sich die molekulare Erkennung auch auf Stereoinformation übertragen lässt und so enantio- oder diastereoselektive Sensoren^[72,73] oder sogar Materialien zur Trennung von Stereoisomeren^[74] mit Stereoinformation erhalten werden können. Anhand der Polythiophene **29**, **30** und des Polypyrrols **31** konnten die vorgestellten Reiz-Reaktions-Mechanismen ebenfalls erfolgreich für die Detektion von Nukleinbasen^[75,76] und ganzen Desoxyribonukleinsäure (DNS)-Abschnitten^[77–80] genutzt werden. Die *Gruppen um Evans* und *Scherf* untersuchten die Wechselwirkungen des kationischen **PTs 32** mit biologisch wichtigen Verbindungen wie Adenosintriphosphat (**ATP**) und zahlreichen anderen Phosphaten,^[81] aber auch von **DNS**^[82] und erreichten eine selektive Erkennung und Unterscheidung auf Basis von kalorimetrischen und fluorometrischen Methoden.

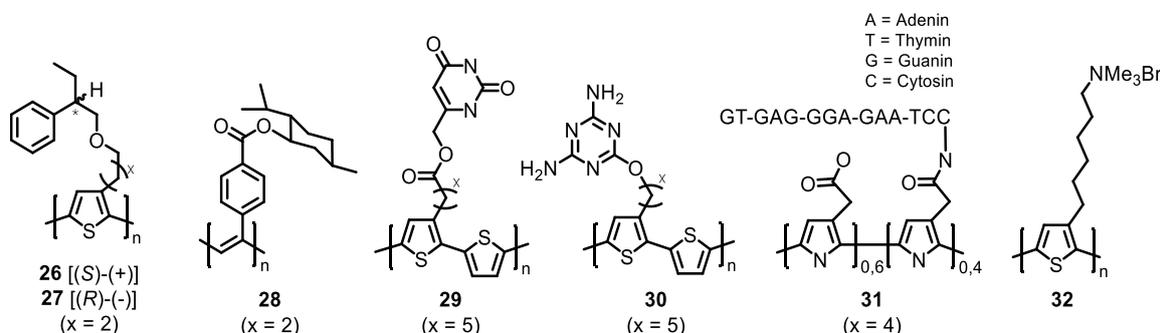


Abbildung 9 Beispiele einiger CPs für den Nachweis/die Trennung von chiralen- und Biomolekülen.

Sowohl *Gutacker et al.* als auch *Evans et al.* konnten konjugierte Polyelektrolyte (**CPE**) dazu einsetzen, durch Wechselwirkungen mit anionischen Tensiden feine Unterschiede in deren Kettenlänge, Endgruppe, Dichte und den Perfluorierungsgrad zu identifizieren.^[83–85]

1.1.2.5. Konjugierte Polymere als Sensormaterialien – Photochrome

Eine strukturell komplexere Materialklasse macht sich Wechselwirkungen von photochromen Molekülen mit Licht zunutze. Zu dieser Klasse gehören funktionale Materialien, die meist auf

Chromophoren wie Azobenzol^[86,87] (a), Diarylethen^[88–90] (b), Hemithioindigo^[91–93] (c), Fulgid^[94,95] (d) oder Spiropyran^[96–100] (e) basieren (Abbildung 10).^[101]

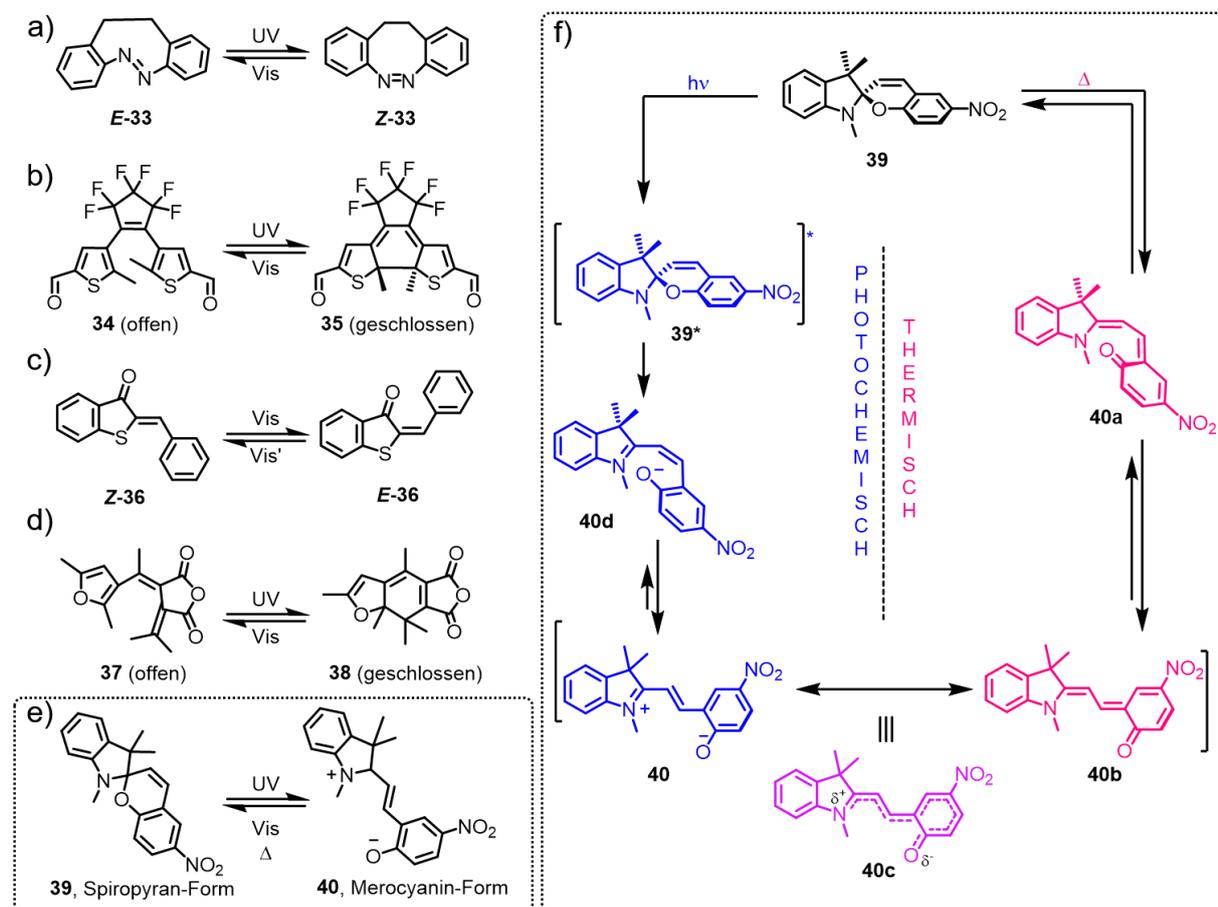


Abbildung 10 Isomerisierungsreaktionen einiger photochromer Moleküle, welche durch photochemische/thermische Reaktionen ineinander überführbar sind. **a)** Am Beispiel von Diazocin **33**^[102], **b)** Diarylethen **34**^[103], **c)** Thioauron **36**^[104], **d)** Fulgid **37/38**^[105] und **e)** Spiropyran **39**^[106]. **f)** Mechanismus der Reaktion von Spiropyran **39** und Merocyanin **40** am Beispiel von N-Methyl-Spiropyran^[107]. Reproduziert in Anlehnung an^[98]

Allen gemeinsam ist eine lichtinduzierte intramolekulare Reaktion, welche für Azobenzol^[108,109] und Hemithioindigo^[110] (sowie Retinal in Kapitel 1.1.1) in einer Photoisomerisierung und für die weiteren Moleküle in perizyklischen Ringschlüssen/Ringöffnungen bestehen. Das Resultat dieser intramolekularen Reaktionen ist eine eindeutige Änderung des Absorptionsverhaltens, aber auch eine starke Änderung des Dipolmoments kann eintreten.^[111] Insbesondere trifft dies auf das Spiropyran-Merocyanin-Paar zu (Abbildung 10 e). Der Mechanismus der Gleichgewichtsreaktion beruht auf einer Ringöffnung des Spiropyrans im angeregten Zustand (Abbildung 10 f, links) durch UV-Licht.^[112] Dies führt zu einem offenen und vollständig π -konjugierten System, welches eine tiefe Färbung und zwitterionischen Charakter aufweist. Die Rückreaktion zum Spiropyran

verläuft thermisch (Abbildung 10 f, rechts), kann aber auch durch die Anregung mit Licht einer geeigneten Wellenlänge induziert werden (Abbildung 10 f, links).

Derartige schaltbare Moleküle werden unter anderem für Anwendungen wie künstliche Muskeln^[113], lichtgesteuerte Wirkstoff-^[114] oder Iontentransporter^[115,116], für holographische Aufzeichnungen^[117] oder als molekulares Logikelement in der Datenverarbeitung^[118] in Betracht gezogen.

Ein weiteres Forschungsgebiet, welches auf schaltbaren Fluorophoren beruht, ist die **STED**-Mikroskopie (engl. *stimulated emission depletion*, „Abregung durch stimulierte Emission“), welche Auflösungen erlaubt, die nicht beugungsbegrenzt sind, und für deren Erfindung *Hell, Betzig* und *Moerner* 2014 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden.^[119] Auch in der Sensorik haben sich photochrome Moleküle bewährt. *Sommer und Mitarbeiter* synthetisierten beispielsweise **CPs** mit Spiropyran-Bausteinen im Polymerrückgrat, welche bei mechanischer Beanspruchung eine starke Verfärbung von farblos zu blau aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichts von der Spiropyran-Form (**SP-Form**) zur „entspannteren“, gefärbten Merocyanin (**MC-Form**) zeigten.^[120–123] Darüber hinaus konnten Spiropyran-basierte Materialien erfolgreich zur selektiven, sensiblen und reversiblen Detektion von Cyaniden eingesetzt werden.^[124–126] Außerdem reagieren Spiropyran-basierte Sensoren je nach Substitution selektiv auf *Brønsted*-Säuren und verschiedenste Metallionen.^[127–130]

Besondere Aufmerksamkeit erhielten kürzlich auch Licht-responsive Materialien, welche durch kovalente Verknüpfung der Seitenketten von konjugierten Polymeren mit Licht-responsiven Molekülen erhalten werden können. So konnte die Gruppe um *Zhang* durch den Einbau unterschiedlicher photochromer Gruppen in die Seitenketten Diketopyrrolopyrrol-basierter konjugierter Polymere (**DPP**) aktive Schichten für Transistoren erhalten, deren elektronische Eigenschaften unter anderem durch die Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen beeinflusst werden können. Die Gruppe nutzte dazu Spiropyran- (**SP, 1**)^[131], Azobenzol- (**AB, 2**)^[132] und Arylazopyrazol- (**AAP, 3**)^[133] funktionalisierte Polymere (Abbildung 11). Neben den Absorptionseigenschaften hat die Umwandlung der beiden Isomere einen großen Einfluss auf das lokale Dipolmoment sowie auf die Filmmorphologie und damit auf den Ladungsträgertransport.^[131,133] Diese resultieren in **OFETs** in messbaren Änderungen des Ladungstransports schon bei geringen Strahlungsintensitäten.^[131,133] Mit dem **AAP**-funktionalisierten Derivat konnten *Zhang und Mitarbeiter* darüber hinaus einen optischen Schalter vorstellen, welcher anstelle von sichtbarem oder UV-Licht mit NIR-Strahlung betrieben werden kann. So konnte die Gruppe die *trans-cis/cis-trans*-Isomerisierung mit

Strahlung von 980 beziehungsweise 808 nm erreichen (Abbildung 11 d), sodass die elektronischen Bauteile sogar durch biologisches Gewebe hindurch betrieben werden könnten, welches für NIR-Strahlung besonders permeabel ist.^[133,134]

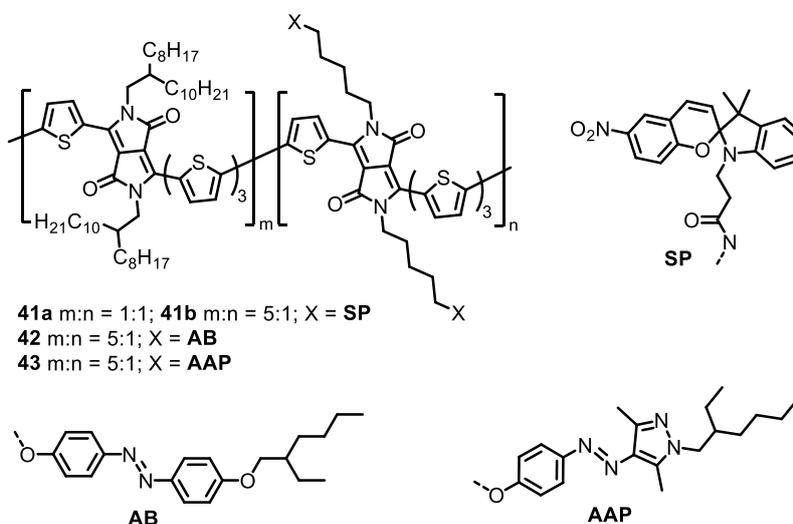


Abbildung 11 Beispiele für Diketopyrrolopyrrol-Copolymere, die über Funktionalisierung mit Azobenzol- (**AB**), Spiropyran- (**SP**) und Arylazapyrazol-Gruppen (**AAP**) in photochrome Materialien überführt wurden.

Die in diesem Kapitel diskutierten Materialien zeigen, dass konjugierte Polymere eine hervorragende Plattform zur Übertragung von chemischen in elektrische oder elektromagnetische Informationen bei unterschiedlichsten Analyten bieten können. Darüber hinaus zeigen die diskutierten Beispiele, wie vielseitig sowohl das Polymerrückgrat als auch die Chemorezeptoren in Haupt- oder Seitenketten variiert werden können. Seit vielen Jahren werden Materialien wie **CPs**, Graphen(oxid)^[135–139], Kohlenstoffnanoröhren oder 3D-Gerüst-Materialien wie kovalente organische Gerüstverbindungen (engl. *covalent organic frameworks*, **COFs**)^[140,141] und metallorganische Gerüstverbindungen (engl. *metal organic frameworks*, **MOFs**)^[142,143] zunehmend „smarter“.^[144] Nach Prinzipien ähnlich den in den bisherigen Kapiteln beschriebenen werden hier Materialien mit „vorhersehbaren und steuerbaren Eigenschaften“ entworfen und kombiniert.^[145] Aufgrund der Vielzahl an Forschungsbeiträgen auf diesem Gebiet soll im nächsten Kapitel der Fokus auf Materialien basierend auf **CPs** und Kohlenstoffnanoröhren, im Speziellen deren Hybride eingegangen werden.

1.1.3. „Smarte“ Hybridmaterialien – mit konjugierten Polymeren umwickelte Kohlenstoffnanoröhren

In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel vergleicht *Zaumseil* einwandige Kohlenstoffnanoröhren mit sehr langen, rigiden und vollständig konjugierten Polymeren.^[146]

Wenngleich zahlreiche frühere Berichte^[147–151] zu Kohlenstofffilamenten in der Literatur existieren, wird die Entdeckung und erste Synthese der Kohlenstoffnanoröhren im Jahr 1991 Iijima^[152] zugeschrieben. Neben den später entdeckten Kohlenstoffallotropen Graphen^[153] und Fulleren^[154] sind Kohlenstoffnanoröhren eines der primären Schlagworte auf dem Gebiet der Nano- und Materialwissenschaften.^[155,156] Im Speziellen gilt dies für die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl. *single-walled carbon nanotubes*, **SWNTs**), auf welche hier der Fokus gelegt werden soll. Die Struktur der **SWNTs** kann als Zylinder einer aufgerollten Lage Graphen visualisiert werden.^[157] Abhängig vom Winkel zwischen Rollachse und Sechsringen (siehe Abbildung 12) resultieren halbleitende, metallische oder halbmimetallische **SWNTs**.^[158,159]

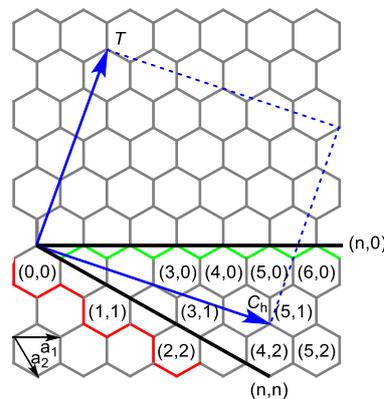


Abbildung 12 Schematische Darstellung einer Graphenlage mit den Gittervektoren a_1 und a_2 und dem Aufrollvektor $C_h = na_1 + ma_2$. Achirale **SWNTs** haben einen Aufrollvektor von $(n,0)$ (zigzag) oder (n,n) (armchair). Der Translationsvektor T ist parallel zur Zylinderachse und definiert die 1D-Einheitszelle. Das Rechteck entspricht einer ausgerollten Einheitszelle, welche durch T und C_h definiert wird. In diesem Beispiel $(n,m) = (4,2)$. Reproduziert nach Literatur^[146,160].

Die Herstellung von **SWNTs** kann in größeren Mengen unter anderem im Lichtbogen^[161], über Laserablation^[162], chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD)^[163], Kohlenstoffmonoxid-Disproportionierung unter hohem Druck (engl. *high-pressure carbon monoxide disproportionation*, HiPCO)^[164] oder das CoMoCAT-Verfahren^[165] erfolgen. Alle genannten Methoden produzieren neben einer Vielzahl an Nebenprodukten halbleitende und metallische Kohlenstoffnanoröhren, deren Durchmesser bei etwa 0,7–1,2 nm liegt.^[166] Da reine halbleitende Kohlenstoffnanoröhren aufgrund ihrer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit von bis zu $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[167,168] aussichtsreiche Kandidaten für effiziente Transistoren und Sensoren sind, wurden große Anstrengungen unternommen, die Gemische zu trennen und halbleitende **SWNTs** aufzureinigen. **SWNTs** lassen sich aufgrund der hydrophoben, vollständig π -konjugierten Oberfläche über hydrophobe Wechselwirkungen mit einzelsträngiger **DNS**^[169], Pyrenen^[170–173], Stärke^[174], Tensiden^[175], Salzen der

Gallensäure^[176] oder **CPs**^[177–185] nicht-kovalent funktionalisieren und die intermolekularen Aggregationseffekte aufheben, was zu stabilen Dispersionen der ansonsten schwerlöslichen **SWNTs** führt (Abbildung 13 d).^[186] Insbesondere das Umwickeln mit **CPs** ist gut untersucht, viele Trennungsvorgänge weitestgehend reproduzierbar und bei perfekten Bedingungen selektiv für bestimmte halbleitende **SWNTs** mit definierter Chiralität (Abbildung 13 a-c). Durch geeignete Auswahl von Temperatur^[187], Lösungsmittel^[188], Polymerrückgrat^[171,189–196], und -seitenketten^[196–199] oder Molekulargewichte^[200] können einzelne **SWNTs** mit definierter Chiralität beinahe monodispers/-chiral in präparativen Maßstäben^[201] angereichert werden.^[202,203] Diese Funktionalisierungsmethode hat den Vorteil, dass mit vergleichsweise einfachen Verfahren **SWNTs** dispergierbar sind. Zudem ist die Möglichkeit geboten, die **SWNTs** über die Dispergiermittel oder deren Seitenketten reversibel zu funktionalisieren, ohne, wie bei kovalenten Funktionalisierungen, zusätzliche Defekte in das Kohlenstoffnanoröhrchen einführen zu müssen.^[204,205] Kovalente Verfahren zur Funktionalisierung sind zudem häufig zeitaufwendig, teuer, verwenden aggressive Reaktionsbedingungen und sind auf spezifische Anwendungen beschränkt.^[206] Obwohl eine Vielzahl an Verfahren zur selektiven Anreicherung von **SWNTs** bestimmter Chiralität und Grundprinzipien für effiziente Lösungsextraktionen mit **CPs** publiziert wurden,^[207] ist die Entwicklung maßgeschneiderter Materialien, beispielsweise für Sensoren, nicht trivial. **SWNT**-basierte Transistoren wurden bereits erfolgreich zur Detektion von einzelnen Molekülen eingesetzt und sind dementsprechend hinsichtlich ihrer Sensitivität mit den effizientesten biologischen Systemen vergleichbar (vgl. Bombykol-Sensitivität des Seidenspinners in Kapitel 1.1.1).^[208]

Die nicht-kovalente Funktionalisierung von **SWNTs** erlaubt es, einige der im vorherigen Kapitel vorgestellten Detektionsprinzipien vom Polymer direkt auf die **SWNTs** zu übertragen, ohne reaktive Defekte in die **SWNTs** einführen zu müssen. So können noch schnellere, sensiblere und flexible Sensormaterialien gewonnen werden. *Adronov und Mitarbeiter* nutzten aus diesem Grund Polymere, welche sich für das Umwickeln von **SWNTs** bereits bewährt hatten, um komplexere Sensormaterialien zu entwickeln. So stellten *Fong et al.* funktionalisierbare (Vorläufer-)CPs vor und dispergierten mit diesen **SWNTs**, um die resultierenden Hybride im Anschluss über licht-induzierte **ATRP**^[209], *Sonogashira*-Kreuzkupplung^[210], Kupfer-^[211] oder Ringspannungs-^[212,213] induzierte *Huisgen*-1,3-dipolare-Cycloadditionen (sogenannte „Klick“-Chemie^[214]) zu funktionalisieren.

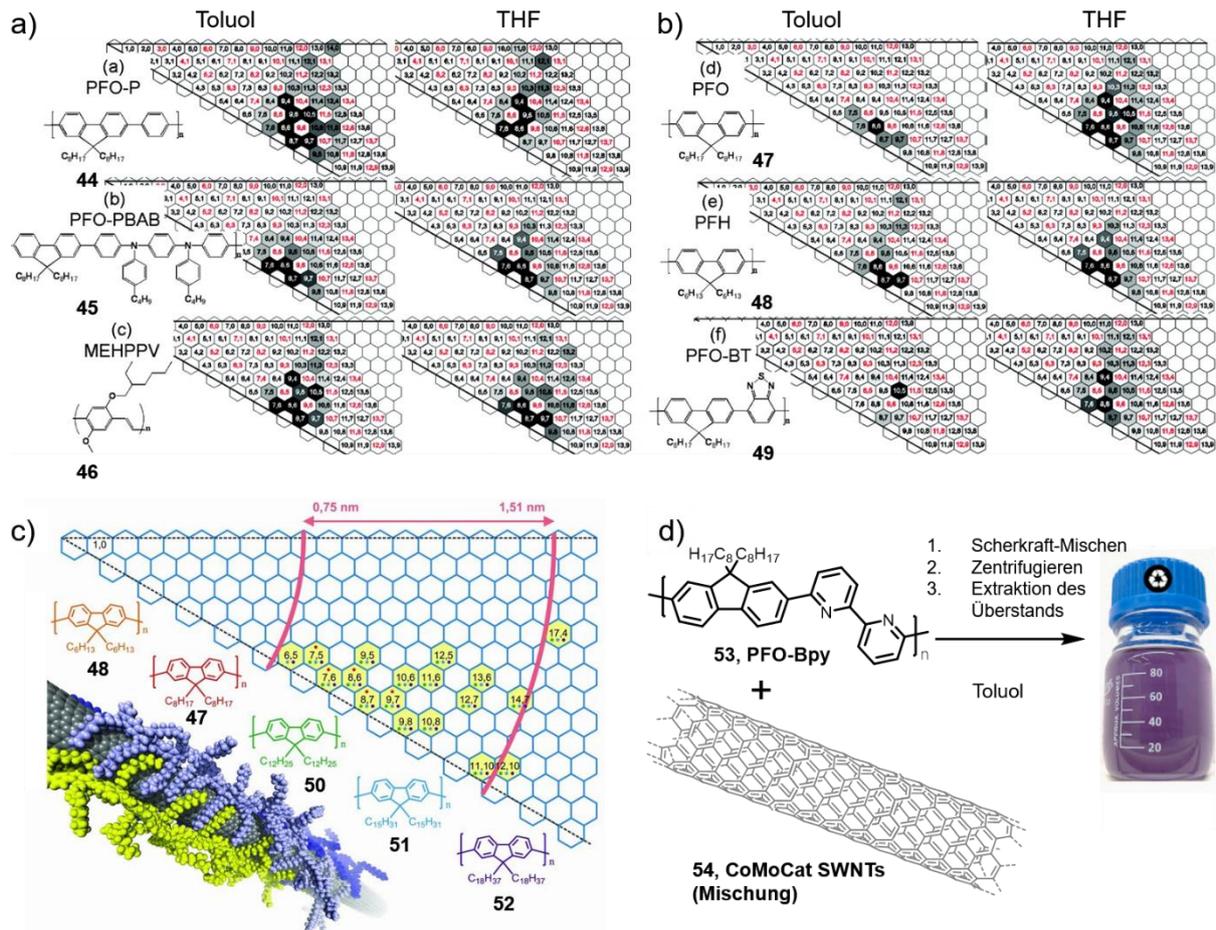


Abbildung 13 a) Einfluss des Polymerrückgrats von PFO-P, PFO-PBAB, MEHPPV b) und PFO, PFH, PFO-BT auf die aus Gemischen erhaltenen SWNT-Dispersionen. Die dunklen Bereiche markieren die bevorzugt dispergierten Chiralitäten des jeweiligen Polymers. Adaptiert mit freundlicher Genehmigung nach Literaturstelle ^[188]. Copyright 2020, American Chemical Society. c) Einfluss der Alkylkettenlänge auf die Selektivität von Polyfluorenen. Entnommen aus Literaturstelle ^[197] mit freundlicher Genehmigung von Wiley VCH. d) Beispiel für ein reproduzierbares Verfahren zur Anreicherung von SWNTs mit definierter Chiralität: PFO-Bpy und Dispersion der (6,5)-SWNTs/PFO-Bpy-Hybride in Toluol (rechts). Reproduziert in Anlehnung an Literaturstelle ^[201].

Über eine abgewandelte Herangehensweise zeigte die Gruppe um *Adronov*, wie bereits mit Pillar[5]aren- oder Coumarin- funktionalisierte Polymere direkt verwendet werden können, um SWNTs zu umwickeln. Dies hatte allerdings einen deutlichen Selektivitätsverlust für SWNTs bestimmter Chiralitäten im Vergleich zum Vorläuferpolymer zur Folge.^[215,216]

Basierend auf Hybriden aus CPs und SWNTs wurden über die Arbeiten von *Adronov* hinaus bereits Sensoren für Temperatur^[217], chemische Kampfstoffe^[218–221], Betäubungsmittel wie Tetrahydrocannabinol^[222], Benzol, Toluol und unterschiedliche Xylolisomere^[223,224] oder Nitroaromaten^[225] eingesetzt. Allerdings ist den bisher diskutierten reiz- oder chemosensitiven CPs-SWNT-Hybriden gemeinsam, dass die Polymere die verwendeten SWNT-Gemische

nicht-selektiv dispergieren oder kommerziell erhältliche, beinahe monochirale und halbleitende **SWNTs** eingesetzt wurden. Eine alternative Möglichkeit, um stimuli- oder chemoresponsive, monochirale, halbleitende **SWNTs** zu erhalten, ist eine Polymer-Polymer-Austauschmethode. Diese ermöglicht es selbst bei Verwendung von aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften nicht-selektiv wickelnden **CPs** wie **CPEs**, Hybride mit einer gewünschten monochiralen **SWNT**-Spezies zu erhalten.^[226-229] Bei diesem Verfahren werden die polydispersen Kohlenstoffnanoröhrchen mit einer Lösung des für (6,5)-chiralen **SWNTs** sehr selektiven Polymers **PFO-Bpy** gemischt, zentrifugiert und anschließend der Überstand filtriert, um Rückstände des freien **CPs** zu entfernen (Abbildung 14).^[226] Der Filtrerrückstand kann anschließend mit einer Lösung eines anderen **CPs** aufgenommen werden, woraufhin sich durch einen Polymer-Polymer-Austausch Dispersionen des gewünschten Polymers erhalten lassen. *Balci et al.* konnten mit derartig funktionalisierten **CPE/(6,5)SWNT**-Hybriden einen Energietransfer zwischen den **CPs** und den **SWNTs** unter Umgebungsbedingungen beobachten. Darüber hinaus konnte in Gegenwart von Luftsauerstoff eine reversible p-Dotierung der **SWNTs** insbesondere durch das anionische Polyfluoren **CPE-S** beobachtet werden (Abbildung 14). Die Autoren beobachteten in Transistoren mit **CPE-S/(6,5)SWNT**-Hybriden als aktive Schicht sowohl eine Abhängigkeit der Emission, als auch der Ladungstransporteigenschaften der Netzwerke vom Dotierungsgrad. Dies könnte beispielsweise für eine Anwendung als Zweikanalsensor nützlich sein.^[226]

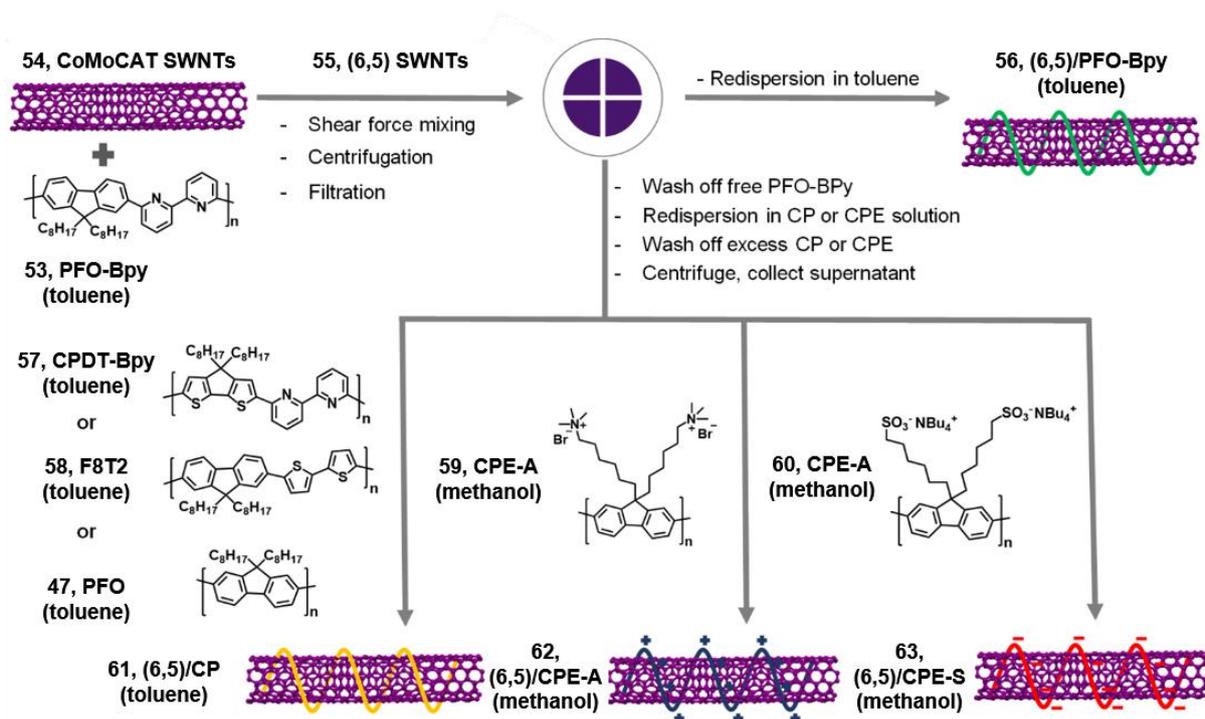


Abbildung 14 Schematische Darstellung des Polymer-Polymer-Austausches am Beispiel einiger CPs und CPEs nach *Balci et al.*. Entnommen mit freundlicher Genehmigung aus Literaturstelle ^[226]. Copyright 2021 American Chemical Society.

1.2. Motivation und Strategie

Im ersten Teil dieser Arbeit soll eine universelle Methode entwickelt werden, um verschiedene reiz- und ionensensitive Moleküle an π -konjugierte Polymere anzubinden. Diese Polymere sollen im Anschluss zu CP/SWNT-Hybriden umgesetzt und als aktive Schicht in Sensoren eingesetzt werden (Abbildung 16 a).

Zur Darstellung von elektronischen Bauteilen basierend auf Hybriden von CPs und SWNTs als selektive Sensormaterialien bietet sich die Verwendung von chemisch stabilen und einfach zugänglichen CPs mit hoher Tendenz zum Umwickeln (engl. „Wrapping“) an. Aus diesem Grund eignen sich Fluorenhomo- beziehungsweise Copolymere in besonderer Weise (vgl. Abbildung 13 und Abbildung 14). Wie die bereits diskutierten Veröffentlichungen von *Adronov und Mitarbeitern* und Berechnungen der *Gruppen um Bazan, Scherf, Santos und Loi* vermuten lassen, können, vor allem bei SWNTs mit kleineren Durchmessern, über die beiden Alkylketten funktionelle, reizresponsive oder ionensensitive Gruppen eingebracht werden, ohne die Wechselwirkung des Polymerrückgrats mit SWNTs entscheidend zu beeinflussen (Abbildung 15).^[230,231]

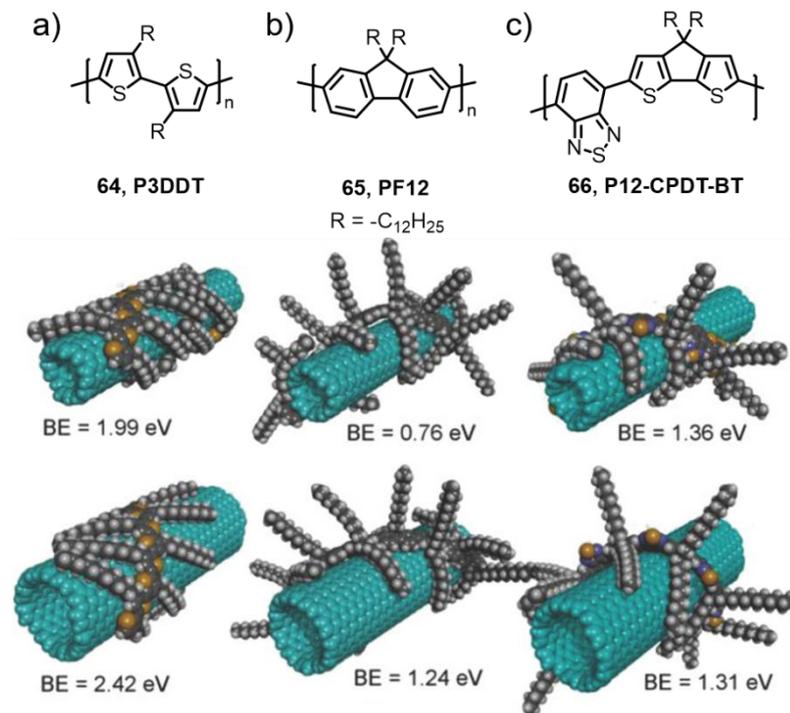


Abbildung 15 Optimierte CP-SWNT-Hybrid-Geometrien für (8/6)-chirale (oben), und (12,10)-chirale SWNTs umwickelt mit den Polymeren (a) **P3DDT**, (b) **PF12**, und (c) **P12-CPDT-BT**. Die dargestellten Strukturformeln wurden zur Berechnung der Bindungsenergie pro Wiederholungseinheit verwendet. Farbcode: türkis = Kohlenstoffatome des SWNT, schwarz = Kohlenstoff, grau = Wasserstoff, gelb = Schwefel, blau = Stickstoff. Entnommen aus Literaturstelle ^[230] mit freundlicher Genehmigung von Wiley VCH.

Da die Alkylketten einen starken Einfluss auf die Selektivität und Stabilität beim *Wrapping* haben (Abbildung 13 c), ist ein Kompromiss zwischen funktionalisierten (Sensibilität) und freien Alkylketten (Stabilität der Hybride) erforderlich.^[166,197] Dazu soll eine Bibliothek von Polyfluorenen hergestellt werden, bei welcher der Anteil an funktionalisierten Alkylketten variiert wird (Abbildung 16 b). Zur Verknüpfung der reiz- oder ionensensitiven Gruppen mit den Polymerseitenketten eignen sich, wie beispielsweise *Adronov und Mitarbeiter* aber auch die Gruppe um *Zhang* zeigten, nukleophile Substitutionen an halogenierten Alkylseitenketten.^[131–133,215] Eine weitere elegante Methode der Funktionalisierung demonstrierten *Duchateau et al.* mit einer *Steglich*-Veresterung von hydroxyfunktionalisierten Gruppen an mit ω -Carboxyalkyl-funktionalisierten Poly(*para*-phenylenvinylenen) (**PPVs**).^[232–236] An die ω -Carboxyl-Seitenketten des konjugierten **PPVs** lassen sich unter milden Bedingungen unterschiedlichste Nucleophile in guten Ausbeuten kuppeln. So können über die Aktivierung der Carbonsäure bei Raumtemperatur primäre Alkohole^[232,236,237] und Phenole^[238–240], Thiole^[232,241,242], primäre-,^[243–245] sekundäre-^[246] und aromatische Amine^[238,247] an die Seitenketten angebracht werden (Abbildung 16 c). Die Beladung der Polymere kann bereits zu

Beginn der Synthese durch die Herstellung unterschiedlicher Copolymere über das Verhältnis von funktionalisierbaren und nicht-funktionalisierbaren Monomeren beeinflusst werden (Abbildung 16 d). In dieser Arbeit sollen einige der bereits in der Einleitung vorgestellten reizseponsiven Moleküle wie Spiropyran, Rhodamin B, sowie lineare und zyklische Oligoether untersucht werden (Abbildung 16 e). Um eine Bibliothek unterschiedlich beladener Copolymere zu erhalten, sollen über die Kupplung nach Yamamoto^[248] ausgehend von dibromierten Monomeren statistische Copolymere synthetisiert werden, bei denen der Anteil an funktionalisierbaren Alkylketten über das Verhältnis der Comonomere gesteuert wird (Abbildung 16 d).

Neben der Charakterisierung über NMR-Spektroskopie und Größenausschlusschromatographie soll untersucht werden, inwiefern das reiz-/ionensensitive Verhalten der funktionellen Gruppen nach dem Einbau in die Polyfluoren-Seitenketten erhalten bleibt und welchen Einfluss diese auf die optischen Eigenschaften des Polymers haben. Anschließend sollen die funktionalisierten Polymere auf ihre Eignung zum Umwickeln von **SWNTs** über die Polymer-Polymer-Austauschmethode im Arbeitskreis von *Prof. Jana Zaumseil* an der Universität Heidelberg untersucht und elektronische Bauteile auf Basis der **CP-SWNT-Hybride** hergestellt und untersucht werden.

Neben reizresponsiven Molekülen hinaus soll auch der allgemeine Einfluss von polaren Oligoethylenglycol-Seitenketten auf das Wrapping-Verhalten der **CPs** im Vergleich zu alkylierten Polyfluorenen und die Leistungsfähigkeit von darauf basierenden Bauteilen mit Wasser als Dielektrikum untersucht werden.

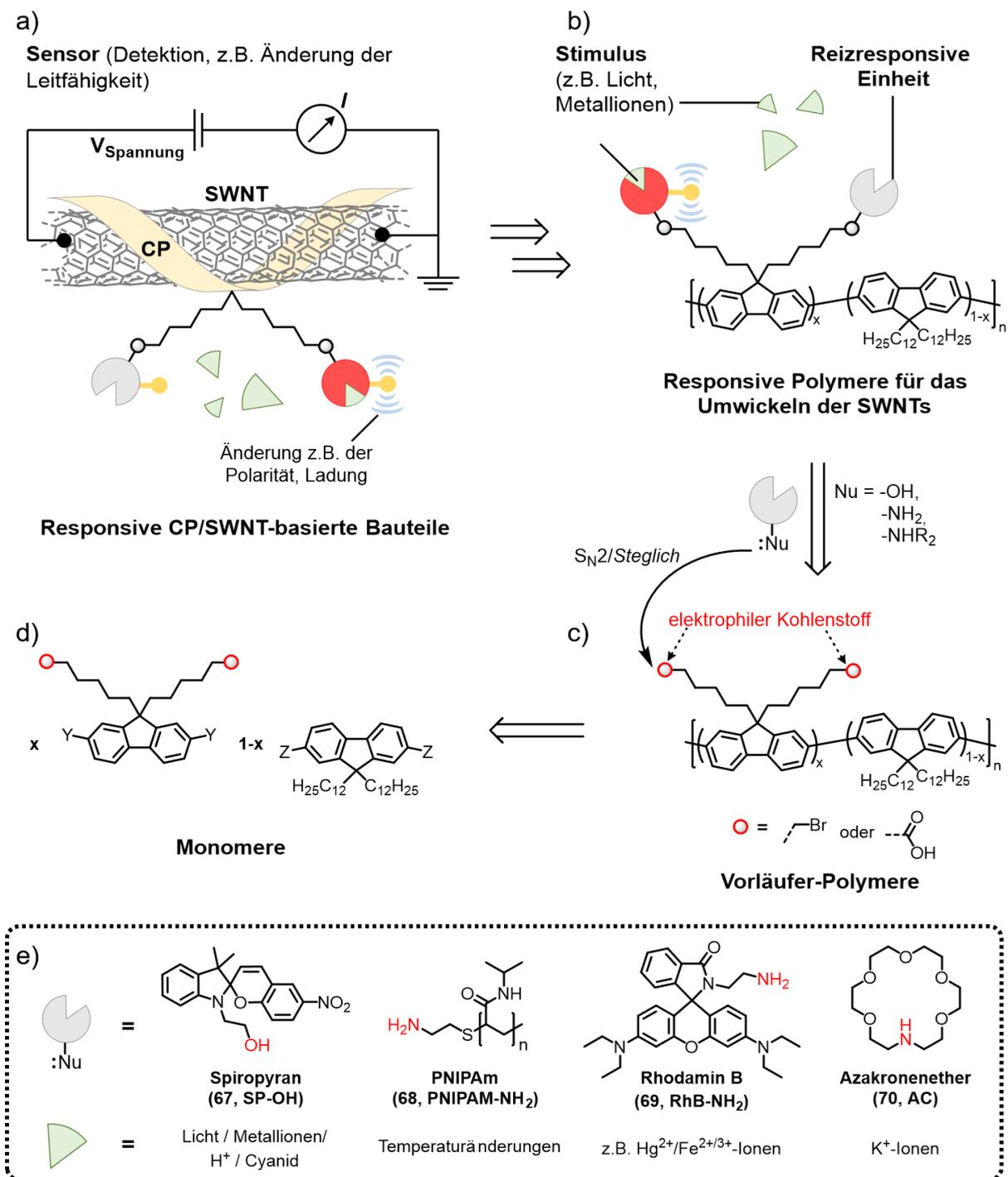


Abbildung 16 „Retrosynthese“ der Sensormaterialien auf Basis von CP/SWNT-Hybriden, **a)** Schematischer Aufbau eines Sensors mit CP/SWNT-Hybriden als aktive Schicht, **b)** Schematische Darstellung eines reizresponsiven Copolymers nach **c)** Kupplung der Vorläuferpolymere über *Steglich*-/*S_N2*-Bedingungen **d)** Comonomere die über eine Kupplung nach *Yamamoto* in die entsprechenden Vorläuferpolymere eingebaut werden sollen **e)** Kommerziell erhältliche reizresponsive Gruppen, die über eine *Steglich*-/*S_N2*-Reaktion an die nukleophilen Kohlenstoffe der Vorläufercopolymere gekuppelt werden können.

1.3. Spiropyran-funktionalisierte Polyfluorene

1.3.1. Einführung

Wie bereits in der Einleitung anhand der Ergebnisse von *Zhang et al.* diskutiert wurde, eignen sich photochrome Moleküle in der aktiven Schicht von Transistoren, um den Ladungstransport zu modulieren. Im Folgenden sollen vergleichbare konjugierte Polymere mit Spiropyran in der Seitenkette hergestellt und charakterisiert werden, um geeignete Kandidaten auszuwählen, die sowohl stabile Hybride mit **SWNTs** bilden können, als auch eine nachweisbare Photochromie aufweisen.

1.3.2. Diskussion und Ergebnisse

1.3.2.1. Monomersynthese

In Abbildung 17 ist die Synthesesequenz zur Herstellung von Polyfluorenen mit Spiropyran-Molekülen (**SPPF**) in der Seitenkette dargestellt. Ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Bromfluoren (**71a**) und 2,7-Dibromfluoren (**71b**) konnten über zweifache nukleophile Substitution an Dodecylbromid sowohl das alkylierte Monomer 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (**72b**), als auch ein monofunktionaler Endcapper **72a** in Ausbeuten von 87 % beziehungsweise 61 % erhalten werden.^[16,249] Das zweite Comonomer **74** wurde über nukleophile Substitution von **71b** an 6-Bromhexansäure und anschließender *Fischer*-Veresterung in einer Gesamtausbeute von 36 % erhalten. Die Ethylgruppe dient in diesem Fall als Schutzgruppe, da Carbonsäuren als Liganden fungieren können und dementsprechend eine Nickel-unterstützte Umsetzung zum Polymer potentiell inhibieren. Charakteristisch für die erfolgreiche Umsetzung von **71b** zu **73** ist das Auftreten des Signals des aciden Protons bei einer chemischen Verschiebung von 11,9 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und des Carbonyl-Kohlenstoffs im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei etwa 174 ppm. Die erfolgreiche Umsetzung zum Ethylester **74** lässt sich anschließend im ¹H-NMR-Spektrum anhand des Quartetts bei 4,1 ppm nachvollziehen, welches eindeutig den Methylenprotonen des veresterten Alkoholrests zugeordnet werden kann und im Vergleich zum Signal des Edukts Ethanol (3,72 ppm) tieffeldverschoben ist.^[250] Des Weiteren stimmt das Masse-Ladungsverhältnis m/z [**74**+H]⁺ = 607,1077, welches über Massenspektrometrie (APCI) erhalten wurde, mit dem berechneten Wert von 607,1053 überein.

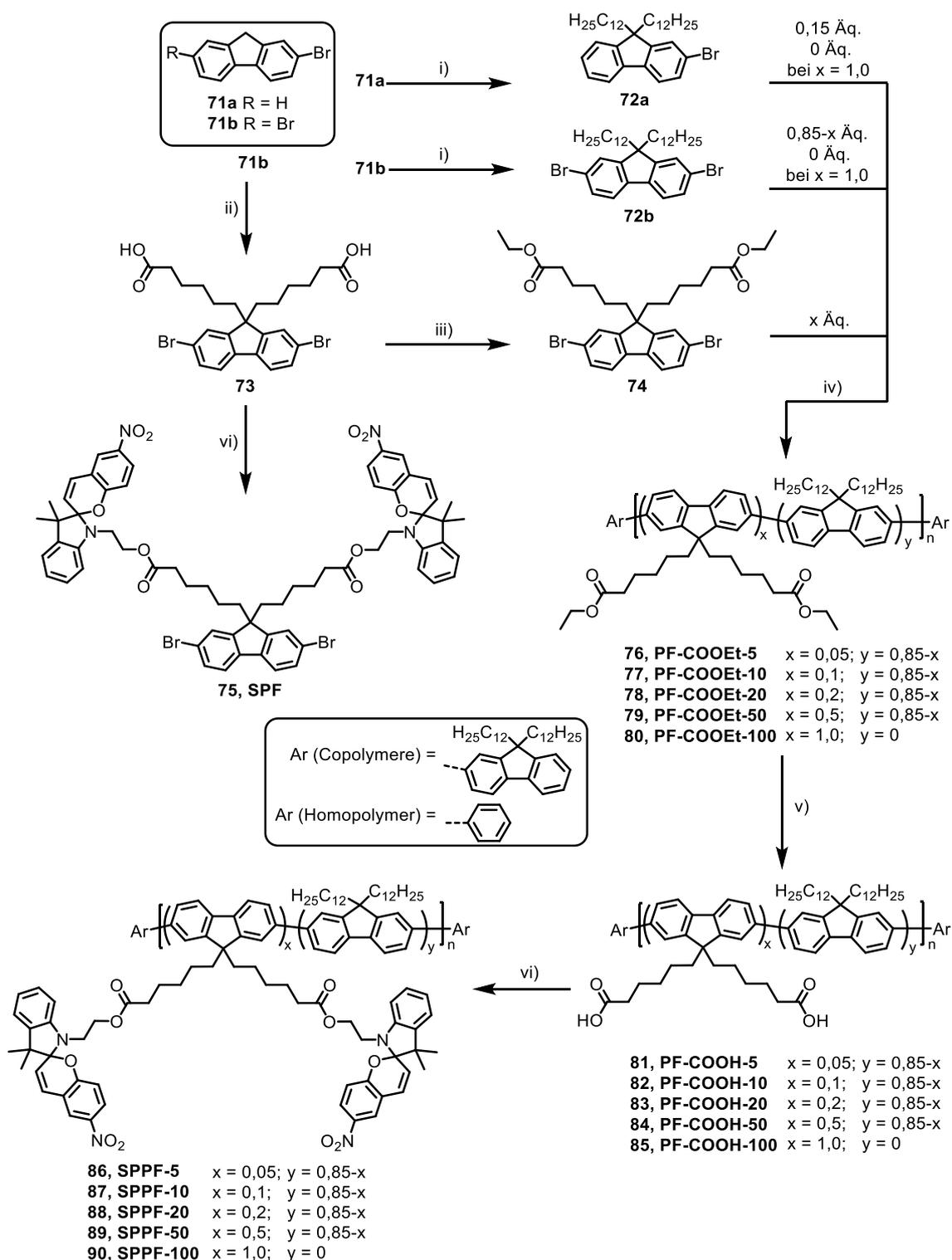


Abbildung 17 i) 1-Bromdodecan, NaOH_(aq) (50 Gew.%), DMSO, 80 °C, 16 h; **ii)** 1.) 6-Bromhexansäure, NaOH_(aq) (50 Gew.%), DMSO, 80 °C, 16 h, 2.) HCl_(aq) **iii)** H₂SO₄, EtOH, 100 °C, 16 h; **iv)** Copolymere (x = 0,05-0,5): Ni(COD)₂, 2,2'-Bpy, COD, THF, 120°C (Mikrowelle), 15 min; **PF-COOEt-100**: Ni(COD)₂, 2,2'-Bpy, COD, 0,09 Äq. PhBr, Toluol/DMF, 80 °C, 3 d. **v)** NaOH, TBAB, THF, 80 °C, 16 h; **vi)** SP-OH, EDC, DMAP, DCM/DMF, RT, 16 h.

Um eine Modellverbindung der Polymere herzustellen, wurde die Dicarbonsäure **73** mit **SP-OH** unter Einsatz von 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) und Dimethylaminopyridin (DMAP) in einer Veresterungsreaktion nach *Steglich* umgesetzt, um das **Spiropyran-Fluoren-Kupplungsprodukt 75 (SPF)** zu erhalten.^[232] Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und als bläulicher, wachsartiger Feststoff in einer Ausbeute von 75% isoliert. Der Nachweis gelingt anhand der ¹H-NMR-Spektren, welcher die aromatischen und aliphatischen Signale des Fluorens zeigt, darüber hinaus aber auch alle Signale des **SP-OHs**. Des Weiteren kann als Nachweis der Veresterung eine tieffeldverschiebung des Signals bei 3,7 ppm nach 4,2 ppm interpretiert werden, welches der hydroxyfunktionalisierten Methylengruppe des **SP-OH** zugeordnet wurde. Das Masse-Ladungsverhältnis m/z $[75+H]^+ = 1221,3899$, welches über Massenspektrometrie (APCI) erhalten wurde, steht in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 1221,3218. Versuche, das **SPF** direkt in ein statistisches Copolymer einzubauen, waren nicht erfolgreich, weshalb von diesem Ansatz Abstand genommen wurde.

1.3.2.2. Synthese der Spiropyran-funktionalisierten Polyfluorene

Durch Variation der Äquivalente des alkylierten **71b** und des carboxyalkylierten **74** wurden durch Zugabe des monobromierten Endcappers **71a** (2-Brom-9,9-didodecylfluoren) unter Bedingungen nach *Yamamoto* die unterschiedlichen Copolymere in einer mikrowellengestützten Synthese hergestellt. Es wurden vier Copolymere mit Anteilen von $x = 0,05$ (**PF-COOEt-5**), $0,1$ (**PF-COOEt-10**), $0,2$ (**PF-COOEt-20**) und $0,5$ Äquivalenten (**PF-COOEt-50**) des Comonomers **74** erhalten. Es wurden zudem $0,15$ Äquivalente des Endcappers **71a** verwendet und die Äquivalente an Comonomer **71b** so gewählt, dass insgesamt $1,0$ Äquivalenten Fluoren eingesetzt wurde. Für die Synthese des Homopolymers (**PF-COOEt-100**) wurden lediglich ca. 9 mol% Endcapper (Brombenzol) mit $1,0$ Äquivalenten **74** umgesetzt und die Synthese erfolgte über konventionelles Erhitzen im Ölbad über drei Tage. Durch Soxhlet-Fraktionierung und Fällung in Methanol wurden die Copolymere in Gesamtausbeuten von 65%–81% als lösliche, gelbe Feststoffe erhalten. Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) der unterschiedlichen Fraktionen konnte bestätigt werden, dass die Pentanol- (**PF-COOEt-5**, **PF-COOEt-50**), Ethylacetat- (**PF-COOEt-10**, **PF-COOEt-20**) beziehungsweise Aceton-Fraktionen (**PF-COOEt-100**) jeweils zahlenmittlere Molekulargewichte von 10–16,5 kg/mol (M_n) und eine geringe Polydispersität aufwiesen 1,5–1,9 (M_w/M_n) (Tabelle 1). Die Ausbeuten bezogen auf die genannten Polymerfraktionen lagen bei 39–75%.

Tabelle 1 Zusammenfassung des Einbaus der Conomomere in die statistischen **PF-COOEt**-Copolymere, Werte aus der Molekulargewichtsverteilung und Ausbeuten.

Polymer	Einbau Monomer 74 (NMR)*	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	Ausbeute (%)
PF-COOEt-5	5%	10,3	15,4	1,5	52
PF-COOEt-10	10%	13,5	20,7	1,5	70
PF-COOEt-20	20%	14,9	25,7	1,7	75
PF-COOEt-50	50%	12,8	23,0	1,8	39
PF-COOEt-100	100%	16,5	31,5	1,9	72

* Berechnet über den Vergleich der Integrale des Quartetts bei ca. 4,1 ppm mit dem Multipllett im aromatischen Bereich.

Der erfolgreiche Einbau beider Comonomere sowie des Endcappers in das Polymerrückgrat konnte anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie quantifiziert werden (Abbildung 18). Wie bei **74** zeigt sich bei den Polymeren bei etwa 4,1 ppm ein Quartett der Protonen der Ester-Methylen-Gruppe. Zudem können neben den Signalen der aliphatischen Protonen der Alkylketten zwischen 2,3 und 0,5 ppm auch die erwarteten Signale im aromatischen Bereich des Spektrums als Multipllett zwischen 8,0–7,5 ppm beobachtet werden. Durch Vergleich der relativen Integrale dieses Multipletts mit dem Quartett bei 4,1 ppm kann demnach der Einbau beider Monomere im eingesetzten Verhältnis als quantitativ angenommen werden.

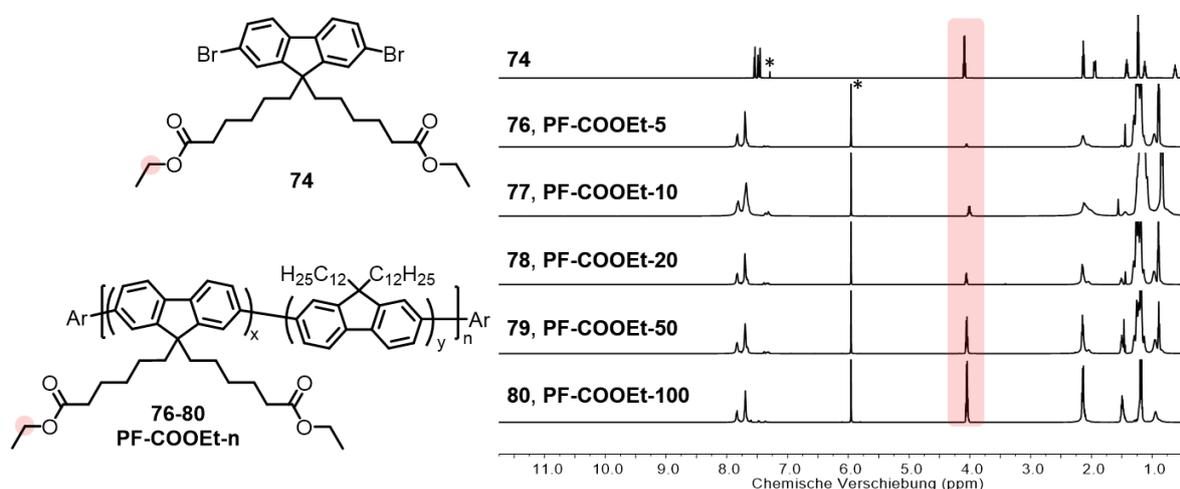


Abbildung 18 Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Monomers **74** in CDCl_3 bei 300 K und der Polymere **PF-COOEt-5**, **PF-COOEt-10**, **PF-COOEt-20**, **PF-COOEt-50** und **PF-COOEt-100** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 353 K, Lösungsmittel sind mit Sternchen markiert.

Um den Ester polymeranalog zu spalten und die freien Carbonsäuregruppen zu erhalten, wurden die Polymere in THF gelöst und mit wässriger Natronlauge in Gegenwart von

Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) bei 80 °C umgesetzt.^[251] Die Polymere wurden im Anschluss mit Salzsäure auf pH = 1 eingestellt, um die freien Carbonsäuren zu erhalten. Sowohl die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, als auch die UV/Vis-Spektren der Polymere in THF zeigten keine Anzeichen der Zersetzung durch die stark basischen Bedingungen (Abbildung 19). Im Vergleich zu den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der **PF-COOEt**-Polymere kann durch den Wegfall der Signale bei 4,1 ppm jedoch eindeutig die nahezu quantitative Spaltung der Ethylester nachvollzogen werden, welche im Falle von Polymer **PF-COOH-100** auch mit einer deutlich verschlechterten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorethan einhergeht. Aus diesem Grunde wurde das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in einem Gemisch aus Tetrachlorethan und Dimethylsulfoxid aufgenommen. Des Weiteren ist die Verringerung der Integrals des Multipletts bei 1,4–1,1 ppm auffällig, welche durch eine Abnahme des Anteils von Dodecylseitenketten von Polymer **PF-COOH-5** zu **PF-COOH-100** begründet werden kann. Die optischen Spektren in THF zeigen die für Polyfluoren typischen Absorptionsmaxima bei etwa 387 nm, sowie schärfer aufgelöste vibronische Übergänge mit Maxima bei etwa 418 nm (0-0-Übergang) und 441 nm (0-1-Übergang) sowie einer Schulter bei 474 nm (0-2-Übergang).^[252]

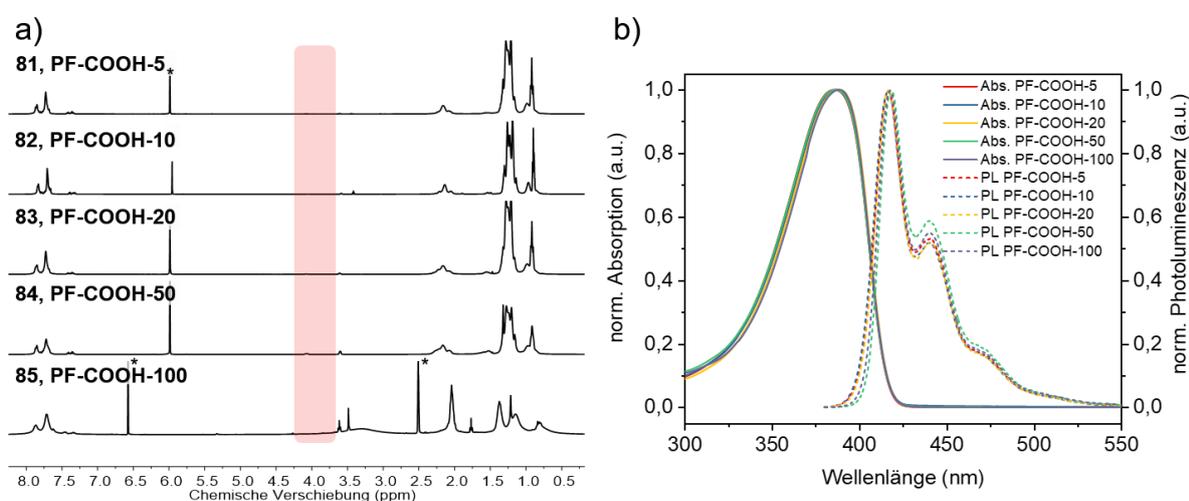


Abbildung 19 a) Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere **PF-COOH-5**, **PF-COOH-10**, **PF-COOH-20**, **PF-COOH-50** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ beziehungsweise **PF-COOH-100** in $\text{DMSO-d}_6/\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 353 K; **b)** Vergleich der normierten Absorptionsspektren und Photolumineszenzspektren der Polymere in verdünnter Lösung in THF. *Lösungsmittelsignale von Tetrachlorethan und DMSO.

Wie in der Motivation und Strategie erwähnt, kann Spiropyran als *N*-Ethylalkohol **SP-OH** kommerziell erhalten werden. Dieser Baustein lässt sich wie andere primäre Alkohole^[253] beschrieben polymeranalog mit der freien Carbonsäure verestern. Für diese Umsetzung kommen einige Reaktionsvorschriften in Frage, welche in dieser Arbeit verglichen werden

sollten. Ein genauer Überblick über die Vorauswahl der Reaktionsbedingungen kann dem experimentellen Teil (Kapitel 3.3.4) entnommen werden.^[232,236,254–256] Um die Umsetzung der **PF-COOH**-Polymere am Beispiel von **PF-COOH-20** zu optimieren, wurden alle Kupplungen unter den in der Literatur beschriebenen Methoden mit jeweils 25 mg des Polymers in Dichlormethan getestet und nach Aufreinigung durch Extraktion mit Methanol die ¹H-NMR-Spektren der in Chloroform löslichen Polymere verglichen. Die Ergebnisse der Vorauswahl wurden in Tabelle 2 zusammengefasst. Als Berechnungsgrundlage wurden die aromatischen Signale herangezogen, da das aromatische Multiplett des Polyfluorens (7,8–7,6 ppm) keine Überlagerung mit den aromatischen Signalen des Spiropyrans aufweist. Als Vergleich dient das Dublett bei 7,0 ppm, welches dem Spiropyran zugeordnet werden kann (aromatisches Proton in *ortho*-Position zum dimethylierten Kohlenstoffsubstituenten).

Tabelle 2 Links: ¹H-NMR-Spektren der **SPPF-20**-Polymere, die über unterschiedliche Kupplungsmethoden hergestellt wurden. Rechts: Berechnung des Umsatzes anhand des Vergleiches der relativen Integrale des Polyfluoren-Multipletts im Bereich bei 7,8–7,6 ppm und des Dubletts des Spiropyrans bei 7,0 ppm.

Reagenz		Rel. Integral berechnet	Rel. Integral experimentell	Umsatz (NMR in %)
SOCl₂		0,8	0,20	25
HATU		0,8	< 0,01	-
DCC	1^a	0,8	0,38	48
	2^b	0,8	0,37	46
	3^c	0,8	0,08	10
EDC	1^a	0,8	0,66	83
	2^b	0,8	0,52	65
	3^c	0,8	0,03	4

^a Alle Reaktanden und Reagenzien wurden gleichzeitig in vorgekühltem Dichlormethan gelöst. ^b Das verwendete DCC respektive EDC wurde in DCM gelöst und tropfenweise zu einer gekühlten Lösung aller weiteren Reaktanden und Reagenzien in DCM gegeben. ^c Das verwendete DMAP wurde in DCM gelöst und tropfenweise zu einer gekühlten Lösung aller weiteren Reaktanden und Reagenzien in DCM gegeben. Detaillierte Reaktionsbedingungen sind im Experimentellen Teil in Kapitel 3.3.4.1 beschrieben.

Alle weiteren Signale des **SP-OHs** werden durch die Bindung an das Polymer stark verbreitert bei ähnlichen Verschiebungen gefunden, was typisch für polymergebundene Protonen ist.

Während die Reaktion des Säurechlorides von **PF-COOH-20** mit **SP-OH** einen Umsatz von 25% aufwies, zeigte die Aktivierung mit *O*-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluroniumhexafluorphosphat (HATU) keinen nennenswerten Einbau des **SP-OH**.

Erfolgreicher war der Einbau über DCC und DMAP, wobei sich das gleichzeitige Solvatisieren aller Reaktionspartner in vorgekühltem DCM mit 48% (**DCC1**) und die tropfenweise Zugabe von DCC in DCM (**DCC2**) mit 46% Umsatz als deutlich effizienter als die tropfenweise Zugabe von DMAP in DCM mit einem Umsatz von etwa 10% erwies (**DCC3**). Auffällig war das Auftreten von Signalen im aliphatischen Bereich des Spektrums bei 2,0–1,4 ppm bei Verwendung von DCC, trotz vorheriger Extraktion des Polymers mit Methanol. Die Signale könnten beispielsweise durch die Cyclohexylreste am DCC verursacht worden sein, was auf eine Verunreinigung durch DCC/Dicyclohexylharnstoff hindeutet. Aus diesem Grund wurden die gleichen Reaktionsbedingungen mit dem in Methanol deutlich besser löslichen, ionischen EDC durchgeführt. Dies verhinderte ein Auftreten der aliphatischen Signale im Bereich um 2,0–1,4 ppm und führte gleichzeitig zu deutlich besseren Umsätzen von bis zu 83% bei gleichzeitigem Vorlegen aller Reaktionspartner und der Zugabe von vorgekühltem DCM (**EDC1**).

Unter diesen optimierten Reaktionsbedingungen wurden alle **PF-COOH**-Polymere umgesetzt und die Spiropyran-funktionalisierten **SPPF**-Polymere in isolierten Ausbeuten von 37-76% erhalten (Abbildung 20). Die Polymere zeigen nach der Umsetzung vor allem in konzentrierter Lösung eine rötlichere Farbe als die blassgelben Vorläuferpolymere, was ein erstes Indiz auf eine erfolgreiche Umsetzung ist. Im Gegensatz zu den Reaktionen der Vorauswahl variierten die Umsätze bei den größeren Ansätzen zwischen 40 und 56% bei den Copolymeren, beim Homopolymer **SPPF-100** betrug der Umsatz des **SP-OHs** mit den Seitenketten 92%. Die sich ergebenden effektiven Beladungen der **SPPF**-Polymere liegen demnach für **SPPF-5** bei 2 %, für **SPPF-10** bei 4 %, bei **SPPF-20** bei 10 %, bei **SPPF-50** bei 28 %, und bei **SPPF-100** bei 92 % (Abbildung 20 b). Sowohl die ^1H - als auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zeigen den Erfolg der polymeranalogen Verknüpfung. Während mit steigender Beladung auch eine Zunahme der relativen Integrale der Signale des Spiropyrans im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 20 c) einherging, zeigte sich der Einbau des Spiropyrans insbesondere bei den höherbeladenen Polymeren anhand der Signale der aliphatischen (53, 43, 26 und 20 ppm) und olefinischen Kohlenstoffatome (2 Signale um 107 ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Auch im aromatischen Bereich wurden im Vergleich zu den Polyfluoren-Vorläufern zusätzliche Signale beobachtet, welche in guter Übereinstimmung mit denen des **SP-OH** stehen.

Die GPC-Analyse der hergestellten **SPPF**-Polymere zeigte eine teils deutliche Zunahme der Polydispersitäten M_w/M_n was auch bei vergleichbaren polymeranalogen Umsetzungen beobachtet wurde.^[236,257]

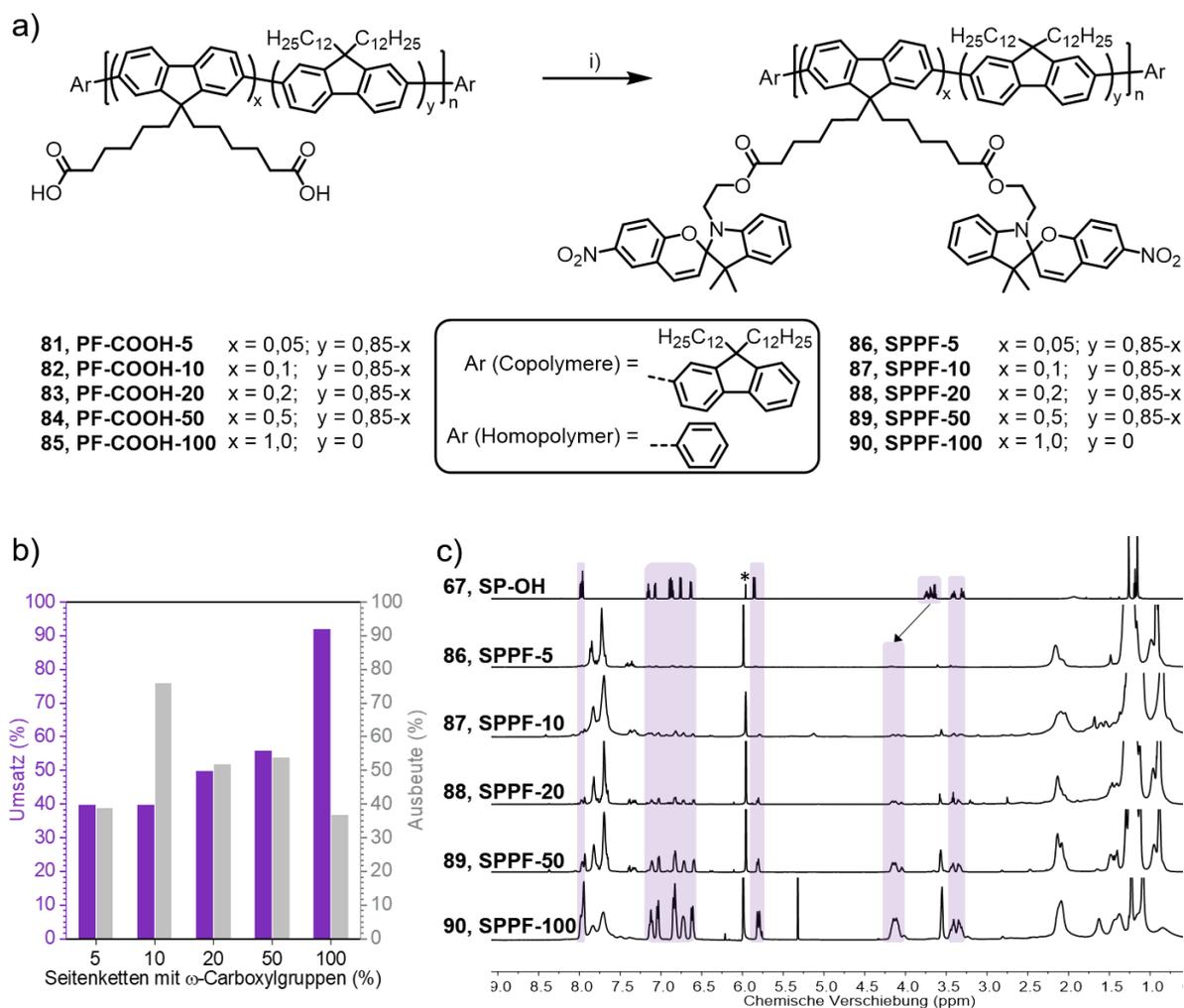


Abbildung 20 a) Reaktionsschema der Umsetzung zu den SPPF-Polymeren, i) SP-OH, EDC, DMAP, DCM/DMF, 0°C, 16 h; b) Umsatz und Ausbeute der polymeranalogen Kupplung, der Umsatz wurde über die ^1H -NMR-Spektren bestimmt; c) Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von SP-OH, SPPF-5, SPPF-10, SPPF-20, SPPF-50 und SPPF-100 in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (*) bei 353 K.

Der erfolgreiche Einbau des Spiropyrans wurde neben den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und GPC-Daten durch die Messung der optischen Spektren sowohl in Lösung als auch im Feststoff bestätigt. Bereits bei der Bestrahlung von SPPF-20 als Feststoff mit einer UV-LED (365 nm) konnte eine starke Verfärbung zu blau beobachtet werden (Abbildung 21 c), welche selbst nach etwa 16 Stunden bei Raumtemperatur noch nicht vollständig verschwunden war. Durch das Eintauchen des Behälters mit der zuvor bestrahlten blauen Form des Polymers in heißes Wasser konnte die Reaktion zum Merocyanin (Abbildung 21 c) bereits innerhalb von 5 Minuten umgekehrt werden, was sich durch die vollständige Entfärbung der Probe zeigte. Der aus einer konzentrierten Chloroform-Lösung erhaltene Film des Polymers zeigte ein Absorptionsmaximum des Polyfluorens bei 384 nm und nach Bestrahlung mit UV-Licht die Ausbildung eines weiteren Maximums bei etwa 576 nm (Abbildung 21 a).

Alle **SPPF**-Polymere wurden in Toluol gelöst und die Absorptionsspektren im Bereich von 300–700 nm aufgenommen. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zu den **PF-COOH**-Polymeren beobachtet werden, das globale Absorptionsmaximum aller **SPPF**-Copolymere wurde bei etwa 383 nm gefunden (Abbildung 21 b, durchgezogene Linien). Anschließend wurden die Proben für 20 Sekunden mit UV-Strahlung bestrahlt (UV-LED) und umgehend die Absorptionsspektren aufgenommen (Abbildung 21 c, unterbrochene Linien). Es zeigt sich in den normierten Spektren der **SPPF**-Copolymere nahezu keine Veränderung der Bandenform im Bereich der Absorption des Polyfluorens (ca. 300–450 nm), jedoch kann bei allen Polymeren ein mit ansteigender Beladung an Intensität zunehmender Merocyanin-Übergang im Bereich von ca. 450–700 nm beobachtet werden. Das Maximum dieser Absorptionsbande liegt bei **SPPF-5** und **SPPF-10** bei etwa 600 nm, bei **SPPF-20** bei 598 nm, bei **SPPF-50** bei 585 nm und bei **SPPF-100** bei 581 nm. Die hypsochrome Verschiebung des Maximums mit zunehmender Beladung an Spiropyran lässt sich mit dem bei Merocyanin (**MC**) bekannten negativen Solvatochromismus erklären, durch den in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol die unpolare chinoide Grenzstruktur (Abbildung 21 e, blau) besser stabilisiert wird als die ionische Grenzstruktur (Abbildung 21 e, pink).^[258–260] Die Stabilisierung von chinoiden Grenzstrukturen geht in der Regel mit einer Verkleinerung der Bandlücke zwischen Grund- (engl. „*highest occupied molecular orbital*“, HOMO) und angeregtem Zustand (engl. „*lowest unoccupied molecular orbital*“, LUMO) einher, was sich in der bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums äußert.^[98] Wird die Polarität des **MCs** schrittweise durch zunehmende Beladung mit polarem **SP-OH** beziehungsweise dessen **MC**-Form (das Dipolmoment ändert sich durch Isomerisierung von 4-6 D auf ca. 14-18 D^[261–263]) oder durch die Anwesenheit von Ester- und freien Carboxygruppen erhöht, trägt dies zu einer Stabilisierung der ionischen Grenzstruktur bei.^[264] Im Gegensatz dazu haben die unpolaren Alkylketten und das Polymerrückgrat eine stabilisierende Wirkung für die chinoide Grenzstruktur des Merocyanins.^[253] Dies deutet sich besonders bei der Modellverbindung **SPF** an, bei der das **MC**-Absorptionsmaximum verglichen mit **SPPF-100** stark bathochrom verschoben beobachtet wird (600 nm, Abbildung 21 d).

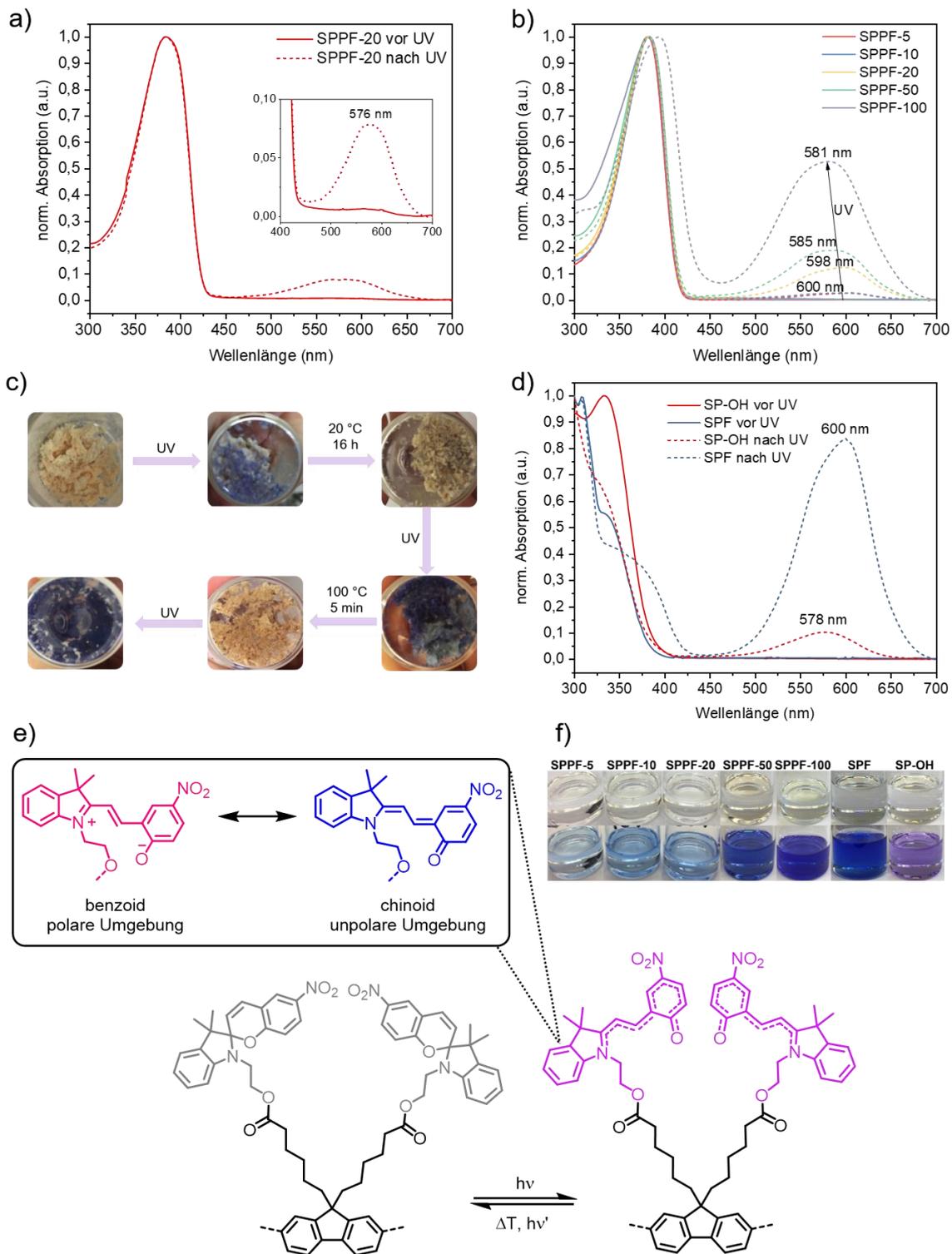


Abbildung 21 Absorptionsspektren vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht von **a)** SPPF-20 als Film auf Quarzglas (Rotationsbeschichtung). **b)** Absorptionsspektren der SPPF-Polymere in Toluol, **c)** Fotos von SPPF-20 als Pulver vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht. **d)** Absorptionsspektren der Referenzmoleküle SPF und SP-OH in Toluol vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht. **e)** Isomerisierungsreaktion der Spiropyran-Einheiten und mesomere Grenzstrukturen, welche in unterschiedlich polaren Medien stabilisiert werden. **f)** Lösungen der jeweiligen Spiropyran-Derivate vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht.

Diese Beobachtung lässt sich trotz nahezu identischer relativer Beladung von **SPF** und **SPPF-100** mit der unterschiedlichen lokalen **MC**-Konzentration (Mikro- oder Nanoumgebung^[112]) begründen, welche beim polymergebundenen **MC** in verdünnter Lösung höher ist. Dies deutet darauf hin, dass die Stabilisierung im **SPPF-100** überwiegend auf intramolekularen Wechselwirkungen beruht, welche bei **SPF** aufgrund der Verdünnung unwahrscheinlicher sind. Bei **SP-OH** wird ein (im gemessenen Bereich) globales Maximum bei 330 nm beobachtet, welches durch Bestrahlung mit UV-Licht an Intensität verliert und welches dem Chromen-Teil der Spiropyran zugeordnet wird.^[98] Die **MC**-Form von **SP-OH** weist in Toluol ein Absorptionsmaximum bei etwa 578 nm auf, unter anderem aufgrund der freien Hydroxyfunktionalität ist hier aber auch die höchste Polarität zu erwarten. In Toluol wird bei Alkylderivaten des Spiropyran das Maximum bei etwa 603 nm beobachtet,^[265] die hypsochrome Verschiebung kann demnach mit einer Stabilisierung durch den Alkohol erklärt werden. Eine derartige Stabilisierung wurde bereits durch Ethylenglycol beobachtet und beruht auf Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 22).^[266]

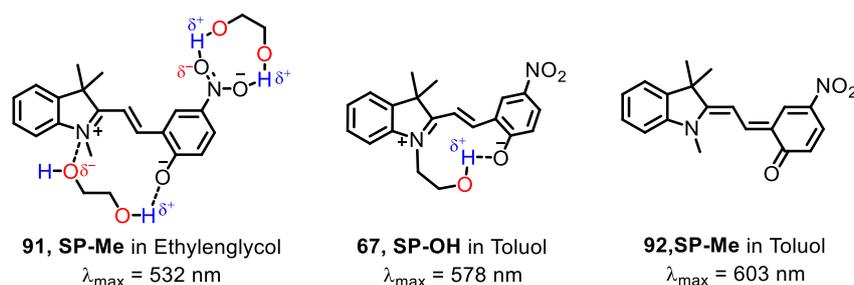


Abbildung 22 Schematische Darstellung einiger Spiropyran-Derivate und mögliche Stabilisierungsmechanismen, welche unterschiedliche Absorptionsmaxima der Merocyanin-Form zur Folge haben.^[266,267]

Optisch erscheinen alle Verbindungen nach Bestrahlung mit UV-Licht blau, ausschließlich das **SP-OH** weist eine violette Färbung auf (Abbildung 21 f). Auffällig ist darüber hinaus die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von **SPPF-100** von 383 nm zu 394 nm, was eventuell auf eine Aggregation in Folge der Spiropyran-Merocyanin-Isomerisierung hindeutet.

Die Photolumineszenzspektren der **SPPF**-Polymere weisen bei Anregung mit 350 nm beziehungsweise 360 nm-Strahlung in Toluol das für Polyfluorene charakteristische Emissionsspektrum mit einem Maximum bei 415 nm auf (Abbildung 23 a und b, links), während dieses erwartungsgemäß bei der Referenz **SP-OH** ausbleibt (Abbildung 23 b, rechts). Stattdessen zeigt sich bei Anregung mit UV-Licht (365 nm) eine Photolumineszenz mit einem Maximum bei 638 nm, welche dem Merocyanin zugeordnet werden kann. Auch bei den Polymeren mit höherer Spiropyran-Beladung werden weitere Übergänge bei ca. 660 nm

(**SPPF-50**, Abbildung 23 a) beziehungsweise 673 nm (**SPPF-100**, Abbildung 23 b) beobachtet, welche sich in ihrer relativen Intensität bezogen auf die Photolumineszenz des Polyfluorens stark unterscheiden. Die Photolumineszenz-Bande, welche ebenfalls dem Merocyanin zugeordnet wird, zeigt sich verglichen mit dem **SP-OH** (638 nm) bei den **SPPF**-Polymeren bathochrom verschoben. Während bei **SPPF-50** die Intensität der rotverschobenen Photolumineszenzbande sehr schwach ist, ist diese Bande bei **SPPF-100** im Vergleich zur Bande, die dem Polyfluoren zuzuordnen ist, deutlich stärker ausgeprägt. Dies führt zu einer insgesamt roten Photolumineszenz der Lösung (Abbildung 23 b). Während diese Photolumineszenz bei **SPPF-100** in der unbestrahlten Spiropyran-Form durch Strahlung von 570 nm nicht angeregt werden kann, zeigt sich bei Anregung bei 360 nm eine intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 670 nm und bei Entnahme aus dem Photometer eine schwache blaue Färbung der Lösung (Abbildung 23 b, links, blaue Linie). Diese Beobachtung legt eine Verstärkung der Anregung des Spiropyrans und die folgende Umwandlung in das Merocyanin über die Anregung des Polyfluoren-Rückgrates durch Energietransfer nahe. Durch Bestrahlung der Küvette mit einer UV-LED für 20 Sekunden wurde die nun deutlich gefärbte Lösung unter den gleichen Bedingungen vermessen, wobei nun eine Bestrahlung mit grünem Licht (570 nm) ebenfalls eine rote Fluoreszenz mit einem Maximum bei 673 nm induzierte. Zum Vergleich wurde eine analoge Messung für **SP-OH** durchgeführt. Hier zeigt sich bei Bestrahlung mit 360 nm keine Photolumineszenz, erst eine Bestrahlung mit 530 nm induziert eine nur schwache Photolumineszenz die durch weitere Bestrahlung mit UV-Licht (360 nm) eine schwache, mit 530 nm eine starke Merocyanin-assoziierte Photolumineszenz ergibt (Abbildung 23 b, rechts). Zudem zeigte die Lösung nach intensiver UV-Bestrahlung eine weiße Photolumineszenz (Abbildung 23 d). Das normierte Photolumineszenzspektrum zeigt, wie sich diese Fluoreszenz aus der blauen Photolumineszenz des Polyfluorens und einer breiten Emissionsbande mit einem Maximum bei 618 nm zusammensetzt. Nach diesem Experiment hatte sich an der Innenseite der Küvette ein in organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF oder Methanol unlöslicher Polymerfilm gebildet, was die Annahme einer licht-induzierten Aggregat-Bildung nahelegt. Um dies weiter zu untersuchen, wurde eine Lösung von **SPPF-100** mit einem roten Laserpointer bestrahlt, zeigte dabei jedoch keinerlei Lichtstreuung. Nach Bestrahlung mit UV-Licht zeigte sich bereits nach 20 Sekunden der *Tyndall*-Effekt (Abbildung 23 c), welcher auch nach 4 Stunden unter Einwirkung von Tageslicht und Raumtemperatur noch nachweisbar war.

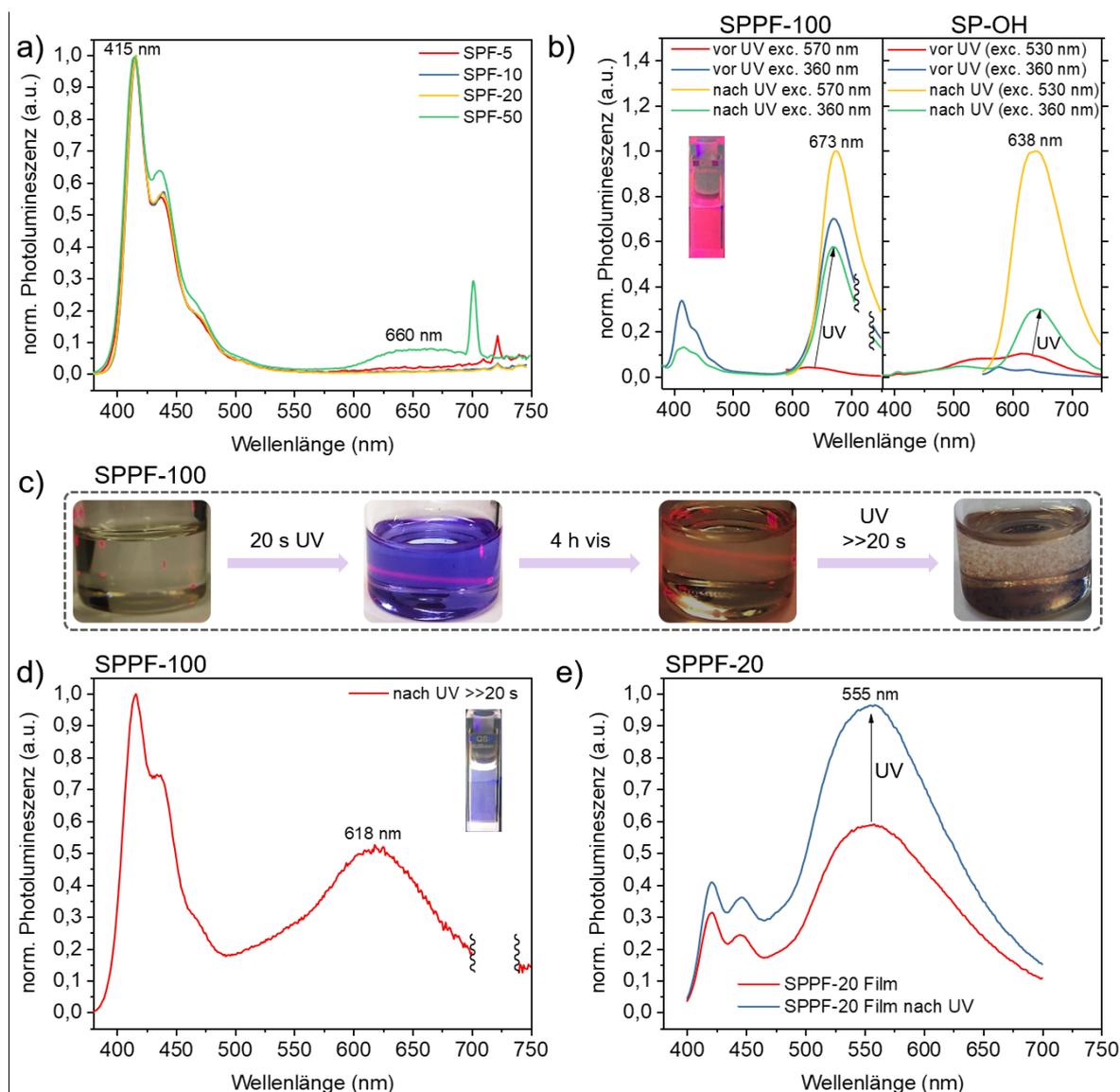


Abbildung 23 a) Normierte Emissionsspektren der Verbindungen **SPPF-5**, **SPPF-10**, **SPPF-20** und **SPPF-50** in Toluol ($\lambda_{\text{exc.}}=350/360$ nm); **b)** Emissionsspektren von **SPPF-100** bei Anregung mit 570 und 360 nm, vor und nach zusätzlicher Bestrahlung mit UV-Licht (links, Signal der doppelten Anregungswellenlänge bei 720 nm wurde ausgeschnitten) und Emissionsspektren von **SP-OH** bei Anregung mit 530 und 360 nm, vor und nach zusätzlicher Bestrahlung mit UV-Licht (rechts); **c)** konzentriertere Lösung von **SPPF-100** in Toluol vor UV-Bestrahlung (365 nm), 4 Stunden nach der Bestrahlung und nach weiterer UV-Bestrahlung; **d)** Photolumineszenzspektrum einer Lösung von **SPPF-100** in Toluol nach intensiver Bestrahlung mit UV-Licht von deutlich über 20 Sekunden (ca. 2 Minuten) **e)** normierte Photolumineszenzspektren vor und nach UV-Bestrahlung (365 nm) eines Filmes von **SPPF-20** (aus Chloroform über Rotationsbeschichtung auf Quarzglas, Signal der doppelten Anregungswellenlänge bei 720 nm wurde ausgeschnitten).

Nach weiterer Bestrahlung mit UV-Licht bildeten sich in der Lösung erkennbare, rötliche Aggregate. Ein Licht-induziertes Ausfällen von Merocyanin aus unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Heptan demonstrierten auch *Meuter et al.* durch die Bestrahlung einer gesättigten Spiropyran-Lösung mit UV-Licht.^[268] Bei mit Spiropyran-funktionalisierten Polymeren beobachteten *Irie*

et al. einen analogen Effekt. Sie konnten so niedermolekulare- von höhermolekularen Bestandteilen eines Spiropyran-funktionalisierten Polystyrols durch fraktionierte Fällung voneinander trennen.^[269] Die Gruppe konnte darüber hinaus die Löslichkeit durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht wiederherstellen, was jedoch bei **SPPF-100** nicht reproduziert werden konnte.

Das Photolumineszenzspektrum eines **SPPF-20**-Films zeigt, im Gegensatz zum Spektrum in Toluol, eine Photolumineszenz mit einem globalen Maximum bei 555 nm (Abbildung 23 e). Derartige breite Emissionsbanden im Bereich um 550 nm beobachteten bereits die Gruppen um *List und Scherf* für **PFs** und **LPPPs**. Sie schrieben die Emission sogenannten Ketodefekten zu, welche bei Polyfluorenen über photo- oder elektrooxidative Degradation auftreten und sich im Feststoff stärker äußern als in verdünnter Lösung.^[270] Im Film fungierten die Ketodefekte als Gastemitter, welche effizient Singulet-Exzitonen abfangen.^[270] Neben der Photolumineszenz, welche den Ketodefekten zugeschrieben wird, zeigen sich auch die charakteristischen Photolumineszenzbanden des Polyfluorens bei 421 nm und 445 nm.

Um einerseits den Einfluss des Polyfluorens auf die Schaltung des Spiropyrans und andererseits auch den Einfluss der Wechselwirkung der Spiropyran-Moleküle untereinander weiter zu untersuchen, wurden die monocarboxylierten Monomere **F-Me-S** und **F-Hex-S** dargestellt und daraus die Polymere **SPPF-Me-S** und **SPPF-Hex-S** erhalten (Abbildung 24 a und b).

Mithilfe des Homopolymers **SPPF-Me-S** sollte aufgrund des kürzeren Linkers untersucht werden, inwiefern die geringere räumliche Entfernung von Spiropyran/Merocyanin und **CP/SWNTs** in den resultierenden **CP-SWNT**-Hybridnetzwerken einen Einfluss auf die Detektion einer Wechselwirkung hat. Im Vergleich dazu ist bei dem Copolymer **SPPF-Hex-S** die Länge des Linkers identisch, aufgrund der asymmetrischen Substitution mit nur einer Spiropyran-Einheit pro funktionalisierbarem Monomer **F-Hex-S** intramolekulare Wechselwirkungen wie π - π -Aggregation unwahrscheinlicher, was ebenfalls einen messbaren Einfluss auf die Isomerisierungsreaktion haben sollte.

Die Synthese wurde in Anlehnung an Synthesevorschriften von *McCluskey et al.*^[271] beziehungsweise *Ranger et al.*^[272,273] durchgeführt. Im ersten Schritt wurde das monoalkylierte Fluoren **93** über nukleophile Substitution des deprotonierten 2,7-Dibromfluorens **71b** an 1-Bromdodecan erhalten. Anschließend wurden über erneute Deprotonierung in 9-Position die asymmetrisch-funktionalisierten Fluorene durch nukleophile Substitution an Chlorameisensäureethylester beziehungsweise 6-Bromhexansäureethylester erhalten. Die NMR-Spektren der Produkte beweisen den Erfolg der Synthese.

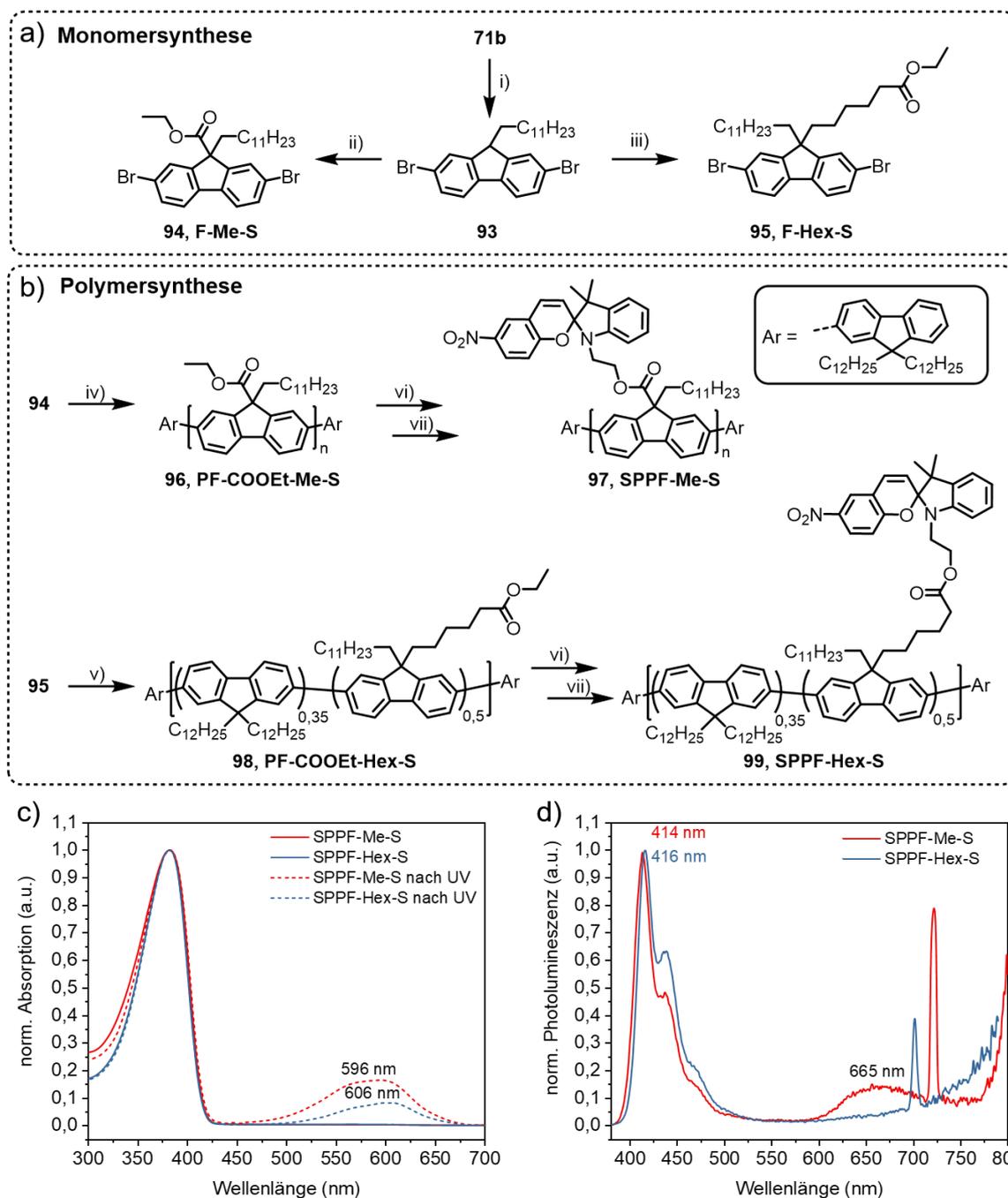


Abbildung 24 a) Syntheschema der Monomere **F-Me-S** und **F-Hex-S** und **b)** Polymere **SPPF-Me-S** und **SPPF-Hex-S**: **i)** 1.) $n\text{-BuLi}$, THF, -78°C , 1 h 2.) 1-Bromdodecan, 16 h, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; **ii)** 1.) LDA, THF, -78°C , 2.) ClCOOEt , -78°C , 16 h; **iii)** 1.) $n\text{-BuLi}$, THF, -78°C , 1 h 2.) 6-Bromhexansäureethylester, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 16 h; **iv)** 0,15 Äq. **71a**, $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 2,2'-Bpy, COD, THF, 120°C (Mikrowelle), 15 min; **v)** 0,15 Äq. **71a**, 0,35 Äq. **71b**, $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 2,2'-Bpy, COD, THF, 120°C (Mikrowelle), 15 min; **vi)** NaOH, TBAB (kat.), THF, 80°C , 16 h; **vii)** **SP-OH**, EDC, DMAP, DCM, RT, 16 h; **c)** Absorptionsspektren vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm , 20 Sekunden) und **d)** Photolumineszenz-Spektren ($\lambda_{\text{exc.}}=350/360\text{ nm}$, Signale bei 700 beziehungsweise 720 nm doppelte Anregungswellenlänge) der Polymere **SPPF-Me-S** und **SPPF-Hex-S**.

So können neben den Signalen des Fluorens sowohl im $^1\text{H-NMR}$ -, als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **F-Me-S** und **F-Hex-S** die charakteristischen Signale des Ethylesters

(Methylengruppe bei 4,17 beziehungsweise 4,09 ppm im ^1H -NMR-Spektrum) und des Carbonylkohlenstoffs (172,1 beziehungsweise 173,6 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) in Kombination mit einem Signalsatz der Dodecylkette im aliphatischen Bereich beobachtet werden. Die Masse-Ladungsverhältnisse der Monomere von m/z $[\mathbf{94}+\text{H}]^+ = 563,1157$ beziehungsweise m/z $[\mathbf{95}+\text{H}]^+ = 633,1938$ stimmen dabei ebenfalls mit den berechneten Werten von m/z $[\mathbf{94}+\text{H}]^+ = 563,1155$ und m/z $[\mathbf{95}+\text{H}]^+ = 633,1937$ überein.

Ausgehend von den Monomeren **F-Me-S** und **F-Hex-S** wurden im Anschluss über eine Kupplung nach *Yamamoto* Homopolymer **PF-COOEt-Me-S** und das statistische Copolymer **PF-COOEt-Hex-S** erhalten. Diese konnten im Anschluss unter analogen Bedingungen wie die **SPPF**-Polymere über eine Esterspaltung mit anschließender Veresterung mit **SP-OH** nach *Steglich* dargestellt werden.

Die ^1H -NMR-Spektren weisen keine deutlichen Unterschiede zu den bisher diskutierten **SPPF**-Polymeren auf, die signifikant höhere Beladung von Polymer **SPPF-Me-S** gegenüber **SPPF-Hex-S** äußert sich jedoch eindeutig in den relativen Integralen der Signale die dem Spiropyran zugeordnet werden. Die dem ^1H -NMR-Spektrum entnommenen Umsätze der Polymere **SPPF-Me-S** und **SPPF-Hex-S** der Kupplungsreaktionen lagen bei 93% beziehungsweise 40%, sodass effektiv 40% respektive 10% aller vorhandenen Seitenketten mit **SP-OH** gekuppelt wurden.

Auch bei diesen Polymeren zeigt sich nach der Veresterung mit **SP-OH** eine deutliche Zunahme und Verbreiterung der aus den GPC-Elugrammen erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen. Während das Molekulargewicht des Ethylester-Vorläufers von **SPPF-Me-S** 15,9 kg/mol (M_n) beziehungsweise 24,6 kg/mol (M_w) betrug, steigerte sich dieses nach der Umsetzung zu **SPPF-Me-S** auf 26,3 kg/mol (M_n) respektive 58,7 kg/mol (M_w). Insbesondere bei diesem Polymer ist die Veresterung mit dem **SP-OH** mit einer deutlichen relativen Zunahme des Molekulargewichts verbunden, woraus die deutliche Zunahme des Molekulargewichtes resultiert. Die Polydispersität nahm ebenfalls von 1,6 auf 2,2 zu. Beim Vorläufer-Polymer **PF-COOEt-Hex-S** wurden die Molekulargewichte mit 11,6 kg/mol (M_n) und 21,6 kg/mol (M_w) berechnet, nach der Umsetzung wurden Werte von 13,6 kg/mol (M_n) und 42,6 kg/mol (M_w) erhalten. Dies bedeutet eine Steigerung der Polydispersität von 1,9 auf 3,1. Das **SPPF-Me-S** weist in der Merocyanin-Form das Absorptionsmaximum des Merocyanins bei 596 nm auf, während die Merocyanin-Absorptionsbande des **SPPF-Hex-S** um weitere 10 nm bathochrom verschoben ist. Diese im Vergleich zu allen anderen untersuchten Spiropyran-Derivaten bathochrome Verschiebung ($\lambda_{\text{max}}=606$ nm) deutet auf die erwünschte Isolation der einzelnen **SP-OH**-Einheiten hin. Die Intensität der **MC**-Absorption nach Bestrahlung mit UV-Licht ist zudem bei **SPPF-Me-S** stärker, was mit der höheren Beladung

mit **SP-OH** erklärt werden kann. Auch in den Photolumineszenzspektren weist **SPPF-Me-S** neben der blauen Photolumineszenz des Polyfluorens bei 414 nm eine zweite Photolumineszenzbande des Merocyanins bei ca. 665 nm auf.

Das Trägermaterial beeinträchtigt die Schaltbarkeit der Zustände des Spiropyrans häufig ungleich stärker als das Lösungsmittel.^[253,259,274] Wie bereits erwähnt, lassen sich starke Unterschiede bei den Absorptionsmaxima der Modellverbindungen und der Polymere feststellen. Das Trägermaterial hat aber auch einen Einfluss auf die Stabilität der schaltbaren Zustände und auf die Reproduzierbarkeit der Schaltung. *Bertoldo et al.* beobachten eine deutliche Stabilisierung der **MC**-Form durch Bindung an ein Chitosanpolymer, sodass die Lebensdauer der gefärbten Form von wenigen Minuten auf 24 Stunden erhöht werden konnte.^[275] Auch die Erhöhung der relativen Beladung kann einen stabilisierenden Effekt auf den gefärbten Zustand in Folge von π - π -Wechselwirkungen (engl. „stacking“) von **MC**-Einheiten haben. Darüber hinaus zeigen Untersuchungen von *Bell et al.* eine Erhöhung der Langlebigkeit bezogen auf die Zahl der Belichtungszyklen im Vergleich zum ungebundenen Schalter durch die Bindung an einen polymeren Träger, welche jedoch mit zunehmender Beladung abnimmt.^[276] Diese Beobachtung kann unter anderem mit Photodegradation erklärt werden,^[277,278] welche wiederum durch *stacking*-Ereignisse begünstigt wird.^[279]

Mit dem Hintergrund der geplanten Umwicklung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit den Polymeren und dem Einbau dieser Hybride in elektronische Bauteile, sollen einige **SPPF**-Polymere sowie die Modellverbindungen **SPF** und **SP-OH** in verdünnter Toluol-Lösung auf die Lebensdauer des **MC**-Zustandes untersucht werden. Darüber hinaus soll die Reproduzierbarkeit der Schaltung untersucht werden, um geeignete Kandidaten für die Umwicklungsexperimente auszuwählen. Für die Messungen wurden ca. 10^{-5} M Lösungen in Toluol eingesetzt, nur bei **SP-OH** wurde aufgrund der ansonsten geringen Intensität der Absorptionsbande um 578 nm eine 10^{-4} M Lösung verwendet. Sowohl für die Abbau-, als auch für die Zyklen-Experimente wurden alle Lösungen für 20 Sekunden mit UV-Strahlung bestrahlt und im Anschluss UV/Vis-Spektren aufgenommen. Im Falle der Messung der Lebensdauer wurden die Spektren kontinuierlich weiter gemessen, bis keine nennenswerte Absorption mehr im Bereich zwischen 500 nm und 700 nm beobachtet werden konnte.

Bei **SP-OH** zeigt sich die Absorption der Merocyanin-Bande im Bereich von ca. 500 nm bis 650 nm und besitzt ein Maximum bei 578 nm, welches sich auch während der Rückreaktion kaum verschiebt und kontinuierlich an Intensität verliert (Abbildung 25 a). Diese Beobachtung

steht im Einklang mit den Beobachtungen von *Ueda et al.*, welche für Spiropyran-beschichtete Siliciumdioxid-Partikel in Ethylenglycol keine, in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan jedoch eine starke hypsochrome Verschiebung der MC-Bande im Verlaufe des Abbauxperimentes beobachteten.^[280] Die stabilisierende Rolle des Ethylenglycols könnte hier teilweise die am **SP-OH** vorhandene Hydroxygruppe einnehmen.

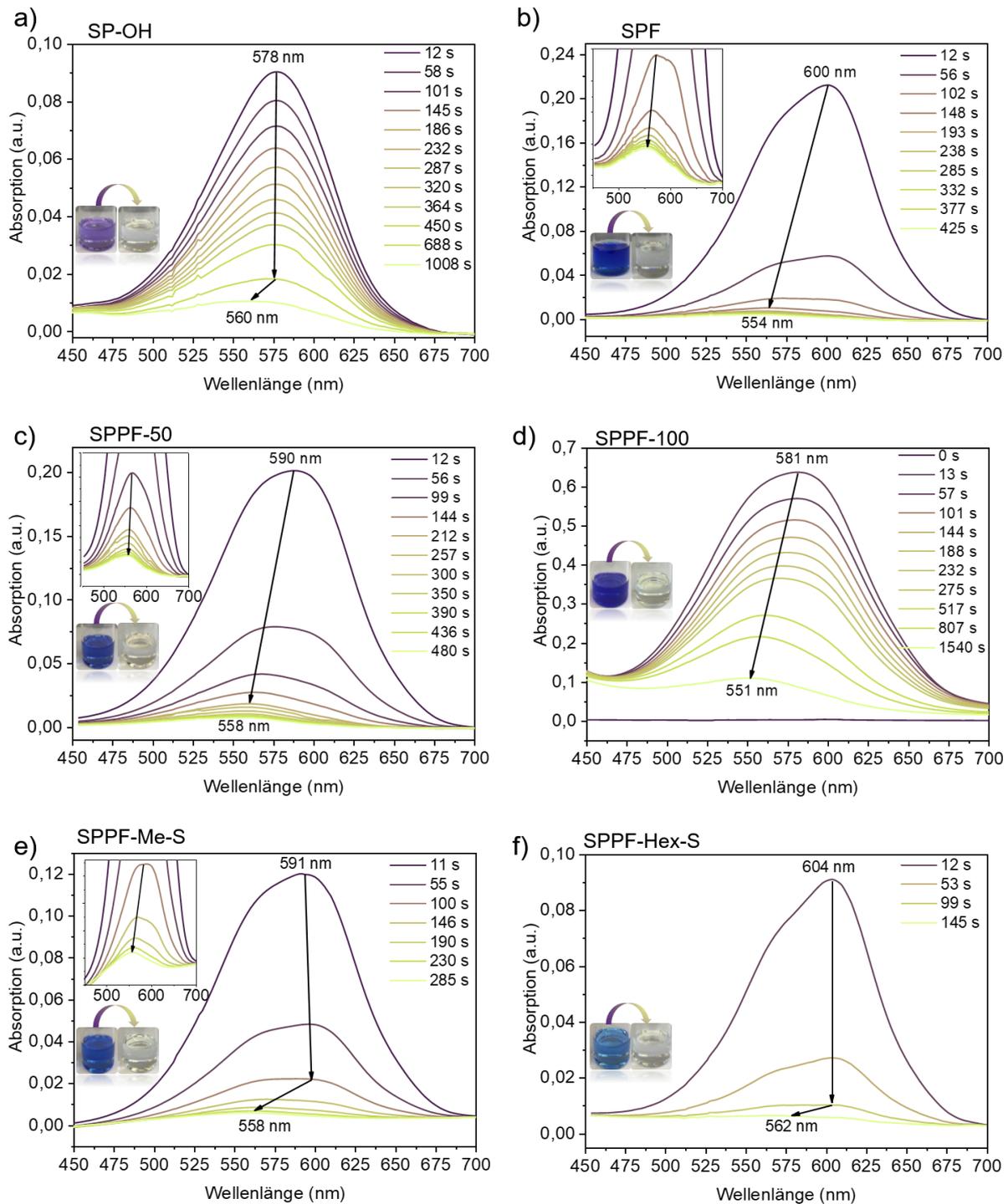


Abbildung 25 Abbau-Experimente des Merocyaninzustandes in den Verbindungen a) **SP-OH**, b) **SPF**, c) **SPPF-50**, d) **SPPF-100**, e) **SPPF-Me-S** und f) **SPPF-Hex-S** nach 20-sekündiger Bestrahlung mit UV-Licht.

Im Vergleich zu **SP-OH** weist die Merocyanin-Form in **SPF** eine viel kürzere Lebensdauer auf, sodass nach weniger als 2 Minuten nur noch eine sehr schwache Absorption zu beobachten ist (Abbildung 25 b). Interessanterweise verschiebt sich außerdem das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich des Spektrums während der Messung sehr stark hypsochrom von 600 nm zu 554 nm. Ähnliche Beobachtungen beschreiben *Goldburt et al.* bei Spiropyran-beladenen Methacrylaten in Toluol.^[281,282] Die Autoren beobachteten eine Absorption bei 580 nm mit einer Schulter bei 560 nm, welche während des Abbaus zum dominanten Maximum wurde. Die Autoren berichteten von langlebigen ($\lambda_{\text{max}}=560$ nm) und kurzlebigen Merocyaninen ($\lambda_{\text{max}}=580$ nm) und identifizieren die langlebige Spezies als sogenannte H-Aggregate und die kurzlebige als nicht-aggregierte Spezies.^[283] Es konnte darüber hinaus beobachtet werden, dass eine Erhöhung der Spiropyran-Beladung die Formation dieser H-Aggregate begünstigt. Auch bei den hier sehr vereinfacht durchgeführten Untersuchungen deuten sich die Anwesenheit beider Spezies und die unterschiedlichen Lebensdauern an, eine exakte kinetische Betrachtung und Unterscheidung soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

Die **MC**-Form von **SPPF-50** weist ebenfalls eine deutlich kürzere Lebensdauer als **SP-OH** auf, sodass bereits nach ca. 200 Sekunden eine nur noch schwache Absorption im sichtbaren Bereich beobachtet wird (Abbildung 25 c, $I/I_0 < 0,1$). Auch hier zeigt sich eine hypsochrome Verschiebung um 32 nm von 590 nm zu 558 nm. Auffällig ist, dass der Zerfall nach ca. 200 Sekunden deutlich langsamer fortschreitet und das Maximum sich ab diesem Zeitpunkt nicht mehr deutlich hypsochrom verschiebt ($\lambda_{\text{max}}\sim 560$ nm), was auch hier die Anwesenheit von H-Aggregaten andeutet. Der **MC**-Zustand weist bei **SPPF-100** eine lange Lebensdauer von mindestens 1500 Sekunden auf und die Farbe der Lösung verändert sich währenddessen von blau nach violett (Abbildung 25 d). Wie auch bei **SP-OH** nimmt die Absorption ($\lambda_{\text{max}}=581$ nm) bei **SPPF-100** relativ zu den übrigen **PFs** langsam ab und es zeigt sich nach 275 Sekunden nur eine hypsochrome Verschiebung von 2 nm und erst nach 1540 Sekunden eine Verschiebung von weiteren 30 nm ($\lambda_{\text{max}}=551$ nm). **SPPF-Me-S** zeigt ebenfalls einen mit einer hypsochromen Verschiebung einhergehenden Abbau, welcher sich nach einiger Zeit zu verlangsamen scheint (Abbildung 25 e). Trotz der kürzeren Linker scheint es noch zu einer H-Aggregation zu kommen, welche sich durch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu 558 nm andeutet. Wie *Goldburt et al.* zeigten, können kürzere Linker sogar förderlich für die Aggregation zwischen zwei Makromolekülen sein und bei optimaler Länge sogar zu Kristallisation führen.^[281,282,284] Im Gegensatz dazu kann bei **SPPF-Hex-S** ein Abbau ohne eine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet werden und bereits nach 145 Sekunden ist keine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums mehr zu beobachten (Abbildung 25

f). Dies lässt auf eine starke Unterdrückung der H-Aggregation aufgrund der geringeren relativen Beladung und nur maximal einer Spiropyran-Einheit pro Comonomer schließen. Bei allen Betrachtungen muss berücksichtigt werden, dass die intramolekularen Aggregationsereignisse in Lösung durch Faltung des Polymers und auch intermolekular möglich sind.^[281] Es bestätigt sich jedoch die Annahme, nach welcher sich die Lebensdauer mit höheren relativen Beladungen erhöht. Um diese zu quantifizieren, wurde die normierte Absorption (I/I_0) (Abbildung 26 a) und deren natürlicher Logarithmus ($\ln(I/I_0)$) gegen die Zeit (Abbildung 26 b) aufgetragen.

Wie bereits aus Abbildung 25 ersichtlich, sind die Lebensdauern der **MC-Form** von **SPPF-100** und **SP-OH** deutlich länger als die Lebensdauern der **MC-Formen** der anderen Polymere und von **SPF**. Die Kinetiken von **SP-OH** und **SPPF-100** verlaufen innerhalb der ersten ca. 300 Sekunden nahezu identisch, erst dann zeigt sich bei **SPPF-100** eine Veränderung der Kurvenform und ein verzögerter Abbau. Wie bereits erwähnt, neigen die Lösungen von **SPPF-100** zu einer Trübung durch die Bestrahlung mit UV-Licht. Diese makroskopischen Aggregate könnten für eine noch längere Lebensdauer verantwortlich sein, da die Lebensdauer häufig im Feststoff aufgrund der sterischen Hinderung im Vergleich zur Lösung zunimmt.^[285] Die grafisch abgeschätzte Halbwertszeit liegt bei etwa 300 s (Abbildung 25, gestrichelte Linie). Im Vergleich zu den beiden diskutierten Verbindungen verläuft der Zerfall der **MC-Form** bei **SPPF-50**, **SPPF-Me-S**, **SPPF-Hex-S** und **SPF** deutlich schneller. Aus den Graphen können Halbwertszeiten zwischen 25 Sekunden (**SPF** und **SPPF-Hex-S**) und 35 Sekunden (**SPPF-Me-S**) abgeschätzt werden (Abbildung 26 a, Schnittpunkte unterbrochene Linien).

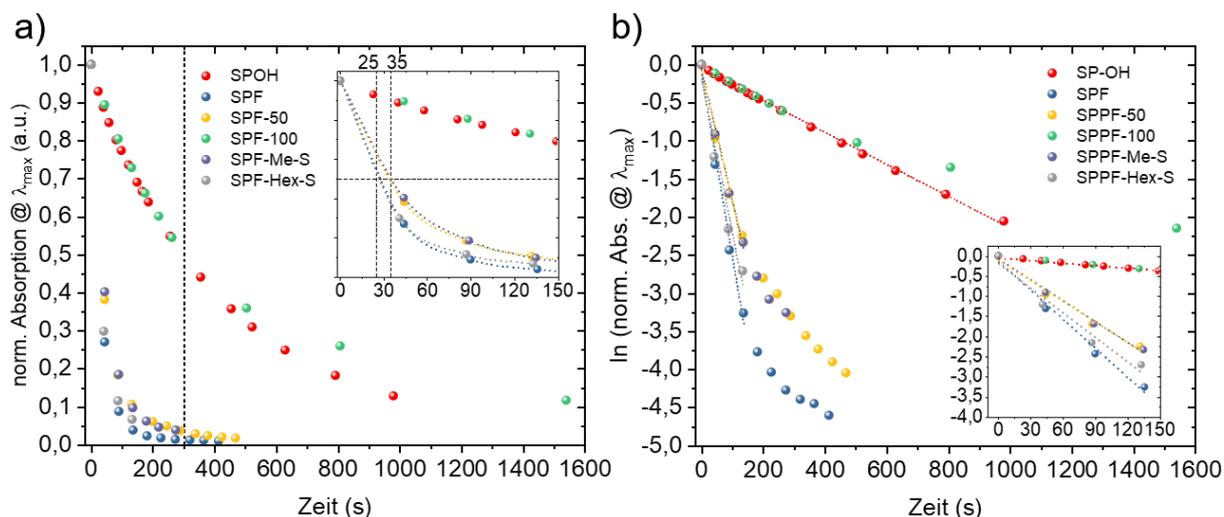


Abbildung 26 a) Auftragung der Abbaukinetik von **SP-OH**, **SPF**, **SPPF-50**, **SPPF-100**, **SPPF-Me-S** und **SPPF-Hex-S**, unterbrochene Linien stellen Hilfen für das Auge dar **b)** Auftragung des natürlichen Logarithmus der normierten Absorption im Absorptionsmaximum. Unterbrochene Linien stellen Regressionsgeraden dar.

In erster Näherung, dass es sich beim Abbau um eine Reaktion erster Ordnung handelt, lautet das Geschwindigkeitsgesetz wie folgt^[253]:

$$\frac{d[MC]}{dt} = -k[MC] \quad \text{Gl. 1}$$

Die Integration der Gleichung ergibt:

$$\ln\left(\frac{[MC]}{[MC]_0}\right) = -kt \quad \text{Gl. 2}$$

Somit kann durch Auftragung von $\ln\left(\frac{[MC]}{[MC]_0}\right)$ gegen t eine Gerade mit der Steigung $-k$ erhalten werden. Da bei verdünnten Lösungen die Absorption des Merocyanins direkt mit der Konzentration korreliert, wurden anstelle der Konzentrationen die Intensitäten im Absorptionsspektrum verwendet. Auch die Halbwertszeit kann aus der Auftragung berechnet werden:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Gl. 3}$$

Wie bereits aus Abbildung 26 b ersichtlich, sind aufgrund der kurzen Lebensdauern innerhalb der linearen Abschnitte kurz nach Beginn der Messung nur wenige Messpunkte vorhanden.*

Aus diesem Grund wurden abgesehen von **SP-OH** nur die Datenpunkte des linearen Bereiches für eine qualitative Abschätzung der Geschwindigkeitskonstante k_1 verwendet, mindestens aber 4 Datenpunkte. Die Ergebnisse für die untersuchten **SPPF**-Polymere, **SP-OH** und **SPF** sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

* Die exakte Beschreibung der Kinetik von matrixgebundenen Spiropyran-Derivaten ist in einigen Fällen^{253,286} komplex und es existiert eine Vielzahl an Modellen, um diese zu beschreiben.²⁸⁷ In dieser Arbeit sollen nur qualitative Halbwertszeiten der gefärbten Spezies abgeschätzt und diskutiert werden, weshalb die Näherung eines Abbaus erster Ordnung für den näherungsweise linearen Anfangsbereich des Zerfalls als ausreichend betrachtet wird.

Tabelle 3 Zusammenfassung der Absorptionsmaxima zu Beginn der Messung, Effektive Ladung pro Fluoren-Einheit, Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten, die aus den Abbaukurven berechnet wurden.

	$\lambda_{\max}(\text{MC})$ zu Beginn	Effektive Beladung pro Seitenkette	k (10^{-2}s^{-1})	$t_{(1/2)}$ (s)
SP-OH	578	-	0,23	300
SPPF-100	581	0,92	0,23	300
SPPF-50	590	0,28	1,7	40
SPPF-Me-S	593	0,40	1,7	40
SPPF-Hex-S	604	0,10	2,0	35
SPF	600	1	2,4	30

In Übereinstimmung mit der graphischen Abschätzung zeigen die Verbindungen **SPPF-50**, **SPPF-Me-S**, **SPPF-Hex-S** und **SPF** relativ kurze Halbwertszeiten der **MC**-Form von etwa 30–40 Sekunden, während sie in **SP-OH** und **SPPF-100** Halbwertszeiten von 300 Sekunden aufweist. **SPF** weist die kürzeste Halbwertszeit $t_{(1/2)}$ von nur 30 Sekunden auf.

Die langen Lebensdauern von **SP-OH** und **SPPF-100** können mit dem deutlich höheren Beitrag von stabilisierenden Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken der Hydroxygruppen (vgl. Abbildung 22), beziehungsweise H-Aggregation erklärt werden. Bei **SPF** tritt ein sehr schneller Abbau ein, welcher sich erst nach 285 Sekunden deutlich verlangsamt und anschließend dem von **SP-OH** und **SPPF-100** annähert. Dies könnte auf eine Überlagerung von zwei exponentiellen Abbauprozessen (Einzelmoleküle vs. H-Aggregate) hindeuten.^[281] Die feinen Abstufungen zwischen den Lebensdauern der **MC**-Form der Polymere **SPPF-50**, **SPPF-Me-S** und **SPPF-Hex-S** sind aufgrund der Ungenauigkeit der Messmethode nicht als signifikant zu bewerten, zeigen jedoch einen Rückgang der Stabilität der gefärbten Zustände gegenüber **SP-OH** und **SPPF-100**.

Um die Reproduzierbarkeit der Schaltung zu messen, wurden die verdünnten Lösungen jeweils 5 Zyklen der An- und Abregung unterworfen. Es wurde jeweils wieder für 20 Sekunden mit UV-Licht bestrahlt und umgehend ein UV-Spektrum aufgenommen. Nach jeder Messung wurde die Lösung für mindestens 5 Minuten (je nach Lebensdauer der Anregung) bei Raumbeleuchtung und Raumtemperatur belassen und erneut ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Es zeigt sich bei allen Verbindungen eine Abnahme der maximalen Intensität mit zunehmender Zyklenzahl, wobei **SP-OH** (Abbildung 27), **SPPF-50** (Abbildung 27 c) und

SPPF-Hex-S (Abbildung 27 f) nach 5 Zyklen mit 78%, 61% und 74% der ursprünglichen Absorptionsintensität die höchste Stabilität aufweisen.

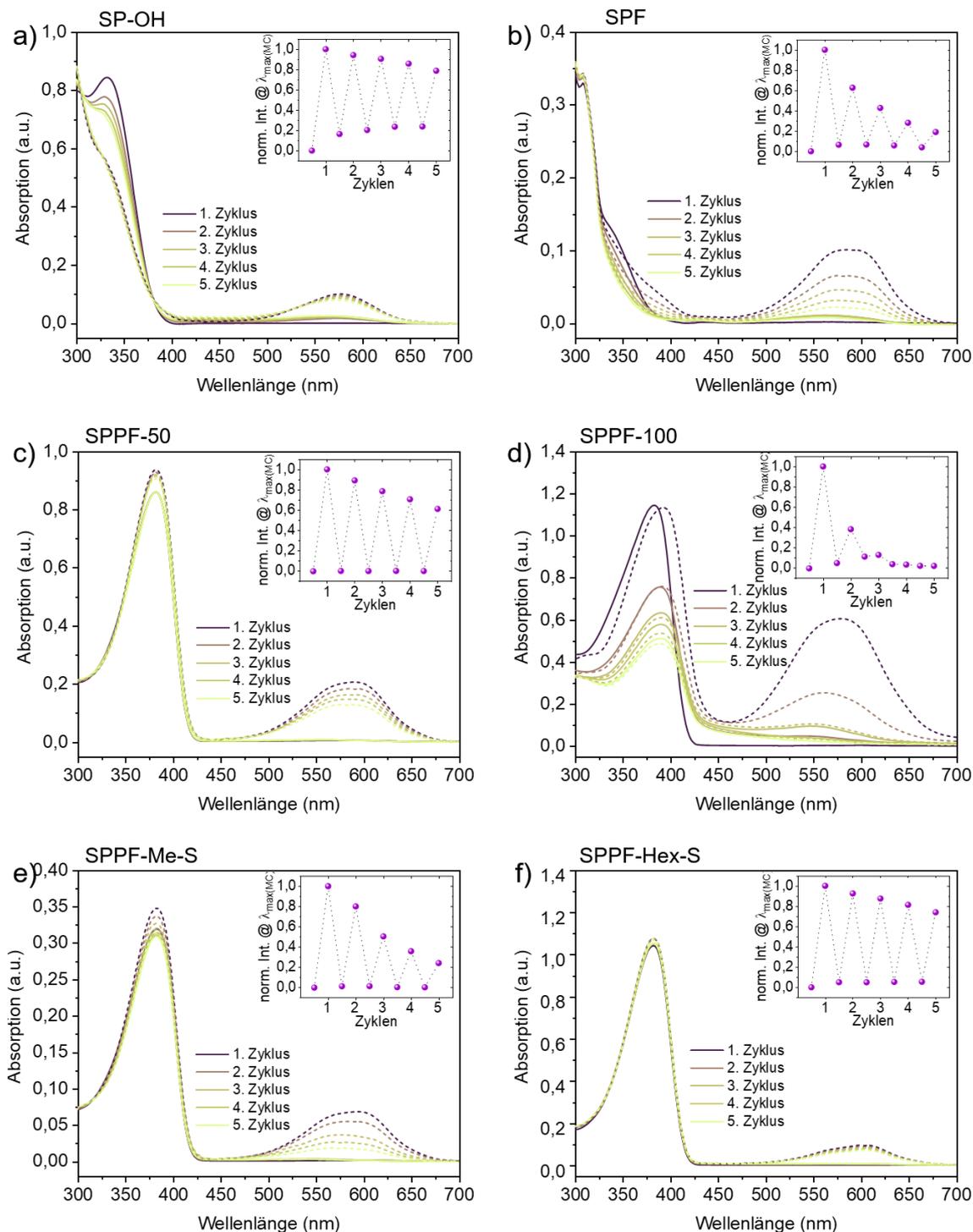


Abbildung 27 Zyklus-Experimente des Merocyaninzustandes in den Verbindungen **a) SP-OH**, **b) SPF**, **c) SPPF-50**, **d) SPPF-100**, **e) SPPF-Me-S** und **f) SPPF-Hex-S**. Eingebettete Diagramme: Auftragung der Intensität am Absorptionsmaximum jeweils vor und unmittelbar nach 20-sekündiger Bestrahlung mit UV-Licht.

Dagegen zeigen **SPF** (Abbildung 27 b), **SPPF-100** (Abbildung 27 d) und **SPPF-Me-S** (Abbildung 27 e) bereits nach 3 Zyklen weniger als 50% der ursprünglichen Intensität. Nach 5

Zyklen weisen **SPF** und **SPPF-Me-S** immerhin noch etwa 20% der ursprünglichen Intensität auf, während bei **SPPF-100** nach dem 3. Zyklus keine Schaltbarkeit mehr beobachtbar ist. Wie eingangs erwähnt, können derartige Abnahmen in der Reproduzierbarkeit der Schaltung mit Photodegradation^[277,278] in Folge von bimolekularen Ereignissen wie Stacking begründet werden. Die irreversible Aggregation des Polymers wird darüber hinaus zu einer Abnahme der Konzentration des Polymers in Lösung führen. Zusammenfassend zeigen die Beobachtungen eine gute Übereinstimmung mit der eingangs aufgeführten Literatur. Die **MC**-Zustände bei **SPF**, **SPPF-50**, **SPPF-Me-S** und **SPPF-Hex-S** zeigen eine Halbwertszeit von 30-45 Sekunden, was mit der schwachen Stabilisierung in Toluol und einem ebenfalls unpolaren Trägermaterial begründet werden kann. Im Vergleich zu ungebundenem, alkylierten **SP-Me** ($t_{1/2}(\text{SP-Me}, 25^\circ\text{C})=12,6 \text{ s}$ in Toluol^[288]) nehmen die Halbwertszeiten zu. Es konnte zudem beobachtet werden, dass eine Verringerung der Beladung mit einer weitgehenden Unterbindung von H-Aggregation (abgeschätzt anhand der Abbaugeschwindigkeit und des Absorptionsmaximums) und damit mit einer starken Verkürzung der Lebensdauer einhergeht. **SPPF-100** und **SP-OH** zeigen die längsten Lebensdauern der **MC**-Form in Toluol. Aufgrund der Absorptionsspektren wird angenommen, dass bei **SP-OH** eine Stabilisierung aufgrund der Hydroxygruppe eintritt, während bei **SPPF-100** Aggregationsphänomene als Ursache wahrscheinlicher sind. In einem großen Zeitintervall tritt beinahe keine Verschiebung des Absorptionsmaximums ein, was für eine zusätzliche Stabilisierung des **SP-OHs** sprechen könnte, während bei **SPPF-100** eine kontinuierliche hypsochrome Verschiebung auftritt. Zudem weist **SPPF-100** nach Bestrahlung mit UV-Licht makroskopische Aggregate auf, welche bei weiterer Bestrahlung in einen sichtbaren Niederschlag übergehen (Abbildung 23 c). In den Zyklen-Experimenten konnte gezeigt werden, dass insbesondere **SPPF-50** und **SPPF-Hex-S** aufgrund ihrer relativen Langlebigkeit der **MC**-Form am Besten für die **SWNT**-Umwicklungs-Experimente geeignet sein sollten.

1.3.3. Herstellung der CP/SWNT-Hybride und Einsatz in Sensoren

In Kooperation mit *Prof. Jana Zaumseil* vom Lehrstuhl Angewandte Physikalische Chemie der Universität Heidelberg wurden die Polymere **SPPF-20**, **SPPF-50** und **SPPF-Hex-S** auf ihre Eignung zum Umwickeln von **SWNTs** untersucht und die erhaltenen Hybride in Dünnschichtbauteilen auf ihre Verwendbarkeit als tragbare UV-Dosimeter und optische Speicherelemente untersucht. Die Experimente wurden von *Merve Balci Leinen* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Zaumseil* durchgeführt und die Abbildungen aus der gemeinsamen

Publikation „Spiropyran-Functionalized Polymer–Carbon Nanotube Hybrids for Dynamic Optical Memory Devices and UV Sensors“ entnommen und auf Deutsch übersetzt.^[289]

Zuerst wurde das direkte Umwickeln der SWNTs durch die SPPF-Polymere am Beispiel von SPPF-20 untersucht, welches jedoch keine monochiralen Hybride lieferte. Aus diesem Grund wurden die SPPF-*n*/(6,5)-SWNT-Hybrid-Dispersionen über einen Polymer-Polymer-Austausch an PFO-Bpy/(6,5)-SWNT-Hybriden hergestellt (Abbildung 28 oben).^[226] Die erhaltenen SPPF-*n*/(6,5)-SWNT-Hybrid-Dispersionen und daraus durch Tropfbeschichtung (engl. *drop-casting*) erhaltenen Filme/Netzwerke wurden im Anschluss auf die Schaltbarkeit der Spiropyran-Einheiten untersucht. Während die Dispersionen während der Schaltung zur MC-Form umgehend aggregierten und aus der Dispersion ausfielen, zeigten die aus den Dispersionen erhaltenen Filme/Netzwerke die erwünschte und von Fong *et al.* bereits für gemischte CP/SWNT-Dispersionen demonstrierte Schaltbarkeit im Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 700 nm (Abbildung 28, unten).^[210]

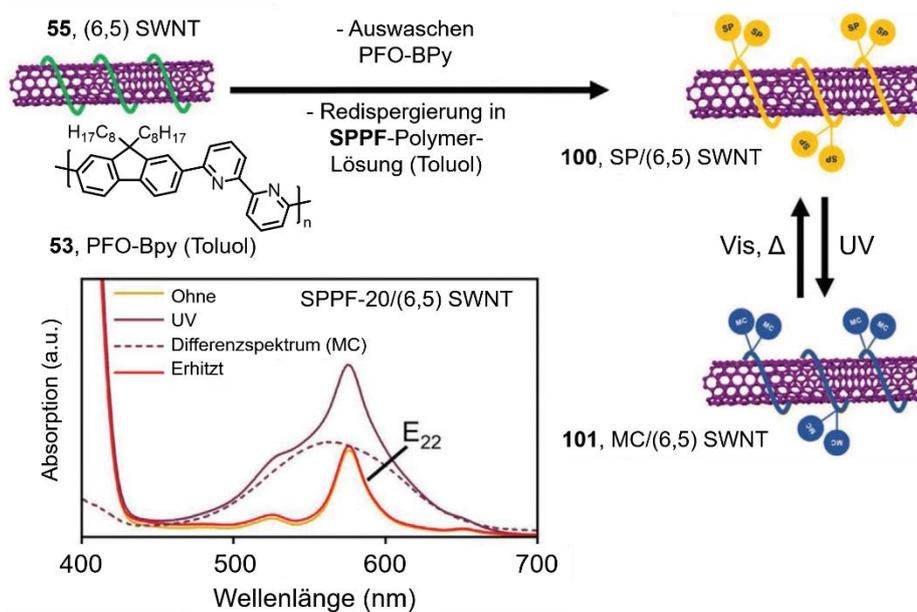


Abbildung 28 Schematische Darstellung des Polymer-Polymer-Austauschs einer PFO-Bpy/(6,5)-SWNT-Dispersion mit den entsprechenden SPPF-Polymeren und Absorptionsspektrum des SPPF-20/(6,5)-SWNT-Films vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht sowie nach dem anschließenden Erhitzen. Die unterbrochene Linie zeigt das Differenzspektrum von bestrahltem und unbestrahltem Film.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Spiropyran-Gruppen auf die Photolumineszenz der SWNTs im Nahinfrarot-Bereich (NIR) untersucht. Dazu wurden Filme auf Glas unter Umgebungsbedingungen schrittweise mit UV-Strahlung bestrahlt (365 nm) und jeweils bei 575 nm angeregt. Die SPPF-20/(6,5)-SWNT-Hybride wiesen dabei eine Haupt-Exzitonenemission (E_{11}) bei 1006 nm mit schwachen Seitenbanden auf, welche charakteristisch für (6,5)-

SWNTs sind.^[290] Durch Bestrahlung mit UV-Licht zeigte sich eine Abnahme der Intensität in Verbindung mit der Ausbildung einer neuen Bande ($\lambda_{\max}=1174$ nm), welche als Trionen-Emission bezeichnet wird (Abbildung 29).^[291]

Trionen sind geladene Exzitonen mit einem zusätzlichen Elektron/Loch, deren Emission bei niedrigeren Energien beobachtet wird als die der Exzitonen. Sie können als Hinweis auf eine erhöhte Ladungsträgerdichte interpretiert werden.^[289] Intensitätszunahmen der Trionenbande in den Photolumineszenzspektren konnten durch weitere UV-Bestrahlung gesteigert werden und zeigten eine vollständige Reversibilität durch kurzes Erhitzen auf 80 °C, sodass ein permanenter Schaden an den **SWNTs** ausgeschlossen werden konnte.

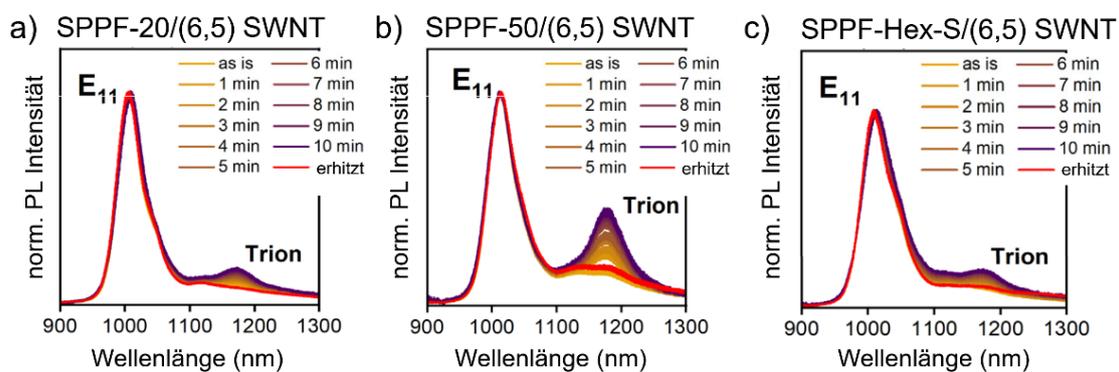


Abbildung 29 Auftragung der normierten Photolumineszenz-Intensität nach Bestrahlung mit UV-Licht und nach dem Erhitzen auf 80°C von a) **SPPF-20**, b) **SPPF-50** und c) **SPPF-Hex-S** im Bereich von 900 bis 1300 nm.

Die **SPPF-50/(6,5)-SWNT-Hybride** wiesen diesen Effekt ebenfalls in einer stärker ausgeprägten Form auf, sodass die Trionen-Emission eine mit der Exzitonen-Emission vergleichbare Intensität zeigt (Abbildung 29 b). Auch hier waren die Prozesse vollständig reversibel. Hybride basierend auf **SPPF-Hex-S** zeigten die gleichen Veränderungen des Photolumineszenz-Spektrums, wenngleich hier eine schwächere Ausprägung als bei den **SPPF-50/(6,5)-SWNT-Hybriden** beobachtet wird (Abbildung 29 c). Als Referenz diente das Polymer Poly(9,9-didodecylfluoren) **PF12** beziehungsweise dessen **PF12/(6,5)-SWNT-Hybride**, die über dieselbe Methode hergestellt und untersucht wurden. Bei diesen zeigte sich ebenfalls ein Abfall in der Intensität der Exzitonen-Photolumineszenz, welche jedoch nicht regeneriert werden konnte. Der Abfall der Intensität wird hier Photodegradation wie der Bildung von Keto-Defekten zugeschrieben.^[292]

Aus den Beobachtungen und den Vergleich mit **PF12** konnte geschlossen werden, dass das Quenching der Exzitonen-Photolumineszenz der **SWNTs** durch die **MC-Form** der Polymere verursacht wird. Eine der möglichen Erklärungen dafür könnte die Anreicherung und

Stabilisierung von Ladungen (Elektronen oder Löcher) und ein damit verbundener strahlungsloser Zerfall sein.^[293] Für den hohen Dotierungsgrad sprach darüber hinaus die starke Ausprägung der Trionen-Emission. Aus den Spektren kann nicht direkt geschlossen werden, ob die Trionen-Photolumineszenz durch n- oder p-Dotierung induziert wird. Für gewöhnlich ist die p-Dotierung unter Umgebungsbedingungen begünstigt, während die n-Dotierung an der Luft nicht möglich ist.^[294] Die Trionenphotolumineszenz korreliert zudem mit der Photoisomerisierung des Spiropyran, ist über Minuten an der Luft stabil und nimmt mit der Spiropyran-Beladung zu. Des Weiteren tritt sie nicht bei den **P12/(6,5)-SWNT** Hybriden auf, sodass angenommen werden kann, dass positive Ladungen durch Sauerstoff induziert und durch den **MC-Dipol** stabilisiert werden.^[289]

Da die zusätzlichen Ladungsträger bei einer konstanten angelegten Spannung zu einer UV-abhängigen Stromzunahme führen sollten, wurden die **SPPF-50/(6,5)-SWNT**-Hybride zwischen zwei Goldelektroden (Kanallänge 5 μm , -weite 10 mm) auf Glas aufgebracht (*drop-casting*, Abbildung 30 a).

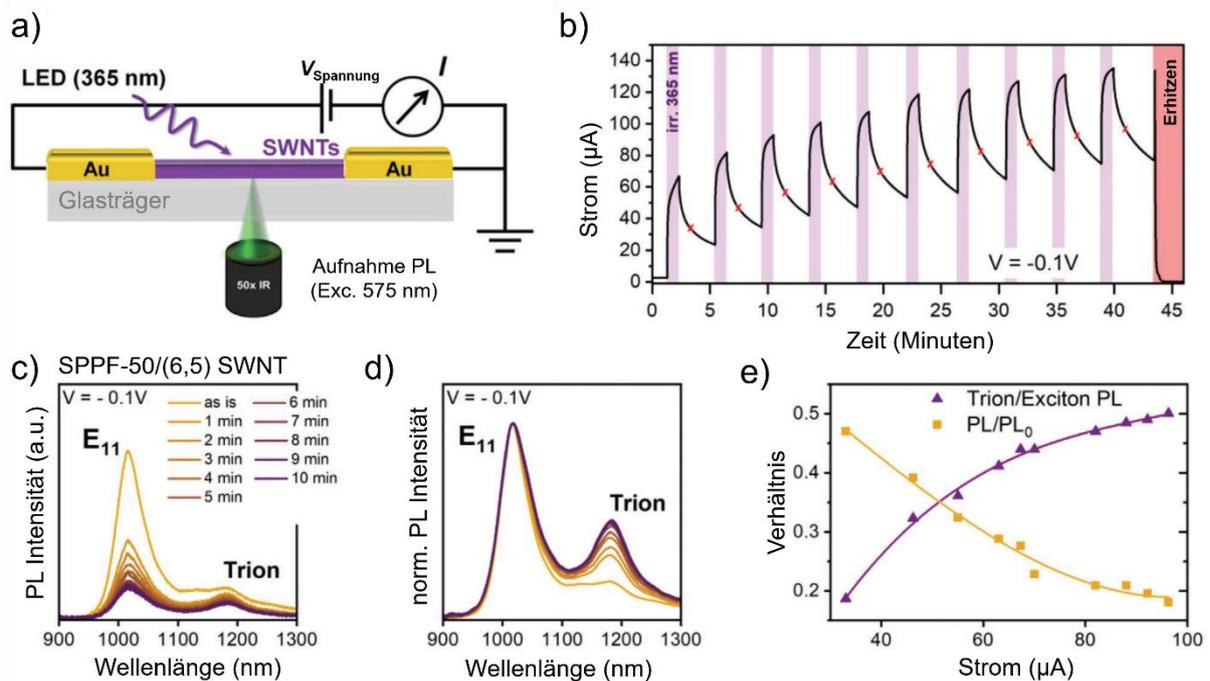


Abbildung 30 a) Schematische Darstellung des Messaufbaus der über *drop-casting* erhaltenen **CP/(6,5)-SWNT**-Netzwerke, kontaktiert mit Goldelektroden auf einem Glasträger für eine **b)** kontinuierliche Messung des Stromes bei einer niedrigen angelegten Spannung unter schrittweiser Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm, 1 Minute pro Intervall, violett unterlegt) unter Umgebungsbedingungen und nach dem Erhitzen auf 80 °C (roter unterlegt). **c)** Messung der Photolumineszenz-Intensität in Abhängigkeit der gesamten Bestrahlungszeit und **d)** normalisierte Photolumineszenz-Spektren. **e)** Korrelation des Verhältnisses der Trionen-zu-Exzitonen Emission und der Reduktion der E_{11} -Emission (PL/PL_0) gegen den gemessenen Strom während der Photolumineszenz-Messung.

Der Stromfluss durch das Netzwerk wurde bei einer konstanten, niedrigen Spannung von -0,1 V unter schrittweiser Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) unter Umgebungsbedingungen aufgenommen. Zudem wurden die Photolumineszenz-Spektren jeweils eine Minute nach jedem UV-Bestrahlungsschritt gemessen (Abbildung 30 c, d). In Abbildung 30 b wurden die Bestrahlungsschritte violett unterlegt. Die roten Kreuze bezeichnen die Zeitpunkte, zu denen die Photolumineszenz-Spektren aufgenommen wurden ($\lambda_{\text{exc}}=575$ nm). In Übereinstimmung mit den oben dargestellten Daten nimmt die Exzitonen-Emission der **SWNTs** ab und die relative Trionen-Emission, bezogen auf die normierten Photolumineszenzspektren, mit jedem Bestrahlungsschritt zu (Abbildung 30 e). Der Stromfluss nimmt mit der Bestrahlung um einen Faktor von 100 zu, was die Beweglichkeit der zusätzlichen Ladungsträger beweist. Nach einem sprunghaften Anstieg (2-4 s), steigt der Strom über die gesamte Zeit der Bestrahlung an (60 s). Nachdem die UV-Bestrahlung beendet wurde, nimmt der Strom nur langsam ab.

Während die Relaxation auf den ursprünglichen Strom vor der Bestrahlung Stunden gedauert hätte, genügt das Aufwärmen auf 80 °C für 15 s, um alle Anzeichen der p-Dotierung rückgängig zu machen oder sogar auf ein geringeres Niveau abzusenken (Abbildung 30 b, rot unterlegt). Ein **PF12/(6,5)-SWNT**-Hybrid-Netzwerk wurde in einem identischen Bauteilaufbau als Referenz verwendet und die Messung analog wiederholt. Bestrahlung mit UV-Licht führte zu einem geringen Fotostrom, welcher aber um eine bis zwei Größenordnungen kleiner war als im Bauteil mit dem **SPPF-50/(6,5)-SWNT**-Hybridnetzwerk. Hier kommen die Spaltung von Exzitonen und eine Dotierung durch Luftsauerstoff als Erklärung in Frage, allerdings ohne die Stabilisation durch das Merocyanin.

Ein direkter Vergleich beider Bauteile unter schrittweiser Bestrahlung auf der gleichen Zeitskala ist in Abbildung 31 a (**SPPF-50**) und Abbildung 31 b (**PF12**) dargestellt. Einerseits ist das Photolumineszenzquenching aufgetragen (blau), im Vergleich dazu der Strom in logarithmischer Auftragung (blau). Es zeigt sich für das **SPPF-50/(6,5)-SWNT**-Hybridnetzwerk eindeutig eine Zunahme des Stroms, welcher den Effekt für das **PF12/(6,5)-SWNT**-Hybridnetzwerk um mindestens eine Größenordnung überschreitet. Die dargestellten Ströme nehmen direkt mit der Bestrahlungszeit zu und sind beim Bauteil auf Basis der **SPPF-50(6,5)-SWNT**-Hybride nahezu unabhängig davon, ob die Bestrahlung schrittweise oder kontinuierlich erfolgt (Abbildung 31 c und d). Auch für die auf den **SPPF-50/(6,5)-SWNT**-Hybriden beruhenden Bauteile wurde die Reproduzierbarkeit der Schaltung untersucht. Dazu wurde das Bauteil jeweils eine Minute mit UV-Strahlung bestrahlt und im Anschluss 15 s auf 80 °C erhitzt. Es zeigte sich beinahe kein Verlust der Reproduzierbarkeit der Schaltung nach 7 Zyklen, lediglich eine leichte Verschiebung der Basislinie konnte festgestellt werden

(Abbildung 31 e). Diese ist nicht unüblich und müsste in entsprechenden Bauteilen elektronisch kompensiert werden. Die hohe Reproduzierbarkeit der Isomerisierungsreaktion in derart einfachen Bauteile könnte selbige zu vielversprechenden Kandidaten für die Anwendung in UV-Dosimetern oder optischen Datenspeichermedien machen, welche durch einfaches Erhitzen zurückgesetzt werden können.

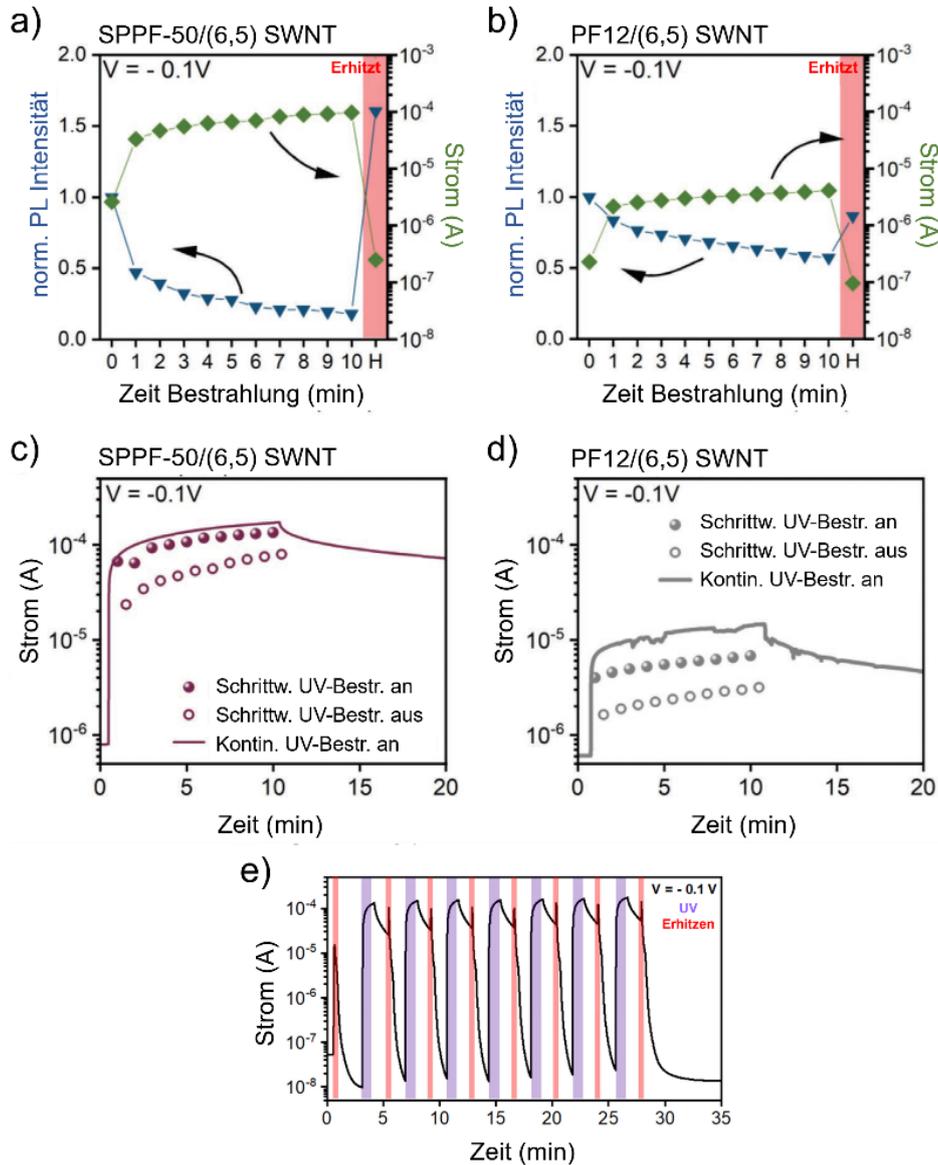


Abbildung 31 Vergleich zwischen **a) SPPF-50/(6,5)-SWNT-** und **b) PF12/(6,5)-SWNT-**Hybridnetzwerken bezüglich der Änderung der E_{11} -Emissionsintensität und des Stromflusses mit der gesamten Bestrahlungsdauer. Zeitabhängige Stromzunahme während kontinuierlicher (durchgezogene Linie) und schrittweiser UV-Bestrahlung (Punkte) für 10 Minuten, gefolgt von langsamer Stromabnahme in der Dunkelheit für **c) SPPF-50/(6,5)-SWNT-** und **d) PF12/(6,5)-SWNT-**Hybride. e) Untersuchung der Reversibilität des Schaltens für das **SPPF-50/(6,5)-SWNT-**basierte Bauteil.

1.3.4. Zusammenfassung des Teilkapitels 1.3

In diesem Teilkapitel konnten über eine Kupplung nach *Yamamoto* Polyfluoren-Vorläufer mit mittleren Molekulargewichten M_n von 10–17 kg/mol und mit einer theoretischen Funktionalisierbarkeit der vorhandenen Alkylketten von 5, 10, 20, 50 und 100 % hergestellt werden. Über eine basische Esterspaltung konnten die Ethylester vollständig entfernt werden, durch Messung der optischen- und der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde die Stabilität der Polyfluorene unter diesen Bedingungen nachgewiesen.

Es konnte am Beispiel der Funktionalisierung durch **SP-OH** gezeigt werden, wie sich diese Vorläuferpolymere dazu eignen, die Polyfluorene im letzten Schritt mit einer reizresponsiven Einheit zu versehen. Dazu wurde eine Herangehensweise nach *Duchateau et al.* adaptiert.^[236] Neben dem bifunktionalen Monomer **74** wurden ebenfalls asymmetrisch funktionalisierte Monomere **F-COOEt-Hex-S** und **F-COOEt-Me-S** verwendet, um die Wechselwirkung von funktionalen Spiropyran-Molekülen beziehungsweise den Abstand vom Polymerrückgrat zu reduzieren und so die intramolekulare Wechselwirkung der Spiropyran-Moleküle, wie zum Beispiel durch Aggregation, zu unterdrücken. Alle Polymere wurden bezüglich ihrer Absorptions- und Emissionseigenschaften, insbesondere in Folge einer UV-Bestrahlung untersucht. Die Umwandlung des Spiropyrans in das Merocyanin ging bei den Polymeren mit dem Auftreten einer Absorptionsbande einher, deren Lage stark von der Matrix abhängig war und eine hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Beladung zeigte. Die **SPPF**-Polymere zeigten bei den höherbeladenen **SPPF-50**, **SPPF-Me-S** und **SPPF-100** auch bei Anregung mit 360 nm eine stark bathochrom verschobene Photolumineszenz, die dem Merocyanin zugeschrieben wird. Von den genannten Polymeren zeigt **SPPF-100** die intensivste Photolumineszenzbande im Bereich um 670 nm, welche sowohl bei 360 nm, als auch bei 570 nm angeregt werden kann. Des Weiteren zeigte sich bei diesem Polymer durch Bestrahlung mit UV-Licht eine irreversible Ausfällung des Polymers aus Toluol.

Die **SPPF**-Polymere unterschiedlicher Beladung wurden bezüglich ihrer Struktur charakterisiert und einfache kinetische Untersuchungen durchgeführt. Die Abbau- und Reproduzierbarkeitsmessungen über UV/Vis-Absorptionsspektroskopie deuteten an, dass sich die Polymere **SPPF-50** und **SPPF-Hex-S** für eine Untersuchung der Wechselwirkung mit **(6,5)-SWNTs** eignen. Die Messungen zeigten, wie eine Bestrahlung mit UV-Licht, beziehungsweise ein Erhitzen der bestrahlten Bauelemente, den Stromfluss in den **CP/(6,5)-SWNT**-Hybrid-basierten Transistoren bei geringen Spannungen modulieren können und erlaubten es, zusammen mit den Photolumineszenz-Messungen und dem Vergleich mit dem

Referenzpolymer **PF12** die Hypothese einer Merocyanin-induzierten Stabilisierung von freien Ladungsträgern zu verifizieren. Diese Stabilisierung führte zu einer um zwei Größenordnungen höheren Leitfähigkeit nach Bestrahlung und wies eine hohe Reproduzierbarkeit der Isomerisierungsreaktion auf, was die Bauteile zu vielversprechenden Kandidaten für eine Anwendung in tragbaren UV-Dosimetern oder optischen Speichermedien machen könnte.

1.4. Oligoether-funktionalisierte Polyfluorene

1.4.1. Einführung

Da sich die Verwendung von zyklischen und linearen Oligoethern als Seitenkette von **CPs** zur Verbesserung der Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und zur Detektion von Metallionen bewährt hat, soll der Fokus in diesem Kapitel auf die Synthese entsprechender Derivate gelegt werden. Die Wechselwirkung von polaren Seitenketten mit Metallionen und die Anwendung derartiger **CPs** als Sensormaterialien wurde bereits ausführlich in der Einleitung diskutiert, deshalb soll im Folgenden kurz auf die Vorteile in Bezug auf die Wechselwirkung mit **SWNTs** und mit polaren Lösungsmitteln eingegangen werden.

Jia et al. stellten ein strukturell simples Polyfluoren mit Triethylenglycolmethyletherseitenketten (**102**, Abbildung 32 a) vor und verglichen dieses qualitativ mit dem unpolaren Poly(didodecylfluoren) (**PF12**) bezüglich der Umwicklung von **SWNT**-Gemischen in unterschiedlichen Lösungsmitteln.^[295] Sie konnten mit den polaren Derivaten sowohl eine höhere Reinheit der Dispersionen, als auch höhere Konzentrationen der **SWNTs** in Chlorbenzol erreichen. Während viele Studien zur Umwicklung von **SWNTs** mit unpolaren **CPs** in unpolaren Lösungsmitteln existieren, stellten *Ouyang et al.* einige Grundprinzipien zur effizienten **SWNT**-Aufreinigung mit amphiphilen Polymeren in polaren Lösungsmitteln vor.^[207] Sie nutzten dazu das polare Poly(di(triethylenglycolmethylether)fluoren-*alt*-2,5-pyridin) **103** (Abbildung 32 a) um **SWNT**-Dispersionen in polaren Lösungsmitteln wie THF, Dioxan und Diethylenglycolmonomethylether in Toluol herzustellen. Die Autoren erreichten so eine hohe Löslichkeit des Polymers und eine gute Dispergierbarkeit der **SWNT**-Hybride und konnten in hohen Reinheiten halbleitende **SWNTs** isolieren.^[207] *Chen et al.* nutzten dagegen komplexere Donor-Akzeptor-Copolymere wie **104** um thermoelektrische Komposite herzustellen (Abbildung 32 a).^[296] Auch hier wurden vorteilhafte Wechselwirkungen der Polymere mit den Kohlenstoffnanoröhrchen beobachtet und unter anderem anhand der UV/Vis-, Röntgendiffraktometrischen- und Raman-spektroskopischen Daten belegt, und äußerte sich in

einer höheren elektrischen Leitfähigkeit und einem hohen *Seebeck*-Koeffizienten der Komposite, was ebenfalls eine erhöhte thermoelektrische Leistungsfähigkeit ermöglicht.^[296]

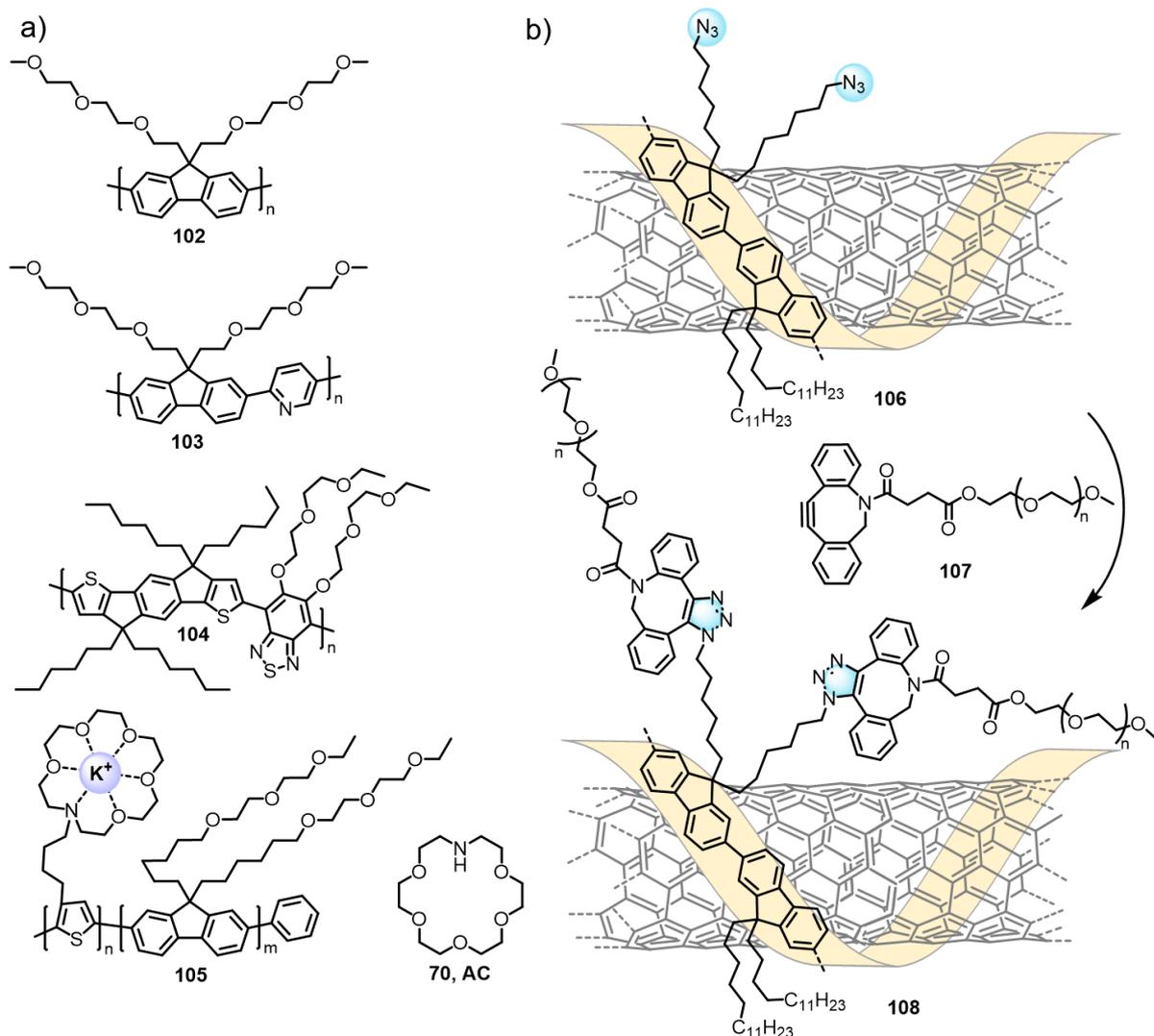


Abbildung 32 a) Beispiele für einige CPs mit polaren Seitenketten, welche zur Verarbeitung von Kohlenstoffnanoröhren (**102**^[295], **103**^[207], **104**^[296]) oder zur Detektion von Metallionen eingesetzt wurden (**105**^[297]), b) Beispiel für die polymeranaloge Umsetzung eines Azid-funktionalisierten CP/SWNT-Hybriden **106** mit polaren PEG-Cycloalkinen (**107**) zum polaren CP/SWNT-Hybriden **108**.^[213]

Um polare Gruppen an Polyfluorene anzubringen, können bereits polare Monomere zum Polymer umgesetzt werden, oder die polare Seitengruppe polymeranalog eingebracht werden, wie es beispielsweise *Kraft* am Beispiel von Polythiophenen und neutralen Diblockcopolymeren wie **105** demonstrierte (Abbildung 32). Er nutzte dazu ein Vorläufer-Polymer mit Bromhexylseitenketten und funktionalisierte dieses mit kommerziell erhältlichem 1-Aza[18]-krone-6 (**AC**). Das Polymer zeigte im Anschluss einen ausgeprägten Chromismus bei der Variation des Lösungsmittels, der Temperatur sowie der Anwesenheit von Protonen beziehungsweise Metallionen.^[297] *Fong et al.* demonstrierten eine ähnliche Herangehensweise

direkt am **CP/SWNT**-Hybriden **106** über Klick-Chemie, wodurch die Autoren die unpolaren Hybride einerseits durch Reaktion mit einem reaktiven **PEG**-Cycloalkin (**107**, Abbildung 32 b), aber auch durch Funktionalisierung mit *D*-Mannose, Polydimethylsiloxan und zwitterionischem Sulfobetain in Wasser dispergierbar machten (**108**, Abbildung 32 b).^[213,298] Die Zunahme der Hydrophilie der Halbleiterschicht konnte auch in Feldeffekt-Transistoren (**FETs**) genutzt werden, bei denen Wasser als Dielektrikum eingesetzt wird, worauf im folgenden Kapitel kurz eingegangen werden soll.

1.4.1.1. Elektrolyttransistoren auf Wasserbasis

FETs werden häufig nach dem Dünnschichttransistor-Prinzip hergestellt, weshalb die generelle Funktionsweise und der Aufbau eines solchen Bauteils kurz anhand eines Top-Gate-Aufbaus erläutert werden sollen. In diesem sind auf einem Substrat zwei Elektroden (häufig Gold) aufgedampft, die Source- (Quell-) und die Drain- (Ablauf-) Elektrode (Abbildung 33 a). Durch die Schicht eines Halbleiters wie z.B. **(6,5)-SWNTs** getrennt wird ein Dielektrikum aufgebracht und darauf eine weitere, sogenannte Gate- (Steuerungs-) Elektrode. Der Bereich zwischen den Elektroden bildet den Leitungskanal, dessen Länge L durch den Abstand von Source- und Drain-Elektrode und dessen Breite mit der Länge von Source- und Drain-Elektrode W begrenzt wird. Die Dielektrikumsschicht besteht zum Beispiel aus nicht-leitenden Materialien wie Polymethylmethacrylat (**PMMA**) oder Hafniumoxid (HfO_x).^[299] Wird an der Gate-Elektrode eine negative Spannung U_G (bei p-Halbleitern) angelegt (bei einer geerdeten Source-Elektrode, alle Spannungen beziehen sich auf diese Elektrode), entsteht ein elektrisches Feld senkrecht zu den Schichten. An der Grenzfläche zwischen Isolator und Halbleiter reichern sich positive Ladungsträger an. Wird in diesem Aufbau auch an der Drain-Elektrode eine Spannung U_D angelegt, werden die Löcher von der Source- zur Drain-Elektrode transportiert und es tritt der sogenannte „An“-Zustand ein. Der komplementäre „Aus-Zustand“ ist gegeben, wenn im Falle von undotierten Halbleitern $U_G = 0$ ist.

Jeder **FET** lässt sich mit einigen Kenngrößen charakterisieren, zu denen die Schwellspannung (engl. „*threshold voltage*“) U_T , das An/Aus-Verhältnis $I_{\text{an}}/I_{\text{aus}}$ und die Ladungsträgermobilität μ gehören.

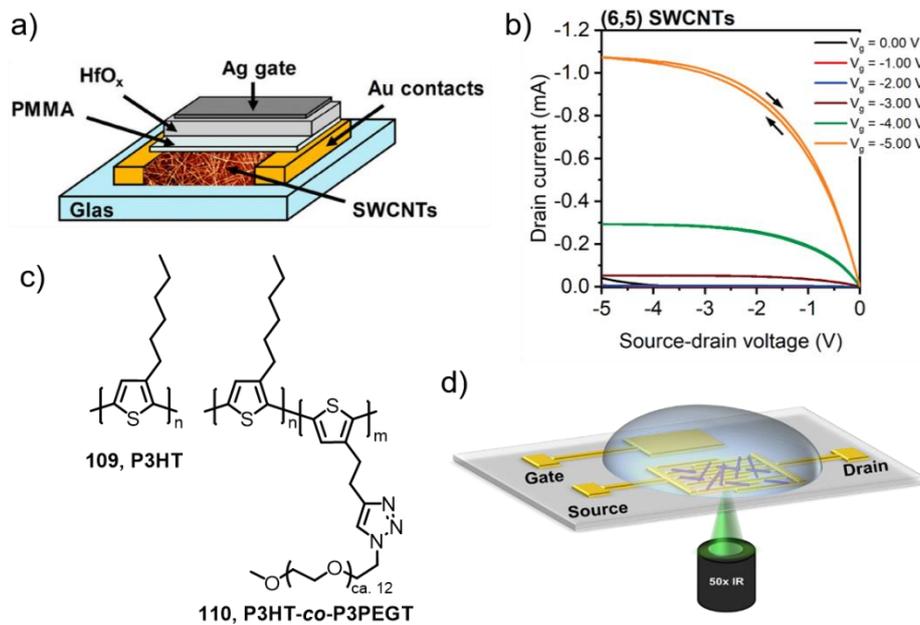


Abbildung 33 a) Beispiel für einen Top-Gate-Aufbau eines FETs mit (6,5)-SWNTs als aktive Schicht. b) Beispiel für Ausgangskennlinien am Beispiel dieses Transistors. Entnommen mit freundlicher Genehmigung aus ^[299] Copyright 2021, American Chemical Society. c) Strukturformeln von P3HT und P3HT-co-P3PEGT. d) Beispiel eines Transistors mit Wasser als Dielektrikum. Entnommen mit freundlicher Genehmigung aus Literaturstelle ^[226]. Copyright 2021 American Chemical Society.

Die Schwellspannung U_T beschreibt die Spannung U_G , bei welcher der Feldeffekt einsetzt und ist ein Maß für Leckströme, die beispielsweise durch Fallenzustände verursacht werden. Das An/Aus-Verhältnis I_{an}/I_{aus} sollte idealerweise sehr groß sein, um eine klare Unterscheidung der Zustände zu gewährleisten. Die Ladungsträgermobilität bestimmt, neben anderen Faktoren wie den Dimensionen des Bauteils und der Größe der anzulegenden Spannung, die Leistungsaufnahme und die Schaltgeschwindigkeit des Transistors. Die Ladungsträgermobilität kann aus der Ausgangskennlinie des Transistors, also einer Auftragung des Source-Drain-Stroms I_D gegen die Drain-Spannung U_D bei verschiedenen Gate-Spannungen U_G , erhalten werden (Abbildung 33 b). Es lassen sich bei den Kennlinien zwei Bereiche unterscheiden. Der lineare Bereich, bei dem der Stromfluss linear von der Drain-Spannung abhängig ist, geht bei höheren Spannungen in einen Sättigungsbereich über. Der Source-Drain-Strom I_D im linearen Bereich kann nach Gleichung 3 angegeben werden.

$$I_D = \frac{WC_i}{L} \mu_{FET,lin} \left[(U_G - U_T)U_D - \frac{U_D^2}{2} \right] \quad (3)$$

Dabei ist C_i die Kapazität pro Flächeneinheit des Halbleiters und $\mu_{FET,lin}$ die Ladungsträgermobilität im linearen Bereich. Im linearen Bereich kann die Feldeffekt-

Ladungsträgermobilität direkt aus der Steigung der sogenannten Transferkennlinie berechnet werden, einer Auftragung des Source-Drain-Stromes gegen die Gate-Spannung bei konstanter Drain-Spannung.^[300] Bei $U_D \ll (U_G - U_T)$ kann nach Gleichung 4 die Steigung und somit bei bekannter Kapazität die Ladungsträgermobilität für den linearen Bereich erhalten werden.^[300] Eine wichtige Kenngrößen zur Beschreibung und zum Verständnis von Transistoren vor allem für den Einsatz als Sensoren ist darüber hinaus die Transkonduktanz, welche die Änderung von I_D mit U_G bei konstantem U_D beschreibt und ebenfalls über Gleichung 4 berechnet werden kann. Bei Sensoren ist die Transkonduktanz ein Maß für die Sensitivität/Effektivität der Übertragung, da sie die Stromänderung bei kleinen Spannungsänderungen an der Gate-Elektrode beschreibt.

$$\frac{\partial I_D}{\partial U_G} = \frac{WC_i}{L} \mu_{FET,lin} U_D \quad (4)$$

Im Sättigungsbereich der Kurve gilt unter der Voraussetzung $U_D > (U_G - U_T)$ für den Source-Drain-Strom Gleichung 5.

$$I_D = \frac{WC_i}{2L} \mu_{FET,sat} (U_G - U_T)^2 \quad (5)$$

Bei den Gleichungen 4 und 5 ist zu beachten, dass die Mobilitäten meist signifikant von der Gate-Spannung und der Temperatur abhängen, weshalb sie eher eine Abschätzung der Ladungsträgermobilität erlauben.^[300]

Neben **FETs** gibt es auch Elektrolyt- und elektrochemische Transistoren, bei denen die Funktion des Dielektrikums von einem Elektrolyten wie zum Beispiel Wasser^[226] oder ionischen Flüssigkeiten^[301] übernommen wird. Hierbei wird das Aufladen des Halbleiters nicht durch den Feldeffekt, sondern durch das Anlagern von Ionen am Halbleiter erreicht. Es genügen bereits geringe Spannungen von < 1 V, um diese Transistoren zu schalten und sie weisen durch das Bilden einer elektrochemischen Doppelschicht („*electrical double layer*“, **EDL**) eine hohe Kapazität auf. Diese Vorteile gegenüber **FETs** gehen mit einem langsameren Schaltverhalten und nicht selten mit ausgeprägten Hysteresen der Ausgangskennlinien einher.

Die ersten Transistoren mit reinem Wasser als Dielektrikum publizierten *Kergoat et al.* unter Verwendung von Poly(3-hexylthiophen) (**P3HT**, Abbildung 33 c) als halbleitende Schicht. Die Autoren hoben, neben der geringen Betriebsspannungen, insbesondere die Einfachheit des Aufbaus sowie die mögliche Verwendung derartiger Systeme als Biosensoren als Vorteile hervor, da die Kompatibilität des wässrigen Mediums insbesondere für den Nachweis biologischer Prozesse wie z.B. Wechselwirkungen von Enzym und Substrat vorteilhaft ist.^{[302-}

^{304]} *Yaman et al.* untersuchten, ob die Hydrophilie des Halbleiters einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Transistors hat, welche unter anderem von Parametern wie Ladungsträgerbeweglichkeiten, dem An-Aus-Verhältnis, der Kapazität und der Transkonduktanz abhängen.^[305] Dazu verglichen die Autoren **P3HT** mit einem Copolymer, in dessen Seitenketten über Klick-Chemie partiell Polyethylenglycol-Seitenketten (**PEG**) eingebracht wurden (**P3HT-co-P3PEGT**, Abbildung 33 c). Die erhaltenen Kenngrößen des An/Aus-Verhältnisses sowie die Transkonduktanz g_m , Kapazität C_i und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ , mit Wasser und mit 100 mM NaCl-Lösung als Elektrolyt wurden in Tabelle 4 vergleichend zusammengefasst. Es zeigt sich sehr deutlich, dass sowohl die Einführung von polaren Seitenketten, als auch die Verwendung von NaCl-Lösung einen signifikanten Einfluss auf die wichtigen Parameter des Ein-/Ausverhältnisses I_{an}/I_{aus} und die Transkonduktanz haben, was sich in einer Zunahme beider Werte äußert. Diese kann vor allem bei Materialien wie Polythiophenen, welche eine eher geringe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen, mit einer hohen, mit der Hydrophilie zunehmenden Kapazität begründet werden. So zeigt sich, bei vergleichbarer Ladungsträgermobilität, für **P3HT-co-P3PEGT** eine deutlich höhere Kapazität als für **P3HT**.^[305]

Tabelle 4 Vergleich der Parameter An-/Ausverhältnis I_{an}/I_{aus} , Transkonduktanz g_m , Kapazität C_i und der Ladungsträgerbeweglichkeit μ für die Polythiophene **P3HT** und **P3HT-co-P3PEGT** mit unterschiedlichen Elektrolyten.

Polymer	I_{an}/I_{aus} (A/A)	g_m (μ A/V)	C_i (μ F/cm ²)	μ (cm ³ /Vs)
P3HT Wasser	43	2,5	-	-
P3HT-co-P3PEGT Wasser	130	3,9	-	-
P3HT NaCl-Lsg.	141	7,2	15	$5,6 \times 10^{-3}$
P3HT-co-P3PEGT NaCl-Lsg.	217	11,9	28	$6,1 \times 10^{-3}$

Da sich die **EDL**-Kapazität an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt bildet, begründeten die Autoren die geringere Leistungsfähigkeit von **P3HT** gegenüber dem hydrophilen **P3HT-co-P3PEGT** mit dessen Hydrophobie, welche die Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum und somit die **EDL**-Kapazität verringert.^[302,305]

1.4.2. Motivation und Strategie

Die in diesem Kapitel hergestellten Polymere lassen sich in zwei Klassen unterteilen. Zum einen soll durch den Austausch der Alkyl-Seitenketten gegen polare Oligoether-Seitenketten an

gängigen Polymeren wie **PF12** und **PFO-Bpy** beziehungsweise dessen Hybriden mit (6,5)-**SWNTs** eine vergleichbare Untersuchung durchgeführt werden, wie sie *Yaman et al.* am Beispiel von Polythiophenen beschreiben. Wie zuvor erwähnt sind **PF12** und **PFO-Bpy** bewährte Polymere zum Umwickeln von **SWNTs** aus Gemischen und wurden bereits erfolgreich für die Fabrikation von Transistoren eingesetzt. Um auch den Einsatz in Elektrolyttransistoren mit Wasser zu untersuchen, soll die Synthese der hydrophilen, mit Tetraethylenglycol (**TEG**) verknüpften Analoga **TEG-PF-Bpy** und **TEG-PF** realisiert werden, um ihre Eignung für derartige Bauteile zu testen (Abbildung 34, 1. Teil).

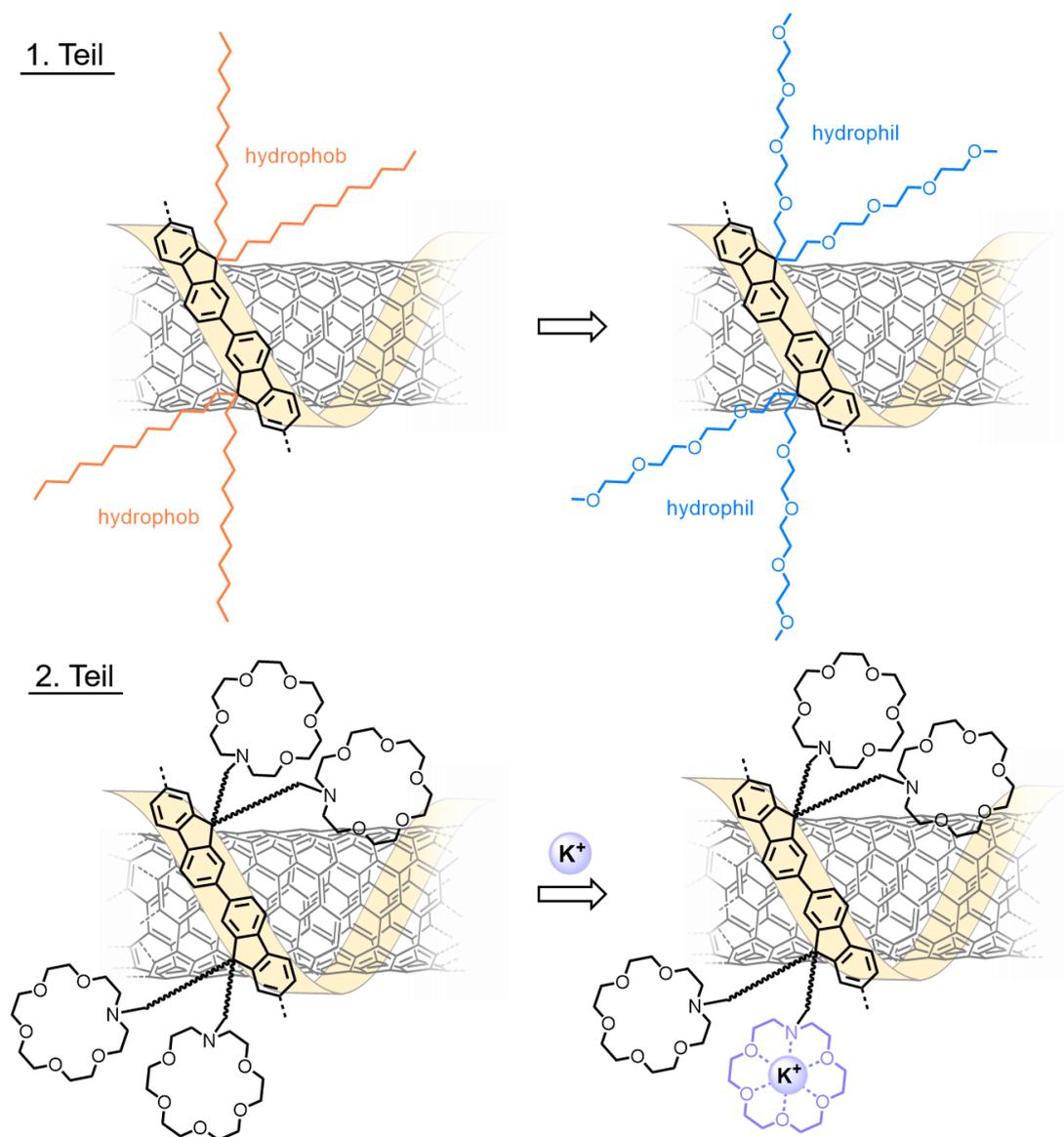


Abbildung 34 Schematische Darstellung der Zielsetzung zur Herstellung polarer CPs für die Anwendung als ionensensitive SWNT-Hybrid-Materialien.

Darüber hinaus soll die Eignung von zyklischen Oligoethern wie dem hier verwendeten polymergebundenen AC zur Komplexierung von spezifischen Ionen wie Kalium untersucht

werden (Abbildung 34, 2. Teil), welche beispielsweise von *Bäuerle und Mitarbeitern* intensiv an Polythiophenen studiert wurde.^[49,50] Dazu sollte einerseits der polymeranaloge Ansatz der nukleophilen Substitution an Hexylbromiden nach Kraft^[297] und andererseits der Zugang über die Amidierung an den zuvor verwendeten Carboxy-funktionalisierten Copolymeren **PF-COOH-10** und **PF-COOH-50** untersucht werden. Aus derartigen **CP/SWNT**-basierten Transistoren könnten so beispielsweise ionensensitive und –responsive Sensoren erhalten werden.

1.4.3. Diskussion und Ergebnisse

1.4.3.1. Monomersynthese

In Abbildung 35 ist die Synthesesequenz zur Herstellung einiger Polyfluorene mit unterschiedlichem Anteil polarer Seitenketten dargestellt. Ausgehend von **71b** wurde das polare Fluorenmonomer **113** über nukleophile Substitution mit den tosylierten Tetraethylenglycolmethylether-Seitenketten (**TEG**) funktionalisiert. Dazu wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *Gut et al.* mit *n*-Buthyllithium **71b** zweifach deprotoniert, um das jeweilige Fluorenylanion zu erhalten, welches im Anschluss das Tosylat **112** nukleophil substituieren kann.^[306] Das Produkt **113** wurde in einer Ausbeute von 73 % isoliert. Der Erfolg der Synthese kann mithilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie verifiziert werden. Hier zeigt sich ein Verschwinden der benzyllischen Protonen von **71b** im Bereich um 4 ppm^[307] und, stattdessen, das Auftreten der charakteristischen Signale der **TEG**-Kette im aliphatischen Bereich, insbesondere der Protonen des Methylethers bei 3,39 ppm. Zudem stimmte das Masse-Ladungsverhältnis m/z [**113+H**]⁺ = 705,1506, welches über Massenspektrometrie (APCI) erhalten wurde, gut mit dem berechneten Wert von 705,1458 überein. **112** wurde zuvor über eine literaturbekannte Veresterung ausgehend von **111** über Tosylchlorid in einer Ausbeute von 76 % erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[308,309] und das Masse-Ladungsverhältnis m/z [**112+H**]⁺ = 363,1471 mit dem berechneten Wert von 363,1472 überein.

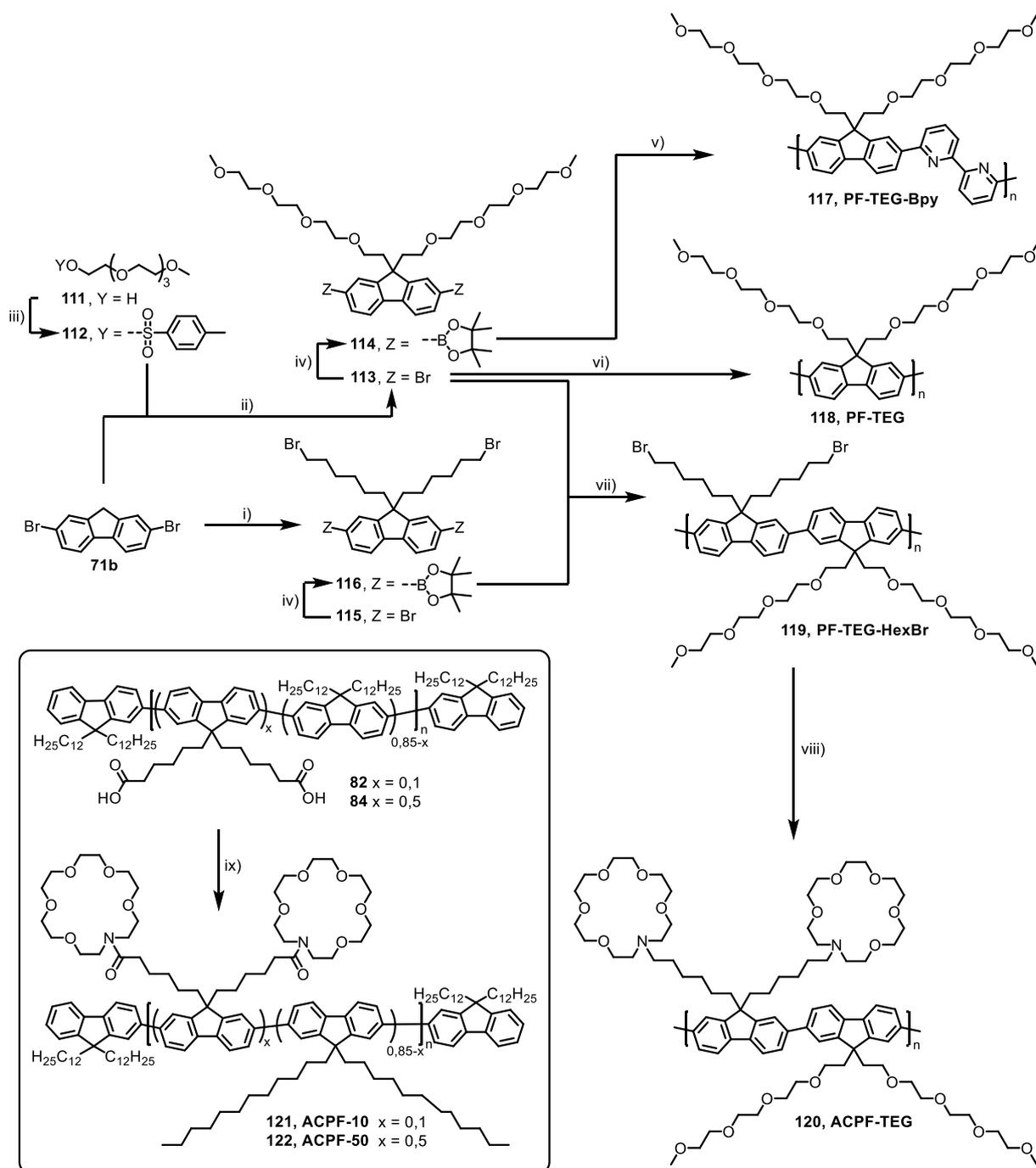


Abbildung 35 Syntheschema der Polymere mit Oligoether-Seitenketten, **i)** TBAB, NaOH_(aq) (50w%), 1,6-Dibromhexan, 80 °C, 3 h. **ii)** 1.) LDA, THF, -78 °C, 30 min; 2.) **112**, -78 °C → 25 °C, 24 h; **iii)** TolSO₂Cl, TEA, DCM, 0 °C auf 25 °C, 5 h. **iv)** Bis(pinakol)diboran, KOAc, PdCl₂(dppf), Dioxan, 90 °C, 12 h. **v)** K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin, Toluol, Wasser, Aliquat 336, 110 °C, 72 h. **vi)** Ni(COD)₂, 2,2'-Bpy, COD, THF, Mikrowelle 120 °C, 15 min. **vii)** K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, Toluol, Wasser, Aliquat 336, 110 °C, 72 h. **viii)** AC, DMF, THF, 80 °C, 48 h. **ix)** AC, EDC, DMAP, DCM/DMF, 0 °C → RT, 16 h.

Das mit 6-Bromhexyl-Seitenketten funktionalisierte Fluoren **115** wurde ebenfalls in einer S_N2 -Reaktion erhalten, wobei nach einer Vorschrift nach *Trilling et al.* ein Zweiphasengemisch aus 1,6-Dibromhexan als Reagenz und Lösungsmittel sowie wässrige Natronlauge verwendet wurde.^[16] Die Analytik des Produktes stimmte mit der in der Literatur angegebenen überein. Die Monomere **113** und **115** wurden in Ausbeuten von 73 beziehungsweise 26 % erhalten. Im Anschluss wurde eine *Miyaura*-Borylierung ebenfalls basierend auf einer Vorschrift nach *Trilling et al.* verwendet,^[16] wodurch auch eine Kreuzkupplung zu alternierenden Copolymeren nach *Suzuki* möglich wurde. Der Nachweis der Umsetzung konnte mithilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums anhand des Auftretens eines zusätzlichen Singulets im aliphatischen Bereich bei etwa 1,40-1,41 ppm mit einem relativen Integral von 24 bestätigt werden, welche von den Methylgruppen des Pinakolesters erzeugt werden. Die Bis(pinakol)boronsäureester wurden in Ausbeuten von 53 % (**114**) beziehungsweise 47 % (**116**) erhalten.

1.4.3.2. Polymersynthese und Charakterisierung

Die Herstellung des Vorläufer-Polymers **PF-TEG-HexBr** erfolgte in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung nach *Liu et al.* ausgehend von **113** und dem Diboronsäureester **116**.^[310] Analog erfolgte die Herstellung des Polymers **PF-TEG-BPy**, ausgehend vom Diboronsäureester **114** mit dem kommerziell erhältlichen 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin. Des Weiteren wurde in einer Kupplung nach *Yamamoto* das Homopolymer **PF-TEG** erhalten. Die Polymere wurden im Anschluss wässrig aufgearbeitet, eingeengt und nach Fällung aus Methanol über Soxhlet-Extraktion aufgereinigt. Dazu wurden *n*-Hexan, Methanol, Aceton und THF eingesetzt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Monomer **113** und den THF-Fractionen der jeweiligen Polymere sind in Abbildung 36 dargestellt.

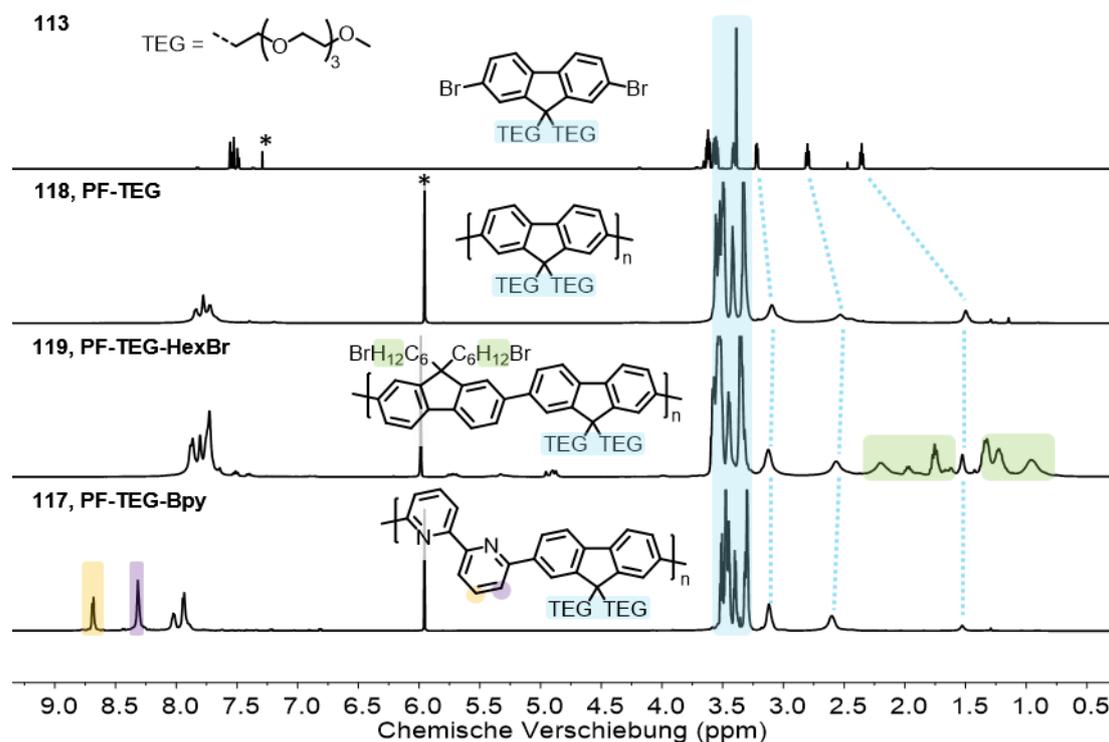


Abbildung 36 ^1H -NMR-Spektren des Monomers **113** in CDCl_3 bei 300 K und der Polymere **PF-TEG**, **PF-TEG-HexBr** und **PF-TEG-BPy** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 353 K. Lösungsmittelsignale wurde mit Sternchen markiert.

Bei allen Polymeren kann im Vergleich zu **113** eine Verschiebung der aromatischen Signale ins Tieffeld beobachtet werden. Die aliphatischen Signale der **TEG**-Kette werden überwiegend bei vergleichbaren Verschiebungen wie bei **113** beobachtet, wenngleich die Signale eine deutliche Verbreiterung aufweisen (hellblau unterlegt). Zusätzlich zu den Signalen, welche auch beim **PF-TEG** beobachtet werden können, weist das Copolymer **PF-TEG-HexBr** weitere aliphatische Signale der 6-Bromhexyl-Seitenkette auf (grün unterlegt). Bei **PF-TEG-BPy** werden außerdem zwei weitere Signale (orange und violett unterlegt) des Bipyridins bei 8,69 (Dublett) und 8,31 ppm (Singulett) beobachtet. Die GPC-Analyse der THF-Fractionen der Polymere erfolgte jeweils in THF mit einer Polystyrol-Kalibrierung. Die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte aus der Molekulargewichtsverteilungen und die Ausbeuten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 Zusammenfassung der aus den GPC-Eluogrammen erhaltenen Kennwerte sowie Ausbeuten der THF-Fractionen der Polymere **PF-TEG**, **PF-TEG-HexBr** und **PF-TEG-BPy**.

Polymer	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	Ausbeute
PF-TEG	91,3	188,0	2,1	60%
PF-TEG-HexBr	15,4	27,6	1,8	37%
PF-TEG-BPy	23,9	51,0	2,1	91%

Für **PF-TEG** wurden deutlich höhere Molekulargewichte erhalten als bei den alternierenden Copolymeren **PF-TEG-HexBr** und **PF-TEG-BPy**, was vor allem der abweichenden Herstellungsmethode über eine Kupplung nach *Yamamoto* zugeschrieben werden kann.

Da **PF-TEG-HexBr** einer weiteren polymeranalogen Umsetzung unterzogen wird, soll im Folgenden die weitere Charakterisierung von **PF-TEG** und **PF-TEG-BPy** diskutiert werden, welche direkt für Umwicklungsexperimente verwendet wurden (Kapitel 1.4.3.3).

Die optischen Eigenschaften der Polymere wurden in verdünnten THF-Lösungen über Absorptions- beziehungsweise Photolumineszenz-Spektroskopie studiert. Das Homopolymer **PF-TEG** weist ähnlich wie die Vorläuferpolymere der **SPPF**-Polymere ein Absorptionsmaximum um 390 nm auf, was auf einen vernachlässigbaren Einfluss der Seitenketten auf die optischen Eigenschaften in Lösung schließen lässt. Auch die Photolumineszenz stimmt weitestgehend mit den **SPPF**-Vorläufern überein (0-0-Übergang: 418 nm, 0-1-Übergang: 442 nm, 0-2-Übergang: 476 nm). Das **PF-TEG-BPy** weist im Vergleich zum Homopolymer **PF-TEG** ein Absorptionsmaximum bei 361 nm mit einer Schulter bei ca. 350 nm auf, das Maximum ist also im Vergleich um 30 nm hypsochrom verschoben. Ebenso zeigt sich eine hypsochrome Verschiebung in der Photolumineszenz ($\lambda_{exc.} = 325$ nm) mit einem absoluten Maximum des 0-0-Überganges bei 372 nm. Hier beträgt die Verschiebung im Vergleich zum **PF-TEG** sogar 46 nm. Der 0-1 Übergang wird als lokales Maximum und der 0-2-Übergang als Schulter bei 392 nm beobachtet. Die hypsochrome Verschiebung im Vergleich zum Homopolymer **PF-TEG** deutet auf eine deutlich verminderte Konjugation entlang des Polymerrückgrats hin, welche sehr wahrscheinlich den *meta*-Verknüpfungen des Bipyridin-Comonomers zuzuschreiben ist und auch beim alkylierten **PFO-BPy** auftritt ($\lambda_{max}=355$ nm in Toluol^[311]). Verglichen mit der monomeren Modellverbindung 9,9-Didodecyl-2,7-bis(2-pyridyl)fluoren (**123**, Abbildung 37) beträgt die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beim Übergang zum Polymer **PF-TEG-BPy** nur etwa 28 nm.^[312]

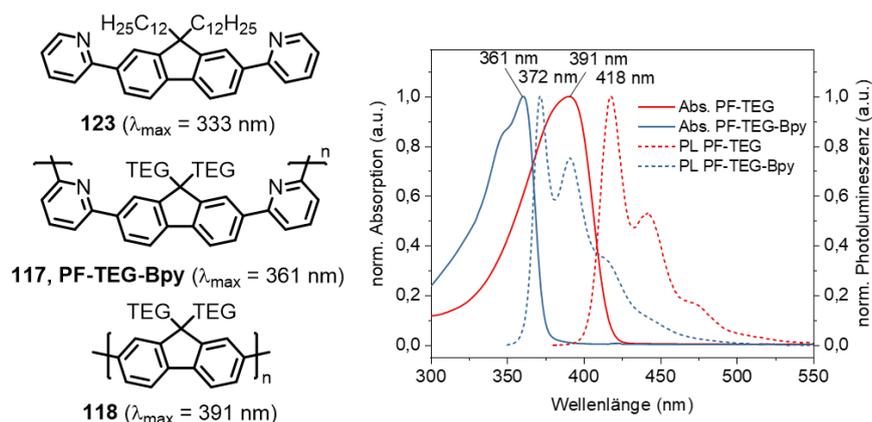


Abbildung 37 Strukturformeln der Modellverbindung **123**^[312] und des Polymers **PF-TEG-Bpy** (links); Absorptions- und Photolumineszenzspektren der polaren Polymere **PF-TEG** und **PF-TEG-Bpy** in THF (rechts).

1.4.3.3. Vergleich von PF-TEG-Bpy- und PFO-Bpy- umwickelten SWNTs als Halbleitermaterialien für elektrolyt-basierte Transistoren

Die in diesem Teilkapitel enthaltenen Ergebnisse wurden von *Daniel Heimfarth* und *Merve Balci Leinen* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Jana Zaumseil* zusammen- und zur Verfügung gestellt und unter Verwendung von **PF-TEG-Bpy**/(6,5)-SWNT-Hybriden und **PFO-Bpy**/(6,5)-SWNT-Hybriden (Referenz) erhalten. Die **PF-TEG-Bpy**/(6,5)-SWNT-Hybride wurden über die bereits diskutierten Polymer-Polymer-Austausch ausgehend von **PFO-Bpy**/(6,5)-SWNT-Hybriden erhalten, da das **TEG**-basierte Polymer keine ausreichende Selektivität für (6,5)-chirale **SWNTs** auswies. Sie sollen einen kurzen Überblick auf erste Erfolge und das Potential der hydrophilen Hybride gewähren.

In **Abbildung 38** sind die Ausgangs- (a und b) und Transferkennlinien (c und d) sowie eine lineare Auftragung der Transfercharakteristik und der Transkonduktanz gegen die Gate-Spannung (e und f) der **PF-TEG-Bpy**/(6,5)-SWNT-Hybrid- (links) und der **PFO-Bpy**/(6,5)-SWNT-Hybrid-basierten Transistoren (rechts) dargestellt. Die Ausgangskennlinien, also die Auftragung des Drain-Source-Stromes für unterschiedliche Gate-Spannungen im Drain-Spannungsbereich von 0 bis -1,1 V des **PF-TEG-Bpy**/(6,5)-SWNT-basierten Transistors, erreichen deutlich höhere Maximalströme von bis zu $U_D \approx -3500 \mu\text{A}$ bei $U_G = -1,10 \text{ V}$ im Vergleich zu $U_D \approx -1000 \mu\text{A}$ für den **PFO-Bpy**/(6,5)-SWNT-basierten Transistor (**Abbildung 38** a und b). Wie bereits in der Einführung angesprochen, sind die beobachteten Hysteresen für derartige wässrige Systeme als Elektrolyt typisch und sind mit dem Füllen von Fallenzuständen beim Erhöhen der Spannung zu begründen.

Auch in den Transferkennlinien der **PF-TEG-Bpy**/(6,5)-SWNT-Hybrid-basierten Transistoren werden deutlich höhere Ströme bei einer maximalen Gate-Spannung von $U_G = -1$ und einer

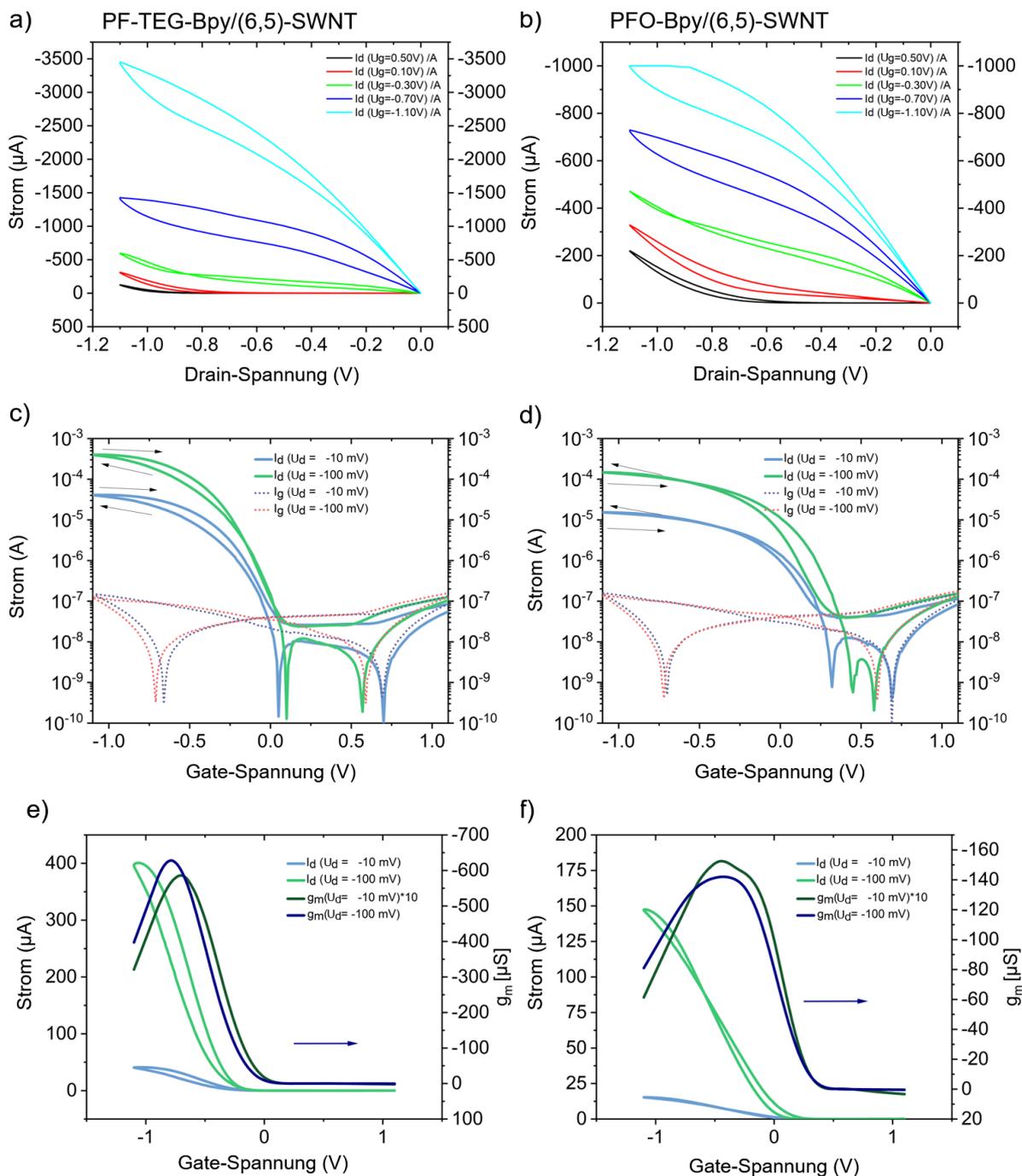


Abbildung 38 Darstellung der Ausgangskennlinien der Transistoren mit Wasser als Elektrolyt auf Basis von **a) PF-TEG-Bpy/(6,5)-SWNT** beziehungsweise **b) PFO-Bpy/(6,5)-SWNT** als Halbleitermaterial bei unterschiedlichen Gate-Spannungen sowie zugehörige **c) Transferkennlinien** der Drain-Source-Ströme (sowie Leckströme, mit unterbrochenen Linien dargestellt) für **PF-TEG-Bpy/(6,5)-SWNT** beziehungsweise **d) PFO-Bpy/(6,5)-SWNT** bei unterschiedlichen angelegten Spannungen. **e) Auftragung** der linearen Transferkennlinien sowie der Transkonduktanz in Abhängigkeit der Gate-Spannung für **PF-TEG-Bpy/(6,5)-SWNT** beziehungsweise **f) PFO-Bpy/(6,5)-SWNT** bei unterschiedlichen Drain-Source-Spannungen.

konstanten Drain-Spannung von $U_D = -100$ mV erreicht, was aufgrund der vergleichbaren Leckströme auch ein höheres An/Aus-Verhältnis I_{an}/I_{aus} von ca. 10^3 bedeutet, während mit der hydrophoberen Halbleiterschicht unter gleichen Bedingungen ein Verhältnis von $0,3 \times 10^3$ erreicht wird. Auch der deutlich geringere Spannungsbereich zwischen 0 und ca. -1 V, in dem höhere Ströme moduliert werden können, bedeutet eine Verbesserung der Transfercharakteristik des **PF-TEG-Bpy/(6,5)-SWNT**-basierten Transistors. Die lineare Auftragung der Transferkennlinien unterstreicht den Einfluss der beiden Halbleiterschichten bezüglich des An-Aus-Verhältnisses noch einmal deutlich, da dieses bei der hydrophilen Halbleiterschicht um einen Faktor von ca. 2,7 größer ist als bei der hydrophoben Schicht, was in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Yaman et al.* steht.^[305]

Die Transkonduktanz, welche in Abbildung 38 e und f grau beziehungsweise dunkelblau aufgetragen und ein Maß für die Sensitivität des Transistors ist, erreicht ebenfalls deutlich größere Werte bei den hydrophilen Hybriden als bei den hydrophoben **PFO**-basierten Hybriden.

Da die Transkonduktanz in gleichbleibenden Bauteil-Dimensionen vor allem von Ladungsträgermobilität und Kapazität abhängt (vgl. Gleichung 3 beziehungsweise 5), ist es wahrscheinlich, dass erwartungsgemäß und analog zu den Transistoren von *Yaman et al.* die höhere Transkonduktanz in einer Zunahme der **EDL**-Kapazität begründet liegt.^[305] Um diese Ladungsträgeranreicherung zu untersuchen, bietet sich bei **SWNTs** die Photolumineszenz an, da diese wie bereits in Kapitel 1.3.3 diskutiert, sehr sensibel für Ladungsträgerüberschüsse ist (Dotierung). Eine Zusammenfassung der Spektren ist in Abbildung 39 dargestellt. Für beide Halbleiterschichten zeigt sich bei Veränderung der Gate-Spannung bei konstanter Drain-Source-Spannung eine Photolumineszenzlöschung im Bereich der Exzitonen-Emission bei ca. 1020 nm und der Trionenemission bei ca. 1180 nm (Abbildung 39 a und b). Photolumineszenzlöschung der Exzitonen-Emission wurde auch in Kapitel 1.3.3 beobachtet und wird als sensibler Indikator für zusätzliche Ladungsträger interpretiert.^[299] Beide Halbleiter zeigen demnach erwartungsgemäß im An-Zustand eine Zunahme der freien Ladungsträger. Bei sehr hohen Ladungsträgerdichten tendiert die Intensität der Trionen-Emission die Intensität der Exzitonen-Photolumineszenz zu überschreiten (vgl. p-Dotierung der **SPPF-50/(6,5)-SWNT**-Hybride, Kapitel 1.3.3). Diese Beobachtung tritt beim Abtasten der Gate-Spannung zwischen 0,5 V und -0,9 V in den normierten Photolumineszenz-Spektren auf (Abbildung 39 c und d) und ist ein starker Hinweis auf eine wesentlich höhere Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche zwischen polarem Halbleiter und Wasser. Die normierte Exzitonen-Emission zeigt derweil eine direkte Abhängigkeit von der angelegten Gate-Spannung und nach dem Einschalten des

Bauteils eine vollständige Photolumineszenzlöschung der Exzitonen-Emission beim Überschreiten einer Gate-Spannung von ca. -0,6 beziehungsweise -0,5 V (Abbildung 39 e und f).

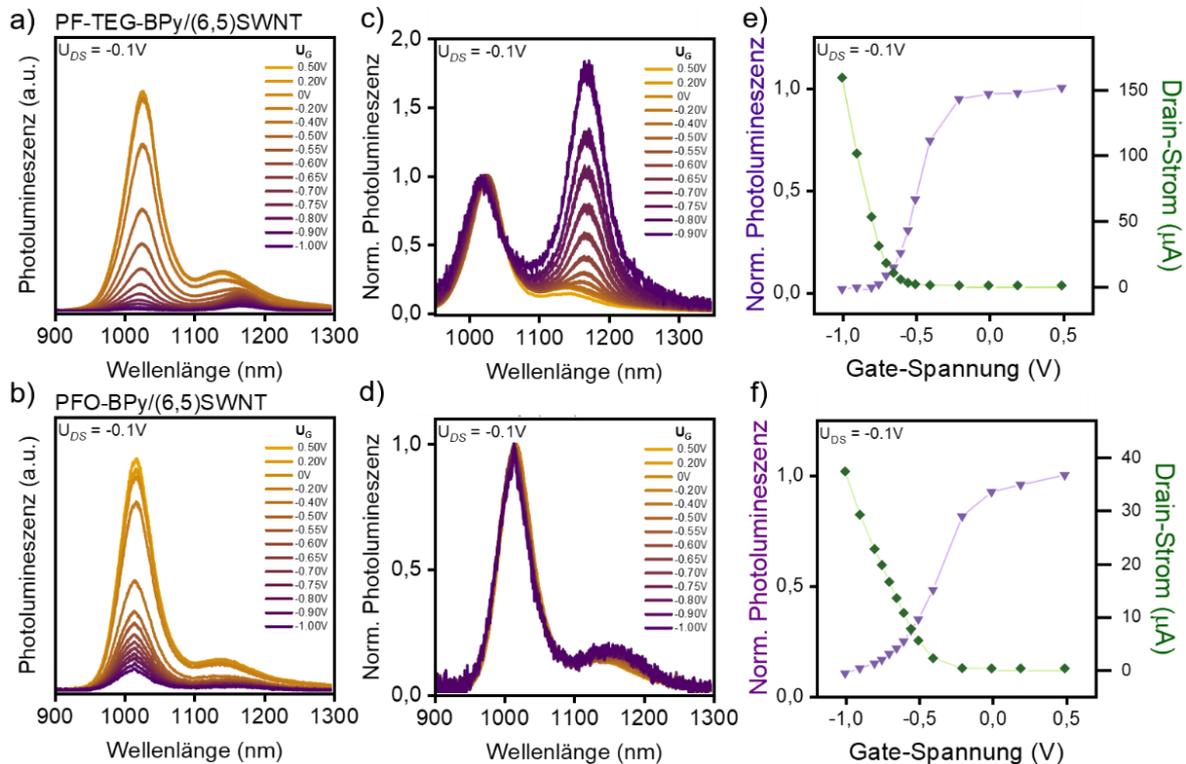


Abbildung 39 a) Darstellung der Emissionsspektren in Abhängigkeit der Gate-Spannung von **PF-TEG-Bpy/(6,5)-SWNT** beziehungsweise b) **PFO-Bpy/(6,5)-SWNT** als aktive Schicht. c) Normierte Darstellung der Emissionsspektren in Abhängigkeit der Gate-Spannung von **PF-TEG-Bpy/(6,5)-SWNT** beziehungsweise d) **PFO-Bpy/(6,5)-SWNT** als aktive Schicht. e) Vergleich der Intensität der Exzitonen-Emission und Auftragung des Drain-Stromes gegen unterschiedliche Gate-Spannungen von **PF-TEG-Bpy/(6,5)-SWNT** beziehungsweise f) **PFO-Bpy/(6,5)-SWNT** als aktive Schicht.

1.4.3.4. Synthese der Azakronenether-funktionalisierten Polyfluorene

Wie in der Syntheseübersicht (Abbildung 36) ersichtlich, sollten neben den linearen Seitenketten auch zyklische Oligoether zur selektiven Detektion von Metallionen an den Vorläuferpolymeren angebracht werden. Dazu wurden analog zu den **SPPF**-Polymeren **SPPF-10** und **SPPF-50** die entsprechenden Vorläuferpolymere **PF-COOH-10** und **PF-COOH-50** unter den bereits diskutierten Bedingungen nach *Steglich* mit 1-Aza[18]-krone-6 (**AC**) umgesetzt, um **ACPF-10** und **ACPF-50** zu erhalten. Des Weiteren sollte **PF-TEG-HexBr** durch Umsetzung mit **AC** in das entsprechende tertiäre Amin umgewandelt werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der entsprechenden Polymere sind in Abbildung 40 zusammengefasst. Alle Spektren stimmen mit denen der jeweiligen Vorläuferpolymere weitestgehend überein, weisen aber ein zusätzliches Multiplett bei etwa 3,5-

3,6 ppm auf, welches dem polymergebundenen **AC** zugeordnet werden kann.^[297] Das Integral dieses Signals liegt bei den Polymeren **ACPF-10** und **ACPF-50** bei ca. 75 % beziehungsweise 87 % des erwarteten Wertes relativ zu den aromatischen Signalen des Polyfluorens. Bei **ACPF-TEG** ist der Umsatz aufgrund der Überlagerung mit den linearen **TEG**-Ketten schwieriger zu ermitteln.

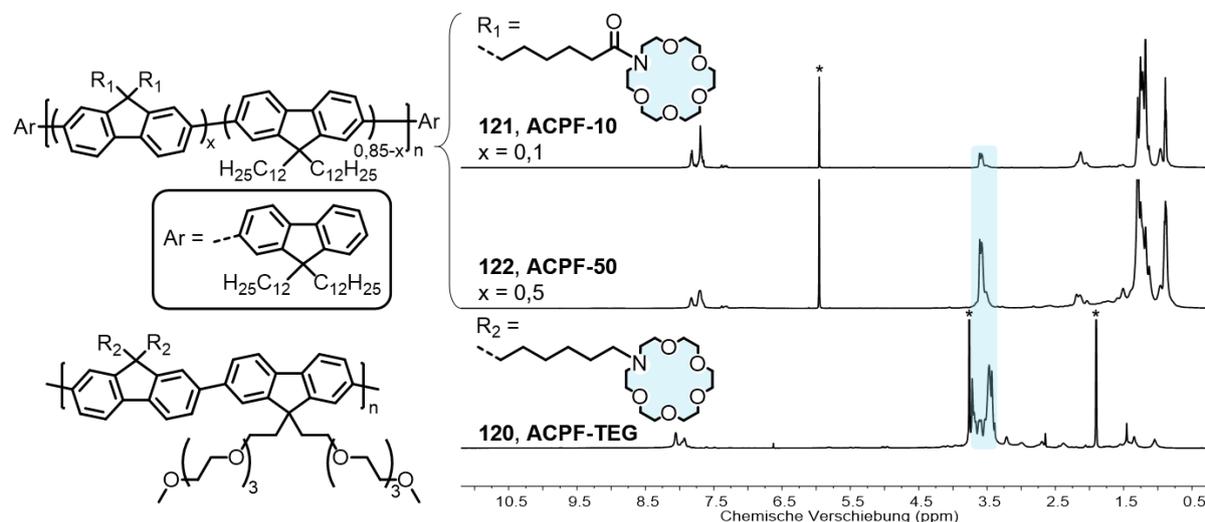


Abbildung 40 ^1H -NMR-Spektren der **AC**-substituierten Copolymere in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 353 beziehungsweise in d_8 -THF bei 333 K. Das eingesetzte Spektrum zeigt den Vergleich der Polymere **PF-TEG-HexBr** mit dem **AC**-substituierten **ACPF-TEG**. Lösungsmittelsignale wurde mit Sternchen markiert.

Problematisch erwies sich nach der Umsetzung der Vorläufer zu den **AC**-funktionalisierten Polymeren die Löslichkeit der erhaltenen Polymere. Während die Löslichkeit von **ACPF-10** in organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorethan und Tetrahydrofuran unverändert blieb, zeigten die Polymere **ACPF-50** und **ACPF-TEG** nach der Umsetzung mit **AC** eine deutlich verschlechterte Löslichkeit. Diese wurde auch von *Kraft* nach Entfernung des Lösungsmittels beobachtet.^[297] Aus diesem Grund wurden sowohl die ^1H -NMR-Spektren, als auch die optischen Spektren mit gesättigten, filtrierten Lösungen der Polymere unbekannter Konzentration erhalten (Abbildung 41). Die Polymere **ACPF-50** und **ACPF-TEG** wiesen nahezu identische optische Spektren auf, wobei die Absorption von **ACPF-50** ein Maximum bei 386 nm aufweist, während das von **ACPF-TEG** bei 389 nm beobachtet wird. Auch das Vorläufer-Polymer **BrHex-TEG-PF** zeigt eine nahezu identische Absorption mit einem Maximum bei 389 nm. Die Photolumineszenzspektren aller drei Polymere stimmen miteinander überein und besitzen ein Maximum bei 419 nm. Die Spektren zeigten keinerlei Verschiebung durch die Zugabe einer gesättigten Kaliumacetat-Lösung in THF. Die Feststoffe zeigten in Kontakt mit Tetrahydrofuran und Tetrachlorethan ein starkes Quellverhalten einhergehend mit einer Volumenzunahme (Abbildung 41 b). Auch **ACPF-10** wurde bezüglich

der Wechselwirkung mit Metallionen untersucht, es konnten jedoch in den optischen Spektren keine signifikante Verschiebung der Maxima beziehungsweise eine Photolumineszenzverstärkung/-löschung beobachtet werden.

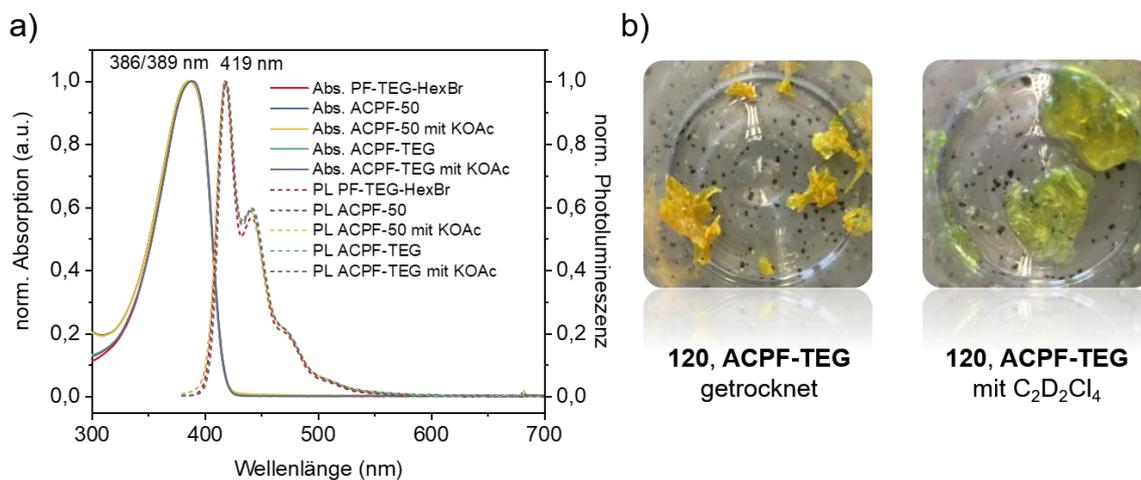


Abbildung 41 a) Normierte Absorptions- und Photolumineszenzspektren der Polymere **PF-TEG-HexBr**, **ACPF-50** und **ACPF-TEG** in THF; **b)** Fotos des getrockneten Polymers und des gequollenen Polymers **AC-PF-TEG**.

Da die Wechselwirkung der Kationen mit dem Aza-Kronenether in der Seitenkette der Polyfluorene schwer zu detektieren ist und in den höherbeladenen Polymeren für eine Unlöslichkeit sorgt, sollte in Kapitel 1.5 alternativ auf die Einführung eines ionochromen Rhodamin B-Chelatliganden gesetzt werden, bei dem eine Wechselwirkung mit Metallionen leichter detektierbar ist und die Löslichkeit durch die Ionen-bindende Gruppe idealerweise nicht beeinflusst wird (Kapitel 1.5).

1.4.4. Zusammenfassung des Teilkapitels 1.4

Der Ansatz der Substitution von linearen hydrophoben Alkyl-Seitenketten gegen hydrophile **TEG**-Seitenketten und die damit erhaltenen Daten stellen vielversprechende Resultate auf dem Weg zu sensitiven und schnellen Transistoren und darauf basierenden Sensoren dar. So konnten mit dem **TEG**-substituierten Halbleitermaterial die maximal erreichbaren Ströme in einem kleineren Spannungsbereich von <1 V mit einem um den Faktor 3 höheren An-Aus-Verhältnis erreicht werden. Auch die Transkonduktanz konnte mit der höheren Hydrophilie um einen Faktor von ca. 2 gesteigert werden. Die auf Basis dieser Hybride hergestellten Filme sollen in Zukunft auch mit Elektrolyten als Dielektrika untersucht werden, um die Eigenschaften weiter zu optimieren und so beispielsweise einen Einsatz als Biosensoren zu ermöglichen.

Die Vorläuferpolymere **PF-COOH-10** und **PF-COOH-50** konnten über eine Amidierung erfolgreich funktionalisiert werden. Hohe Umsätze von >75 % konnten über die ¹H-NMR-

Spektren berechnet werden. Die Funktionalisierung ging jedoch bei **ACPF-50** mit einer deutlich verminderten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nach der Trocknung einher, was das Polymer für eine Verwendung zur Umwicklung von **SWNTs** ausschließt. Als Versuch, die Löslichkeit zu verbessern, wurde das polarere **ACPF-TEG** über nukleophile Substitution am entsprechenden Bromhexyl-Vorläufer synthetisiert. Nach erfolgreicher Umsetzung zeigte sich jedoch auch dieses Polymer als nahezu unlöslich, weshalb von weiteren Experimenten mit dem **AC**-Baustein Abstand genommen wurde. Alternativ soll im folgenden Kapitel die Eignung von Rhodamin B als ionenselektive Seitengruppe untersucht werden.

1.5. Rhodamin B-funktionalisierte Polyfluorene

1.5.1. Einführung

Wie in der Einleitung diskutiert, eignen sich Rhodamin B (**RhB**, Abbildung 42) und dessen Derivate als Indikator und Chelatliganden für Metallionen, wobei die Selektivität je nach Substitution stark variiert. In der Literatur ist, wie in der Einleitung am Beispiel des konjugierten Polymers **25**^[71] erwähnt, vor allem eine Affinität für Quecksilber(II)-Ionen^[70,313–316] beschrieben. Es existieren jedoch auch Derivate, welche je nach Funktionalisierung zum Beispiel eine Selektivität für Chrom^[314], Kupfer^[317,318] (**125**) oder Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen aufweisen können (**126**, Abbildung 42).^[319,320]

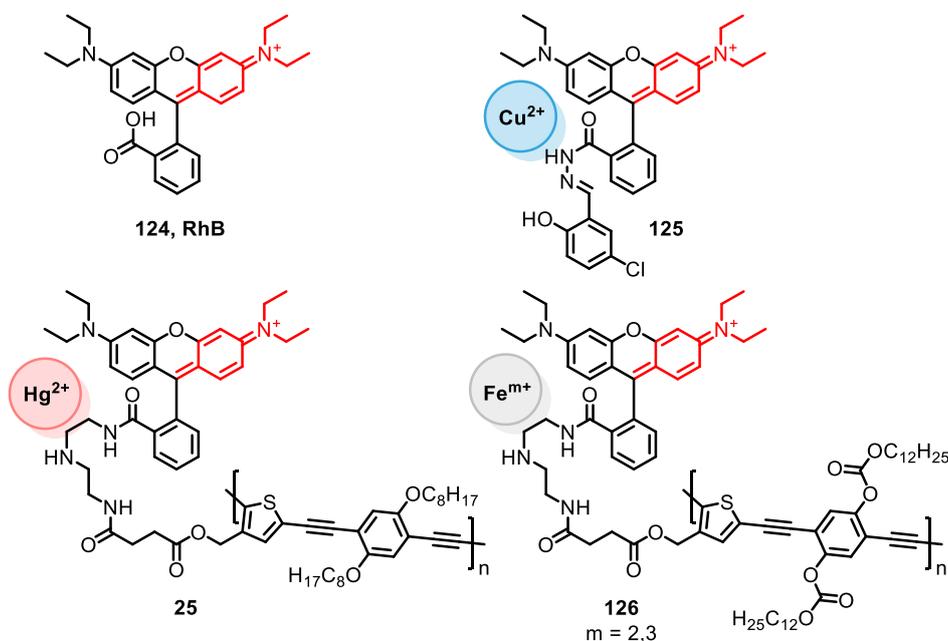


Abbildung 42 Strukturformeln einiger Rhodamin B-Derivate und entsprechende Affinitäten für bestimmte Metallionen.

1.5.2. Motivation und Strategie

Aufgrund der problematischen Löslichkeit der **AC**-substituierten Polymere wurde nach einem alternativen, kommerziell erhältlichen Chelatliganden gesucht, welcher idealerweise eine selektive Wechselwirkung mit Metallionen eingeht. Dabei wurden vor allem die Polymere **25** und **126** (Abbildung 42) als effiziente Kombination von Metallionen-sensitiven Gruppen mit **CPs** als Vorbild herangezogen. In diesem Teilkapitel sollen über die vorgestellte polymeranaloge *Steglich*-Amidierung die Polymere **PF-COOH-20**, **PF-COOH-50** und **PF-COOH-Hex-S** zu den entsprechenden Rhodamin-B (**RhB**) funktionalisierten Polymeren umgesetzt und anschließend auf ihre Selektivität und Sensitivität gegenüber unterschiedlichen Metallionen untersucht werden. Im Anschluss sollen die Polymere auf die Eignung zum Umwickeln von **SWNTs** untersucht werden, um als ionenselektives Ausgangsmaterial für **CP/SWNT**-Hybride zu dienen.

1.5.3. Diskussion und Ergebnisse

1.5.3.1. Monomersynthese und Charakterisierung

RhB-NH₂ (Abbildung 43 a) ist kommerziell erhältlich, wurde in dieser Arbeit aufgrund der simplen und kostengünstigen Edukte nach *Shiraishi et al.* ausgehend von **RhB** in einem Schritt hergestellt.^[321] Dazu wurde 1,2-Diaminoethan mit **RhB** in Methanol unter Rückfluss erhitzt, wobei sich das Produkt in einer Amidierungsreaktion bildet (Abbildung 43 a).

Das Produkt wurde durch pH-induzierte Fällung aus einer salzsauren Lösung durch Neutralisation mit Natronlauge erhalten und im Anschluss durch Umkristallisation aus einem Gemisch von Wasser und Methanol erhalten. Der Nachweis der erfolgreichen Umsetzung kann anhand der NMR-Spektren erfolgen, welche mit der Literatur übereinstimmen.^[321] Im ¹H-NMR-Spektrum des Produktes können sowohl die Signale des Amins (dunkelblau, Abbildung 43 a), als auch die der Ethylen-Gruppe (pink und braun unterlegt) im korrekten Integralverhältnis zu den Signalen des Rhodamin B-Teils des Moleküls nachgewiesen werden. Darüber hinaus stimmt das Masse-Ladungsverhältnis von m/z [**RhB-NH₂+H**]⁺ = 485,2912, welches über Massenspektrometrie (APCI) erhalten wurde, gut mit dem berechneten Wert von 485,2911 überein.

Die Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abbildung 43 c dargestellt. Die Messungen wurden exemplarisch nur in Anwesenheit von FeCl₃ durchgeführt, da die Selektivität der **RhBPF**-Polymere für dieses Metall zum Zeitpunkt der Messung bereits validiert wurde. Im Gegensatz zu den Polymeren zeigte das **RhB-NH₂** in einigen Tests auch beispielsweise mit den

gesättigten Lösungen von Hg^{2+} , Sr^{2+} oder Zn^{2+} eine sichtbare Farbreaktion und somit eine deutlich verminderte Selektivität.

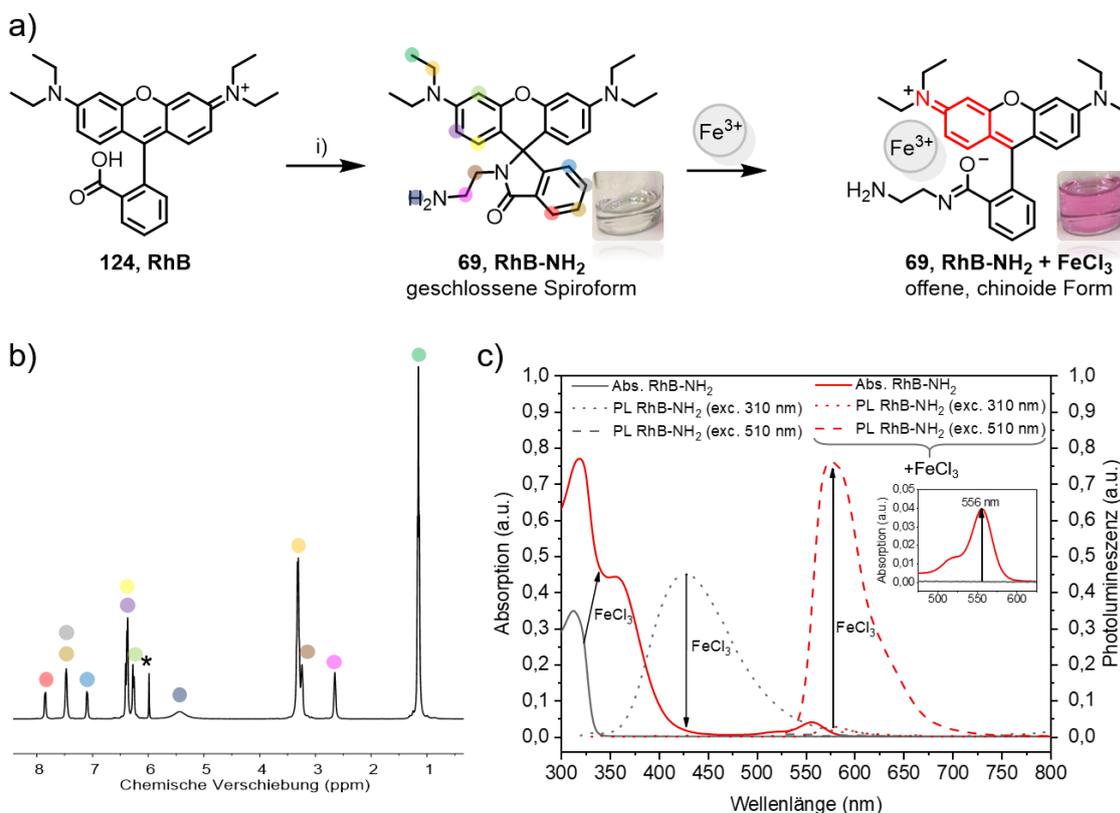


Abbildung 43 a) Synthese und mögliche Strukturen von **RhB-NH₂** mitte geschlossen, rechts offen. i) 1,2-Ethylendiamin, MeOH, 65 °C, 16 h. b) ¹H-NMR-Spektrum von **RhB-NH₂** in C₂D₂Cl₄ bei 300 K. c) Absorptions- und Photolumineszenzspektren von **RhB-NH₂** vor und nach Zugabe von FeCl₃ in THF.

Die Spektren lassen eine Unterscheidung zwischen der geschlossenen (grau) und der offenen Form (rot, nach Zugabe von FeCl₃) des **RhB-NH₂** zu. Bei der geschlossenen Form zeigt sich keinerlei Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums, es kann jedoch eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 312 nm beobachtet werden. Bei Anregung mit 310 nm wird eine breite Photolumineszenz mit einem Maximum bei 428 nm erhalten. Durch Zugabe von FeCl₃ zeigt sich eine Absorptionsbande im Bereich zwischen 300–400 nm, zudem kann eine weitere Absorptionsbande mit einem Maximum bei 556 nm beobachtet werden. Diese wird der gefärbten, offenen Form des Rhodamin B zugeschrieben. Eine Anregung bei 310 nm hat beinahe keine Photolumineszenz zur Folge. Es wird lediglich eine schwache Bande mit einem Maximum bei 577 nm beobachtet, während die Photolumineszenz mit einem Maximum bei 428 nm nicht mehr nachweisbar ist. Durch Anregung bei 510 nm und somit innerhalb der Absorption der gefärbten, offenen Form, kann die Photolumineszenz mit Maximum bei 577 nm deutlich verstärkt werden, weshalb diese ebenfalls der offenen Form von Rhodamin B zugeordnet wird.

1.5.3.2. Polymersynthese und Charakterisierung

Die Synthese der Rhodamin B-funktionalisierten **RhBPF**-Polymere erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die Synthese der Spiropyran-funktionalisierten **SPPF**-Polymere (Abbildung 44).

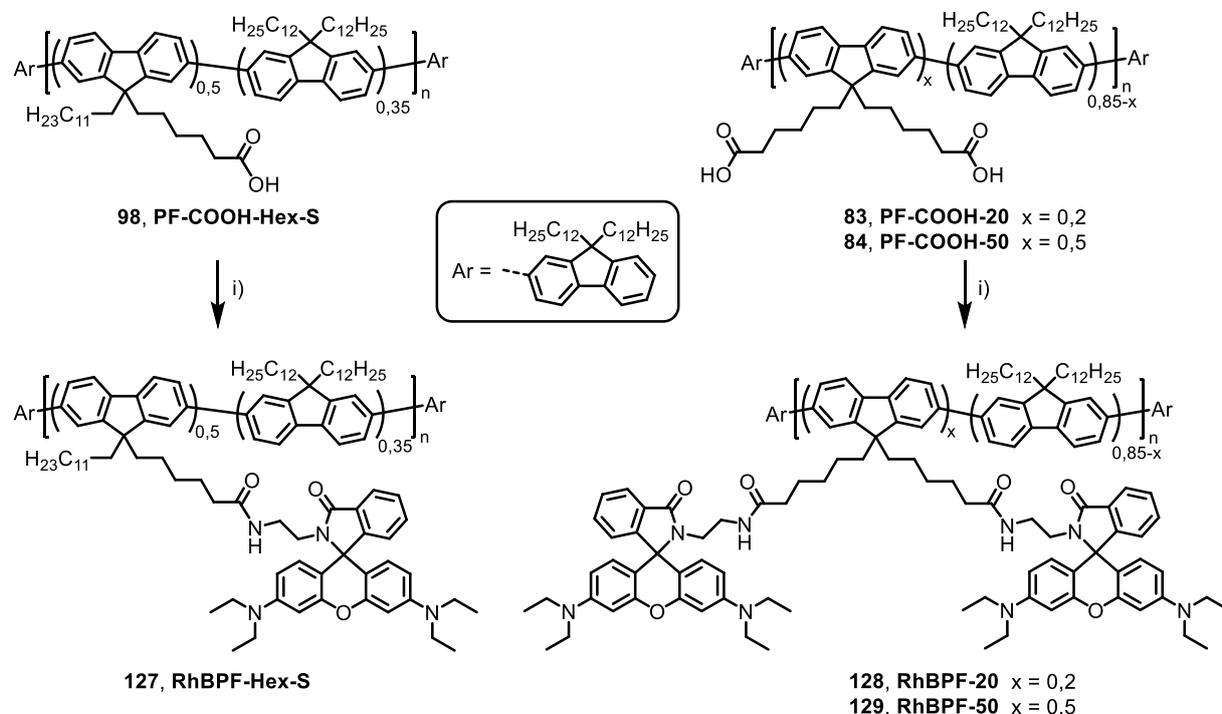


Abbildung 44 Syntheschema zur Herstellung der **RhBPF**-Polymere **i)** RhB-NH₂, EDC, DMAP, DCM/DMF, 0°C → RT, 16 h.

Die Struktur der erhaltenen analogen Polymere **RhBPF-Hex-S**, **RhBPF-20** und **RhBPF-50** wurde anschließend über ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt (Abbildung 45). Besonders charakteristisch ist, wie auch bei der Kupplung mit **SP-OH**, die Verschiebung der Signale der Ethylen-Linker-Gruppe. Die Umwandlung des primären Amins zum Amid hat bei der benachbarten Methylengruppe eine Verschiebung von 2,34 nach 3,04 ppm zur Folge (blau unterlegt). Auch bei den Signalen der aromatischen Protonen der Xanthen-Einheit kann eine leichte Verschiebung beobachtet werden. Alle anderen Signale stimmen bezüglich der relativen Integrale und der chemischen Verschiebung sehr gut mit den Signalen des nicht-polymergebundenen **RhB-NH₂** überein.

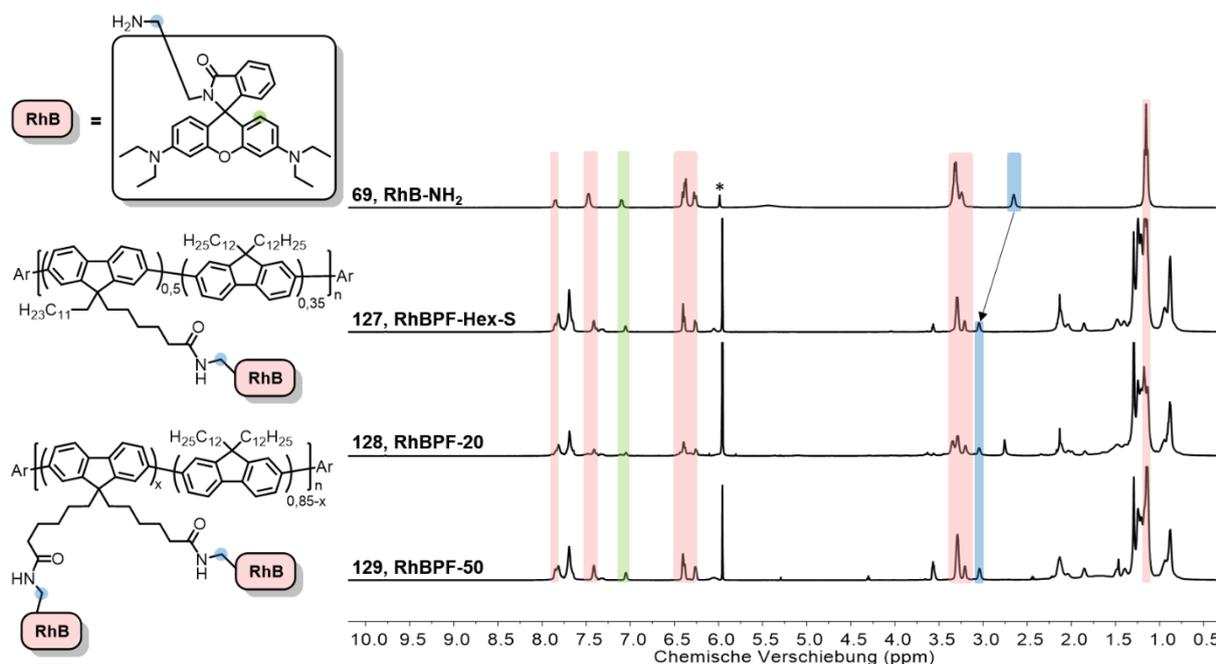


Abbildung 45 ^1H -NMR-Spektren der **RhB**-Derivate **RhB-NH₂** (300 K) **RhBPF-Hex-S**, **RhBPF-20** und **RhB-PF-50** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 353 K. Lösungsmittelsignale wurde mit Sternchen markiert. Ar = 9,9-Didodecylfluoren-2-yl

Um einen Umsatz (Funktionalisierungsgrad) für die Amidierung abzuschätzen, wurden ebenfalls die ^1H -NMR-Spektren der Polymere herangezogen. Die Umsätze sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Es deuten sich wie schon für die **AC**-substituierten Polymere in Kapitel 1.4.3.4 höhere Umsätze von ca. 70-90 % für die Kupplungsreaktion bei Verwendung von Aminen anstelle von Alkoholen wie **SP-OH** an. Die Umsätze können aufgrund von Überlagerungen der Signale im aromatischen Bereich nur zur Abschätzung dienen, sodass eine exakte Berechnung nicht möglich ist.

Tabelle 6 Berechnung des Umsatzes bei **RhBPF-Hex-S**, **RhBPF-20** und **RhBPF-50** und resultierende relative Beladung pro Seitenkette.

Polymer	Integral theoretisch (s, 7,05 ppm)	Integral experimentell (s, 7,05 ppm)	Umsatz (%)	Seitenketten mit RhB-Funktionalisierung (%)
RhBPF-Hex-S	1	0,7	ca. 70	ca. 18
RhBPF-20	0,8	0,7	ca. 90	ca. 16
RhBPF-50	2	1,0	ca. 50	ca. 25

Um die Wechselwirkung mit unterschiedlichen Metallionen zu untersuchen, wurden die Polymere (2×10^{-5} M, 2 ml) mit gesättigten Lösungen einiger Metalle versetzt (2 ml) und die Wechselwirkung anhand der Absorptions- und Photolumineszenzspektren beobachtet. Dazu

wurden Lithiumbromid, Natriumbromid, Cäsiumcarbonat, Magnesiumchlorat/-chlorid, Calciumchlorid, Strontiumbromid, Bariumchlorid, Mangan(II)-chlorid, Eisen(II)-sulfat Pentahydrat, Eisen(III)-chlorid, Cobalt(II)-acetat, Nickel(II)-chlorid, Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat, Silber(I)-nitrat, Zink(II)-chlorid, Cadmium(II)-chlorid, Quecksilber(II)-nitrat Dihydrat, Blei(II)-nitrat in THF suspendiert und der Überstand nach Filtration über einen Spritzenfilter zum Polymer in THF gegeben. In Übereinstimmung mit *Zhang et al.* erscheint für die **RhBPF**-Polymere in dieser Arbeit die Wechselwirkung mit Eisen(III) favorisiert.^[319] Konzentrierte Lösungen weisen in Anwesenheit dieser Ionen eine pinke Färbung auf (Abbildung 46), was durch eine neu gebildete Absorptionsbande mit einem Maximum bei 556 nm hervorgerufen wird. Diese tritt bei **RhBPF-Hex-S** (Abbildung 46 a), **RhBPF-20** (Abbildung 46 b) und **RhBPF-50** (Abbildung 46 c) auf und ist ein Indiz für eine selektive Wechselwirkung mit Eisen(III). Während mit Salzen wie $\text{Co}(\text{OAc})_2$, ZnCl_2 oder MnCl_2 eine Absorption über den gesamten Wellenlängenbereich auftritt (Abbildung 46 blaue Linien), haben alle anderen Metallsalze keine Farbreaktion zur Folge (unterbrochene Linien).

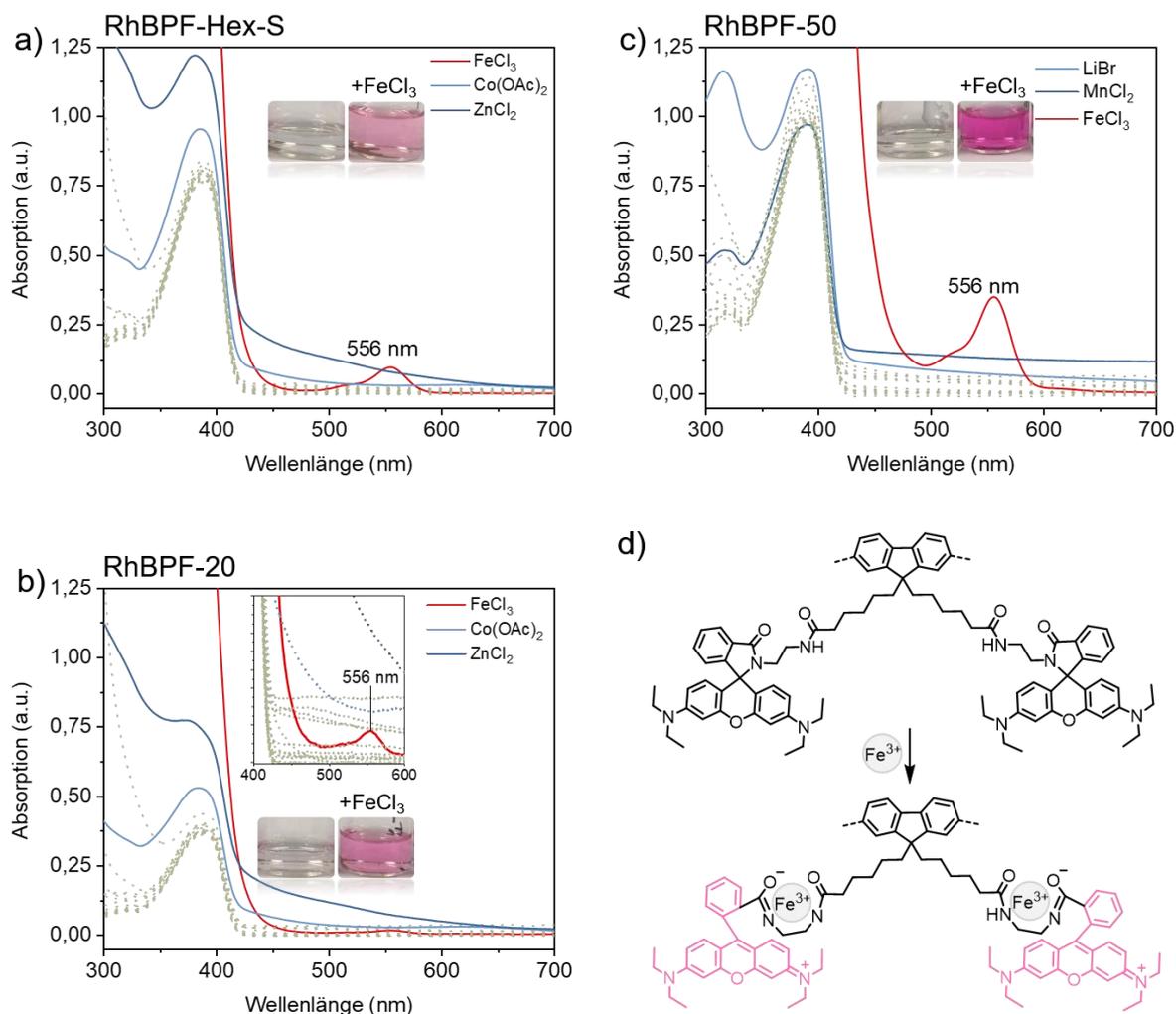


Abbildung 46 Absorptionsspektren von a) **RhBPF-Hex-S**, b) **RhBPF-20**, c) **RhBPF-50** in Anwesenheit unterschiedlicher Metallsalze. d) Schematische Darstellung der angenommenen Farbreaktion in Anwesenheit von Eisenionen am Beispiel einer funktionalisierten Wiederholungseinheit von **RhBPF-20** oder **RhBPF-50**.

Wie beim freien **RhB-NH₂** zeigen sich auch bei den Polymeren vergleichbare Einflüsse auf die Photolumineszenzspektren in Anwesenheit von Eisen(III). Während die für das Polyfluoren charakteristische Photolumineszenz mit Maximum bei 417 nm gelöscht wird (Abbildung 47, links), besitzt das Rhodamin B-Derivat in der offenen Form eine Photolumineszenz mit einem Maximum bei 579 nm, welches durch Strahlung von 510 nm angeregt werden kann (Abbildung 47, rechts). Alle Polymere weisen eine vollständige Photolumineszenzlöschung bei 419 nm in Anwesenheit von Eisen(III)-Ionen auf. Darüber hinaus scheinen Salze wie SrBr₂ und ZnCl₂ ebenfalls eine Photolumineszenzlöschung zu induzieren, welche eine Intensitätsabnahme auf ca. 25-50% im Vergleich zum Vorläuferpolymer bedeutet.

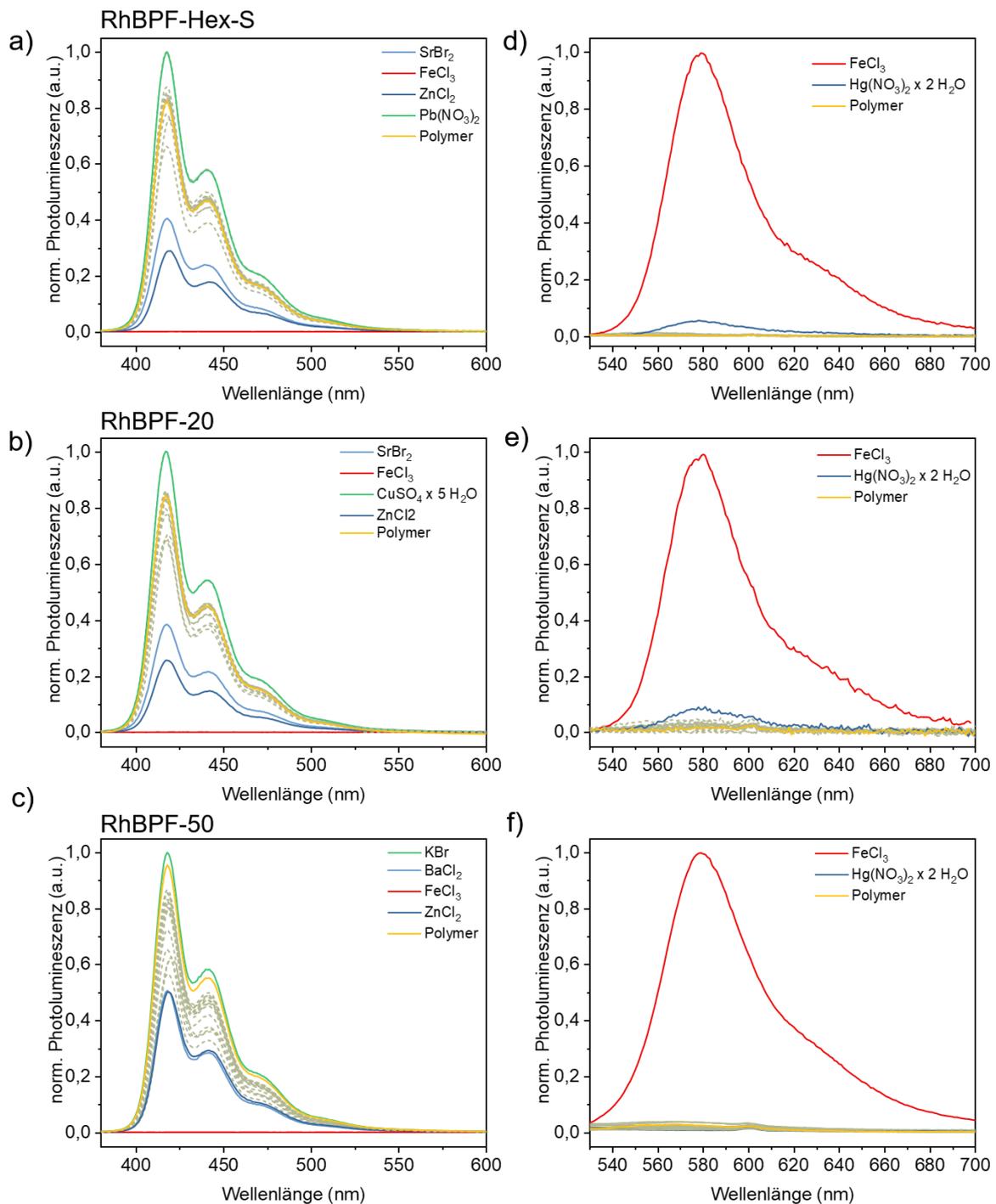


Abbildung 47 Auf den höchsten Wert der gesamten Serie normierte Photolumineszenzspektren von **a) RhBPF-Hex-S**, **b) RhBPF-20**, **c) RhBPF-50** in Anwesenheit unterschiedlicher Metallsalze bei Anregung mit 360 nm. Auf den höchsten Wert der gesamten Serie normierte Photolumineszenzspektren von **d) RhBPF-Hex-S**, **e) RhBPF-20**, **f) RhBPF-50** in Anwesenheit unterschiedlicher Metallsalze bei Anregung mit 510 nm. Alle übrigen verwendeten Metallsalze wurden als graue, unterbrochene Linien dargestellt.

Im Vergleich zur Photolumineszenz bei 417 nm tritt die Photolumineszenz bei 579 nm ausschließlich bei den Rhodamin B-funktionalisierten Polymeren in Anwesenheit von Eisen(III) auf. Bei den Polymeren **RhBPF-Hex-S** und **RhBPF-20** zeigt sich auch bei

Quecksilber(II)-Ionen eine schwache Photolumineszenz, wenn gleich diese nur 5 % beziehungsweise 9 % der Intensität im Vergleich zur Anwesenheit von Eisen(III) erreicht.

Um die Konzentrationsabhängigkeit der qualitativ bestimmten Wechselwirkungen mit FeCl_3 zu untersuchen, wurden die Polymere, sowie die Referenz **PF12** mit unterschiedlichen Konzentrationen an FeCl_3 auf ihre Absorptionseigenschaften untersucht. Erwartungsgemäß tritt bei **PF12** keine Färbung auf und es kann auch keine Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 600 nm nachgewiesen werden (Abbildung 48 a).

RhBPF-Hex-S weist dagegen eine anfangs konzentrationsabhängige Zunahme der Absorption des **RhB** auf (Abbildung 48 b). **RhBPF-20** zeigt eine deutlich geringere relative Intensität dieser Absorptionsbande, wobei auch hier die Ausprägung nur zu Anfang konzentrationsabhängig ist. Dies kann allerdings mit dem Überschuss an Eisen(III) bezogen auf die **RhB**-Einheiten im Polymer begründet werden (Abbildung 48 c). Die stärkste relative Intensität zeigt das induzierte Absorptionsmaximum bei **RhBPF-50** (Abbildung 48 d). Von allen Proben wurden auch die Photolumineszenzspektren bei Anregung mit 360 nm und bei Anregung bei 510 nm aufgenommen und verglichen.

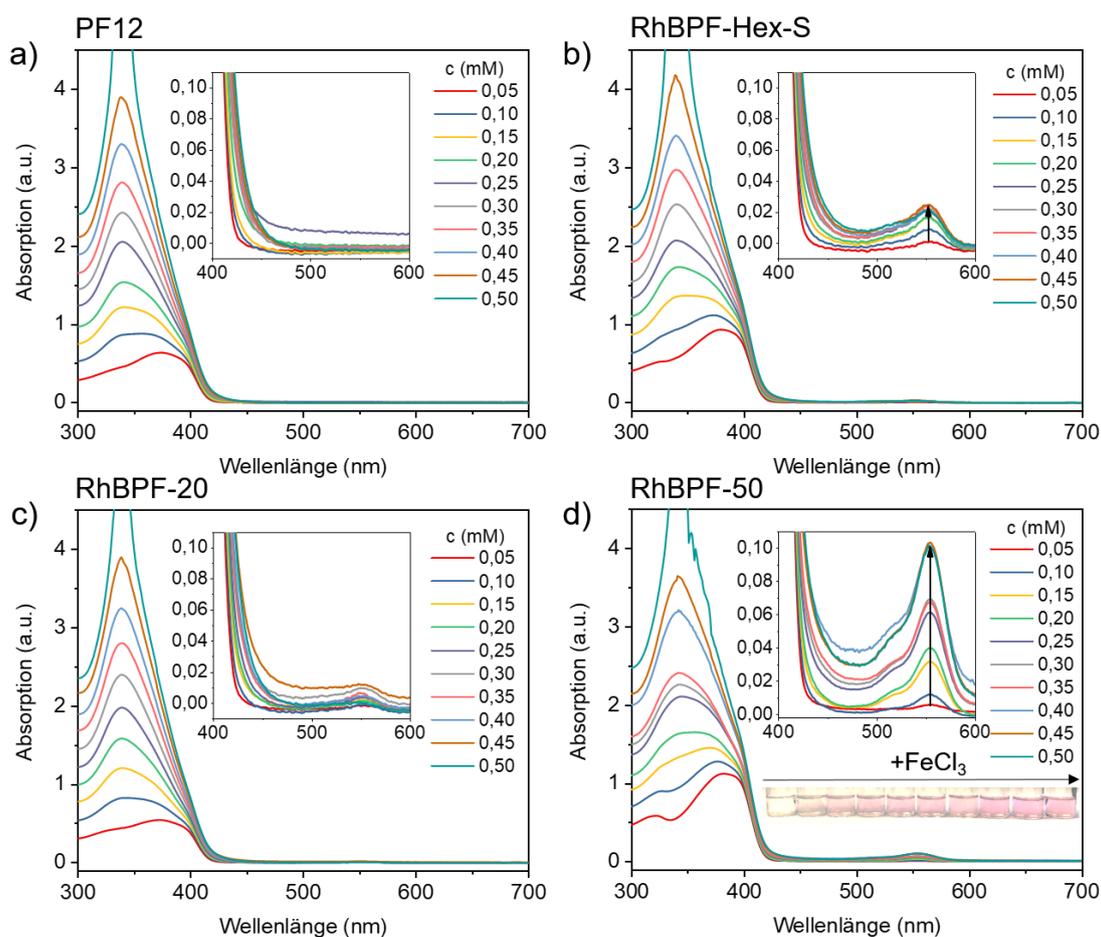


Abbildung 48 Absorptionsspektren von a) **PF12** und der **RhBPF**-Polymere b) **RhBPF-Hex-S**, c) **RhBPF-20** und d) **RhBPF-50** in Anwesenheit unterschiedlicher Konzentrationen von FeCl_3 in THF.

Die Photolumineszenzlöschung der Bande mit Maximum bei 419 nm zeigte sich auch beim **PF12**, weshalb darauf geschlossen werden kann, dass es sich hier nicht um eine Wechselwirkung des Rhodamin Bs mit dem Eisen(III) handelt. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 49 dargestellt. Bei Anregung bei 360 nm kann auch eine schwache Photolumineszenz des **RhB** beobachtet werden, wenngleich diese im Vergleich zur Photolumineszenz des Polyfluorens sehr schwach ist. Die Anregung ist mit dem schwachen Überlappen der Photolumineszenz des Polyfluorens mit der Absorptionsbande des Rhodamin B-Derivates zu erklären und Photolumineszenz des Rhodamin B-Derivats nimmt somit erwartungsgemäß mit der Intensität der Polyfluoren-Photolumineszenz ab.

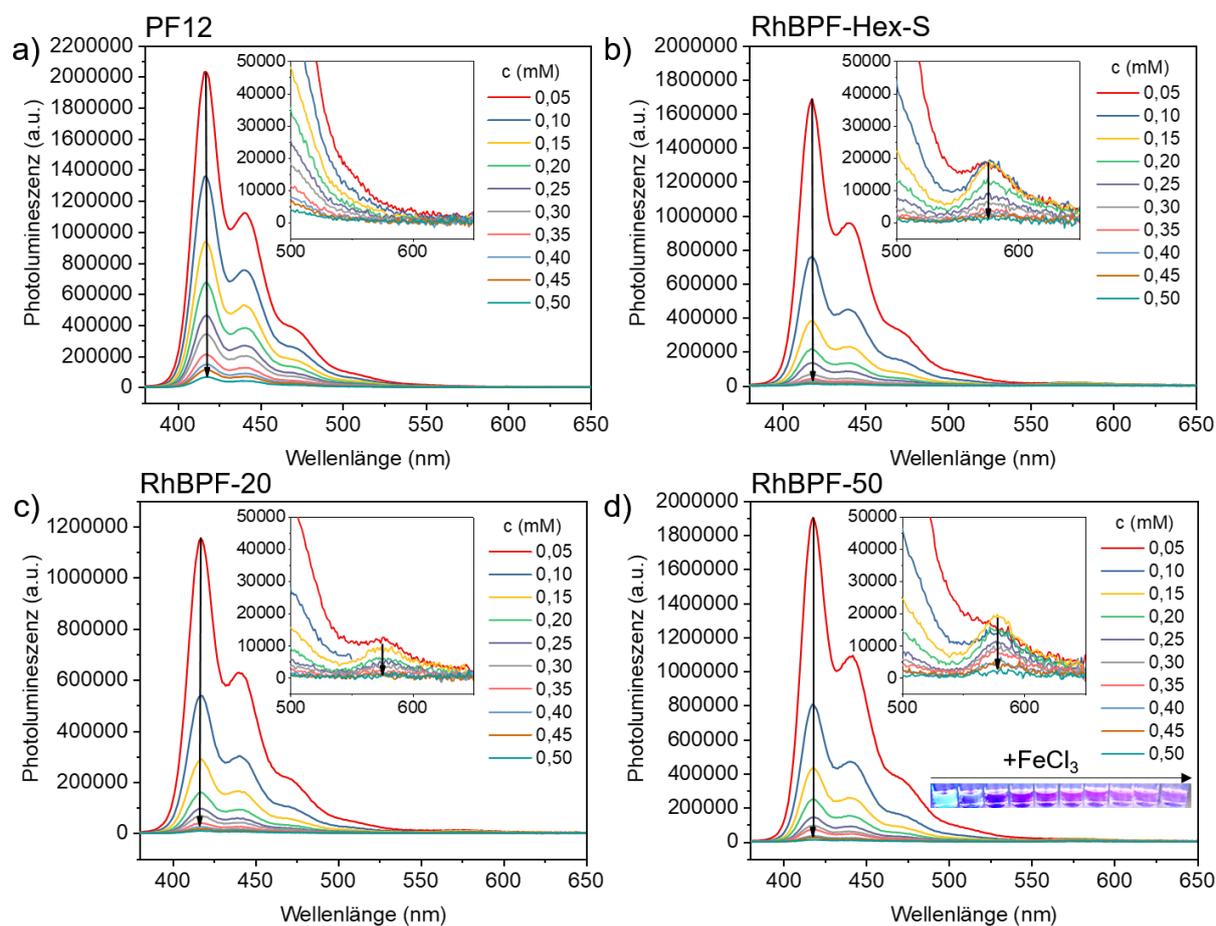


Abbildung 49 Photolumineszenzspektren a) der Referenz **PF12** und der b) **RhBPF-Hex-S**, c) **RhBPF-20** und d) **RhBPF-50** in Anwesenheit unterschiedlicher Konzentrationen von FeCl_3 in THF (exc. 360 nm).

Die Photolumineszenzspektren, die nach Anregung bei 510 nm erhalten wurden, zeigen einen gegensätzlichen Trend, da die Photolumineszenz hier mit der FeCl_3 -Konzentration ansteigt. Zum Vergleich wurden auch die Spektren abgebildet, welche vom **PF12** bei Anregung mit 510 nm bei sehr niedriger und sehr hoher Eisen(III)-Konzentration erhalten wurden (Abbildung 50 a). Wie erwartet, kann keine Photolumineszenz im Bereich zwischen 530 nm

und 700 nm beobachtet werden. Die Photolumineszenz von **RhBPF-Hex-S** dagegen ist deutlich stärker und nimmt mit der Konzentration zu, wobei bei hohen Konzentrationen eine Abnahme der Intensität zu beobachten ist (Abbildung 50 b).

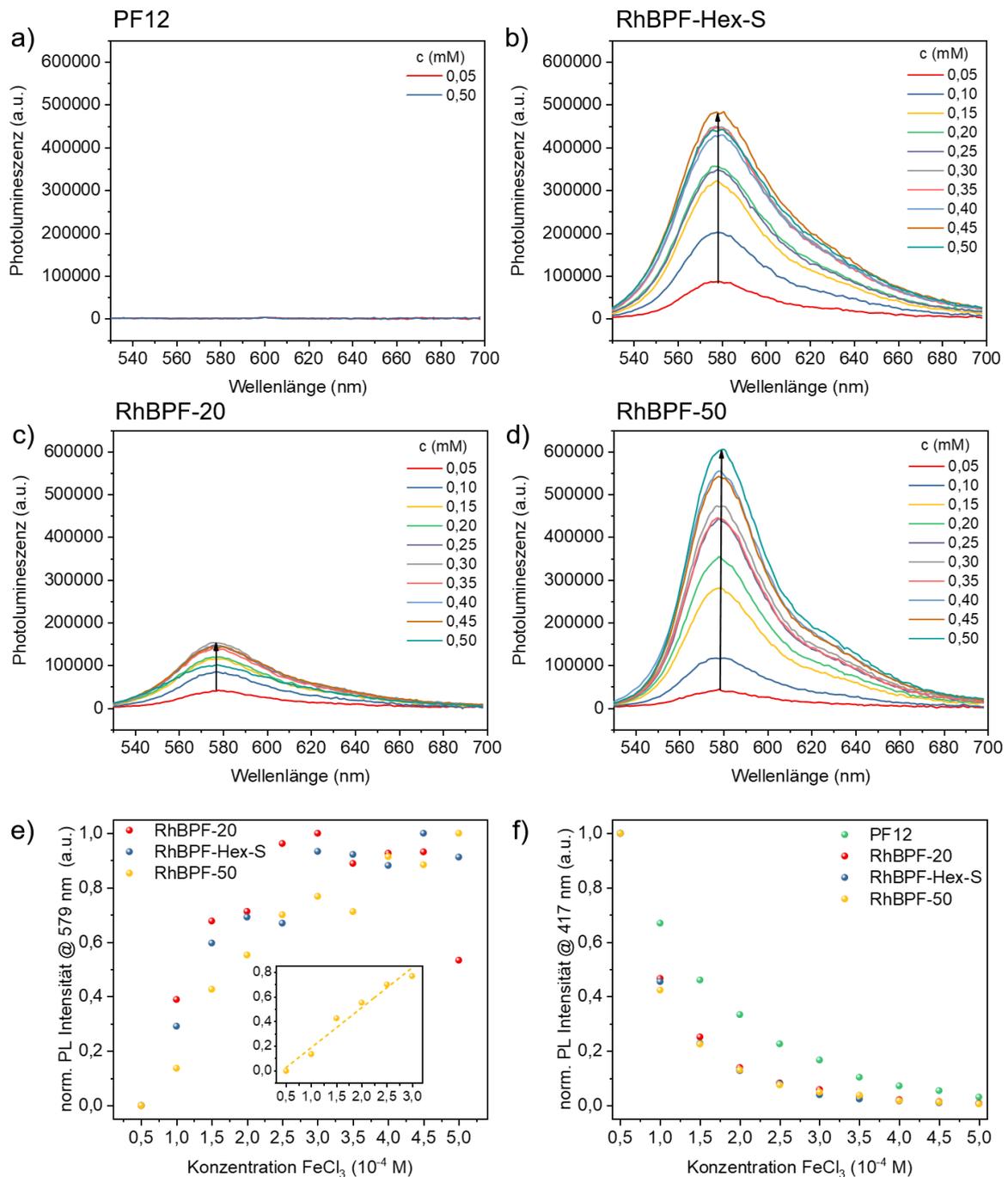


Abbildung 50 Photolumineszenzspektren der Referenz **a) PF12** sowie **b) RhBPF-Hex-S**, **c) RhBPF-20** und **d) RhBPF-50** in Anwesenheit unterschiedlicher Konzentrationen von FeCl_3 in THF (exc. 510 nm). Auftragung der normierten Intensität der Photolumineszenz gegen die FeCl_3 -Konzentration bei **e)** Anregung bei 510 nm und **f)** Anregung bei 360 nm.

Eine ähnliche Beobachtung kann bei **RhBPF-20** gemacht werden, bei diesem Polymer ist die Intensität im Vergleich zu **RhBPF-Hex-S** und **RhBPF-50** zudem deutlich geringer

(Abbildung 50 c). Diese Abweichung von der Konzentrationsabhängigkeit könnte mit dem großen Überschuss an FeCl_3 bezogen auf die Rhodamin B-Gruppen erklärt werden. Die intensivste Photolumineszenz kann erneut bei **RhBPF-50** beobachtet werden (Abbildung 50 d). Es zeigt sich zudem eine näherungsweise lineare Zunahme der normierten Intensität am Photolumineszenzmaximum mit der Konzentration des FeCl_3 im Konzentrationsbereich zwischen 0,05–0,3 mmol/l (Abbildung 50 e). Bei den Polymeren niedrigerer Beladung kann ebenfalls eine Zunahme bis zu einer Konzentration von 0,3 mmol/l beobachtet werden, anschließend scheint bei allen Polymeren eine Sättigung einzutreten. Wird gleichermaßen die normierte Intensität im Photolumineszenzmaximum bei 417 nm gegen die Eisen(III)-Konzentration aufgetragen, scheinen alle **RhB**-funktionalisierten Polymere eine ausgeprägtere Photolumineszenzlöschung aufzuweisen als **PF12** (Abbildung 50 f). Möglicherweise ist dies mit einem Energietransfer vom Polyfluoren auf die gefärbte Form des Rhodamin Bs assoziiert (Abbildung 49), was zu einer jeweils niedrigeren Quantenausbeute der Polyfluoren-Photolumineszenz in den funktionalisierten Polymeren führen würde.

1.5.4. Zusammenfassung des Teilkapitels 1.5

Die in diesem Kapitel über Bedingungen nach *Steglich* dargestellten **RhBPF**-Polymere wurden in Anlehnung an die Ergebnisse von *Zhu et al.*^[71] beziehungsweise *Zhang et al.*^[319] auf ihre Eignung zur selektiven Wechselwirkung mit Metallionen charakterisiert. Es konnten ausgehend von **RhB-NH₂** mit guten Umsätzen **RhB**-funktionalisierte Polyfluorene erhalten und eine sehr gute Löslichkeit der Produkte in organischen Lösungsmitteln erreicht werden. Die Polymere wurden in THF auf ihre Wechselwirkung mit unterschiedlichsten Metallionen untersucht und es konnte im Gegensatz zum **RhB-NH₂** eine selektive Wechselwirkung mit Fe^{3+} beobachtet werden, welche sich in den Absorptionsspektren durch die Bildung einer Absorptionsbande bei 556 nm äußert, die mit der gefärbten, offenen Form des polymergebundenen Rhodamin Bs in Verbindung steht. Ein sensiblerer Indikator für die Anwesenheit ist jedoch die neuauftretende Photolumineszenz im roten Bereich des sichtbaren Spektrums ($\lambda_{\text{max}} = 579 \text{ nm}$), welche insbesondere bei **RhBPF-50** eine näherungsweise lineare Abhängigkeit von der FeCl_3 -Konzentration aufwies.

Polymer **RhBPF-50** zeigte in ersten Untersuchungen bereits eine gute Verwendbarkeit zur Umwicklung von **(6,5)-SWNTs**, Ergebnisse zur Eignung dieser Hybride zur selektiven Detektion von Fe^{3+} in Transistoren stehen jedoch derzeit noch aus.

1.6. PNIPAM-funktionalisierte Polyfluorene

1.6.1. Einführung

In der Einleitung wurden bereits thermochrome Poly(*N*-isopropylacrylamid) (**PNIPAM**)-funktionalisierte Polythiophene der Gruppen um *Nesterov* beziehungsweise *McCarley* vorgestellt.^[44,45] Bei diesen wurden die Makromoleküle durch Anbringung von Radikalstartern (tertiäre Alkylbromide) in die Seitenketten in Makroinitiatoren überführt, um im zweiten Schritt **PNIPAM**-Polythiophen-Pfropfcopolymere herzustellen. Einen vergleichbaren Ansatz verfolgten auch *Xu et al.* beziehungsweise *Wang et al.* bei den in Abbildung 51 dargestellten **PNIPAM**-Polyfluoren-basierten Copolymeren **PFBT-gPA** und **PF-*b*-PNIPAM₁₁₆** (**131** und **133**, Abbildung 51).^[322,323]

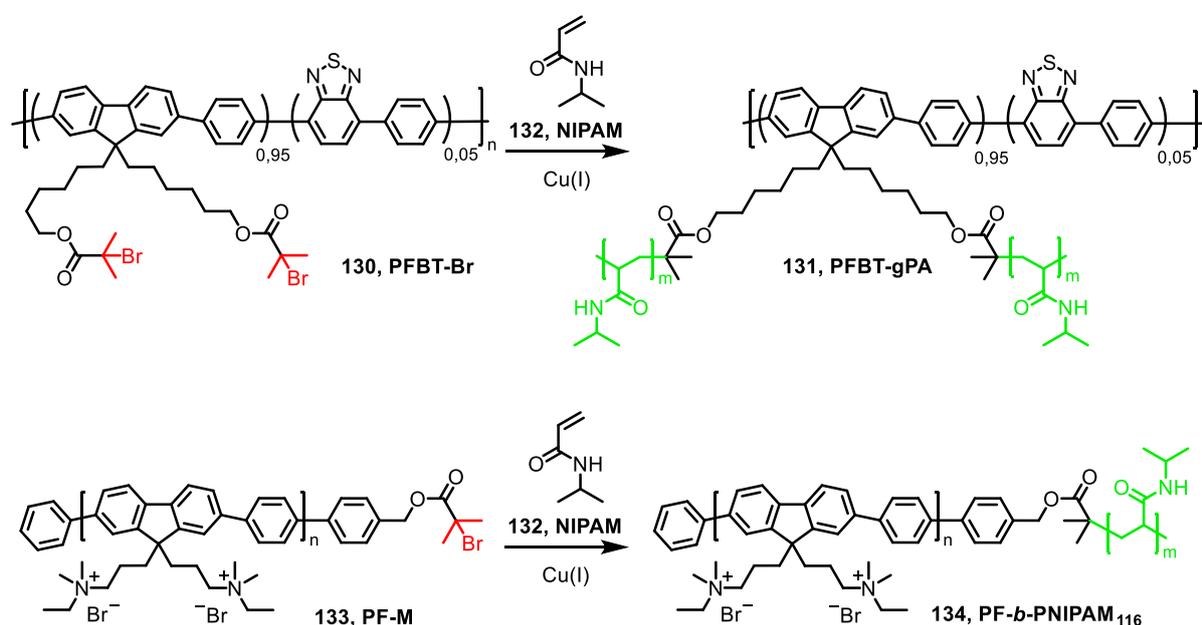


Abbildung 51 Chemische Strukturen einiger Vorläufer- und **PNIPAM**-funktionalisierter Polymere.^[322,323]

Xu et al. erhielten durch die Funktionalisierung der Seitenketten ebenfalls Pfropfcopolymere. Im Gegensatz dazu verwendeten *Wang et al.* pro Makromolekül nur einen einzigen, über Endgruppenfunktionalisierung angebrachten Initiator, um Blockcopolymere darzustellen. Durch die **ATRP** des **NIPAMs** in die Seitenkette des Polyfluorens konnten *Xu et al.* die Molekulargewichte von 3,3 kg/mol auf 22,3 kg/mol beim resultierenden Pfropfcopolymer steigern, was eine gute Löslichkeit in Wasser erlaubte. Die Gruppe konnte über dynamische Differenzkalorimetrie (engl. „*differential scanning calorimetry*“, **DSC**) und spektroskopische Methoden einen **LCST** nachweisen und lieferte darüber hinaus eine ausführliche Studie des Einflusses der **LCST** auf Absorptions- und Photolumineszenzeigenschaften.^[322] *Wang et al.* legten den Fokus bei ihren Untersuchungen insbesondere auf die

Photolumineszenzeigenschaften, welche im Zuge einer Mizellenbildung beim Überschreiten der LCST und damit einhergehenden Aggregation untersucht wurden.^[323]

1.6.2. Motivation und Strategie

Über eine polymeranaloge Umsetzung soll die Möglichkeit einer Seitenketten-Funktionalisierung von Polyfluorenen auch mit dem kommerziell erhältlichen, Amin-funktionalisierten **PNIPAM**-Polymer **PNIPAM-NH₂** getestet werden. Das resultierende **PFPNIPAM-100** soll im Anschluss bezüglich seines thermoresponsiven Verhaltens charakterisiert werden. Dazu sollten spektroskopische Methoden wie UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie sowie Dynamische Lichtstreuung eingesetzt werden. Wie alle bisher diskutierten Polymere soll auch **PFPNIPAM-100** zum Umwickeln von **SWNTs** eingesetzt werden. So könnten beispielsweise temperatursensitive **CP/SWNT**-Netzwerke erhalten werden, welche in Transistoren mit Wasser als Dielektrikum einen temperaturabhängigen Ladungstransport aufweisen.

1.6.3. Diskussion und Ergebnisse

1.6.3.1. Polymersynthese und Charakterisierung

Das Reaktionsschema zur Funktionalisierung von **PF-COOH-100** ist in Abbildung 52 dargestellt. Wie bei den Umsetzungen der **RhB**-Polymere wurde auch das Polymer **PNIPAMPF-100** über eine Amidierung der Carbonsäuren-Gruppen in den Seitenketten erhalten.

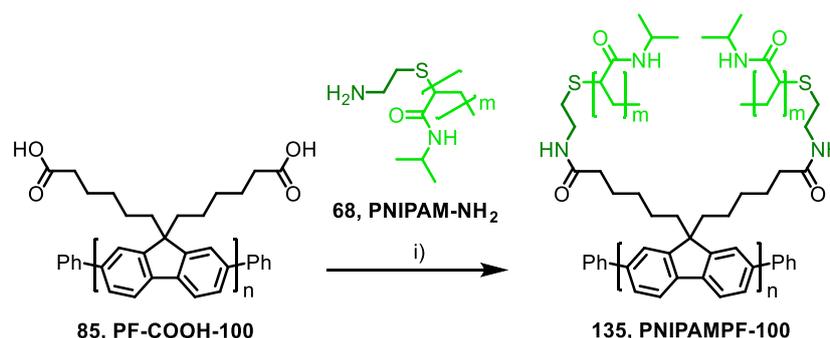


Abbildung 52 Reaktionsschema zur Darstellung des **PNIPAM**-funktionalisierten Polyfluorens **PNIPAMPF-100**.

i) EDC, DMAP, DCM/DMF, 0 °C → RT, 16 h.

Dazu wurde kommerziell erworbenes **PNIPAM-NH₂** eingesetzt, welches ein über Titration bestimmtes Molekulargewicht von 2,5 kg/mol besitzt. Die Aufreinigung erfolgte in diesem Fall mittels Dialyse gegen Wasser beziehungsweise Wasser/Aceton-Gemische. Das Polymer wurde

nach der Dialyse erneut mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung wurde anschließend aus *n*-Hexan gefällt und **PNIPAMPF-100** in einer Ausbeute von 47 % als gelblicher Feststoff isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 53 dargestellt. Neben den charakteristischen aromatischen Signalen (grün) sind einige charakteristische Signale des **PNIPAMs** nachweisbar. Neben einem breiten Multipllett der Amidprotonen im Bereich von 6,75–5,80 ppm (rot) können auch die Signale des tertiären Isopropyl-Wasserstoffatoms (blau) bei ca. 4,0 ppm und das Methylgruppensignal bei ca. 1,0 ppm (violett) eindeutig identifiziert werden. Die Signale des aliphatischen **PNIPAM**-Rückgrats werden ebenfalls im breiten Multipllett zwischen 2,25 ppm und 1,25 ppm beobachtet (orange). Ein Vergleich der Integrale der aromatischen Signale des Polyfluorens (6H) mit dem tertiären Wasserstoffsignal der Isopropylgruppe des **PNIPAMs** (44H) lässt auf einen nahezu quantitativen Umsatz schließen, da eine einzelne **PNIPAM**-Kette von 2,5 kg/mol 22 Wiederholungseinheiten (2x 22H) besitzt.

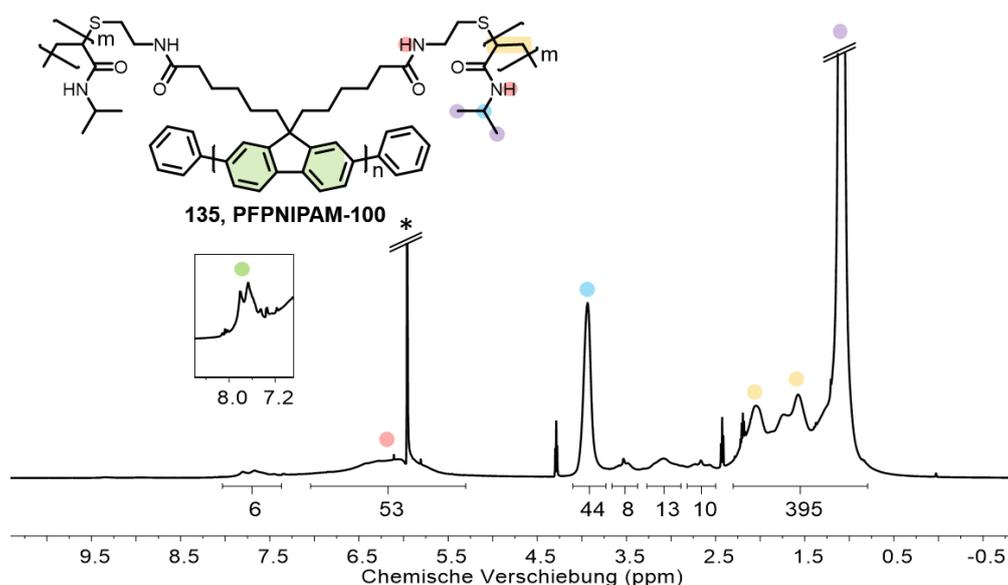


Abbildung 53 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PNIPAMPF-100** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 300 K.

Die GPC-Eluogramme des **PNIPAMPF-100** mussten in einer Lösung von LiBr in DMF (1 g/l) aufgenommen werden, da die Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial in Lösungsmitteln wie THF eine Auswertung verhinderte. Die erhaltenen Molekulargewichte wurden in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7 Zusammenfassung der Molekulargewichtskennwerte, die aus den GPC-Eluogrammen für den Vorläufer **PF-COOEt-100** und das funktionalisierte Polymer **PNIPAMPF-100** erhalten wurden.

Polymer	Eluent	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n
PF-COOEt-100	THF	16,5	31,5	1,9
PNIPAMPF-100	DMF (LiBr)	48,8	90,9	1,9

Diese Werte sind aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittel nicht direkt miteinander vergleichbar, deuten jedoch eine Zunahme der Molekulargewichte bei vergleichbarer Polydispersität an. Zudem zeigte das Eluogramm eine gute Übereinstimmung des Signals des Brechungsindex-Detektors und des UV-Detektors (400 nm), woraus eine größere Verunreinigung durch **PNIPAM-NH₂** ausgeschlossen werden konnte.

PNIPAMPF-100 wurde anschließend auf seine Thermochromie und den Einfluss der Temperatur auf die Photolumineszenz in einem Gemisch aus Wasser und Aceton (2:1) untersucht, da das Polymer in den reinen Lösungsmitteln keine ausreichende Löslichkeit aufwies. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Polyfluoren-Vorläufer von *Wang et al.* beziehungsweise *Xu et al.* molare Massen von nur 2,5 beziehungsweise 3,3 kg/mol besaßen,^[322,323] was möglicherweise für eine Löslichkeit des funktionalisierten Polymers in Wasser vorteilhaft ist. Die Spektren wurden zunächst bei Raumtemperatur aufgenommen, anschließend wurde die Küvette in einem Wasserbad auf 60 °C erhitzt. Nach einer erneuten Messung wurde die Küvette in einem Eisbad belassen und erneut die Spektren aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 54 zusammengefasst.

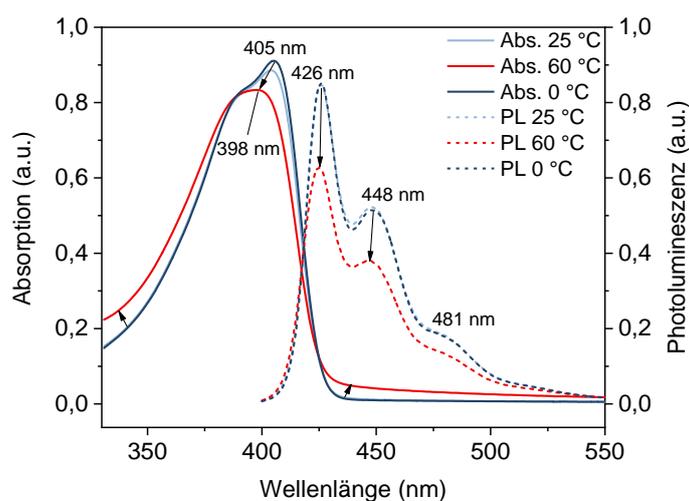


Abbildung 54 Absorptions- und Photolumineszenzspektren von **PNIPAMPF-100** in Wasser und Aceton (2:1).

Die Absorptionsspektren des Polymers zeigen bei 25 °C eine aufgelöste Bandenstruktur mit einer Schulter bei etwa 398 nm und einem absoluten Absorptionsmaximum bei 404 nm. Durch Erhitzen auf 60 °C nimmt dieses Maximum an Intensität ab und geht in eine unstrukturierte Absorption mit einem um 7 nm hypsochrom verschobenen Maximum bei 398 nm über, was auf eine Torsion der Hauptkette und damit Abnahme der effektiven Konjugation hindeuten könnte. Dazu tritt eine Verschiebung der Basislinie ein, was mit einer Knäuelbildung und daraus resultierender abnehmende Solvataion/Phasentrennung begründet werden könnte, wodurch auch die Transmission abnimmt.^[322] Durch das Abkühlen auf 0 °C lässt sich das Absorptionsmaximum bei 405 nm regenerieren. Beim gleichen Versuchsaufbau zeigt sich nach dem Erhitzen zudem eine deutliche Intensitätsabnahme der gesamten Photolumineszenzbande, wie sie auch von *Wang et al.* beobachtet wurde.^[323] Die Lösung nach dem Erhitzen zeigt nur eine schwache Trübung, was jedoch mit einem Ausbleiben einer klaren **LCST** in Anwesenheit von größeren Anteilen an organischen Lösungsmitteln erklärt werden kann.^[324]

Um eine mögliche Knäuelbildung bei Überschreiten der kritischen Lösungstemperatur von **PNIPAM** (ca. 32 °C) über dynamische Lichtstreuung (DLS) nachzuweisen, wurden die Proben am MPI in Mainz von *Christine Rosenauer* charakterisiert. Die Ergebnisse wurden in Abbildung 55 zusammengefasst.

Für **PNIPAM-NH₂** können bei geringeren Temperaturen keine Korrelationen beobachtet werden, was mit vollständig solvatisierten, relativ kleinen Einzelmolekülen begründet werden kann (Abbildung 55 a).

Erst bei ca. 30 °C tritt ein starker Anstieg der Zählrate und des hydrodynamischen Radius ein ($R_h = \text{ca. } 160 \text{ nm}$). Der hydrodynamische Radius verdoppelt sich anschließend mit der Temperaturerhöhung auf 33 °C ($R_h = \text{ca. } 300 \text{ nm}$) und erreicht dann eine Sättigung, sodass bei 40 °C der hydrodynamische Radius ca. 440 nm beträgt. Für **PNIPAMPF-100** wird bereits bei 20 °C eine Korrelation erreicht, was auf größere Molekülradien oder Aggregate hinweist (Abbildung 55 b). Der hydrodynamische Radius von 30 nm verdreifacht sich bei einer Temperatur von 27 °C auf 88 nm und steigt dann bis zu einer Temperatur von ca. 37 °C ($R_h = \text{ca. } 242 \text{ nm}$) nahezu linear um etwa 15 nm/°C an. Im Temperaturbereich bis 40 °C scheint sich eine Sättigung anzudeuten, sodass der maximale hydrodynamische Radius ca. 260 nm beträgt. Eine aus den Autokorrelationsfunktionen erhaltene Verteilung der hydrodynamischen Radien bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt ebenfalls eindeutig eine Volumenzunahme der Teilchen für beide Polymerlösungen.

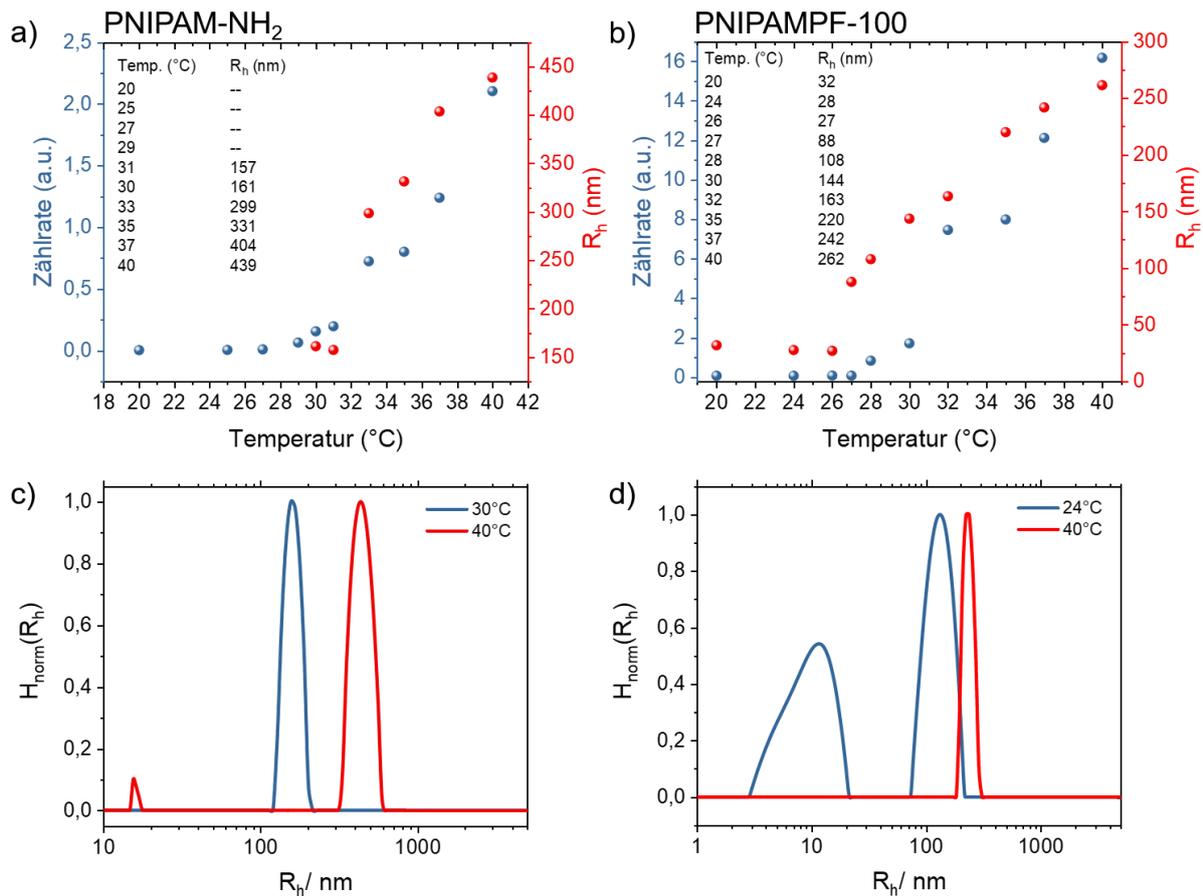


Abbildung 55 a) Auftragung der Zählrate (blau) und des hydrodynamischen Radius (rot) gegen die Temperatur für **PNIPAM-NH₂** und **b) PNIPAMPF-100** in Wasser/Aceton-Gemischen (2:1). **c)** Auftragung der Verteilung der hydrodynamischen Radien bei unterschiedlichen Temperaturen für **PNIPAM-NH₂** und **d) PNIPAMPF-100** in Wasser/Aceton-Gemischen (2:1).

Für **PNIPAM-NH₂** kann das Maximum der Verteilung bei 30 °C bei 160 nm berechnet werden, während die Verteilung bei 40 °C bereits in den Bereich um 435 nm verschoben liegt (Abbildung 55 c). Für **PNIPAMPF-100** wird bei geringeren Temperaturen (24 °C) eine bimodale Verteilung mit Maxima bei 11 und 132 nm beobachtet, welche bei 40 °C in eine schmale, unimodale Verteilung mit Maximum bei 232 nm übergeht.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig einen Anstieg sowohl der Zählrate, welche proportional zur Streuintensität ist, als auch des hydrodynamischen Radius mit der Temperatur und deuten auf eine Aggregation der Polymere in Folge einer Desolvatisierung hin. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit Resultaten für andere **PNIPAM-Block**-^[325] oder **PNIPAM-Pfropfcopolymere**^[326,327] beziehungsweise Polymere mit vergleichbaren, thermosensitiven Seitenketten.^[328]

1.6.4. Zusammenfassung des Teilkapitels 1.6

In diesem Teilkapitel konnte das Polyfluoren **PF-COOH-100** durch Kupplung mit **PNIPAM-NH₂** in einem Schritt ein thermoresponsives Polyfluoren mit definierten **PNIPAM**-Seitenketten hergestellt werden. **PNIPAMPF-100** zeigte unter Temperaturerhöhung eine Veränderung der Absorptionsbanden sowie eine Photolumineszenzlöschung, was auf Aggregation hindeutet.^[323] Diese konnte über dynamische Lichtstreuung bestätigt werden.

Da **PNIPAMPF-100** in erster Linie für die Anwendung in **CP/SWNT**-Hybrid-basierten Transistoren hergestellt wurde, ist die Unlöslichkeit in reinem Wasser ein Vorteil, da die Hybride so in möglichen Elektrolyttransistoren voraussichtlich nicht gelöst werden, womöglich jedoch ein temperaturabhängiges Quellen/Schrumpfen induzieren und somit die Struktur sowie beispielsweise den Source-Drain-Strom durch die Netzwerke beeinflussen.

Wie *Costa und Freitas* in einer ausführlicher Studie zu Co-Nonsolvenzien zeigten, ist eine klare **LCST** in Mischungen mit organischen Lösungsmitteln nur bei sehr geringen Anteilen erreichbar.^[324] Um diese zu erreichen, wären deshalb höhere Molekulargewichte des **PNIPAM-NH₂** und damit eine Löslichkeit in reinem Wasser ein Lösungsansatz.

Das Polymer eignet sich in ersten Experimenten auch zum Umwickeln von **(6,5)-SWNTs** und zeigte in vorläufigen Experimenten im Lösungsmittelgemisch Aceton/Wasser (2:1) bei Temperaturerhöhung eine Aggregation, welche jedoch irreversibel ist. Die Ergebnisse zur Verwendung dieser Hybride in Elektrolyt-Transistoren stehen derzeit noch aus.

1.7. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte eine universelle Methode entwickelt werden, um unterschiedlichste reizresponsive Gruppen an die Seitenketten von Carboxyl-funktionalisierten Polyfluorenen zu koppeln. Es konnte demonstriert werden, wie derartige Polyfluorene mit geringen Polydispersitäten und gezielt eingestellten Molekulargewichte über eine schnelle, mikrowellenunterstützte Synthese nach *Yamamoto* hergestellt und im Anschluss polymeranalog funktionalisiert werden können. Dazu wurden unterschiedlichste Moleküle wie **SP-OH**, **AC**, **RhB-NH₂** und **PNIPAM-NH₂** unter milden Reaktionsbedingungen an die Polymere angebracht (Abbildung 56). Mit primären Alkoholen, primären- und sekundären Aminen wurde ein breites Spektrum an Nucleophilen abgedeckt, was die umfangreichen Möglichkeiten dieses „on-demand“-Ansatzes unterstreicht. Mit Ausnahme der unlöslichen **AC**-funktionalisierten Polyfluorene wiesen alle weiteren Polymere nach der Funktionalisierung ausgezeichnete Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln sowie ein reizresponsives Verhalten auf, welches über spektroskopische Methoden nachgewiesen werden konnte.

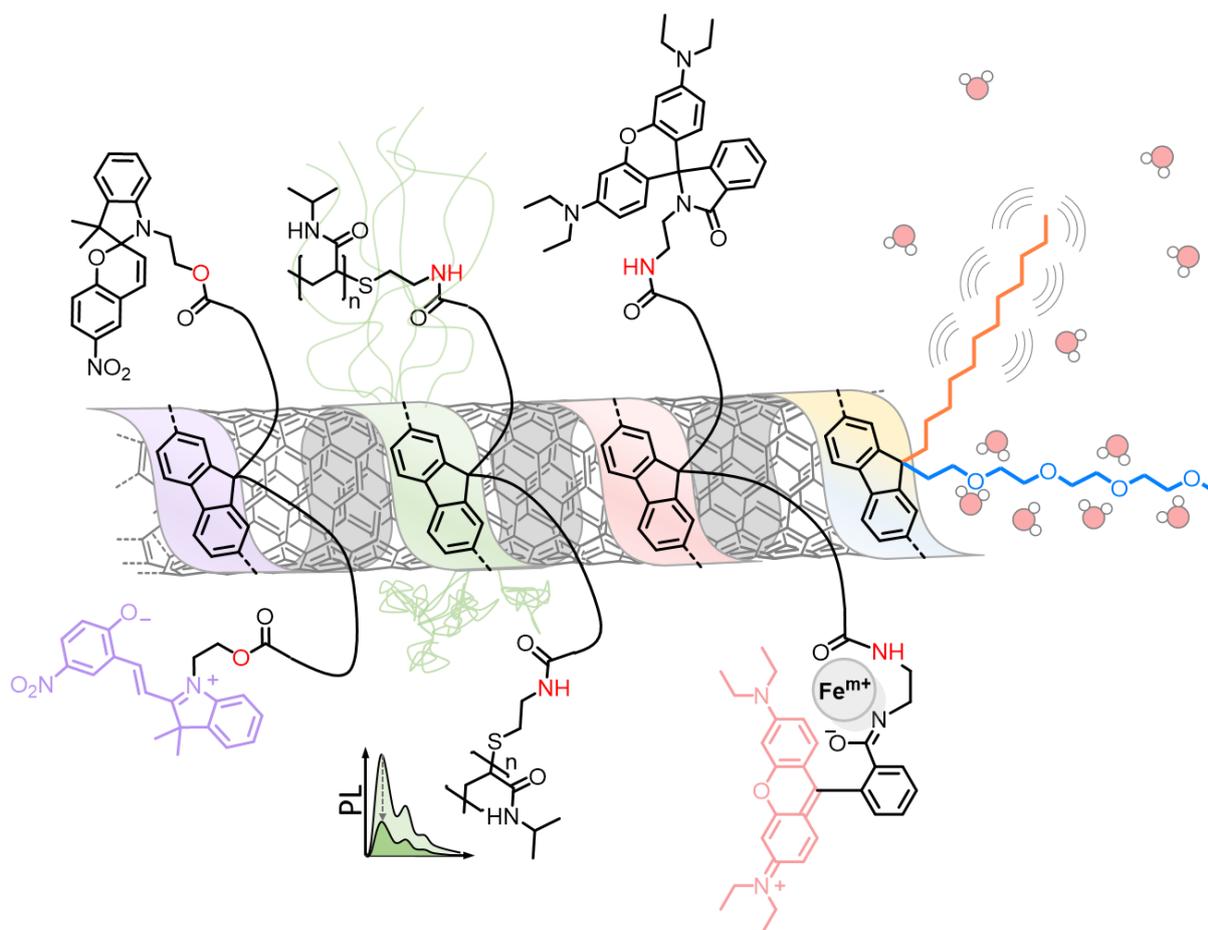


Abbildung 56 Schematische Zusammenfassung der in dieser Arbeit hergestellten Polyfluorene.

Durch Funktionalisierung mit **SP-OH** konnten photoresponsive-, durch **RhB-NH₂** ionenresponsive- und durch **PNIPAM-NH₂** thermoresponsive Polyfluorene erhalten werden. Die Polymere konnten über den Polymer-Polymer-Austausch erfolgreich zum Umwickeln von halbleitenden **(6,5)-SWNTs** eingesetzt werden, wobei mit Ausnahme der Spiropyran-funktionalisierten Materialien die Charakterisierung und Nutzung dieser Hybride in elektronischen Bauteilen noch ausstehen.

Die **SPPF**-basierten Hybride konnten bereits erfolgreich als UV-sensitive Halbleitermaterialien in einfachen Bauteilen die vielseitigen Möglichkeiten der indirekten Funktionalisierung von halbleitenden **SWNTs** andeuten. So konnten Bauteile erhalten werden, deren Leitfähigkeit durch Bestrahlung mit UV-Licht um zwei Größenordnungen gesteigert werden konnten. Zudem erlaubt die sensible Photolumineszenz der **(6,5)-SWNTs** eine Verwendung der Bauteile als Doppelsignalsensor, was sie zu vielversprechenden Kandidaten für optische Speichermedien und UV-Dosimetern macht.

Neben der Funktionalisierung mit reizresponsiven Gruppen konnten auch die polaren Polymere **PF-TEG** und **PF-TEG-Bpy** erfolgreich zur Umwicklung von Kohlenstoffnanoröhrchen eingesetzt werden. Insbesondere die **PF-TEG-Bpy**-Netzwerke wiesen in Transistoren mit **SWNTs** beachtliche Vorteile wie ein deutlich gesteigertes An-Aus-Verhältnis und in einem kleineren Spannungsbereich modulierbare höhere Maximalströme, im Vergleich zu den **PFO-Bpy**-basierten Halbleitermaterialien, auf.

Gegenstand zukünftiger Synthesen könnte insbesondere letztere Beobachtung sein, da eine Ionendetektion insbesondere in wässrigen Medien von Interesse ist. So könnten durch Verwendung von hydrophilen Monomeren anstelle von Alkylfluorenen, Polymere wie **136** zur Detektion von Metallionen in Elektrolyttransistoren zum Einsatz kommen (Abbildung 57).

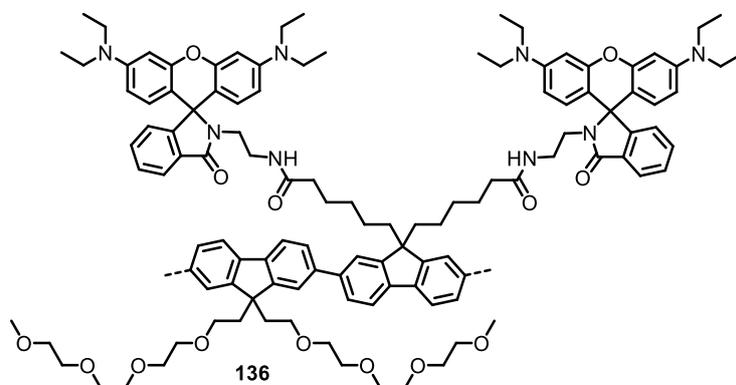


Abbildung 57 Mögliche Struktur der Wiederholungseinheit eines polaren, ionenresponsiven Polymers zur Detektion von Metallionen in Elektrolyttransistoren.

2. π -konjugierte Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (c-PIMs)

2.1. Einleitung

2.1.1. Bistrizyklische aromatische Ene (BAEs)

Die Synthese von und Reaktionen mit sterisch gespannten Molekülen werden in der organischen Chemie seit über einem Jahrhundert immer wieder gefunden und erfolgreich eingesetzt.^[329–333] Bereits *Adolf von Baeyer* vermutete 1885 den Grund für die zu dieser Zeit wahrgenommene Abwesenheit von Drei- und Vierringen in der Natur in einer Spannungsinduzierten Verformung von Bindungswinkeln und eine damit einhergehende Instabilität selbiger.^[334] Sein „Siebenter Satz“ besagt, dass die bekannten Bindungswinkel durch eine Triebkraft wie die Ringspannung beeinflusst und verzerrt werden können. Ein Beispiel dafür ist das *E*-Cycloocten-Derivat **137** (Abbildung 58 a), bei welchem die Kohlenstoffsubstituenten durch die Ringspannung aus der für Doppelbindungen üblichen Planarität gezwungen werden (Abbildung 58 a, rote unterbrochene Linien).

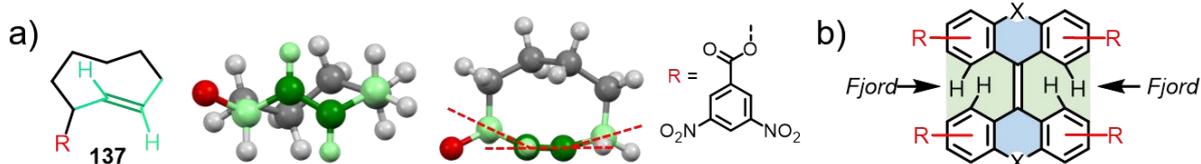


Abbildung 58 a) Beispiel einer verzerrten Doppelbindung am Beispiel eines *E*-Cyclooctens.^{†[335]} **b)** Allgemeine Struktur von BAEs. Die Fjordregion ist in grün unterlegt, die maßgeblich strukturgebenden Verbindungsringe sind blau markiert.^[336]

Sterisch beanspruchte Doppelbindungen wurden unter anderem ausführlich von *Agranat und Mitarbeitern* in sogenannten bistrizyklischen aromatischen Enen (**BAEs**) untersucht. Die Grundstruktur von **BAEs** lässt sich als anellierte Tetraphenylethylene beschreiben, bei welchen die jeweils endständigen Phenylringe miteinander verbunden sind (Abbildung 58, Verbindungsring blau unterlegt). In einer planaren Anordnung würde eine große sterische Hinderung der Wasserstoffatome in der sogenannten „überfüllten“ (engl. *overcrowded*) Fjordregion (Abbildung 58, grün unterlegt) auftreten, sodass auch hier teilweise starke Abweichungen von den üblichen Doppelbindungswinkeln resultieren. Je nach

† Die exozyklischen Doppelbindungen in allen Kristallstrukturen wurden zur besseren Übersicht grün markiert. Wenn nicht anders angegeben, wurde Kohlenstoff in dunklem grau, Silicium in hellem gelb, Sauerstoff in rot, Chlor in dunklem violett, Schwefel gelb, Stickstoff in hellem violett und Wasserstoffe in weiß dargestellt oder zur besseren Übersichtlichkeit ausgeblendet.

Ringgröße, -flexibilität, Substituenten und dem Einbau von Heteroatomen können unterschiedliche Mechanismen zur Energieminimierung eintreten, welche in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

2.1.2. Aufbau und Eigenschaften unterschiedlicher BAEs

2.1.2.1. Tetraphenylethylene: azyklische Verknüpfungen

BAEs können als verbrückte Tetraphenylethylene (**138**, **TPEs**, Abbildung 59) sowie als Tetrabenzofulvalene angesehen werden.^[337] Das Strukturmotiv der **TPEs** ist besonders bekannt für die Eigenschaft, im Festkörper bei Anregung eine starke Fluoreszenz aufzuweisen.^[338]

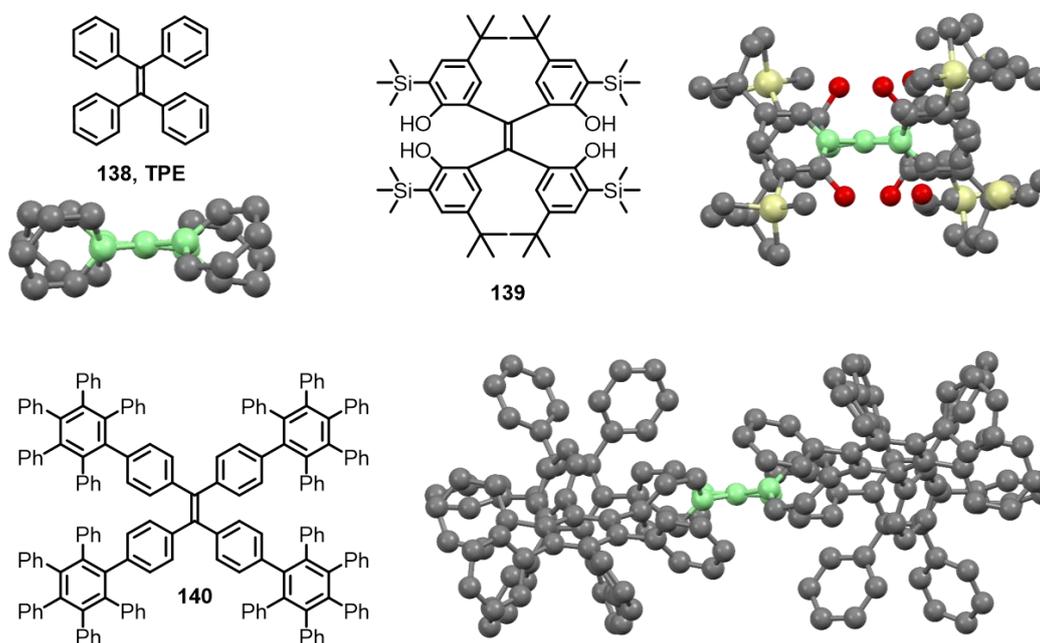


Abbildung 59 Strukturformeln und Kristallstrukturen einiger TPE-Derivate.^[339–341]

TPE-basierte Verbindungen werden unter anderem in organischen Lichtdioden (**OLEDs**)^[342–346], Sensoren^[347–351], **OPVs**^[352–355], **OFETs**^[356] oder lumineszierenden Solarkonzentratoren^[357,358] eingesetzt. Einige Anwendungen basieren auf der ausgezeichneten Ladungstransporteigenschaften (Einsatz in **OPVs** und **OFETs**) oder der sogenannten aggregationsinduzierten Emission (**AIE**), welche bereits 1956^[359] beobachtet und seit 2001 von *Tang und Mitarbeitern* für zahlreiche Anwendungen nutzbar gemacht wurde.^[360] Das Prinzip der **AIE** beruht in diesem Fall auf einer Rotation der Phenylringe entlang ihrer Bindungsachse, über welche das System absorbierte Energie strahlungslos abbauen kann. Wird die Rotation unterbunden, z.B. in hochviskosen Lösungsmitteln^[359,361], unter Druck, geringer Temperatur,^[362] im Feststoff^[363] oder durch Einbau in rigide Gerüste wie **MOFs**^[349], wird absorbierte Energie in Form spontaner Emission abgebaut, was in einer starken

Photolumineszenz im Feststoff resultiert. Die Phenylringe in **138** (TPE, Abbildung 59) sind entlang ihrer Bindungsachse drehbar, dementsprechend ist die Doppelbindung nur einer geringen sterischen Spannung ausgesetzt und näherungsweise planar. Dies gilt auch weitestgehend für Phenylringe mit sperrigen Substituenten wie **139** oder **140**, in denen nur eine geringe Abweichung von der Planarität auftritt.^[339–341,364]

2.1.2.2. 5-Ring-5-Ring-Verknüpfungen

Beim 9,9'-Bifluorenyliden (auch Tetrabenzopentafulvalen, Abbildung 60, **141**, **BF**) zeigt sich aufgrund der eingeschränkten Rotation der Phenylringe im Vergleich zu **138** eine Verzerrung der Doppelbindung. Diese ist eine Folge der sterischen Spannung in der Fjordregion. Aufgrund dieser und der Rigidität der Fluorenyleinheiten, drehen sich selbige um etwa 32° ^[365,366] aus der gewöhnlichen, planaren Doppelbindungsanordnung heraus (Abbildung 60, **BF**).

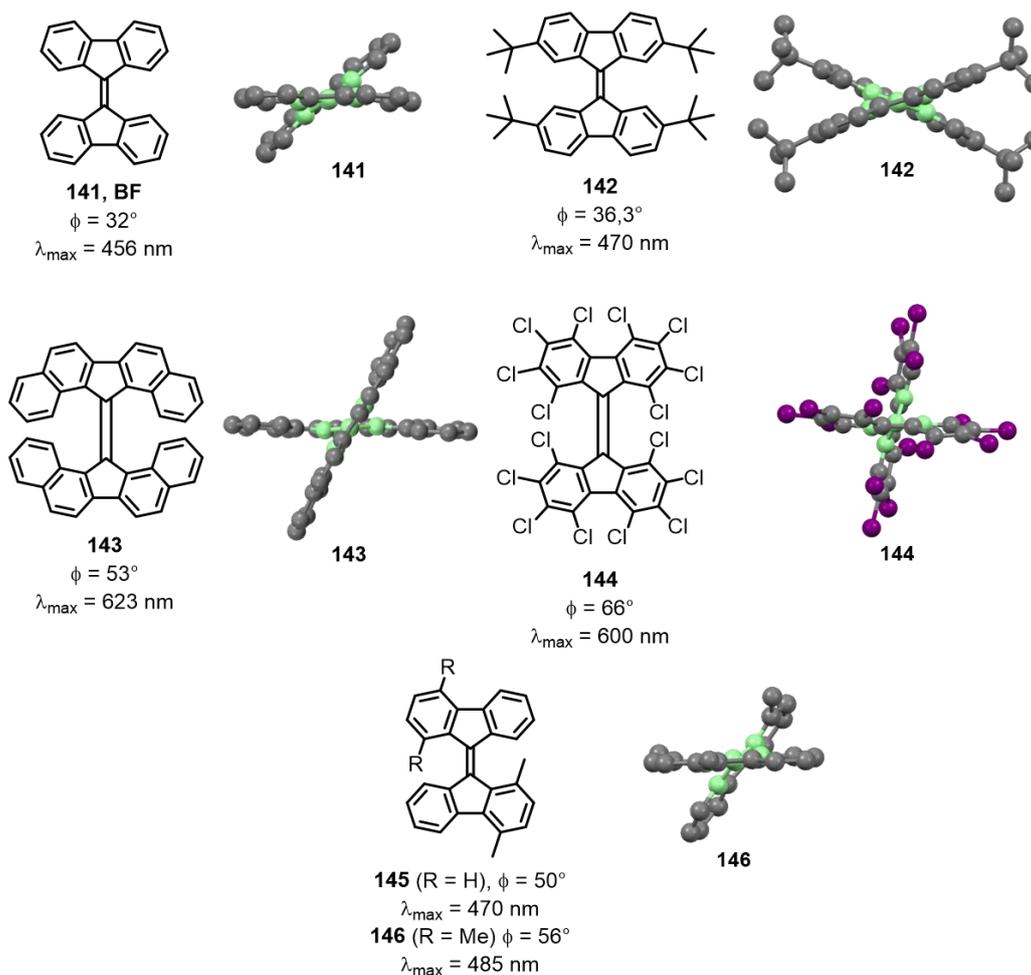


Abbildung 60 Strukturformeln, Verdrillungswinkel, bathochrom verschobene Absorptionsmaxima und Kristallstrukturen von einigen BAEs mit Fünfringen als Verbindungsringe.^[365–370]

Während die Einführung von sperrigen Substituenten wie *tert*-Butyl-Substituenten an der 2-,2'-,7- und 7'-Position des Bifluorenylidens **142** ebenfalls keinen merklichen Einfluss auf die Torsion hat (36,3°^[368]), kann durch die Anellierung zusätzlicher Phenylringe die selbige bei **143** auf 53°^[371] erhöht werden. Besonders stark steigt der Verdrillungswinkel jedoch durch Einführung größerer Substituenten direkt in der Fjordregion. So konnten aus der Kristallstruktur des perchlorierten **144** Verdrillungen von 66° berechnet werden.^[370,372–374] Methylsubstituenten haben in der Fjordregion eine Verdrillung von 50° beziehungsweise 56° zur Folge (**145** und **146**, Abbildung 60), wobei sich das langwelligste Absorptionsmaximum im Vergleich zur unsubstituierten **BF** um 14 beziehungsweise 29 nm bathochrom nach 470 beziehungsweise 485 nm verschiebt.

2.1.2.3. 6-Ring-6-Ring-Verknüpfungen

Wird die Ringgröße des Verbindungsringes auf sechs Glieder erhöht, kann sowohl die verdrillte, als auch eine gefaltete (Boots-) Konformation stabilisiert werden. Bei letzterer bleibt die Anordnung der ersten Substituentensphäre weitestgehend planar und die sterische Spannung führt zu einer Faltung des Ringes (**147**, Abbildung 61 a). In einigen Fällen lassen sich die beiden Konformationen auch ineinander überführen, beispielsweise durch Licht (Photochromie)^[375,376], Druck (Piezochromismus)^[377,378], Temperatur (Thermochromismus)^[379–384], Krafteinwirkung (Mechanochromismus)^[385–387] oder durch Co-Kristallisation mit geeigneten Gastmolekülen^[388]. Bereits 1909 schrieb *Meyer* über gelbe Reduktionsprodukte des Anthrachinons (das Bianthron **148a**, Abbildung 61 b), welche sich durch Erhitzen auf über 170 °C, aber auch über Druck in eine grüne Spezies überführen lassen.^[381,389] Zahlreiche Untersuchungen über die genaue Identität des Bianthrons führten zu der heutigen Annahme, dass die gefaltete Form (Abbildung 61 b, **148a**) in eine verdrillte Form (Abbildung 61 b, **148b**) übergeht, wenngleich bisher keine Kristallstruktur für diese Substanz aufgeklärt werden konnte. An einem vergleichbaren **BAE** konnte jedoch beobachtet werden, dass beide Formen über Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln getrennt und anschließend wieder ineinander überführt werden konnten (Abbildung 61 c). Die Kristallstrukturen offenbaren dabei die Mechanismen, die zu einer Entspannung der Fjordregion führen. Bei der gelben, gefalteten Form welche aus Tetrachlorethan kristallisiert (**150a**), bildet die erste Substituentensphäre der Doppelbindung eine Ebene und der Abbau der sterischen Energie erfolgt ausschließlich über die Bootskonformation der beiden Sechsringe (Abbildung 61 c, links).^[388,390,391] Wird aus Benzonitril oder Dichlormethan kristallisiert,

stabilisieren diese Lösungsmittel in der Kristallstruktur die verdrehte Form **150b**, welche in Form violetter Kristalle ausfällt (Abbildung 61 c rechts).^[388]

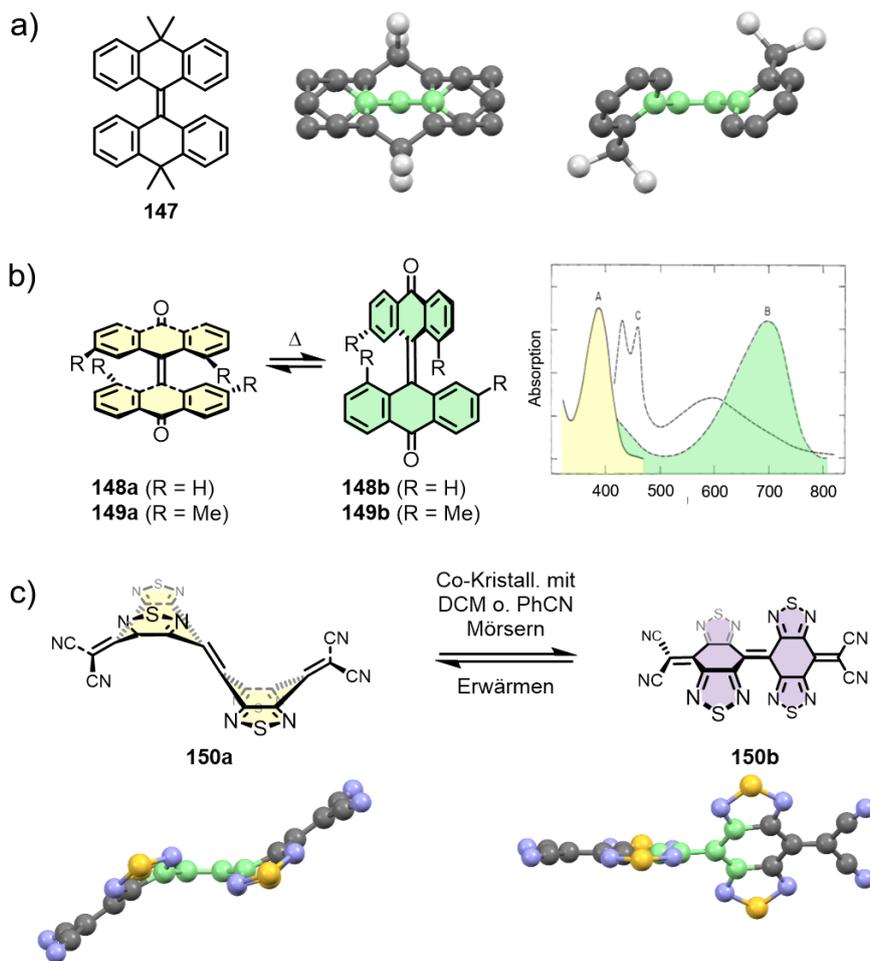


Abbildung 61 a) Strukturformel 10,10,10',10'-Tetramethyl-9,9'-(10H,10'H)-bianthrylidene **147** und die zugehörige Kristallstruktur, die Methylgruppen wurden zur besseren Übersicht hellgrau dargestellt. **b)** Die gefaltete- (gelb) und verdrehte Konformation (grün) von **148** beziehungsweise **149**, Absorptionsspektren vor und nach Bestrahlung des Bianthrone **148** mit 405 nm Strahlung bei -160 °C. Entnommen aus Literaturstelle ^[392] mit freundlicher Genehmigung von Wiley VCH. **c)** Polymorphie in den Kristallstrukturen^[388] von Bis{4H,8H-4-dicyanomethylen)benzol[1,2c:4,5c']bis[1,2,5]thiadiazol-8-yliden} als Beispiel für ein **BAE**, bei dem die gefaltete Konformation **150a** und verdrehte die verdrehte Konformation **150b** isoliert werden konnten.

2.1.2.4. 7-Ring-7-Ring-Verknüpfungen

Bei Verbindungsringen mit sieben Kohlenstoffatomen ist die Flexibilität soweit erhöht, dass keine Verdrehung der Doppelbindung mehr beobachtet wird.^[393] Durch die stabile Bootsform bei Siebenringen ist bereits beim Heptafulvalen **151** eine leichte Faltung zu beobachten (Abbildung 62, a),^[394] welche durch Anellierung von vier Benzolringen beim Tetrabenzoheptafulvalen **153/TBHF** noch verstärkt wird. Aufgrund der Faltung sind zwei Isomere möglich, welche in die gleiche Richtung (*syn*-**153**, *syn*-**TBHF**, Abbildung 62 b) oder in die entgegengesetzte Richtung (*anti*-**153**, *anti*-**TBHF** Abbildung 62 c) gefaltet sein

können,^[393] während die Anordnung der ersten Substituentensphäre der Doppelbindung in beiden Formen beinahe vollständig planar bleibt.

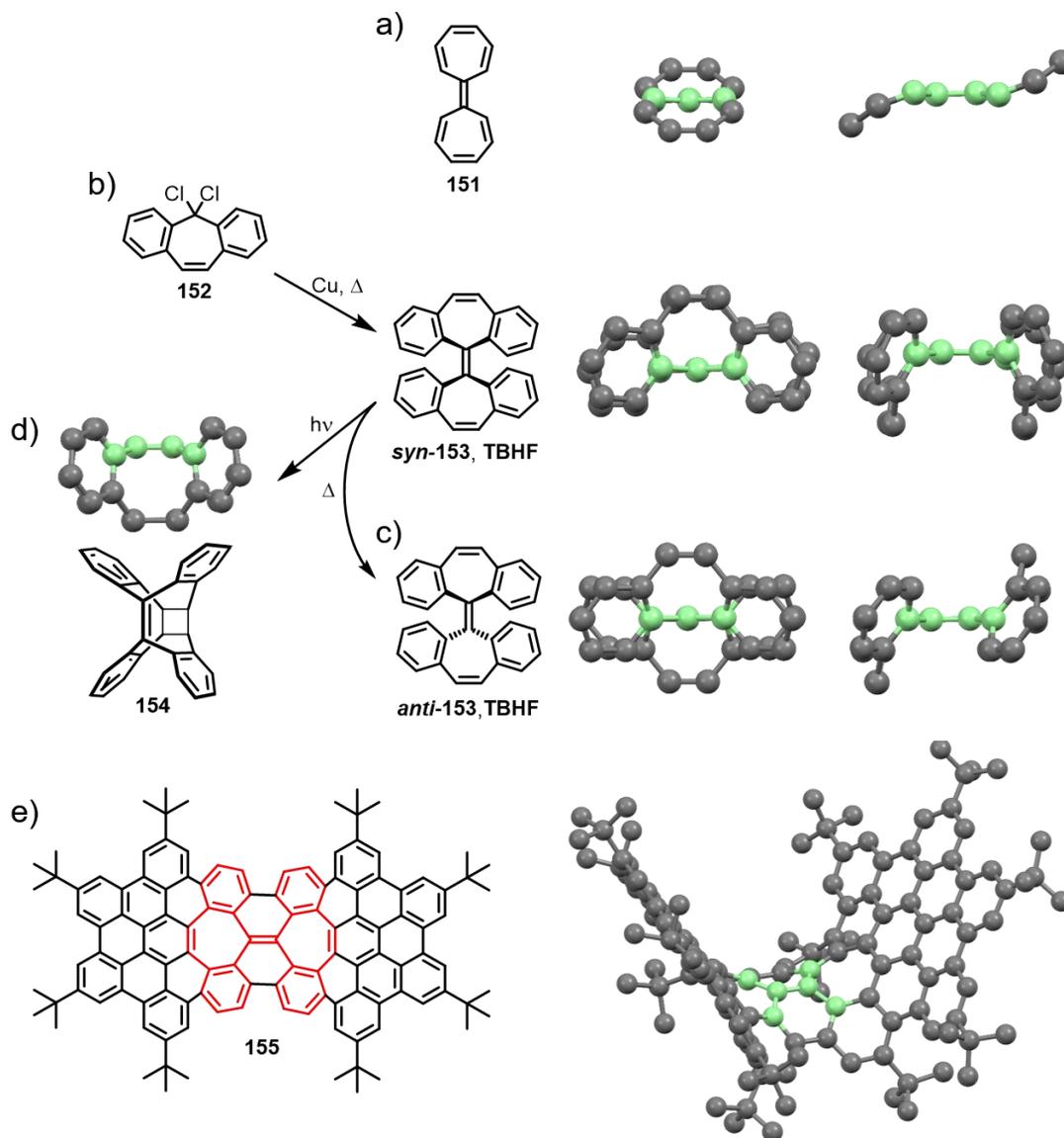


Abbildung 62 a) Strukturformel und Kristallstrukturen von Heptafulvalen^[394] b) Synthese von Tetrabenzoheptafulvalen *syn*-**153** durch Dimerisierung des geminalen Dichlorids **152** und Kristallstruktur von *syn*-**153** ^[395], c) thermische Umwandlung in *anti*-**153**, Kristallstruktur und d) photochemische Herstellung des Zyklierungsproduktes **154**. ^[396,397] e) Strukturformel eines gekrümmten Nanographens (Tetrabenzoheptafulvalenmotiv rot hervorgehoben) und die zugehörige Kristallstruktur.^[398]

Wie bereits 1951 *Treibs und Klinkhammer* anmerken, ist das Tetrabenzoheptafulvalen **TBHF** trotz eines größeren konjugierten Systems vollständig farblos, während für andere Fulvalene (latein. *fulvus*, „gelb“^[399]) wie das verdrillte Tetrabenzopentafulvalen/Bifluorenylid **BF** die Färbung aufgrund des π - π^* -Überganges bekannt und namensgebend war.^[400] Dieser Umstand kann darauf zurückgeführt werden, dass über die gefalteten Siebenringe hinaus aufgrund der ungünstigen Bindungswinkel im Gegensatz zum **BF** nur eine sehr geringe Überlappung der

π -Orbitale möglich ist, was das effektiv-konjugierte System verkleinert und keine effektive Kreuzkonjugation erlaubt.^[400,401] Kristallstrukturen beider Isomere konnten von *Dichmann et al.* aufgeklärt werden und sind in Abbildung 62 b und c dargestellt. *Schönberg et al.* konnten die für den Erhalt der *anti*-Konformation notwendige, quantitative Ringinversion des *syn*- in das stabilere *anti*-Konformer bei hohen Temperaturen (>200 °C) zeigen.^[402,403] Darüber hinaus beobachteten sie eine photochemische Umsetzung von **syn-TBHF** zu einem postulierten „Sandwich-Dimer“, bei welchem sich die Doppelbindungen zweier Moleküle in einer [2+2]-Cycloaddition zu Vierringen verbinden.^[403,404] Vor einigen Jahren konnten *Pillekamp et al.* beweisen, dass es sich statt um eine intermolekulare, um eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition der beiden Doppelbindungen handelt.^[396] Erst die resultierende Spannung im gebildeten Käfigmolekül **154** ist ausreichend, um die erste Substituentensphäre der Doppelbindung aus der für Doppelbindungen zu erwartenden Ebene zu zwingen (Abbildung 62 d).^[396,397] *Luo et al.* konnten darüber hinaus zeigen, dass sich Benzoheptafulvalene auch als chemische Schalter verwenden lassen könnten, da die *syn*- und *anti*-Form bei vielen Derivaten auch photochemisch ineinander überführt werden können, wenn die erwähnte [2+2]-Cycloaddition ausgeschlossen ist.^[405] Tetrabenzoheptafulvalene (**TBHF**) sind, wie andere Siebenringssysteme auch, gefragte Struktur motive für nicht planare, oligo- oder polyzyklische Systeme wie Fullerene, Nanographene oder Schwarzwite,^[406-412] da diese aufgrund der Faltung eine negative Krümmung wie in Nanographen **155** (Abbildung 62 e) erzeugen und die Herstellung von Materialien mit völlig neuen Eigenschaften ermöglichen können.^[413,414] In den folgenden Kapiteln soll auf weitere **BAEs** eingegangen werden, bei denen Heteroatome in die Verbindungsringe eingeführt, unterschiedliche trizyklische Systeme kombiniert oder die Grundstrukturen in Oligo- und Polymere eingebaut werden, um Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erhalten.

2.1.2.5. Heterocyclische- und heteronome BAEs

Der Einbau von Heteroatomen erlaubt es, durch signifikante Unterschiede in der Reaktivität, der elektronischen Struktur und der Größe, die optischen Eigenschaften und die Gleichgewichtslage zwischen den Konformeren optimal einzustellen. Im Gegensatz zum Sauerstoff-^[415-419] (Dixanthylen, **156**) und Schwefelanalogen^[420,421] (Dithioxanthylen, **157** beziehungsweise oxidierte Form **158**) des 10H,10'H-9,9'-Bianthracenyliids, welche bereits zu Beginn des letzten Jahrtausends untersucht wurden, begannen *Agranat und Mitarbeiter* erst Anfang dieses Jahrhunderts mit der Synthese und Untersuchung von Seleno- und Telluro-

BAEs (**159** beziehungsweise **160**, Abbildung 63),^[422–424] denen sich weitere theoretische Untersuchungen anschlossen.^[425,426]

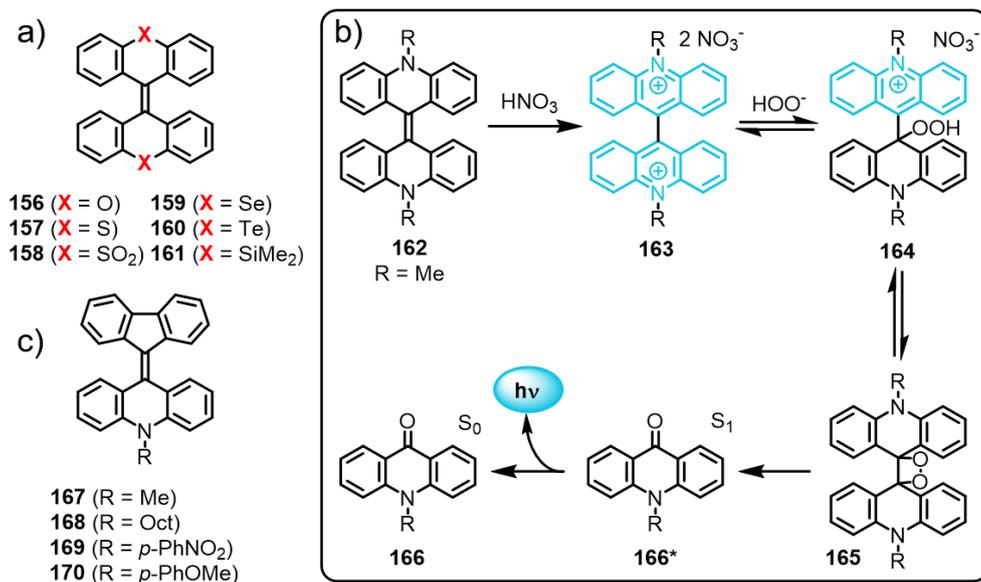


Abbildung 63 a) Beispiele für **BAEs** mit heterozyklischen Verbindungsringen. b) Mechanismus der Chemilumineszenz des Lucigenins **163** im Kontakt mit reaktiven Sauerstoffspezies.^[427,428] c) Beispiel von heteronomen **BAEs** (**167–170**) nach *Matsuo und Mitarbeitern*^[385,386].

Verwandte Verbindungen des Stickstoffanalogons **162** und insbesondere der oxidierten Form **163** erhalten wohl die größte Aufmerksamkeit in der Reihe der Heteroatom-substituierten **BAEs**. *Glue und Petsch* beobachteten bereits 1935 eine starke Chemilumineszenz der Dimethylacridiniumsalze (Lucigenin), unter Rückbildung des *N*-Methylacridons **166** in Anwesenheit von reaktiven Sauerstoffspezies (Abbildung 63).^[429–431] Diese tritt bei der Reaktion mit reaktiven Sauerstoff-Spezies auf, zum Beispiel durch Reaktion von **162** mit Singulett-Sauerstoff oder von **163** mit Wasserstoffperoxid entstehen. Der Mechanismus verläuft über ein 1,2-Dioxetan **165**, welches unter C-C-Spaltung ringöffnet und zwei Ketone im angeregten Zustand zurückbildet, welche unter Emission von Licht wieder in ihren Grundzustand relaxieren.^[432–434] Aufgrund der starken Chemilumineszenz bei Kontakt mit reaktiven Sauerstoffspezies (Hydroperoxid-Anionen), wird das Lucigenin in unterschiedlichsten biologischen Assays als Lumineszenz-Indikator eingesetzt.^[435–437] *Abdou und Mitarbeiter* konnten später zeigen, dass derartige, der Ozonolyse/*Harries*-Reaktion ähnelnden Reaktionen auch mit vielen weiteren elektronenreichen **BAEs** eintreten, wenngleich bei diesen Varianten keine Chemilumineszenz erwähnt wird.^[438–442]

Neben den bisher diskutierten homonomen **BAEs**, bei denen beide trizyklischen Einheiten identisch sind, weisen insbesondere heteronome wie die Verbindungen **167–170** interessante

Eigenschaften wie Thermo- und Mechanochromismus auf. So konnten die *Gruppen um Agranat* beziehungsweise *Matsuo* deutlich machen, dass die Kombination von einem 5- und einem 6-gliedrigen Verbindungsring bei geeigneter Wahl von elektronenreichen oder -armen Substituenten am Stickstoff^[385] beziehungsweise am Fluorenkörper^[443] das Gleichgewicht zwischen der gefalteten und der verdrillten Konformation eingestellt werden kann.^[386,387,444–447] Den Autoren gelang es beispielsweise, durch Mörsern die gefaltete gelbe Form in die verdrillte grüne Form zu überführen und diesen Schritt durch Erhitzen umkehrbar zu gestalten.^[385,386,443]

2.1.2.6. Konjugierte Oligo- und Polymere mit BAE-Strukturmotiv

Eine der einfachsten polymeren Strukturen auf der Basis von **BAEs** sind Poly(anthracen)e, wobei zwei „Grenzstrukturen“ denkbar sind, eine benzoide und eine chinoid Form (Abbildung 64 a).^[448,449] Die Bezeichnung „chinoid“ leitet sich vom Grundkörper des *para*-Chinons ab (**176**, Abbildung 64 b), welches statt eines aromatischen Elektronensextetts ein kreuzkonjugiertes System bildet. Die Gruppen um *Baumgarten und Müllen* synthetisierten und untersuchten seit 1992 definierte Oligo(9,10-anthrylene) und Poly(9,10-anthrylene) (Abbildung 64 a, **173**) in der Erwartung, mit selbigen Hochspinzustände stabilisieren zu können.^[449–454] Polymere, die der chinoiden Form (Abbildung 64 b, **175**) entsprechen, synthetisierten *Schopov et al.* durch Selbstkondensation von Anthron **174** in Polyphosphorsäure (**PPA**).^[442,455,456] Der Nachweis der exocyclischen Doppelbindungen gelang, wie in Kapitel 2.1.2.5 dargestellt, über die Reaktion der Doppelbindung mit Singulett-Sauerstoff^[442] respektive über Reaktion mit elementarem Brom^[455]. Die Autoren setzten derartige Polymere als Inhibitor in radikalischen Polymerbildungsreaktionen^[457] sowie zur Oxidation von Polystyrol^[458] und Cumol^[459] ein. Erwartungsgemäß verhalten sich die um jeweils ca. 90° zueinander verdrehten Anthracen-Einheiten (Abbildung 64, **173-H**) in den benzoiden Oligo- und Polymere der Gruppen um *Baumgarten und Müllen* als entkoppelte Untereinheiten mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 400 nm.^[451,460,461] Im Gegensatz dazu werden die, bei Raumtemperatur mit gefalteten Sechsringen angeordneten (Abbildung 64 a, **175-Me**), Polymere von *Schopov et al.* als tief gefärbt beschrieben. Besser lösliche, chlorierte Derivate weisen in Lösung Absorptionsbanden bis in den NIR-Bereich auf, was für eine Konjugation entlang der Doppelbindungen spricht.^[442,462]

In den letzten Jahren wurden häufig definierte Oligomere publiziert, welche der chinoiden Struktur des Polymers **175** von *Schopov et al.* entsprechen. Eine Sonderstellung in dieser

Substanzklasse besitzt das von den Gruppen um *Herges* und *Okamoto*, eher zufällig entdeckte, chirale „Picotube“ **177** (Abbildung 64 c).^[463]

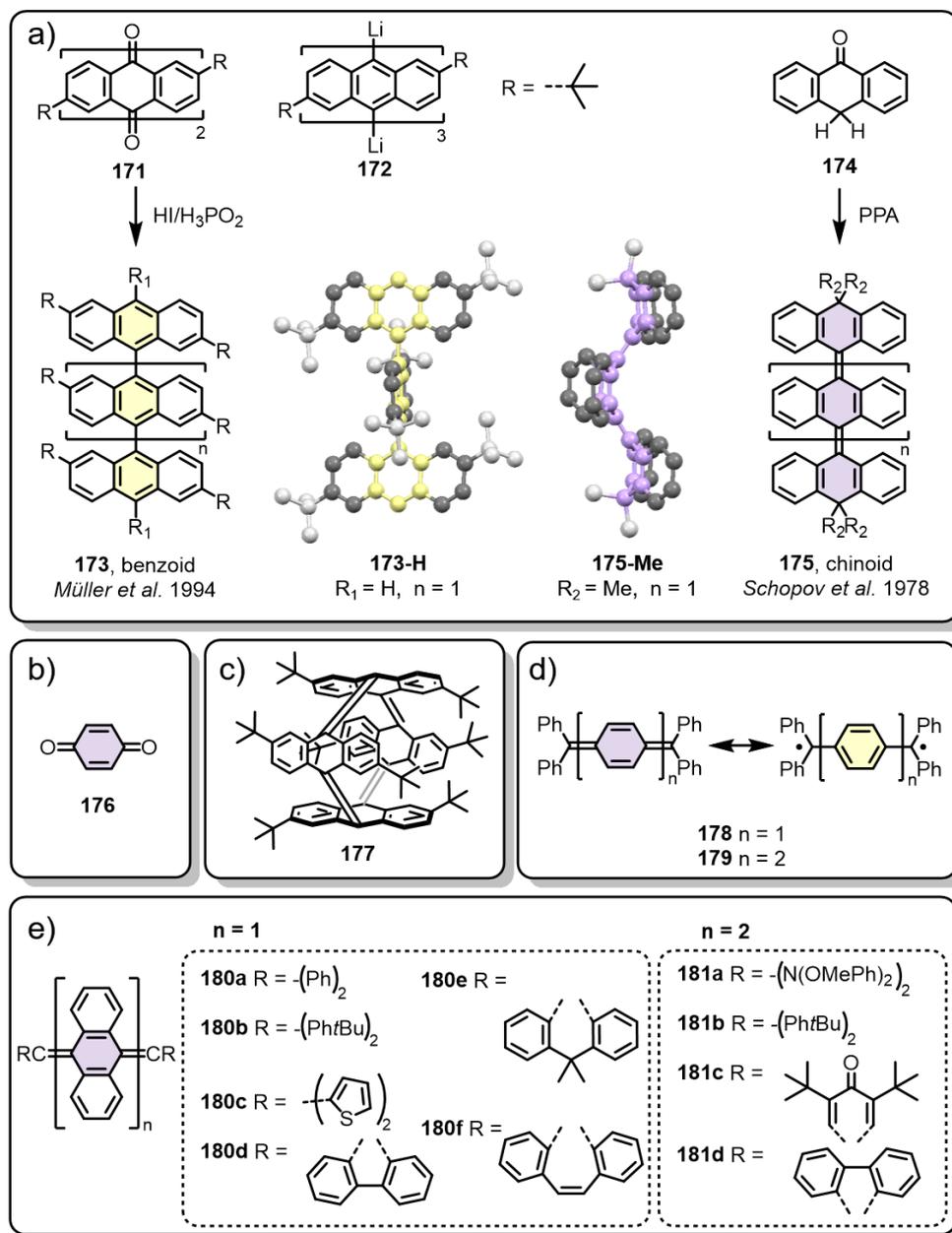


Abbildung 64 a) Darstellung der möglichen Grenzstrukturen eines benzoiden und eines chinoiden Polymers von Müller et al. (**173**)^[460] beziehungsweise Schopov et al. (**175**), Kristallstrukturen von **173-H** und **175-Me** entnommen aus der Literatur^[449,464], alle dargestellten Atome sind Kohlenstoffe. Aliphatische Kohlenstoffe wurden hellgrau dargestellt, die zentralen Ringe zur besseren Übersicht gelb (**173-H**) bzw. violett (**175-Me**) gefärbt. **b)** Struktur des *para*-Chinons **176** und **c)** Struktur des Picotubes **177**. **d)** Struktur der Kohlenwasserstoffe nach Thiele^[465] respektive Tschitschibabin^[466] **178** beziehungsweise **179**. **e)** Beispiel für einige definierte Oligomere mit Verwandtschaft zum chinoiden Polymer **175** nach Schopov et al.^[464,467-475]

Weitere, hergestellte Derivate resultierten häufig aus Anstrengungen, chinoiden Strukturen, wie die von Thiele und Tschitschibabin erstmals hergestellten chinoiden Kohlenwasserstoffe **178**

und **179** (Abbildung 64 d), zu stabilisieren,^[465,466] wobei aufgrund ihrer kreuzkonjugierten elektronischen Struktur besondere Eigenschaften wie eine sehr kleine Bandlücke und ein Diradikalcharakter erwartet werden. Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Derivate hergestellt und untersucht (Abbildung 64 e).^[464,467–475]

Vergleichbare *low-bandgap*-Materialien erhielten *Scherf und Mitarbeiter* bei der Synthese von kondensierten Poly(*para*-phenylenvinyl)en (**PPV**). In Abbildung 65 sind die Polymere **PPV**, Poly(indenofluoren) (**PIF**, im Folgenden als **P55** abgekürzt) und eine mögliche Syntheseroute dargestellt, welche über reduktive Polyolefinierung der jeweiligen digeminalen Tetrachloride verläuft.^[476–478]

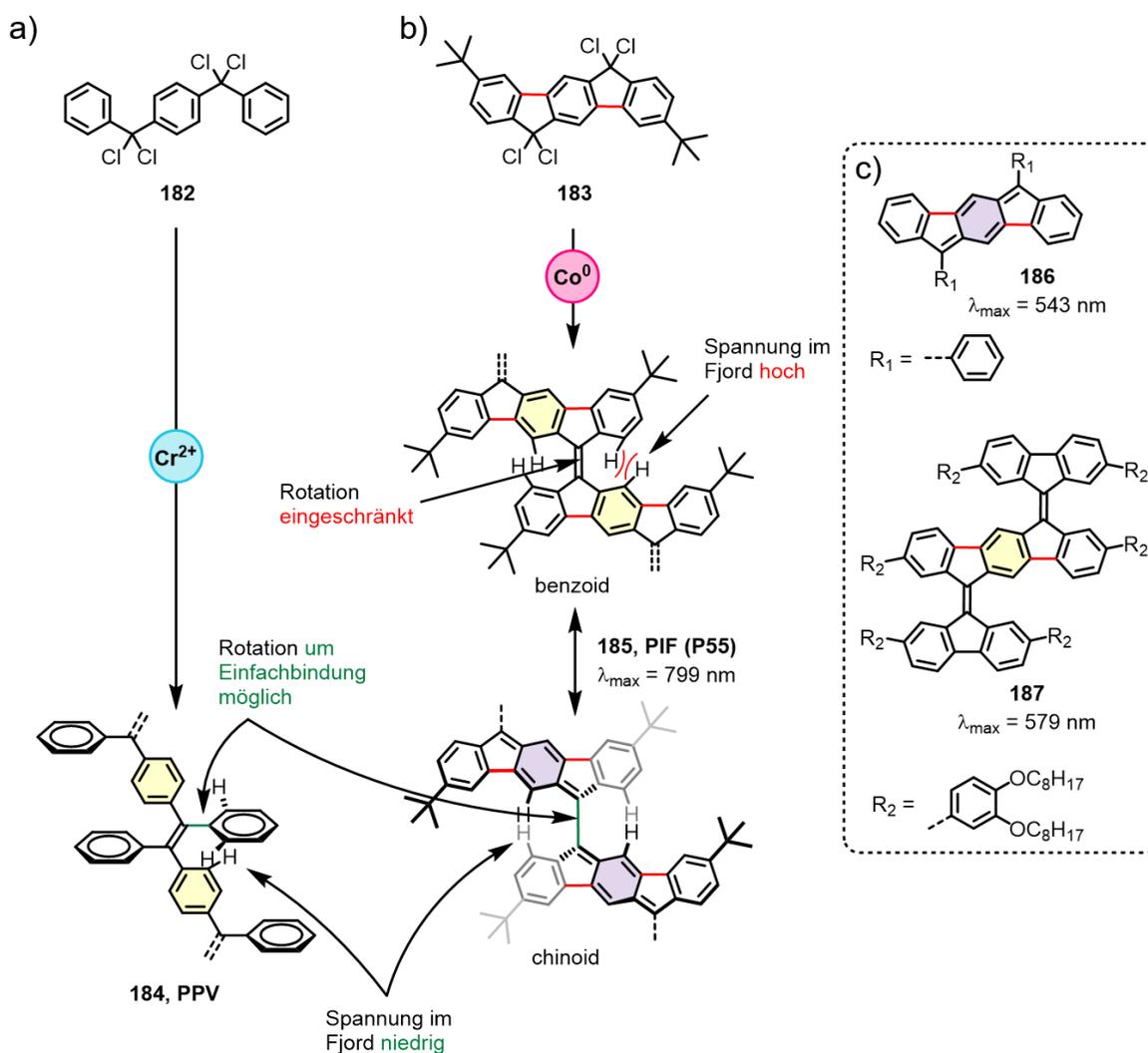


Abbildung 65 a) Reduktive Synthese von **PPV**s vermittelt durch Chrom(II)acetat (Cr^{2+}) und **b)** von rigidifiziertem **PPV**, sogenanntem Poly(indenofluorenen) **PIF (P55)**, vermittelt durch Dicobaltoctacarbonyl (Co^0)
c) Modellverbindungen von *Scherf und Xu*, welche die Annahme von chinoiden Grenzstrukturen im **PIF** stützen.

Durch die formale Einführung einer Einfachbindung (Abbildung 65, rote Bindungen) in jede Wiederholungseinheit des **PPV**s entspricht die exozyklische Doppelbindung zwischen den

pentazyklischen Wiederholungseinheiten des **P55** einer verdrillten Bifluorenylidenverknüpfung (vgl. **BF**, Abbildung 60), was zu starken Unterschieden in den optoelektronischen Eigenschaften der beiden Polymere führt.

Die auf dem Monomer 3,9-Di-*tert*-butyl-6,6,12,12-tetrachlor-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren **183** basierenden Polymere wiesen eine starke und breite Absorptionsbande im gesamten sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei 799 nm auf, was eine bathochrome Verschiebung um mehr als 350 nm im Vergleich zum offenkettigen **PPV**-Derivat bedeutet.^[476,477,479,480] Diese erklärten die Autoren mit einer Stabilisierung von chinoiden Grenzstrukturen und deren Beitrag zum Grundzustand. Aufgrund der sterischen Hinderung der Fjordprotonen tritt eine Torsion um die Doppelbindung auf, welche auch als Zunahme des Einfachbindungscharakters zwischen den Wiederholungseinheiten interpretiert werden kann. In dieser Grenzstruktur entsprechen die pentazyklischen Wiederholungseinheiten chinoiden Systemen (Abbildung 65 b, violett unterlegt).^[477,481] Die stark bathochrom verschobenen Absorptionsbanden können, sowohl bei den Absorptionsspektren einer formal chinoiden Modellverbindung von *Scherf* (**186**, $\lambda_{\text{max.}} = 543$ nm),^[482] als auch dem formal benzoiden **187** ($\lambda_{\text{max.}} = 579$ nm) von *Xu* beobachtet werden (Abbildung 65 c).^[483,484] *Reisch* konnte in einer ausführlichen Untersuchung einer homologen Reihe an Oligomeren des Indenofluorens bis zum Octamer eine sukzessive bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums nach 759 nm und eine feinere Auflösung der vibronischen Übergänge beobachten, was eindeutig auf eine Zunahme der effektiven Konjugation entlang des Polymerrückgrats schließen lässt.^[478,481]

Neuartig war, neben den Materialien selbst, auch die Synthesemethode. Aufbauend auf Patenten von *Hoyt, Frank und Karl*,^[485–487] etablierte die Gruppe um *Hörhold* Chrom(II)-Reagenzien, um benzyliche, digeminale Tetrachloride wie **182** zu **PPVs** umzusetzen.^[488,489]

Zum Mechanismus wurden bisher noch keine Untersuchungen durchgeführt, welche ein schlüssiges Gesamtbild wiedergeben. Es wurden jedoch von mehreren Gruppen einzelne experimentelle Befunde zur Cr^{2+} -vermittelten C-C-Bindungsknüpfung veröffentlicht, die sich zu einem möglichen Polymerbildungsmechanismus zusammenfassen lassen.^[490–492] Für die Reaktion von Cr^{2+} -Ionen mit benzylichen Chloriden schlugen beispielsweise *Slaugh und Raley* einen radikalischen Mechanismus vor (Abbildung 65, rechts). Bei diesem bildet sich durch reduktive, homolytische Spaltung des Benzylhalogenids **188** ein Benzylradikal **189**, welches als dikationisches Chrom(II)organyl **190** stabilisiert wird. Dieses wird unter Elektronenaufnahme des Chroms gespalten, und dann im Anschluss durch Reaktion mit einem weiteren Benzylhalogenid das Kupplungsprodukt **191** erhalten. *Singleton und Kochi* lieferten basierend auf diesen Ergebnissen und experimentellen Befunden an 1,2-Dibromcyclohexanen

effizienten Materialien für **OPV**-Anwendungen (Abbildung 67 a) beziehungsweise hochporösen Netzwerken (Abbildung 67 b).

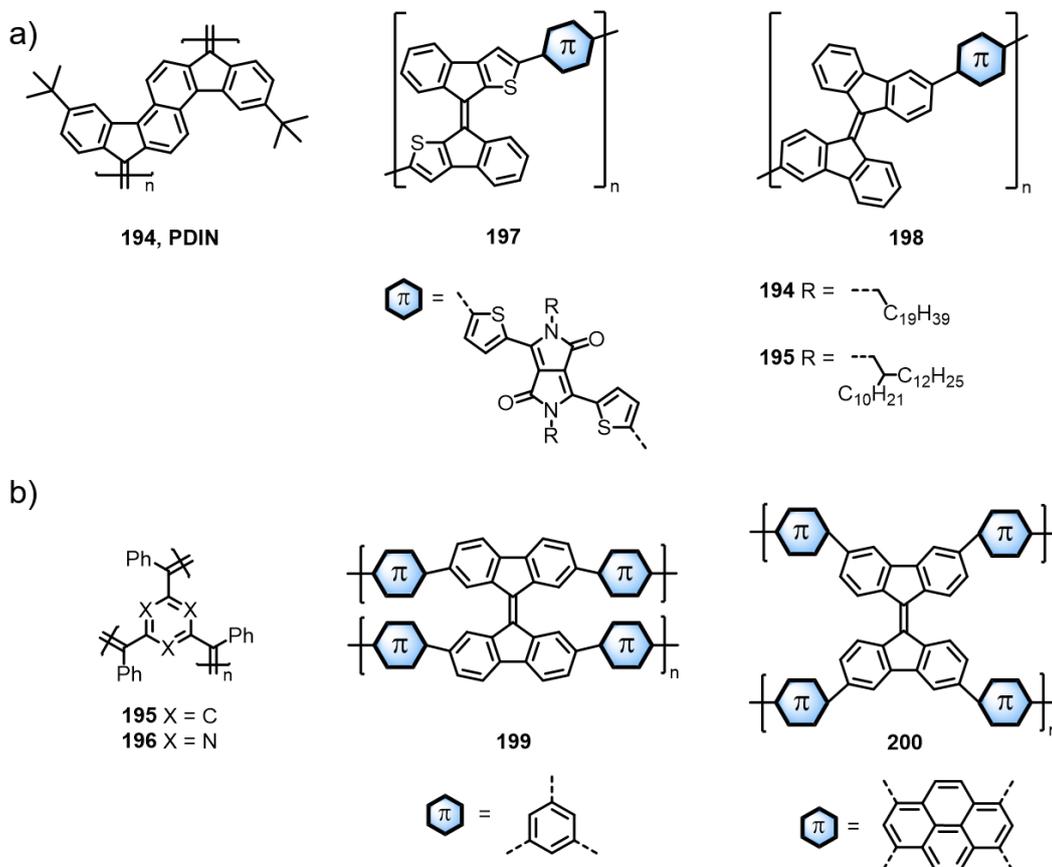


Abbildung 67 a) Beispiele für lösliche Polymere und **b)** Polymernetzwerke mit dem **BAE**-Strukturmotiv.

Eine effektive Methode, **BAE**-Struktur motive in Polymere einzubetten, sind beispielsweise die *Suzuki*-^[499] oder *Stille*-Kreuzkupplung^[500] von **BAEs** als bromierte-^[501,502] und borylierte-,^[503,504] beziehungsweise stannylierte-^[505–507] Monomere. So konnten, vor allem durch die Gruppen um *Hawker* beziehungsweise *Pu*, die *low-bandgap* Copolymere **197** respektive **198** mit optischen Bandlücken von bis zu 1,2 eV erhalten werden (Abbildung 67 a). Dazu verwendeten sie distannylierte 8,8'-Biindeno[2,1-*b*]thiophenyliden-Monomere für Polymer **41** beziehungsweise diboryliertes Bifluorenyliden in Verbindung mit Comonomeren wie Bis(2-bromthiophen)-diketopyrrolopyrrol, um Polymere mit breiten Absorptionsbanden von 500 bis über 1000 nm zu erhalten, welche erfolgreich in **OPV**-Bauteilen eingesetzt wurden.^[502,505,507] Die Gruppen um *Chen* beziehungsweise *Su und Zhang* konnten durch Einbettung eines verdrillten, nicht-planaren Bifluorenyliden-Strukturmotiv in kovalente Netzwerke Materialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu 1300 m²/g und ebenfalls sehr niedrigen optischen Bandlücken von 1,6 eV herstellen.^[501,504] Als Monomere dienten dafür tetrabromierte beziehungsweise tetraborylierte Bifluorenyliden-Monomere, zusammen mit

trifunktionalisierten Comonomere wie 1,3,5-Tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol für **199** oder tetrafunktionalisierten Comonomeren wie 1,3,6,8-Tetrabrompyren für **200** (Abbildung 67 b). Die Materialien erwiesen sich aufgrund ihrer starken Absorption von sichtbarem Licht und ihren hohen spezifischen Oberflächen als sehr effiziente Photokatalysatoren für die Zersetzung von organischen Farbstoffen und könnten beispielsweise in der Gewässeraufreinigung Anwendung finden.^[501,504]

2.2. Motivation und Strategie

Aufbauend auf den Ergebnissen der Gruppe um *Scherf* für **P55** und **PDIN** sollen weitere **BAE**-Motive in lineare Polymere eingebaut werden. Dazu kann die reduktive Polyolefinierung auf analoge Diketone beziehungsweise daraus hergestellte digeminale Tetrachloride angewandt werden, bei denen die Ringgröße (**DK00**, **DK55**, **DK77**[‡] Abbildung 68) und die Substitution mit Heteroatomen (**DK66S**, **DK66N**, Abbildung 68) variiert werden (Abbildung 68). Die unterschiedlichen resultierenden **BAE**-Verknüpfungen zwischen den Wiederholungseinheiten könnten die Eigenschaften der **BAEs** wie den **AIE**-Effekt (Tetraphenylethylen, **TPE**, vgl. Kapitel 2.1.2.1), die Verdrillung und Stabilisierung chinoider Grenzstrukturen (5-Ringe, Bifluorenyliden, **BF**, vgl. Kapitel 2.1.2.2), die Schaltbarkeit zwischen zwei Zuständen (6-Ringe, Bianthron, **148**, vgl. Kapitel 2.1.2.3) und die Faltung (7-Ringe, Tetrabenzoheptafulvalen, **TBHF**, vgl. Kapitel 2.1.2.4) auf entsprechende Polymere übertragen. Die optischen Eigenschaften von **P55** und **PDIN** wurden ausführlich beschrieben und untersucht, sodass auch für die übrigen Polymere eine umfassende Studie der optischen Eigenschaften durchgeführt werden soll. Auch die Synthese von **P77** wurde bereits an anderer Stelle^[508] beschrieben, eine umfassende und vergleichende Charakterisierung erfolgte jedoch im Rahmen dieser Arbeit. Neben Homopolymeren sollen auch erstmals Copolymere mit **AB**- (**DK57-H**) und **AA/BB**-Verknüpfungen (Copolymer aus **DK55** und **DK77-H**) hergestellt werden und so Verbindungsringe unterschiedlicher Größen in das Polymerrückgrat eingebaut werden. Daneben sollen über den Einbau von Heteroatomen erstmals auch pentazyklische Verbindungen mit Heteroatomen wie Schwefel und Stickstoff auf ihre Eignung als Monomere zur Polymerherstellung und der Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften untersucht

[‡] Die Abkürzungen für die Diketone (**DKnn**), chlorierten Monomere (**Mnn**) und Oligomere/Polymere (**Pnn**) orientieren sich an der Anzahl der Atome in den Verbindungsringen. Bei den Diketonen **DK57-H** und **DK77-H** wird zudem im Verlauf der Arbeit zwischen der hydrogenierten (**DK57-H** und **DK77-H**) und der dehydrogenierten Form (**DK57** und **DK77**) unterschieden. Bei Substitution durch Heteroatome, ist das Elementsymbol hinten angestellt. Im Falle der Stickstoff-substituierten Verbindungen wird zudem die Art des Stickstoffsubstituenten (**Alk** vs. **Ar**) genannt.

werden. Als Referenzmaterialien sollen die Diketone dienen, da die entsprechenden geminalen Tetrachloride oft keine ausreichende Stabilität aufweisen, um eine spektroskopische Charakterisierung zu gewährleisten. Neben dem bewährten System Dicobaltoctacarbonyl/Chlorbenzol wird auch die Umsetzung mit Chrom(II)acetat in Chlorbenzol/DMF für einige Beispiele getestet und die Ergebnisse der beiden Synthesemethoden miteinander verglichen.

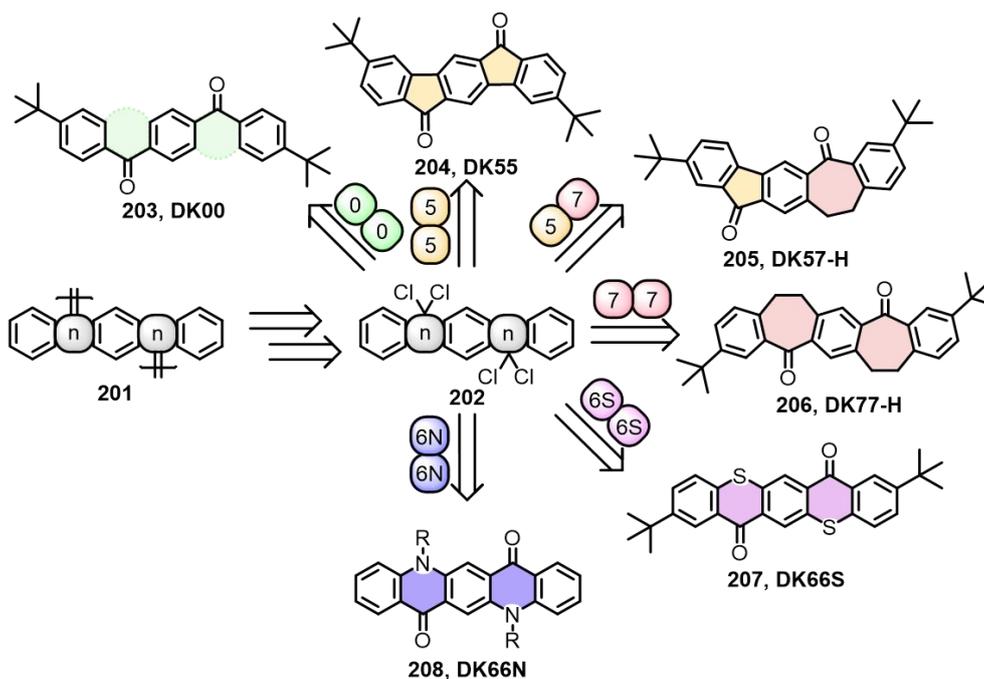


Abbildung 68 Retrosynthetische Betrachtung zur Einbettung unterschiedlicher **BAE**-Bausteine in Polymere über eine reduktive Polyolefinierung.

Darüber hinaus sollen alle Polymere auf ihre Porosität routinemäßig für Stickstoff als Adsorbenz untersucht werden, da beispielsweise die Polymere **199** und **200** neben ihren vielversprechenden optischen Eigenschaften auch hohe spezifische Oberflächen aufwiesen, welche für unterschiedlichste Anwendungen in Sensorik oder Katalyse von Vorteil sein könnten. Insbesondere sollen auch die spezifischen Oberflächen einiger Materialien bei unterschiedlicher Prozessierung, wie der Verarbeitung in Filme, untersucht werden. Die Polymere sollen des Weiteren auf ihre thermische Stabilität, die Porengrößenverteilungen und die Sorptionseigenschaften gegenüber anderen Gasen wie Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid hin charakterisiert werden.

2.3. Diskussion und Ergebnisse

2.3.1. Synthese der pentazyklischen Diketon-Bausteine

In Abbildung 69 ist die Synthesesequenz zu den stabilen Diketon-Bausteinen dargestellt, welche nach Aktivierung mit Phosphorpentachlorid als digeminale Tetrachloride als Monomere für die Synthese der **P55**-analogen Polymere dienen sollten. Die Synthese des unalkylierten Bausteines **DK57-H** wurde bereits durch die Gruppe um *Miao* beschrieben und wurde ausgehend von *tert*-Butyl-substituierten Edukten größtenteils übernommen.^[410] Eine Synthese von **DK77-H** war ebenfalls bereits durch *Agranat* beziehungsweise *Miao* beschrieben,^[509,510] es wurde jedoch ebenfalls der Zugang mit einer *Heck*-Kupplung als Schlüsselschritt, ausgehend vom entsprechenden Dibromdicarbonsäureester **213b** gewählt. Die Syntheseoptimierung von **DK77-H** wurde bereits an anderer Stelle detailliert diskutiert.^[508] Beide Synthesepfade gehen vom kommerziell erhältlichen 2,5-Dibrom-*p*-xylol **209** aus. Für das unsymmetrische **DK57-H** wurde **209** in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung mit 4-*tert*-Butylphenylboronsäure umgesetzt und **210** in einer Ausbeute von 73 % isoliert. Anschließend folgt in jeweils zwei Schritten die oxidative Umsetzung mit Kaliumpermanganat zur Dicarbonsäure **211** (82 %) beziehungsweise **212** (32 %). Anschließend wurden Veresterungen durchgeführt, wobei **213a** über eine *Fischer*-Veresterung mit Ethanol in einer Ausbeute von 83 % erhalten wurde, während **213b** über eine Aktivierung der Carbonsäure mit Thionylchlorid und anschließender Umsetzung des Säurechlorids mit Methanol zugänglich wurde (80 %). Die mit Esterschutzgruppen versehenen **213a** und **213b** wurden im Anschluss in einer einseitigen (für **DK57-H**) beziehungsweise beidseitigen (für **DK77-H**) *Heck*-Kreuzkupplung umgesetzt, wodurch die Styryl-Systeme **214a** und **214b** in Ausbeuten von 74 % beziehungsweise 79 % zugänglich wurden. Durch Reduktion der Doppelbindung über Palladium auf Kohle unter Wasserstoffatmosphäre wurden in quantitativen Ausbeuten Derivate mit flexibleren „Ethylenlinkern“ (**215a/215b**) erhalten, welche nach Entschützung der Carbonsäuren (**216a/216b**) eine intramolekulare *Friedel-Crafts*-Acylierung mit Thionylchlorid und Aluminiumchlorid zulassen, um **DK57-H** (97 %) und **DK77-H** (61 %) zu erhalten. **DK00** wurde nach einer Vorschrift von *Gonzalez et al.* über eine zweifache *Friedel-Crafts*-Acylierung an *tert*-Butylbenzol mit kommerziell erhältlichem Terephthalsäuredichlorid **217** in einer Ausbeute von 32 % erhalten.^[511] Um auch den Einfluss von Heteroatomen zu untersuchen, wurde das entsprechende **DK66S** über eine angepasste Syntheseroute nach *Chang et al.* erhalten.^[512] Im ersten Schritt wurde hier ausgehend von **213b** über eine nukleophile aromatische Substitution von 4-*tert*-Butylthiophenol **218** in einer Ausbeute von 97 % isoliert,

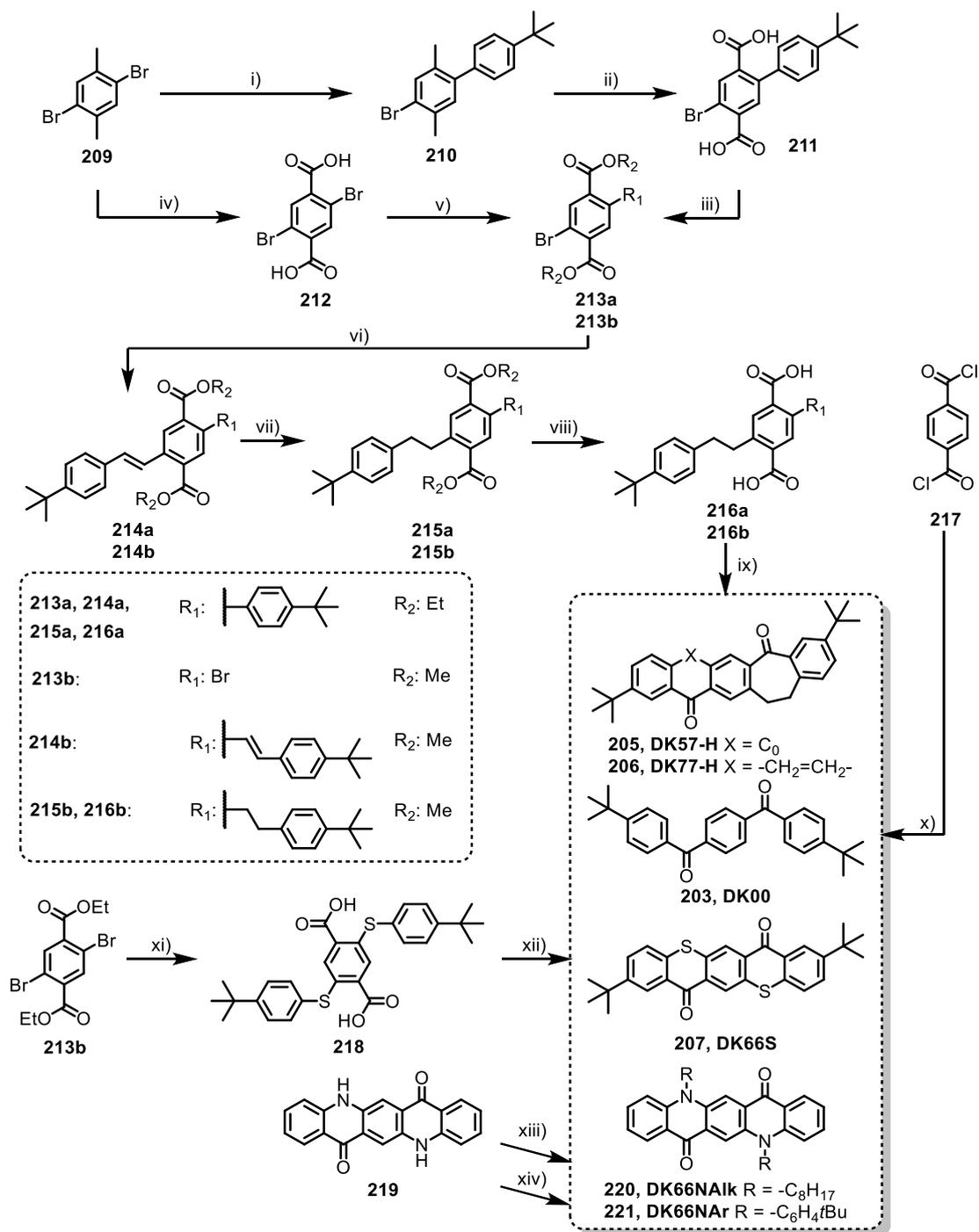


Abbildung 69 Syntheseroute zur Herstellung der Diketone **DKnn**. **i)** 4-*tert*-Butylphenylboronsäure, Na₂CO₃, TBAB, Pd(PPh₃)₄, Toluol/H₂O, 140 °C, 16 h. **ii)** 1. KMnO₄, H₂O/py, 120 °C, 16 h; 2. KMnO₄, H₂O/py, 120 °C, 16 h. 3. 37%ige HCl. **iii)** EtOH, H₂SO₄, 100 °C, 16 h. **iv)** KMnO₄, H₂O/*tert*-BuOH, 120 °C, 16 h. 2.) 37% HCl. **v)** 1. SOCl₂, Toluol, 120 °C, 16 h. 2. MeOH/CHCl₃, 0 °C. **vi)** Pd(OAc)₂, P(*o*-tol)₃, TEA, 4-*tert*-Butylstyrol, DMF, 120 °C, 4 h. **vii)** H₂, Pd/C, DCM/MeOH, 25 °C, 16 h. **viii)** NaOH, H₂O, EtOH oder 1,2-Ethandiol, 80 °C-160 °C, 16 h. **ix)** 1.) SOCl₂, DMF, DCM, 60 °C, 16 h. 2.) AlCl₃, DCM, 0°C auf 25 °C, 16 h. **x)** *tert*-Butylbenzol, AlCl₃, 25 °C, 1 h. **xi)** 1.) K₂CO₃, 4-*tert*-Butylthiophenol, DMF, 120 °C, 20 h. 2.) 1 M HCl. **xii)** 1.) SOCl₂, DMF, DCM, 25 °C, 4 h. 2.) TiCl₄, DCM, 0°C auf 25 °C, 16 h. **xiii)** NaH, 1-Bromooctan, TBAB, THF, 80 °C, 16 h. **xiv)** 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion, CuI, K₂CO₃, 1-(*tert*-Butyl)-4-iodbenzol, 190 °C, 36 h.

wobei auch gleichzeitig in einem Schritt der Ester gespalten wurde. Die Zyklisierung erfolgte im Anschluss analog zu den für **DK57-H** und **DK77-H** beschriebenen *Friedel-Crafts*-Acylierungen, als *Lewis*-Säure wurde jedoch Titan(IV)chlorid eingesetzt, um das Produkt **DK66S** in einer Ausbeute von 86 % zu isolieren. Zuletzt sollten auch alkylierte beziehungsweise arylierte Derivate des Chinacridons **219** hergestellt werden. Hierzu konnte vom preiswerten unlöslichen Pigment ausgegangen werden, dessen Derivate über Basen-induzierte *N*-Alkylierung^[513] beziehungsweise *N*-Arylierung^[514] in Ausbeuten von 47 % (**DK66NAIk**) beziehungsweise 82 % isoliert werden konnten (**DK66NAr**).

Die ¹H-NMR-Spektren der entsprechenden pentazyklischen Diketone sind in Abbildung 70 dargestellt. Besonders charakteristisch sind bei **DK57-H** und **DK77-H** die aliphatischen Multipletts der Ethylenbrücke, welche bei 3,24 ppm zu beobachten sind und die zu erwartenden relativen Integrale von 4 (**DK57-H**) beziehungsweise 8 Protonen (**DK77-H**) aufweisen (blau unterlegt). Prägnant ist bei allen Diketonen das Singulett des zentralen Phenylrings (grün). Dieses wird bei **DK57-H** und **DK77-H** bei 7,9-8,0 ppm gefunden, bei den heteroatomsubstituierten Diketonen deutlich tieffeldverschoben bei 8,86 (**DK66S**), 8,70 (**DK66NAIk**) und 8,14 ppm (**DK66NAr**). **DK57-H** weist aufgrund der Asymmetrie ein weiteres Singulett bei 7,52 ppm auf, welches aufgrund des benachbarten Ethylensubstituenten relativ zum anderen Signal des zentralen Phenylringes hochfeldverschoben erzeugt wird (gelb). **DK77-H** und **DK66S** weisen zudem drei weitere aromatische Signale auf, wovon eines, ein Dublett mit einer ⁴*J*-Kopplungskonstante von 2,2 Hz beziehungsweise 2,3 Hz eindeutig vom aromatischen Proton in direkter Nachbarschaft zum Carbonylkohlenstoff und der *tert*-Butylgruppe erzeugt wird, da keinerlei ³*J*-Kopplung zu beobachten ist (Abbildung 70, violett unterlegt).

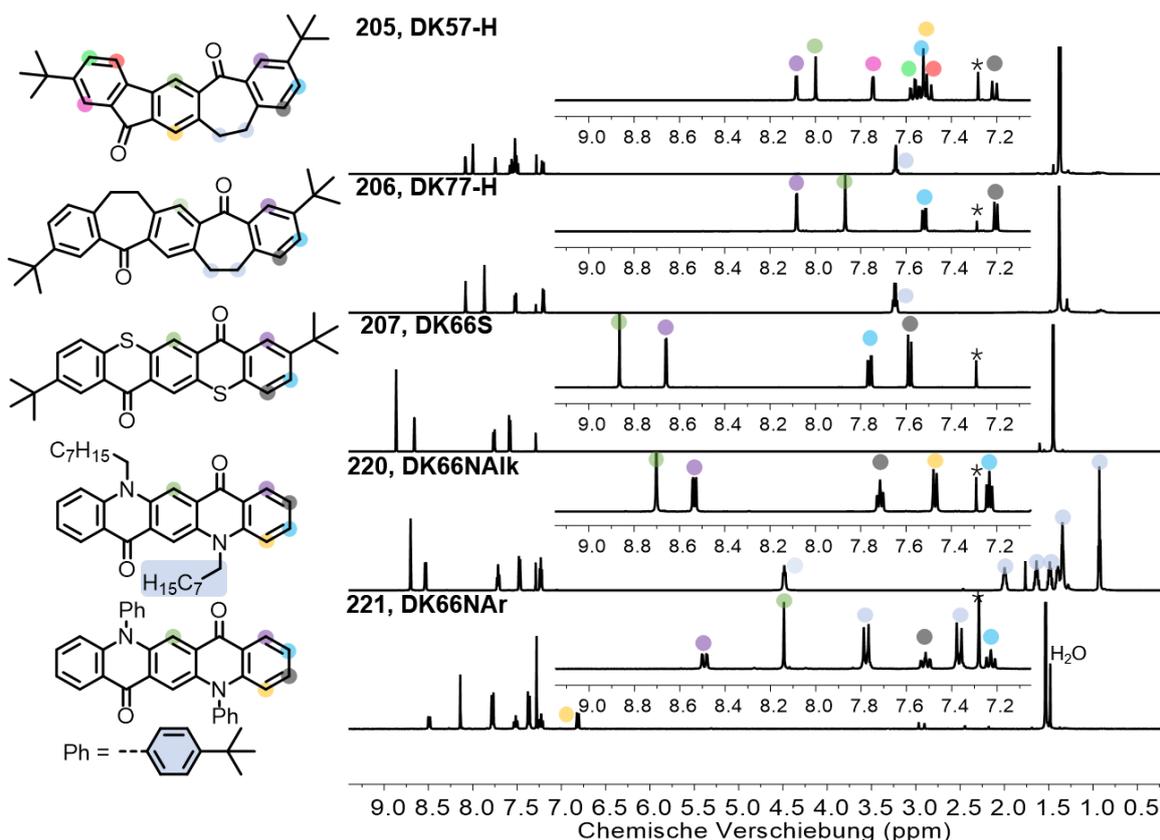


Abbildung 70 ^1H -NMR-Spektren der Diketone **DK57-H**, **DK77-H**, **DK66S**, **DK66NAIk** und **DK66NAr** in CDCl_3 bei 300 K. Lösungsmittelsignale wurde mit Sternchen markiert.

Ein weiteres Signal, welches ebenfalls eine 4J -Kopplungskonstante von 2,2-2,3 Hz aufweist, kann bei 7,52 (**DK77-H**) beziehungsweise 7,76 ppm (**DK66S**) als Dublett von Dubletts den anderen Protonen in direkter Nachbarschaft zur *tert*-Butylgruppe zugeordnet werden (blau unterlegt). Die 3J -Kopplung dieses Signals stimmt ebenfalls mit der Kopplung des Dubletts überein, welches bei 7,20 ppm (**DK77-H**) beziehungsweise 7,58 ppm erzeugt wird (grau unterlegt). **DK57-H** weist den gleichen Signalsatz (violett, blau und grau unterlegt) aufgrund der Asymmetrie doppelt auf (pink, rot und hellgrün unterlegt). Bei den Chinacridon-verwandten Diketonen kann der Erfolg der Synthese vor allem durch die Signale der Octylseitenketten (**DK66NAIk**) beziehungsweise der zusätzlichen aromatischen Signale bestätigt werden (**DK66NAr**, blau unterlegt).

Für eine Untersuchung der optischen Eigenschaften der Diketone wurden die Absorptions- und Emissionsspektren in Chloroform aufgenommen. Um geeignetere Modellverbindungen zu erhalten, wurden **DK57-H** und **DK77-H** in die entsprechenden Dehydroverbindungen **DK57** und **DK77** umgewandelt. Dies ist nötig, da die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid, welche die Monomere **M57** und **M77** liefert, gleichzeitig zu einer Dehydrierung der Ethylenbrücke führt, worauf im weiteren Verlauf der Arbeit (Abbildung 73,

Kapitel 2.3.2) eingegangen werden wird. Zur Herstellung der dehydrierten Diketone wurde eine *Wohl-Ziegler*-Bromierung mit anschließender Basen-induzierter Eliminierung mit 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en (DBN) durchgeführt (Abbildung 71 a). Der Reaktionsfortschritt kann gut anhand des aliphatischen Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Protonen der Ethylenbrücke sowie dem Neuaufreten von Signalen im aromatischen Bereich des Spektrums verfolgt werden (Abbildung 71 b).

Die optischen Spektren aller pentazyklischen Diketon-Bausteine sind in Abbildung 71 zusammengefasst. **DK57** weist im Bereich zwischen dem absoluten Maximum ($\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$) bis ca. 400 nm mehrere Schultern auf. Des Weiteren kann eine bathochrom verschobene breite Absorptionsbande niedriger relativer Intensität mit einem Maximum bei 456 nm beobachtet werden, welche einem $n\text{-}\pi^*$ -Übergang zugeordnet wird.

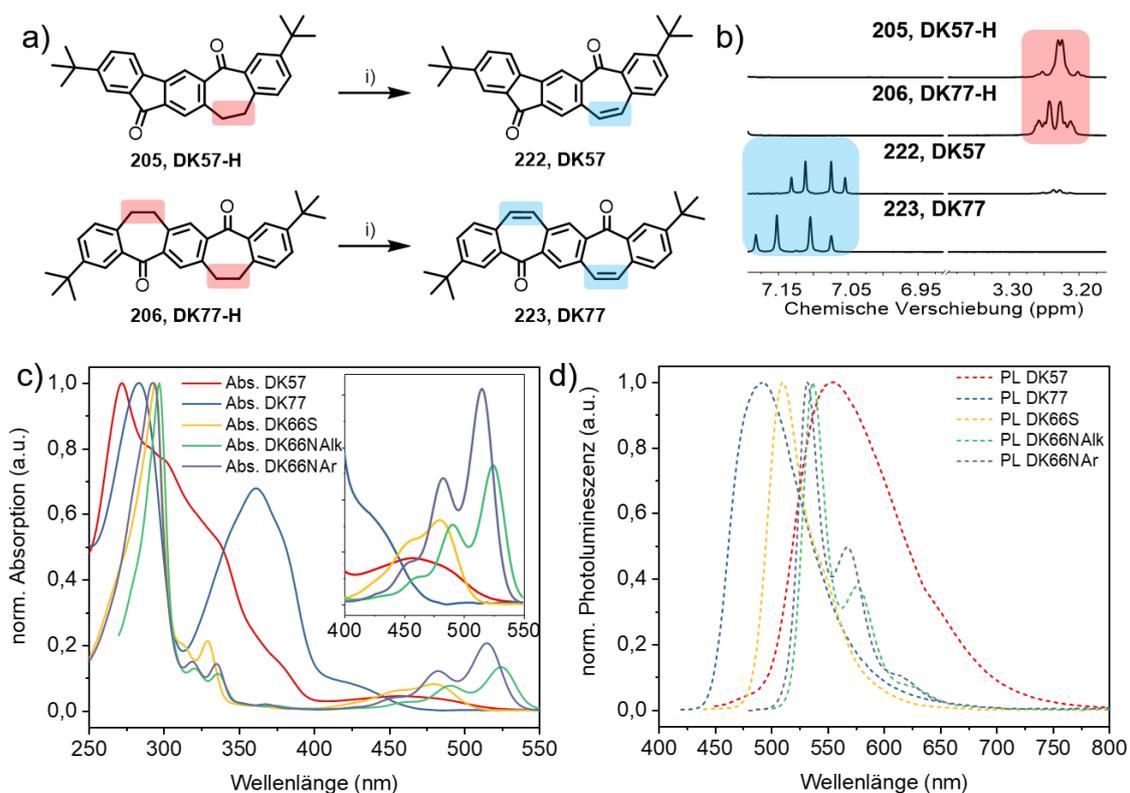


Abbildung 71 a) Syntheschema der Dehydrierung von **DK57-H** und **DK77-H**. **i)** 1.) NBS, BPO, CCl_4 , 120°C , 4 h 2.) DBN, DMF, 80°C , 4 h. **b)** Nachweis der erfolgreichen Umsetzung anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **DK57-H**, **DK77-H**, **DK57** und **DK77**. **c)** Absorptions- und **d)** Photolumineszenzspektren der Diketone **DK57**, **DK77**, **DK66S**, **DK66NAIk** und **DK66NAr** in CDCl_3 .

DK77 weist ein globales Absorptionsmaximum bei 283 nm auf. Zusätzlich wird eine breite Absorption mit einem Maximum bei 361 nm beobachtet, welche dem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang zugeordnet wird. Darüber hinaus zeigt sich ein $n\text{-}\pi^*$ -Übergang als Schulter bei etwa 430 nm. **DK66S** weist ein globales Absorptionsmaximum bei 297 nm auf, zudem zeigt sich eine

schwache Schulter und ein schwaches lokales Absorptionsmaximum bei 314 beziehungsweise 329 nm. Darüber hinaus kann auch hier eine zweite Absorptionsbande im Bereich von 400-525 nm beobachtet werden, welche ein lokales Maximum bei 480 nm und eine Schulter bei 456 nm aufweist. **DK66NAIk** und **DK66NAr** zeigen eine große Übereinstimmung in ihren Absorptionsspektren. Beide besitzen ihr globales Absorptionsmaximum 293 beziehungsweise 297 nm und zwei weitere Absorptionsbanden niedriger Intensität bei 319 beziehungsweise 321 nm und 335 beziehungsweise 336 nm. Zwischen 400 und 600 nm werden jeweils weitere Absorptionsbanden mit gut aufgelösten vibronischen Übergängen und langwelligsten Absorptionsmaxima bei 515 beziehungsweise 525 nm beobachtet. Dies deutet auf eine geringere Flexibilität der Chromophore im Vergleich zu den übrigen Diketonen hin.

Das Emissionsspektrum von **DK77** besitzt ein Maximum (0-0-Übergang) bei 483 nm ($\lambda_{\text{exc.}} = 360$ nm). Beim **DK57** wird das Maximum der Photolumineszenz bei 554 nm (0-0-Übergang) beobachtet ($\lambda_{\text{exc.}} = 430$ nm). **DK66S** liegt das Emissionsmaximum bathochrom verschoben bei 510 nm ($\lambda_{\text{exc.}} = 420$ nm). **DK66NAIk** und **DK66NAr** besitzen gegenüber den Absorptionsbanden spiegelsymmetrische Emissionsbanden mit klar definierten vibronischen Übergängen bei 533/537 nm (0-0-Übergang), 568/577 nm (0-1-Übergang) und 620/628 nm (0-2-Übergang, $\lambda_{\text{exc.}}=460$ nm), was ebenfalls für eine hohe Starrheit des Bausteins spricht.

2.3.2. Synthese der pentazyklischen Tetrachloromonomere und Umsetzung zu Polymeren

Zur Synthese der Polymere über die reduktive Polyolefinierung ist es notwendig, die entsprechenden Diketone **DK57-H**, **DK77-H**, **DK66S** und **DK66NAIk** in die entsprechenden digeminalen Tetrachloride **M57**, **M77**, **M66S** und **M66NAIk** umzuwandeln. Als Referenz wurde auch **M55** zu **P55** umgesetzt. Die Synthese des Diketons **DK55** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift hergestellt und von *Dr. Eduard Preis* zur Verfügung gestellt.^[477] Die Diketone wurden mit einem Überschuss Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid oder Toluol unter Rückfluss bei 120 °C erhitzt und im Anschluss die flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Die erhaltenen Feststoffe wurden im Anschluss im Hochvakuum getrocknet und aufgrund der Instabilität umgehend weiter umgesetzt (Abbildung 72). Ausnahmen waren **M66S** und **M55**, welche mit eiskaltem Diethylether gewaschen wurden. Bei **M66S** verlief eine Umsetzung des Rohproduktes in mehreren Fällen nicht erfolgreich, sodass die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen filtriert und gewaschen wurde. Nach umgehender

Trocknung im Hochvakuum wurde der Rückstand getrocknet und im Anschluss nur unter Argon und Lichtausschluss aufbewahrt.

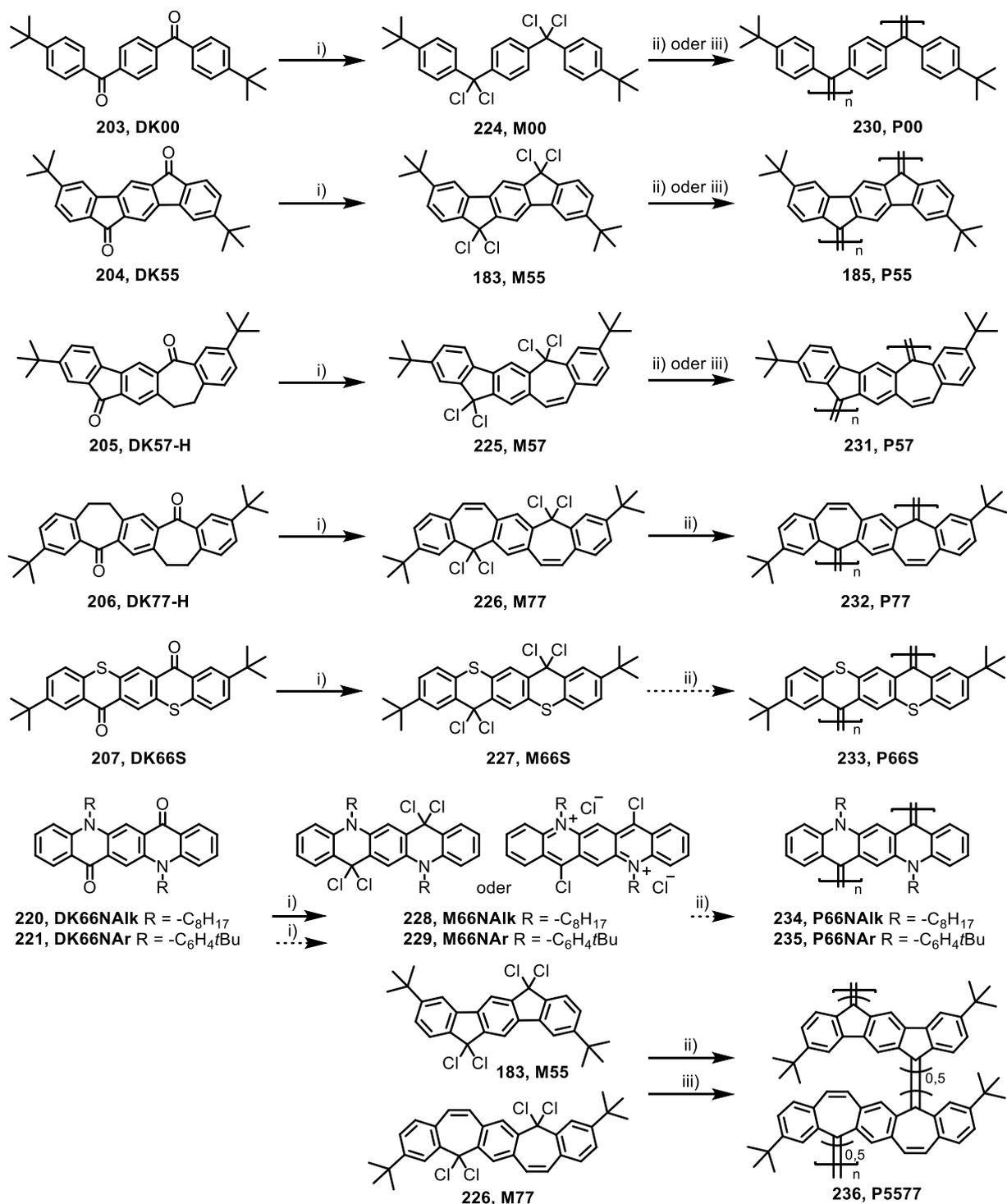


Abbildung 72 Syntheschema der tetrachlorierten Monomere und jeweiligen Polymere
i) PCl_5 , POCl_3 , 120 °C, 12 h. Für **M55** und **M57** wurde anstelle von POCl_3 trockenes Toluol eingesetzt. **ii)** $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, PhCl, 100 °C, 50 min. **iii)** $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4$, DMF/PhCl, 100 °C, 50 min.

Bei der Umsetzung von **DK66NAr** wurde ein schwerlöslicher grüner Feststoff erhalten, welcher weder erfolgreich charakterisiert, noch direkt zu einem löslichen Polymer umgesetzt werden konnte. Die grüne Färbung könnte ein Indiz für die Anwesenheit der dikationischen Form (Abbildung 72, rechte Strukturformel) sein.^[515] Eine ionische Form tritt beispielsweise auch nach der Chlorierung von 10-Methylacridon mit Thionylchlorid ein und liefert das entsprechende 9-Chlor-10-methylacridiniumchlorid.^[516]

M55 und **M00** konnten über NMR-Spektroskopie charakterisiert werden, die restlichen Tetrachloride wiesen eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf. Es konnte jedoch durch die Charakterisierung über $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie einer Reaktionsmischung bei der Umsetzung von **DK77** zu **M77** in deuteriertem Chloroform nachgewiesen werden, dass das Carbonylkohlenstoffatom bereits nach 4 Stunden vollständig dichloriert vorliegt. Dies gelang einerseits durch die Abwesenheit des Carbonylsignals bei ca. 190 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, als auch durch das Neuaufreten eines Signals bei 91 ppm der Dichlormethylengruppe. Darüber hinaus zeigte sich bei der Umsetzung ein Verschwinden der aliphatischen Signale der Ethylenbrücke, was auf eine Dehydrierung hindeutet. Diese ist in der Literatur hinreichend beschrieben und erlaubt die Umsetzung zu vollständig konjugierten Systemen wie **P57** und **P77** in einem Schritt (Abbildung 73).^[517–522]

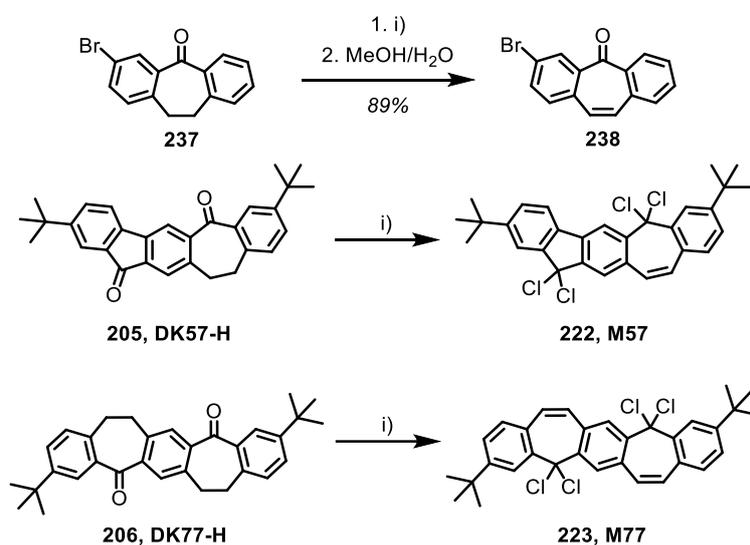


Abbildung 73 Vergleich der Umsetzung von 3-Bromdibenzosuberone **237** zum 3-Bromdibenzosuberone **238** mit der Chlorierung/Dehydrierung bei den Diketonen **DK57-H** und **DK77-H** zu den Monomeren **M57** und **M77**.

Schmuck und Wienand geben für ein 3-Bromsuberone eine hohe isolierte Ausbeute von 89 %^[518] nach Umkristallisation an, was hohe Umsätze für die Dehydrierung der Monomere **M57** und **M77** erwarten lässt. Die Hydrolyse in einem Wasser/Methanol-Gemisch, welche bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Stunden das geminale Dichlorid quantitativ zum Keton

umsetzt, ist darüber hinaus ein Indiz für die Hydrolyseempfindlichkeit der geminalen Dichloride.

Neben den Homopolymeren sollte auch erstmals ein statistisches Copolymer **P5577** aus der Umsetzung einer äquimolaren Mischung von **M55** und **M77** synthetisiert werden.

Die Polymere wurden entweder über Dicobaltoctacarbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) oder Chrom(II)acetat ($\text{Cr}(\text{OAc})_2$) als reduktives Kupplungsreagenz erhalten. Die Ausbeuten und erhaltenen Molekulargewichte der unterschiedlichen Reaktionsansätze sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8 Zusammenfassung der Ausbeute, Molekulargewichte, Polydispersitäten und Polymerisationsgrade der über unterschiedliche Kupplungsreagenzien erhaltenen Polymere.

Polymer	Kupplungsreagenz	Ausbeute (%) ^a	M_n (kg/mol) ^b	M_w (kg/mol) ^b	M_w/M_n	PG
P00	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	41	6,5	10,9	1,7	18
P57	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	33	10,4	14,4	1,4	26
P55	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	89	7,2	13,9	1,9	20
P77	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	14	13,2	20,7	1,6	23
P66S^c	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	7	1,4	2,4	1,7	3
P66NAIk^c	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	7	1,4	1,6	1,1	3
P5577	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	13	7,3	12,0	1,6	18
PDIN^d	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	-	5,3	11,0	2,1	13
P00II	$\text{Cr}(\text{OAc})_2$	34	36,7	80,0	2,2	100
P57II	$\text{Cr}(\text{OAc})_2$	5	6,5	22,0	3,4	17
P55II	$\text{Cr}(\text{OAc})_2$	11	10,9	17,1	1,6	30
P5577II	$\text{Cr}(\text{OAc})_2$	5	7,9	11,3	1,4	20

^a Die Ausbeuten beziehen sich auf die löslichen Fraktionen, welche nach der Extraktion mit Aceton erhalten wurden (Ethylacetat + Chloroform). ^b Die Molekulargewichte beziehen sich auf die höchstmolekulare, lösliche Fraktion. ^c Die Verbindungen **P66S** und **P66NAIk** entsprechen mit etwa drei Wiederholungseinheiten nur Oligomeren, werden in dieser Arbeit jedoch zur besseren Übersichtlichkeit mit einem P (Polymer) abgekürzt. ^d **PDIN** wurde nach einer literaturbekannten Synthese^[495] dargestellt und wurde von *Dr. Eduard Preis* zur Verfügung gestellt.

Die erhaltenen Polymere und Oligomere variieren stark in ihren Molekulargewichten, es kann insbesondere eine Abhängigkeit vom Kupplungsreagenz beobachtet werden. Während für die pentazyklischen Monomere die Polymerisationsgrade und Ausbeuten bei der Umsetzung mit Dicobaltoctacarbonyl mit 18-26 pentazyklischen Einheiten und Ausbeuten von bis zu 89 % vergleichsweise hoch sind, erscheinen insbesondere die Ausbeuten bei der Umsetzung mit Chrom(II)acetat deutlich geringer auszufallen. Eine Ausnahme bildet **P00II**. Hier konnten

durch die Umsetzung mit Chrom(II)acetat um ein vielfaches höhere Polymerisationsgrade erhalten werden, als bei der Umsetzung mit Dicobaltoctacarbonyl (**P00**).

Der Nachweis der Polymerbildung über Dicobaltoctacarbonyl konnte anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesen werden (Abbildung 74). Alle Polymere weisen stark verbreiterte Signale auf, welche sich im aromatischen Bereich von ca. 9 bis 6 ppm und im aliphatischen Bereich von 1,8 bis 0,5 ppm nachweisen lassen und als undefinierte Multipletts erzeugt werden. Bei allen Polymeren kann ebenfalls das Signal der *tert*-Butylreste bei etwa 1,5 ppm, ebenfalls als stark verbreiterte Multipletts beobachtet werden.

P00 weist ein Spektrum auf, welches in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum des Diketons **M00** steht. Die Polymerbildung geht jedoch mit einer deutlichen Verbreiterung der Signale einher. Vor allem bei **P77** wird eine Aufspaltung in zwei breite Multipletts beobachtet, was auf magnetisch nicht-äquivalente *tert*-Butylgruppen innerhalb des Polymers schließen lässt.

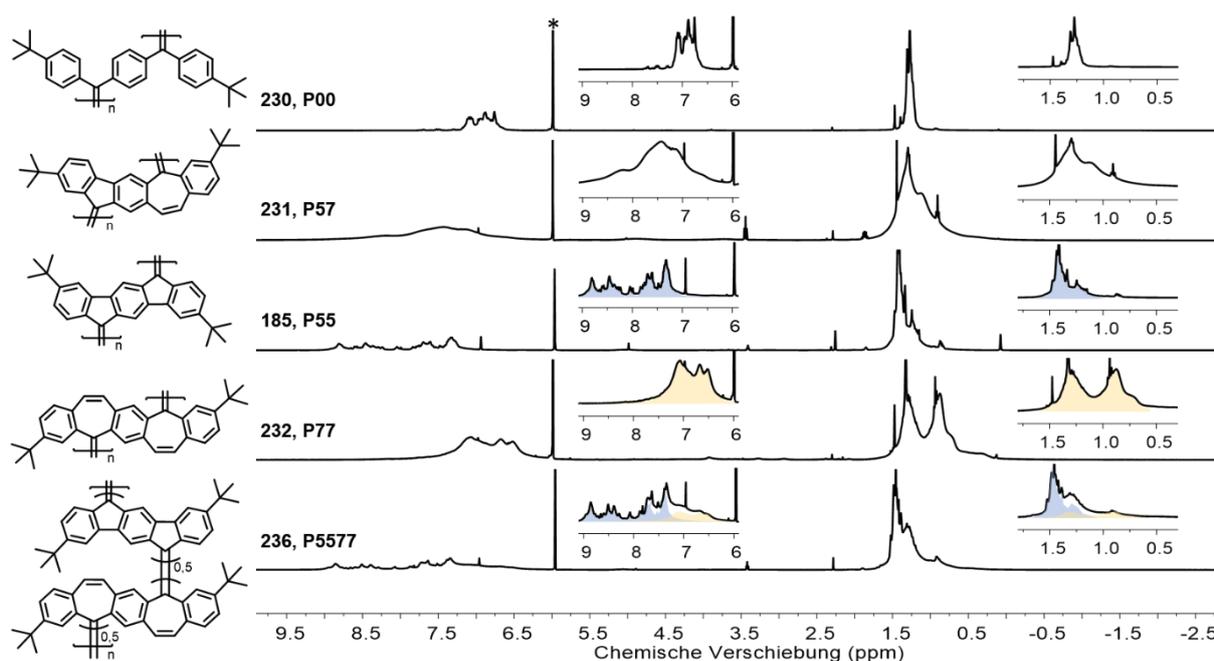


Abbildung 74 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere **P00**, **P57**, **P55**, **P77** und **P5577** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei 353 K. Lösungsmittelsignale wurde mit Sternchen markiert.

Diese kann einer *E*- beziehungsweise *Z*-Ausrichtung der Doppelbindungen/Wiederholungseinheiten zueinander zugeschrieben werden, wodurch die *tert*-Butylgruppe entweder in direkter Nachbarschaft zu einer *tert*-Butylgruppe der benachbarten Wiederholungseinheit steht oder zum pentazyklischen System, wie sie auch *Reisch* in seiner Dissertation beschreibt.^[481] Im Gegensatz dazu lässt **P57** keine Aufspaltung dieses Signals erkennen, was der Asymmetrie der Wiederholungseinheit zugeschrieben werden

kann. Das Spektrum von **P55** stimmt mit dem der Literatur überein.^[481] Das Spektrum von **P5577** zeigt erwartungsgemäß eine Überlagerung der Signale die bei **P55** beziehungsweise bei **P77**, was als Hinweis auf den erfolgreichen Einbau beider Monomere interpretiert wird. Bei beiden Signalen scheint die relative Intensität der Signale, die aus **M77** resultierenden Wiederholungseinheiten zugeordnet werden können, jedoch deutlich geringer zu sein, was ein Hinweis auf einen nicht-äquimolaren Einbau der Monomere ist.

Die optischen Spektren der löslichen Polymere sind in Abbildung 75 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden auch die Absorptionsspektren des von *Preis et al.* hergestellten **PDIN** und des von Reisch hergestellten **PIF (P55)** abgebildet.^[495]

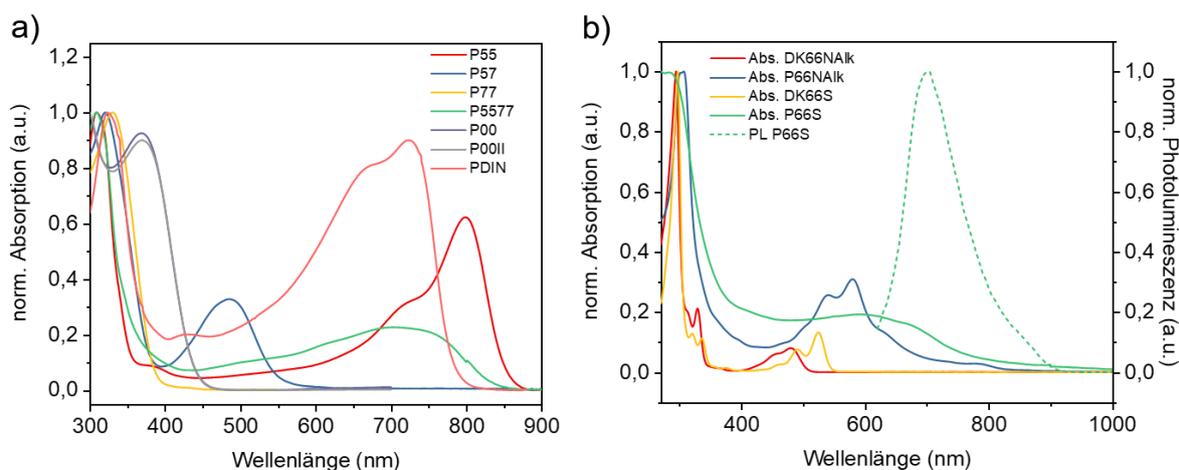


Abbildung 75 a) Absorptionsspektren der Polymere **P57**, **P77**, **P5577**, **P00**, **P00II** und **PDIN** in Chloroform beziehungsweise **P55** in Dichlormethan. Die Absorptionsspektren von **P55** und **PDIN** entsprechen den von *Preis* und *Reisch* publizierten Originalspektren.^[477,495] **b)** Absorptionsspektren der Diketone **DK66NAIk**, **DK66S** und der Oligomere **P66NAIk** und **P66S** (unmittelbar nach der Synthese und nach ca. 24 h in Chloroform-Lösung an der Luft). Das Emissionsspektrum von **P66S** wurde mit unterbrochenen Linien dargestellt.

Da die optischen Eigenschaften von **P55** und **PDIN** bereits in der Einleitung anhand der Publikationen von *Preis et al.*^[495] beziehungsweise *Reisch et al.*^[477-479,481] diskutiert wurden, werden diese hier nicht näher erläutert. Während die Polymere **P00**, **P00II** und **P77** absorbieren beinahe ausschließlich im UV-/blauen Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren, weisen die Polymere **P57**, **P55**, **P5577** und **PDIN** auch Absorptionsbanden bis teilweise weit in den sichtbaren Bereich auf, was auf verdrillte, exocyclische Verknüpfungen (wie in **BF**) hindeutet.

P00 weist eine Absorption im Bereich von 300 bis 450 nm auf mit einem lokalen Maximum bei 370 nm (in THF 355 nm) auf. Die Absorption ist unabhängig vom verwendeten Kupplungsreagenz und offenbar auch vom Molekulargewicht. Dies lässt darauf schließen, dass die effektive Konjugationslänge bei **P00** mit ca. 18 Wiederholungseinheiten bereits erreicht ist.

P00 weist wie erwartet aufgrund des AIE-Effektes des **TPE**-Bausteins (vgl. Kapitel 2.1.2.1) nur eine schwache Photolumineszenz in Lösung auf, welche durch Aggregation jedoch stark ansteigt. So konnte in Zusammenarbeit mit *Dr. Isabell Geisler* von der Bergischen Universität Wuppertal und der Gruppe um *Prof. João Sérgio Seixas de Melo* eine intensive Untersuchung der optischen Eigenschaften von **P00** durchgeführt werden. Durch diese konnten die Photolumineszenzquantenausbeuten (engl. „*photoluminescence quantum yield*“, **PLQY**) sowohl in Lösung, als auch im Pulver und im Film bestimmt werden. Während die Lösungen in THF nur eine sehr schwache **PLQY** von 4,6% aufwiesen, stieg diese auf bis zu 30% im Pulver und auf 64% im Film an. Diese Ergebnisse, welche in der gemeinsamen Publikation „*Designing highly fluorescent, arylated poly(phenylene vinylene)s of intrinsic microporosity*“ ausführlich diskutiert wurde, bestätigen den erwarteten AIE-Effekt.^[523]

Die optischen Eigenschaften von **P77** wurden bereits an anderer Stelle^[508] untersucht und sollen hier nur kurz vergleichend diskutiert werden. Im Vergleich zum $n-\pi^*$ -Übergang von **DK77** ($\lambda_{\max} = 361$ nm) ist der $\pi-\pi^*$ -Übergang von **P77** hypsochrom verschoben ($\lambda_{\max} = 331$ nm, $\Delta\lambda_{\max} = 30$ nm), was mit der stark gefalteten Natur der Polymerkette begründet werden kann. Die Kristallstruktur von **DK77** offenbart bereits eine leichte Krümmung um einen der Siebenringe, die im Polymer aufgrund der sterischen Verhältnisse sehr wahrscheinlich einer noch größeren Spannung ausgesetzt sind (Abbildung 76 a und b). Das Absorptionsspektrum führt zu der Annahme, dass die Wiederholungseinheiten als lokalisierte, isolierte Chromophore vorliegen, deren elektronische Interaktion auf die zentrale *Z*-Distyryleinheit reduziert ist. Von den rein carbocyclischen Polymeren weist nur **P77** eine sehr schwache Photolumineszenz auf (**PLQY** ca. 2,5% in Chloroform), diese ist im Vergleich zum **DK77** ebenfalls hypsochrom verschoben und weist ein Maximum bei 419 nm auf, was eine große *Stokes*-Verschiebung von etwa 64 nm bedeutet.

P57 weist zusätzlich zu einem globalen Absorptionsmaximum bei 321 nm eine bathochrom verschobene Absorptionsbande zwischen 400 und 600 nm auf, mit einem Maximum bei 485 nm, was in etwa der rotverschobenen Absorptionsbande des 9,9'-Bifluorenylidens (**BF**, $\lambda_{\max} = 456$ nm) entspricht. Dies deutet darauf hin, dass die Verknüpfung zwischen den Dichlormethylengruppen in den Fünfringen bevorzugt als Homokupplung (Fünfring-Fünfring-Kupplung) verläuft, da nur diese eine Bifluorenyliden-Verknüpfungen erzeugt. Diese Annahme unterstützt ein Vergleich der optischen Spektren mit denen der Modellverbindung 5-(9*H*-Fluoren-9-ylidene)-5*H*-dibenzo[*a,d*][7]annulen (**239**, Abbildung 76 c). Diese ist, wie auch **TBHF** durch direkte Verknüpfung zweier Siebenringe, farblos (langwelligverschobene Absorptionsmaximum bei $\lambda = 317$ nm^[524]), was auf einen Konjugationsbruch aufgrund des

gefalteten Siebenringes hindeutet. Die Kristallstruktur von **239** (Abbildung 76 d und e) zeigt ebenfalls eine gefaltete Struktur des Siebenringes, welche keine Konjugation über die Doppelbindung zulässt. Aus diesem Grund wird die zweite, bathochrom verschobene Absorptionsbande isolierten Bifluorenylidenchromophoren zugeschrieben, welche aus einer Homokupplung zweier Fünfringe resultieren.

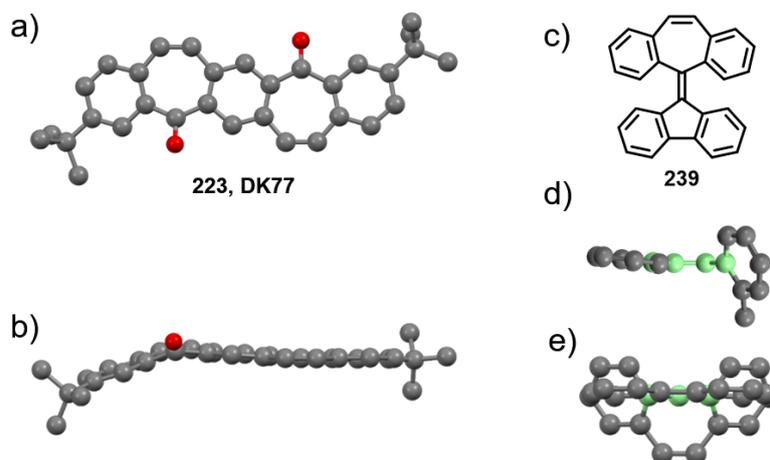


Abbildung 76 a) Kristallstruktur von **DK77** senkrecht zur und b) in der Ebene des pentazyklischen Systems. c) Strukturformel der Modellverbindung **239**. d) Kristallstruktur von **239** seitlich und e) und um 90° gedreht, Blickrichtung auf die Unterseite des Fluorenyls.^[524]

Das statistische Copolymer **P5577** weist eine Absorptionsbande auf, welche vergleichbar zur Absorptionsbande von **P55** ist, jedoch eine deutlich geringere Intensität aufweist. Das Maximum wird im Vergleich zu dem von **P55** hypsochrom verschoben bei 705 nm beobachtet. Zudem können keine definierten, vibronischen Übergänge beobachtet werden. Dies kann einerseits mit einem deutlich geringeren Molekulargewicht begründet werden (5,3 vs. 25,0 kg/mol), andererseits konnte bereits im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Einbau von **M77** nachgewiesen werden, welches sich aufgrund der gefalteten Struktur als effektive Konjugationsbarriere für die Oligoindenofluorenssegmente verhält. Ein Vergleich mit einer detaillierten Studie mit Oligoindenofluorenen von *Reisch* zeigt, dass das Absorptionsmaximum am besten mit dem Maximum eines Pentamers übereinstimmt, während das GPC-Eluogramm einen mittleren Polymerisationsgrad von etwa 18 pentazyklischen Einheiten erwarten lässt.^[478,481]

Bei den Heteroatom-substituierten Oligomeren **P66S** und **P66Alk** kann durch die Oligomerbildung eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorption im Vergleich zur Absorption der jeweiligen Diketone beobachtet werden. So wird das langwellige Absorptionsmaximum des **P66S** bei etwa 597 nm beobachtet, wobei die sehr breite Absorptionbande bis zu 900 nm nicht auf die Basislinie zurückfällt. Durch Anregung bei 600 nm konnte eine Photolumineszenz angeregt werden, welche ein Maximum bei 702 nm

aufweist. Eine bathochrome Verschiebung der Absorption im Vergleich zum Diketon zeigt sich auch für **P66NAIk**. Es können lokale Absorptionsmaxima bei 539 und 580 nm beobachtet werden. Darüber hinaus bildet eine breite Absorptionsbande mit Schultern bei 634 und 784 nm aus. Eine Photolumineszenz des Polymers konnte nicht detektiert werden.

Die optischen Eigenschaften der Polymere, welche über Chrom(II)acetat hergestellt wurden, unterscheiden sich abgesehen von **P00II** stark von den mit Dicobaltoctacarbonyl als Reduktionsmittel erhaltenen Polymeren. Im Gegensatz zum tiefblauen **P55** und **P5577II** und dem roten **P57** wurden die über Chrom(II)acetat erhaltenen **P5577II** und **P57II** als gelbe Feststoffe, **P55II** als roter Feststoff isoliert. Alle drei Polymere zeigen intensive Absorptionen im UV-Bereich. Bei **P55II** kann ein globales Maximum bei 311 nm beobachtet werden (Abbildung 77 a). Über eine Schulter bei 326 nm nimmt die Absorption ab und steigt dann erneut an, um eine weitere Absorptionsbande bei 340 nm auszubilden.

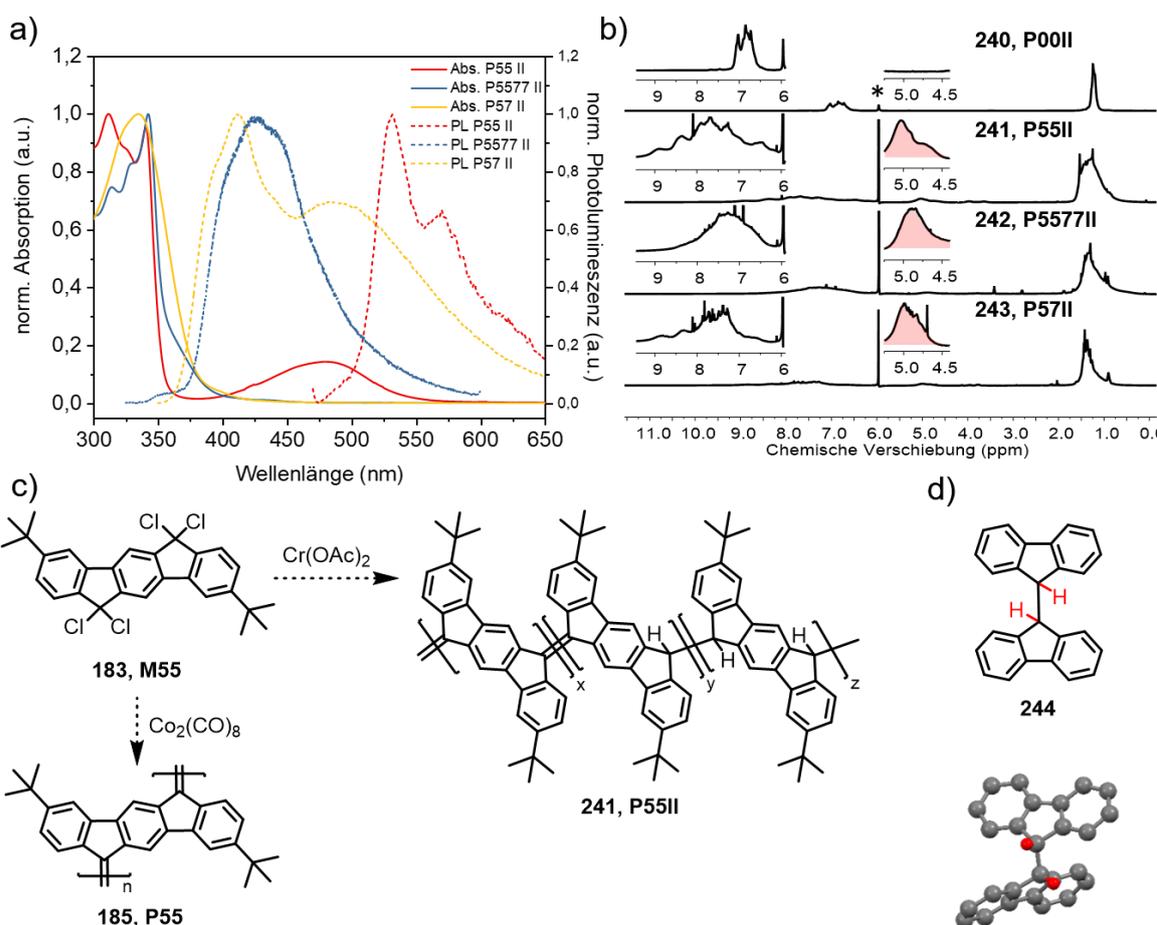


Abbildung 77 a) Absorptions- und Photolumineszenzspektren der Polymere **P55II**, **P5577II** und **P57II** und b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere **P55II**, **P5577II** und **P57II**, **P00II**. c) Reaktionsschema der Herstellung von **P55** und **P55II** mit den jeweiligen Reduktionsmitteln. d) Strukturformel und Kristallstruktur der Modellverbindung **244**.^[525]

Anschließend fällt die Absorptionsbande steil ab, es kann jedoch noch eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 479 nm beobachtet werden. Dieses Maximum ähnelt sehr stark der bathochromen Absorptionsbande von **P57** und deutet ebenfalls auf Bifluorenyliden-Verknüpfungen hin. **P57II** und **P5577II** weisen, wie die Farbe erwarten ließ, eine Absorption fast ausschließlich im UV-Spektralbereich auf. Alle über Chrom(II)acetat hergestellten Copolymere zeigten, anders als ihre über Dicobaltoctacarbonyl hergestellten Analoga, eine schwache Photolumineszenz. Das Emissionsmaximum konnte für **P5577II** bei 425 nm gefunden werden, wenngleich sich eine schwache Schulter bereits bei 351 nm beobachten lässt. bei **P57II** wird der 0-0-Übergang bei 411 nm gefunden, zudem wird eine ausgeprägte breite Schulter mit einem lokalen Maximum bei 487 nm beobachtet. Die Photolumineszenz von **P55II** ist bathochrom verschoben und weist ein Maximum bei 530 nm (0-0-Übergang) und ein lokales Maximum bei 570 nm auf. Die Abweichungen der optischen Eigenschaften im Vergleich zu denen der mittels Dicobaltoctacarbonyl hergestellten Polymere konnten anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgeklärt werden (Abbildung 77 b). Bei allen Polymeren (abgesehen von **P00II**) zeigt sich ein Signal bei ca. 4,9 ppm, welches benzyllischen Protonen (lokalisiert an den Fünfringen) von teilweise hydrierten Polymeren zugeordnet werden kann (Abbildung 77 c am Beispiel von **P55II**) und steht in guter Übereinstimmung mit dem Signal der benzyllischen Protonen im 9*H*,9'*H*-9,9'-Bifluoren (**244**, Abbildung 77 d).^[526] Das Integral dieses Signals beträgt relativ zu dem Signal der *tert*-Butylgruppen (18) nur 1 bei **P55II** und **P57II** beziehungsweise 0,5 bei **P5577II**. Dies lässt auf eine unvollständige Hydrierung der Doppelbindungen schließen. Die partielle Hydrierung der Doppelbindungen in **P55II** erklärt auch die Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums mit dem von **P57**, da beide Polymere isolierte (bezogen auf die Konjugation über die exocyclische Doppelbindung), erweiterte Bifluorenyliden-Chromophore enthalten, was zur Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 480 nm führt. Erklärt werden kann die partielle Hydrierung der Doppelbindung mit einer Reduktion durch das Chrom(II)acetat in Anwesenheit von polaren Lösungsmitteln wie DMF, DME, THF oder DMAc, welche bereits von *Scherf* auch bei Verwendung von Chrom(II)chlorid als Reduktionsmittel beobachtet wurde.^[476] Auch *Scherf* beobachtete ein Verhältnis von Doppel- zu Einfachbindungen von etwa 1:1. *Reisch* konnte ebenfalls ein Signal bei 4,9 ppm beim Produkt der Umsetzung von **DK55** mit Titan(III)chlorid und Zink in einer sogenannten „Instant-McMurry“-Reaktion beobachten, wobei in seinem Fall nach 24 Stunden die Hydrierung der Doppelbindungen quantitativ verlief (relatives Integral des Signals bei 4,9 ppm beträgt 2).^[481]

Allen Polymeren (mit Ausnahme von **P00/P00II**) sind sterisch beanspruchte Verknüpfungen (**BAE-Motive**) der pentazyklischen Wiederholungseinheiten Einheiten gemeinsam, welche eine Verdrillung oder Faltung hervorrufen und damit einen starken Winkel in die Ausbreitungsrichtung der Polymerkette einführen. Strukturell vergleichbare Polymere publizierten *Budd* und *McKeown* erstmals im Jahr 2003 als sogenannte Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (**PIMs**).^[527] Dabei handelt es sich um Leiterpolymere, in die durch einen starken und starren Winkel in einem der Comonomere eine effiziente Packung im Festkörper verhindert wird.^[527] Die Autoren stellten als elegante Methode zur Polymerbildung und *in situ* „Verleiterung“ eine nukleophile Substitution von biscatecholartigen Monomeren mit elektronenarmen aromatischen Tetrafluoriden vor (Abbildung 78), welche bei guter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie DMF hohe Molekulargewichte ermöglicht (M_w ca. 300 kg/mol).^[528]

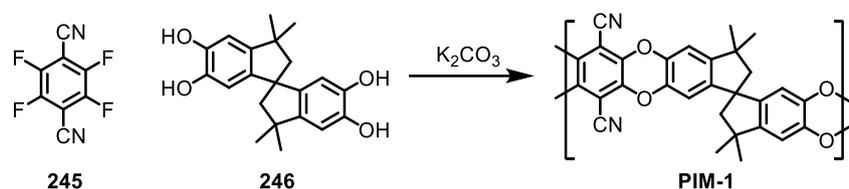


Abbildung 78 Reaktionsschema der Synthese des **PIM-1**.

Aufgrund der Kombination der rigiden, verwinkelten Hauptkette und der hohen Molekulargewichte weisen die **PIMs** ein sehr hohes und zugängliches freies Volumen und damit eine hohe spezifische Oberfläche auf. Diese wird nach dem *Brunauer-Emmett-Teller-Model*^[529,530] anhand der Gassorptionsisothermen bei niedrigen Relativdrücken bestimmt und wird gemeinhin als S_{BET} abgekürzt. Dabei liegt dem Modell die Annahme zu Grunde, dass bei der Physisorption von Stickstoff (oder eines anderen inerten Gases) anhand der Menge und des Atomdurchmessers die spezifische Oberfläche errechnet werden kann. Mithilfe des Isothermenverlaufs kann außerdem die Porengröße und der Porenzugang abgeschätzt werden, was Aufschluss über die strukturellen Eigenschaften gibt. Eingeteilt werden die Poren über den Porendurchmesser in Mikro- (<2 nm), Meso- (2-50 nm) und Makroporen (>50 nm).^[531]

Das von *Budd und McKeown* publizierte **PIM-1** erreicht sowohl für Pulver, als auch für robuste, aus Lösung prozessierte Membranen^[532] und 3D-Strukturen^[533] spezifische Oberflächen von über 700 m²/g. Beinahe allen bisher in **PIMs** verwendeten „gewinkelten“ Molekülen ist gemeinsam, dass aufgrund der Ether-Verknüpfungen sowie der Spiro-Einheiten die π -Konjugation entlang der Hauptkette unterbrochen wird, da es sich in der Regel um sp^3 -hybridisierte Spiroverbindungen handelt.^[528] Die Gruppe um *Cooper* publizierte basierend auf

Erkenntnissen^[534,535] von Müllen und Mitarbeitern erste vollständig π -konjugierte Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (**c-PIMs**), welche meist auf dem 1,3-verknüpften 7-*tert*-Butylpyren mit unterschiedlichen Comonomeren basierten.^[536–539] Eine weitere Klasse von **c-PIMs**, welche trotz ihrer vollständigen Linearität eine Porosität aufweisen, sind Polydiphenylacetylene, welche eine S_{BET} -Oberfläche über 600 m²/g aufweisen und Molekulargewichte von bis zu 2000 kg/mol erreichen können.^[540]

Um die S_{BET} -Oberflächen der Polymere der in diesem Kapitel dargestellten Polymere zu berechnen, wurden Gassorptionsmessungen mit Stickstoff bei 77 K durchgeführt (Abbildung 79 a und b).

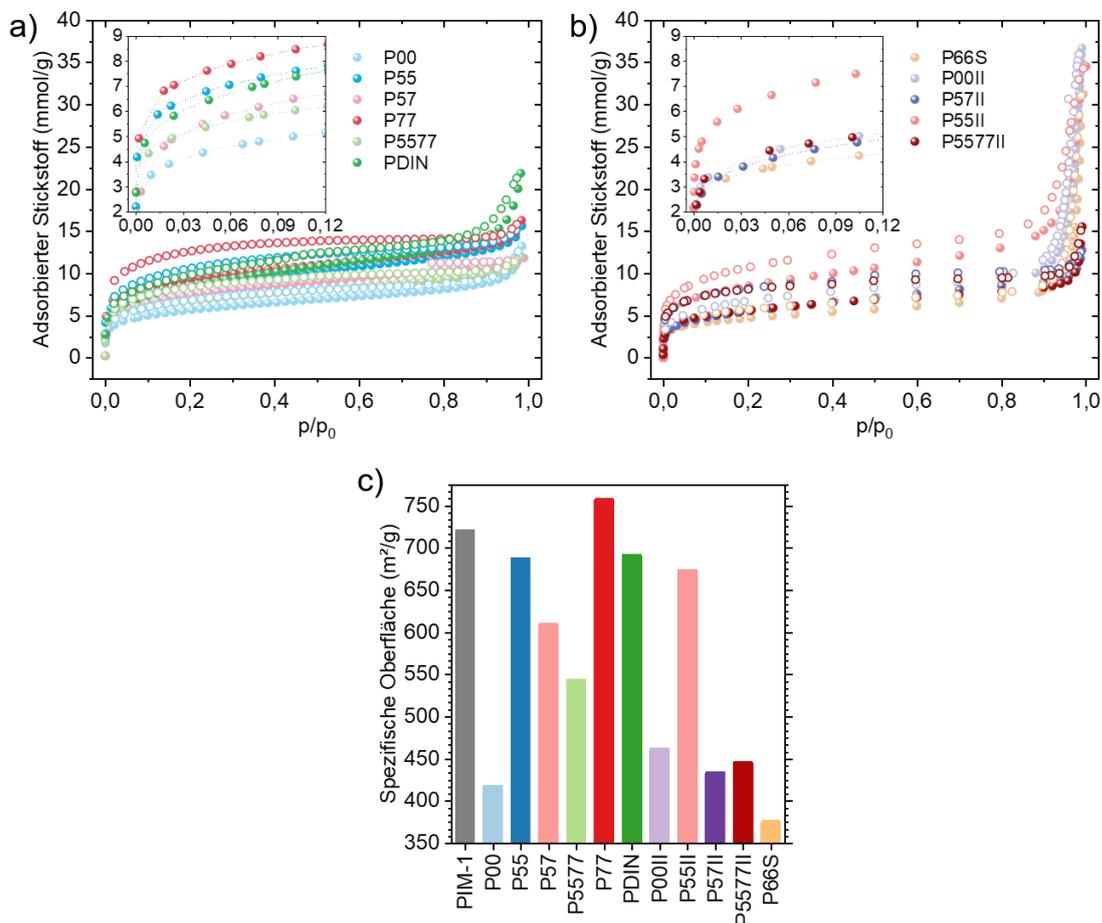


Abbildung 79 Stickstoffsorptionsisothermen (77 K) der Polymere a) **P00, P55, P57, P77, P5577, PDIN**, b) **P66S, P00II, P57II, P55II, P5577II**. Insets zeigen die Adsorptionsisothermen im niedrigen Druckbereich. c) Zusammengefasste S_{BET} -Oberflächen der Polymere im Vergleich zu **PIM-1**.^[541]

Tabelle 9 Zusammengefasste S_{BET} -Oberflächen der Polymere im Vergleich zu **PIM-1**.

Polymer	S_{BET} (m ² /g)	Polymer	S_{BET} (m ² /g)
P00	417	P00II	461
P55	687	P55II	673
P57	609	P57II	433
P5577	543	P5577II	445
P77	757	P66S	375

Die Isothermen zeigen, dass alle Polymere eine große Oberfläche besitzen. Dies kann vor allem an der „Mikroporenstufe“ bei relativen Drücken $<0,05$ beobachtet werden. Hier steigt aufgrund der Adsorption in den Mikroporen der Druck nicht an, solange eine Monolage gebildet wird. Dieser Abschnitt der Isotherme entspricht am ehesten einer Typ I(b)-Isotherme, welche sich durch einen vertikalen Anstieg der Isotherme und das Erreichen eines horizontalen Plateaus auszeichnet.^[531,542] Eine Zusammenfassung der Isothermen- und Hysteresetypen ist in Abbildung 80 dargestellt.

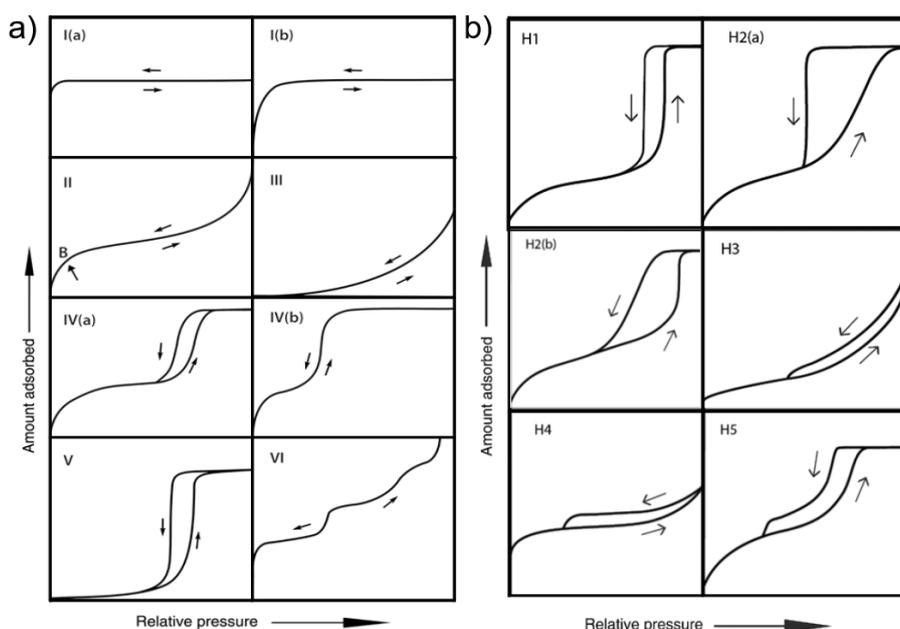


Abbildung 80 Zusammenfassung der a) Isothermen-Typen und der b) Hysteresetypen aus der IUPAC-Empfehlung nach *Thommes et al.* Entnommen aus Literaturstelle ^[542]. De Gruyter, © 2021.

Dieser Isothermen-Typ deutet auf eine unheutliche Verteilung von größeren Mikroporen und kleineren Mesoporen hin. Während die pentazyklischen, vollständig olefinisch verknüpften Polymere geringe Anstiege bei hohen Relativdrücken aufweisen (Abbildung 79 a), können vor allem bei **P00II** und **P55II** und dem Oligomer **P66S** starke Anstiege in diesem Bereich beobachtet werden (Abbildung 79 b). Dies könnte auf eine zunehmende Multilagenadsorption hindeuten.^[542] Auffällig bei allen **c-PIMs** ist zudem die Hysterese, also der Differenz von

Adsorptions- und Desorptionsisotherme. Diese tritt bei vielen nicht vernetzten porösen Materialien auf und ist beispielsweise für **PIM-1** gut untersucht.^[543] Der am besten durch die H4-Hysterese beschriebene Verlauf tritt bei vielen flexiblen mikroporösen Materialien auf und kann mit einem Quellverhalten erklärt werden.^[531] Aus den erhaltenen BET-Auftragungen wurden anschließend die entsprechenden S_{BET} -Oberflächen berechnet und in Abbildung 79 c beziehungsweise Tabelle 9 zusammengefasst.

Die Oberflächen der in Abbildung 79 a dargestellten Isothermen zeigen hohe Werte zwischen 417 m²/g für **P00** und 757 m²/g für **P77** (Abbildung 79 c und d). Die hohen spezifischen Oberflächen von **P00** erscheinen insbesondere unter der Berücksichtigung der zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrade, welche durch die geringere Anellierung zu erwarten sind, hoch. **P55**, **PDIN** und **P77** weisen mit 687 m²/g, 691 m²/g und 757 m²/g die höchsten S_{BET} -Oberflächen auf, während die Polymere **P5577** und **P57** geringere Oberflächen von 543 m²/g beziehungsweise 609 m²/g aufweisen. Dies könnte darauf hindeuten, dass homogene Verknüpfungen von Fünfringen mit Fünfringen oder Siebenringen mit Siebenringen mehr freies Volumen erzeugen, als ein heterogenes Hauptkettenverknüpfungsmuster. Für **P55II** wird trotz der angenommenen höheren Flexibilität aufgrund der exocyclischen Einfachbindungen eine vergleichbare Oberfläche berechnet wie für **P55**, bei den Polymeren **P57II** und **P5577II** werden leicht verringerte spezifische Oberflächen von 433 beziehungsweise 445 m²/g im Vergleich zu den über Co₂(CO)₈ hergestellten Polymeren **P57** und **P5577** beobachtet. Die spezifische Oberfläche von **P66S** ist trotz des geringen Polymerisationsgrades mit 365 m²/g hoch.

In Zusammenarbeit mit *Dr. Sebastian Sprick* und *Prof. Dr. Andrew I. Cooper* von der Universität Liverpool wurden die vielversprechendsten Polymere **P00II**, **P55**, **P57**, **P77**, **P5577** und **PDIN** weitergehend charakterisiert. Um die Eignung zur Gastrennung beziehungsweise als Sensormaterialien zu prüfen, wurde untersucht ob die Polymere auch in durch Tropfbeschichtung (engl. „*drop-casting*“) hergestellten Filmen ihre Porosität beibehalten. Dies ist insbesondere für eine Anwendung in Membranen und Sensoren von Vorteil, da die Polymere beispielsweise in Druckverfahren auf einem Trägermaterial aufgebracht werden können. Darüber hinaus wurden die Polymere unter anderem hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität, Adsorptionsisothermen mit wichtigen Gasen wie Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, Morphologie und der Porengrößenverteilungen studiert.

Um Filme von **P00**, **P55** und **P77** herzustellen, wurden die Polymere in Chloroform gelöst und das Lösungsmittel langsam an der Luft verdampft. Die Stickstoffisothermen und Sekundärelektronenmikroskop-Aufnahmen von **P55** (Pulver und Film) sind in Abbildung 81 dargestellt. Die Isothermen des Filmes von **P55** weisen eine deutlich geringere Oberfläche im

Vergleich zum Pulver auf. So wurde die S_{BET} -Oberfläche mit $333 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Dies deutet darauf hin, dass ein beachtlicher Teil des freien Volumens durch das Ausfällen des Pulvers in Methanol generiert wird. Das Waschen des Pulvers mit überkritischem Kohlenstoffdioxid konnte die BET-Oberfläche des Pulvers sogar auf $737 \text{ m}^2/\text{g}$ steigern, was eine Zunahme um $50 \text{ m}^2/\text{g}$ bedeutet. Eine starke Abhängigkeit von den Prozessierungsbedingungen legten bereits Studien der Gruppe um *Lively* am **PIM-1** nahe.^[544] So konnte die Gruppe beobachten, dass alleine das Quellen eines **PIM-1**-Filmes in unterschiedlichen schlechten Lösungsmitteln die Oberfläche um bis zu $130 \text{ m}^2/\text{g}$ steigern konnte. Zusätzlich zu der verminderten spezifischen Oberfläche wird auch eine Abnahme der Adsorption im mittleren und hohen Relativdruckbereich beobachtet, welche auch für eine Abnahme der mesoporösen und makroporösen Anteile spricht. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden SEM-Aufnahmen eines Pulvers und eines Films von **P55** verglichen (Abbildung 81 b und d). Die bei nahezu identischer Vergrößerung aufgenommenen Aufnahmen zeigen starke Unterschiede in der Morphologie. So kann bei der Aufnahme des Pulvers eine blässchenartige, poröse Struktur beobachtet werden (b), während der Film eine glatte, versiegelte Struktur und keinerlei sichtbare Zugänge aufweist.

Es wurden ebenfalls die Stickstoffisothermen der Filme von **P00II** und **P77** aufgenommen und sind im Vergleich mit denen des Films von **P55** in Abbildung 81 c aufgetragen. Wie diese zeigen, verliert der Film von **P00II** seine Porosität für Stickstoff beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels. Aufgrund der hohen Flexibilität der Hauptkette ist eine effizientere Packung im Film von **P00II** zu erwarten. Der Film von **P77** dagegen weist noch eine beachtliche Oberfläche von $576 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, was noch etwa 76% der ursprünglichen spezifischen Oberfläche bedeutet.

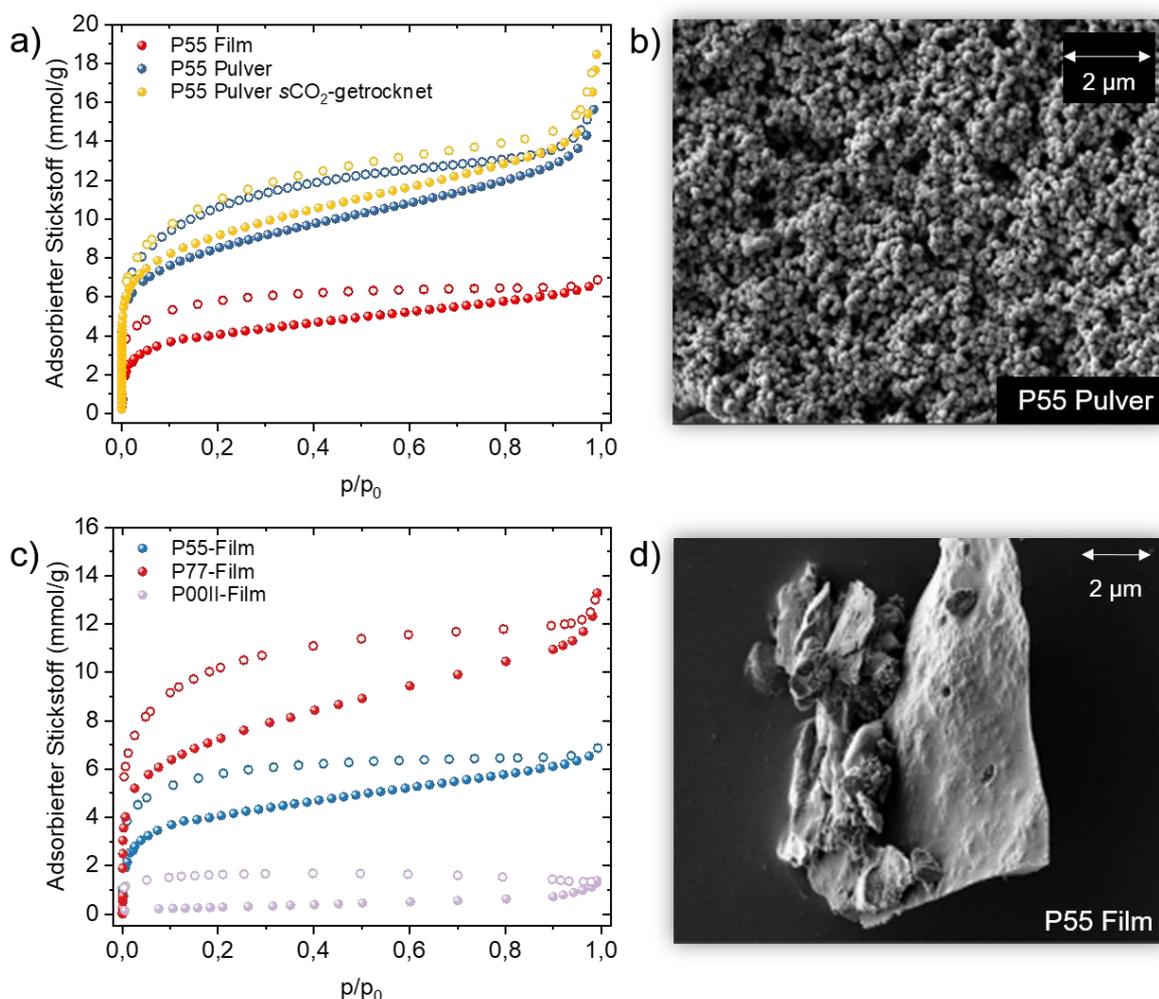


Abbildung 81 a) Vergleich der Stickstoffsorptionsisothermen (77 K) eines durch Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Filmes und eines aus Methanol gefällten Pulvers von **P55** nach Trocknung unter Hochvakuum und nach Waschen mit überkritischem CO_2 . **b)** SEM-Aufnahme des Pulvers (Hochvakuum getrocknet) **c)** Vergleich der Stickstoffsorptionsisothermen (77 K) der Filme von **P55**, **P77** und **P00II**. **d)** SEM-Aufnahme des Filmes (Hochvakuum getrocknet).

Den Nachweis über die überwiegend vorliegende Mikroporosität erbrachten Bestimmungen der Porengrößenverteilungen der Pulver aller Polymere und des Filmes von **P55** (Abbildung 82 a), welche bei allen Polymeren ein absolutes Maximum im Bereich der Mikroporen (grün unterlegt) von 2 nm aufwies. Insgesamt zeigen die Porengrößenverteilungen jedoch eine Verteilung bis weit in den mesoporösen Bereich (2-50 nm). Beim Film von **P55** zeigt sich eine sichtbare Verschiebung der Porengrößenverteilung in den mikroporösen Bereich, verglichen mit dem Pulver, was die bereits anhand der Isothermenform angenommene Abnahme von Poren größerer Durchmesser (Mesoporen) bestätigt.

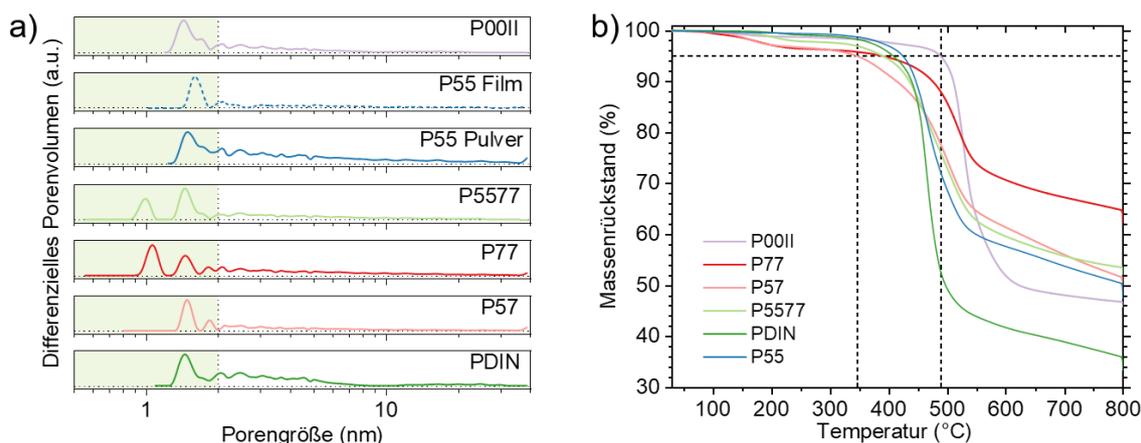


Abbildung 82 a) Verteilung des differenziellen Porenvolumens im Bereich von 0-6 nm. Berechnet über die Anwendung eines Hybrid DFT-Modells auf die Stickstoffsorptionsisothermen. b) Thermogravimetrische Analyse der Polymere unter Argon im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C.

Die Untersuchung der thermischen Stabilität der Polymere erfolgte über eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) unter Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25-800 °C. Die Polymere **P57** und **P77** zeigen bereits ab etwa 100 °C einen leichten Gewichtsverlust, welcher sich ab einer Temperatur von etwa 250 °C bei einem Massenrückstand von über 95 % stabilisiert, sodass erst bei einer Temperatur von etwa 345 °C ein Massenverlust von >5 % eintritt. Stabiler erweisen sich die Polymere mit größerem Anteil an Fünfringen, **PDIN** und **P55**. Die Materialien zeigen eine gute thermische Stabilität bis 350 °C, im Anschluss sinkt die Masse jedoch auf 45 beziehungsweise 60 % der Ursprungsmasse ab, bevor sich der Massenverlust verlangsamt. Am stabilsten erweist sich **P00II**, welches bis zu Temperaturen von etwa 375 °C nur einen geringen Massenverlust aufweist (2%).

Um auch die Eignung zur Speicherung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu untersuchen, wurden Sorptionsisothermen mit diesen Gasen bei 77 K (H₂, a) beziehungsweise 273 K (CO₂, b) aufgenommen (Abbildung 83).

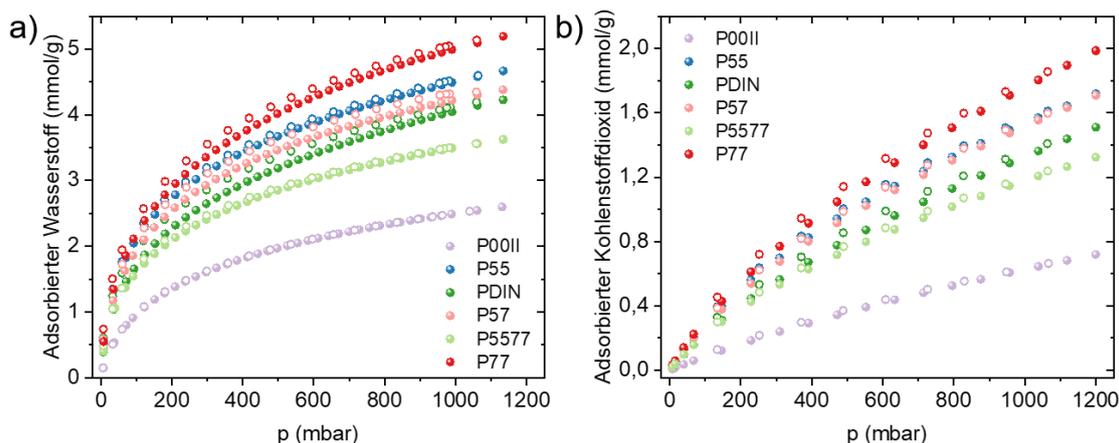


Abbildung 83 Adsorptions- und Desorptionsisothermen der Polymere **P00II**, **P55**, **PDIN**, **P57**, **P77** und **P5577** mit den Gasen **a)** Wasserstoff bei 77 K und **b)** Kohlenstoffdioxid bei 273 K.

Die mit Wasserstoff beziehungsweise Kohlenstoffdioxid erhaltenen Isothermen stimmen weitgehend mit den Trends der Stickstoffisothermen überein. Da die Polymere alle ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, sind keine günstigen Wechselwirkungen zu erwarten, welche eine Wechselwirkung mit Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid fördern, was dazu führt, dass die Aufnahme von Gasen wie Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid vor allem von Porengröße, -volumen und -zugängigkeit abhängen. Interessanterweise verlaufen trotz ihrer kleineren spezifischen Oberfläche die Isothermen für H₂ und CO₂ bei **P57** Oberhalb derer von **PDIN**.

Die prozentualen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid-Aufnahmen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10 Aus den Sorptionsisothermen extrahierte H₂- und CO₂-Kapazitäten bei 1000 mbar.

Polymer	P00II	P55	PDIN	P57	P5577	P77
H₂-Aufnahme	0,5 %	0,9 %	0,8 %	0,9 %	0,7 %	1,0 %
CO₂-Aufnahme	2,8 %	6,7 %	5,9 %	6,7 %	5,2 %	7,7 %

Die Wasserstoff-Aufnahmen in einem Bereich von 0,50-1,01 % sowie die Kohlenstoffdioxid-Aufnahmen mit bis zu 7,7 % liegen in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Werte für **PIM-1** und andere **c-PIMs**.^[536,545–547]

2.4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnten unterschiedlichste **BAE**-Motive in lineare Polymere eingebettet werden. Während einige Beispiele für Bifluorenyliden als Strukturmotiv für lineare Polymere wie **P55** und dem **PDIN** bekannt waren, konnte das Spektrum um Sechsring- und Siebenring-**BAE**-Motive erweitert sowie heteronome und statistische Copolymere über die reduktive Polyolefinierung dargestellt werden.

Inbesondere bei Fünfring-Verbindungsringen zeigte die Synthese über Chrom(II)acetat eine partielle Hydrierung der exocyclischen Doppelbindungen, während ausgehend von azyklischen Diketonen wie **DK00** hohe Molekulargewichte von bis zu 37 kg/mol und defektfreie Verknüpfungen in den resultierenden Polymeren möglich sind. **P00** konnte in Zusammenarbeit mit *Dr. Isabell Geisler* von der Bergischen Universität Wuppertal und der Gruppe um *Prof. Dr. João Sérgio Seixas de Melo* optisch charakterisiert und mit unterschiedlichen Referenzmolekülen und Polymeren verglichen werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein ausgeprägter AIE-Effekt aufgrund des **TPE**-Motivs in Kombination mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche **P00** zu einem vielversprechenden Kandidaten für die Sensorik von Sprengstoffen macht (Abbildung 84). Wie die optischen Spektren zeigten, erlaubt die Variation der Größe der Verbindungsringe bei Verwendung von Dicobaltoctacarbonyl als Reduktionsmittel eine Einstellung der optischen Eigenschaften und die Darstellung von porösen Materialien mit Molekulargewichten von >10 kg/mol bei ausgezeichneter Löslichkeit in Lösungsmitteln wie Ethylacetat. Mit **P57**, **P77** und **P5577** wurden erstmals Polymere mit Tetrabenzoheptafulvalen-Motiven eingebunden in konjugierte Polymere hergestellt und ihre Eigenschaft als effektive Konjugationsbarriere beobachtet. In dieser Arbeit wurden mit **P55** und **PDIN** erstmals lineare, lösliche Polymere mit niedriger Bandlücke als **c-PIMs** hoher spezifischer Oberfläche identifiziert (Abbildung 84). Für **M57** und **M55/M77**-Gemische deutet sich eine Tendenz zu Homokupplungen der einzelnen Ringgrößen in **P57** und **P5577** an, welche bei **P57** zu einer ausgeprägten Absorptionsbande führt, die ringerweiterten Bifluorenyliden-Chromophoren zugeschrieben wird. Bei **P5577** wird die breite Absorptionsbande isolierten Oligo(indenofluoren)-Segmenten zugeordnet, deren Ausdehnung anhand der Absorptionseigenschaften im Bereich von Pentameren vermutet wird.

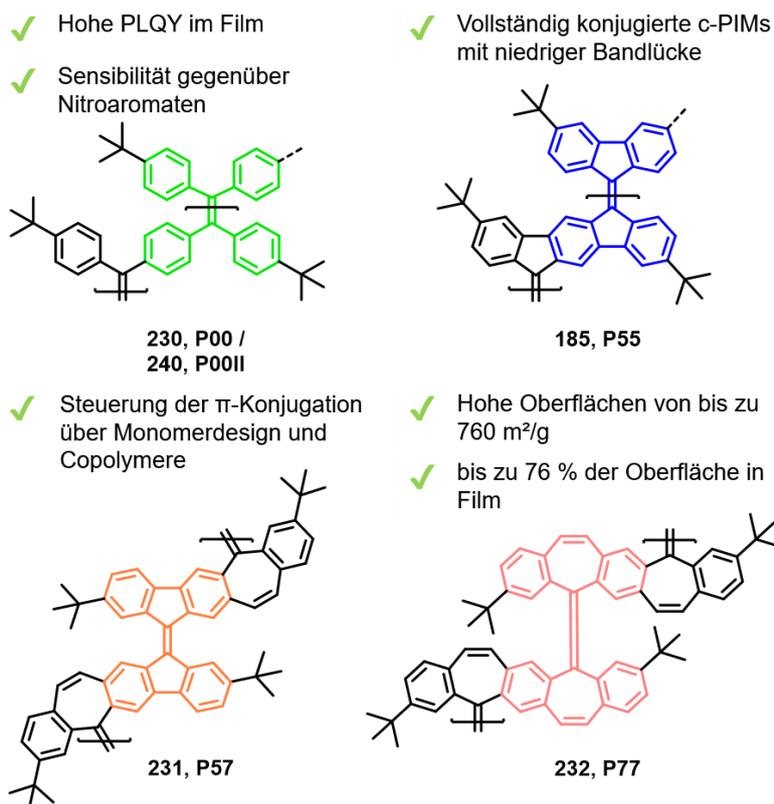


Abbildung 84 Zusammenfassung der Eigenschaften der c-PIMs sowie die chemische Struktur der Polymere **P00**, **P55**, **P57** und **P77**.

Die Annahmen wurden durch die ¹H-NMR-Spektren der jeweiligen Polymere gestützt. Die spezifischen BET-Oberflächen erreichen mit 500-760 m²/g die Größenordnung von **PIM-1** und anderer c-PIMs. Bei starren Polymeren wie **P55** und **P77** bleibt auch in Filmen ein Großteil der spezifischen Oberfläche erhalten, was die Polymere zu aussichtsreichen Kandidaten für Anwendungen in Membranen zur Gastrennung oder für die Sensorik macht.

Aufgrund der weniger erfolgreichen Polymerbildung bei **P66NAIk** und **P66S** könnte für zukünftige Arbeiten die Synthese eines carbozyklischen Diketons **247** bestehend aus sieben Sechsringen und des entsprechenden Polymers **P66** interessant sein. Ein Ausgangspunkt könnte beispielsweise die von *Li et al.* in wenigen Schritten beschriebene Synthese von **247** sein (Abbildung 85).^[548]

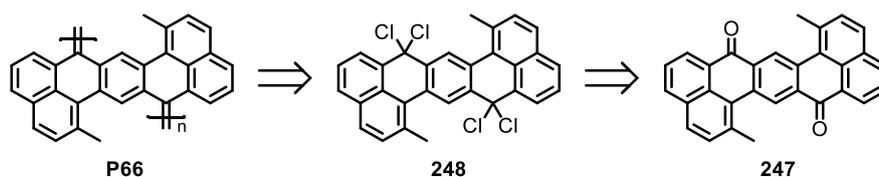


Abbildung 85 Darstellung eines potentiellen **P66** ausgehend von **247**.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeine Bedingungen

Chemikalien und Lösungsmittel

Alle in dieser verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden kommerziell bei Alfa Aesar, TCI, abcr, Sigma Aldrich, Chempur, Fisher Scientific, Carl-Roth, Synthon, Strem oder VWR erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Trockenes Dichlormethan wurde durch Filtration über aktiviertes Aluminiumoxid erhalten und anschließend vor Verwendung einige Tage über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Zur Dialyse wurden Dialysemembranen von Carl Roth eingesetzt. Es wurden Membranen mit einer Ausschlussgrenze von 3,5 kDa beziehungsweise 14 kDa eingesetzt.

Referenzpolymer Poly(9,9-dioctylfluoren) PF12

Das in dieser Arbeit verwendete Referenzpolymer **PF12** mit einem Molekulargewicht von 12 kg/mol (M_n) beziehungsweise 18 kg/mol (M_w) wurde von *Dr. Eduard Preis* zur Verfügung gestellt.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die Reaktionskontrollen mittels Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV254 der Firma Macherey-Nagel verwendet (Schichtdicke 0,2 mm). Die Visualisierung erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe bei 254 nm und 365 nm.

Entgasen von Lösungsmitteln

Die für die *Suzuki*-basierten Polykondensationsreaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden durch Gasaustausch (Luft gegen Argon) über eine Schlenklinie von Sauerstoff befreit.

Säulenchromatographie

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung der niedermolekularen Verbindungen wurde ACROS Organics™ Kieselgel (Korngröße 60–200 µm, 60 Å) der Firma Fisher Scientific GmbH verwendet. Bei komplexeren Trennproblemen wurde ACROS Organics™ Kieselgel (Korngröße 35–70 µm, 60 Å) genutzt.

Schutzgas

Alle luftempfindlichen Reaktionen beziehungsweise Verbindungen wurden unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt und gelagert.

Trocknung von Monomeren und Polymeren

Alle in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen wurden vor der Analytik für mindestens 12 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Berechnung der Reagenzien bei polymeranalogen Reaktionen

Bei polymeranalogen Reaktionen wurde zur Berechnung die Wiederholungseinheit als Berechnungsgrundlage für die Stoffmenge verwendet.

3.2. Geräte und Parameter

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 MHz- beziehungsweise Avance III 600 MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker unter Einsatz deuterierter Lösungsmittel als internem Standard aufgenommen. Zur Auswertung wird die chemische Verschiebung in ppm sowie die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Hierzu wird als Referenz das ^1H - beziehungsweise $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels verwendet. Bei der Zuordnung der Spinmultiplizitäten werden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplett), p (Quintett). Die NMR-Spektren wurden bei 300 K aufgenommen, bei abweichender Temperatur ist dies entsprechend mit dem Gerät und dem eingesetzten deuterierten Lösungsmittel vermerkt. Spektren von Polymeren wurden grundsätzlich bei 353 K gemessen, wenn nicht anders angegeben.

Massenspektrometrie

APCI: Zur Determinierung der Massen mit Hilfe der APCI (“atmospheric-pressure chemical ionization“) wurde ein Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltronik unter Zuhilfenahme einer APCI-Quelle mit Corona-Entladungsnadel genutzt.

APLI: Zur Bestimmung der Massen mittels APLI (atmospheric-pressure laser ionization) wurde ein Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltronik verwendet. Die APLI-Einheit setzt sich aus einer APLI-Quelle (Eigenbau der Bergischen Universität Wuppertal) und einem KrF^* -Laser ATLEX-SI der Firma ATL aus Wermelskirchen zusammen.

FD-MS: Die Felddesorptions-Massenspektren wurden an einem AccuTOF-GCX der Firma JEOL gemessen.

MALDI: Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI) Messungen wurden an einem Bruker Reflex TOF am Max-Planck Institut (MPI) in Mainz gemessen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molgewichtsverteilungen der Polymere mittels GPC wurde ein Agilent SECurity GPC System mit einem Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) und einem Brechungsindex-Detektor (G1362A) verwendet. Es wurde ein Säulensatz bestehend aus zwei PSS SDV Linear M (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm) und einer PSS SDV Vorsäule (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm) bei Raumtemperatur mit THF (alle Polyfluorene, Ausnahmen wurden angegeben) oder Chloroform als Eluenten (alle c-PIMs, Ausnahmen wurden angegeben) verwendet. Die verwendete Flussrate betrug hierbei 1 ml/min und die molaren Massen wurden auf Polystyrol kalibriert.

Im Falle von **PNIPAMPF-100** wurde die Probe am Max-Planck Institut in Mainz gemessen. Dazu wurde ein PSS(Agilent) SECurity GPC System mit PSS SECurity Brechungsindex- (1260 RID) und SS SECurity UV-Detektor (1260 VWD, 400 nm) verwendet. Es wurde ein Säulensatz bestehend aus zwei GRAM 1000-Säulen (8 x 300 mm, 100 \AA , 10 μm) und einer GRAM 30A-Säule (8 x 300 mm, 30 \AA , 10 μm) bei 60 °C mit 1 g/l Lithiumbromid-Lösung in DMF als Eluenten verwendet. Die verwendete Flussrate betrug 1 ml/min und die molaren Massen wurden auf Polystyrol kalibriert.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco aufgenommen. Absolute Maxima sind unterstrichen gekennzeichnet, während Schultern mit (sh) gekennzeichnet werden.

UV-Licht-abhängige UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

Bei der Bestrahlung der Spiropyran-Derivate wurde eine UV-LED Kompaktlichtquelle der Firma Sahlmann Photochemical Solutions eingesetzt. Der LED-Typ NCSU276A-U365 besitzt eine typ. optische Leistung von 750 mW und eine Halbwertsbreite von ca. 9,7 nm. Die LED wurde in einem Abstand von ca. 25 mm zur Küvette unter einer mit Aluminiumfolie ausgekleideten Abdeckung eingesetzt. Um die Polymere zu untersuchen, wurden ca. 10^{-5} M Stammlösungen in Toluol angesetzt. Für die Berechnung der molaren Masse wurde die molare Masse einer vollständig mit **SP-OH** umgesetzten Wiederholungseinheit verwendet. Zusätzlich wurde eine 10^{-4} M **SP-OH**-Lösung hergestellt und verwendet. Für die Abbauexperimente wurden die Polymerlösungen in Quarzküvetten für 20 Sekunden mit einer UV-LED bestrahlt und anschließend sofort kontinuierlich Absorptionsspektren aufgenommen, bis das Maximum der **MC**-Form nicht mehr nachgewiesen werden konnte beziehungsweise wenn keine

signifikante Änderung der Intensität beobachtet wurde. Die Zeit wurde jeweils bei der Messung der Wellenlänge des jeweiligen lokalen Maximums der **MC**-Form manuell gestoppt.

Für die Zyklen-Experimente wurden die Lösungen ebenfalls für 20 s in der Quarz-Küvette bestrahlt und umgehend ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Anschließend wurde mindestens 5 Minuten gewartet, bis die nächste Messung durchgeführt wurde.

Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektren wurden an einem FluroMax-4 Spektrofluorometer der Firma Horiba Scientific bei Raumtemperatur in geeigneten Lösungsmitteln aufgenommen. Zur Bestimmung der PLQY wurde eine Ulbricht-Kugel (QuantaPhi) angeschlossen. Die Photolumineszenzmaxima sind unterstrichen gekennzeichnet, während Schultern mit (sh) gekennzeichnet werden. Darüber hinaus werden die jeweiligen Anregungswellenlängen als λ_{exc} angegeben.

Mikrowellenreaktor

Alle Mikrowellen-gestützten Reaktionen wurden in einem Initiator-Classic-Mikrowellenreaktor der Firma Biotage (max. Leistung 400 W) durchgeführt. Die jeweils verwendeten Lösungsmittel sowie Reaktionszeiten und Temperaturen können den entsprechenden Reaktionsvorschriften entnommen werden.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA der Polymere wurde mit Hilfe eines TGA/DSC1 STAR-Systems der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Als Analysegas wurde Argon mit einer Flussrate von 50 ml/min und einer Heizrate von 10 K/min verwendet.

Die Polymere **P57**, **P77**, **P55**, **P00II**, **PDIN** und **P5577** wurden mit einem EXSTAR6000 mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen, es wurde jedoch als Schutzgas Stickstoff eingesetzt.

Zum Vergleich wird die Temperatur $T_{5\%}$ angegeben, bei der für die Substanz ein Masseverlust von 5 % beobachtet wird.

Gassorptionsanalyse

Die Stickstoffsorptionsmessungen wurden an einem BelsorpMax von Belsorp durchgeführt. Die spezifische Oberfläche wurde durch Stickstoffsorption bei 77 K bestimmt. Die S_{BET} -Berechnung erfolgte nach dem Brunauer-Emmett-Teller (**BET**)-Modell im Relativdruckbereich p/p_0 von 0,05-0,25.

Ausgenommen sind die Polymere **P57**, **P77**, **P55**, **P00II**, **PDIN** und **P5577**, die an einem Micromeritics ASAP 2420, einem volumetrischen Adsorptionsanalysator vermessen wurden. Die Messungen des **P55**-Filmes wurden an einem Micromeritics ASAP 2020, ebenfalls einem

volumetrischen Adsorptionsanalysator durchgeführt. Die S_{BET} -Oberflächen wurden im Relativdruckbereich von 0,05-0,16 der Adsorptionsisotherme berechnet. Die Proben wurden dafür bei $>100\text{ °C}$ für 16 Stunden unter dynamischem Vakuum entgast. Die Wasserstoffsorption wurde bei 77 K und die Kohlenstoffdioxidsorption bei 298 K am Micrometrics ASAP 2420 durchgeführt. Die angegebenen S_{BET} -Oberflächen beziehen sich auf die BET-Geraden, die aus den Stickstoffisothermen berechnet wurden.

Sekundärelektronen Mikroskopie (SEM)

SEM-Aufnahmen wurden an einem Tescan S8000G erhalten. Die Probe wurde auf einen leitfähigen Kohlenstofffilm aufgebracht und mit Chrom beschichtet ($>1\text{ nm}$). Die Aufnahmen wurden mit 1 keV bei 30 pA gemacht.

Einkristallstrukturanalyse

Die Beugungsdaten wurden mit Omega und Phi-Scans auf einem Bruker-AXS X8 Proteum Diffraktometer mit einem Apex II-Detektor, mit zwei dimensionaler, mehrschichtiger und fokussierender Montel-Optik und einer FR591 Kupfer-Drehanode als Röntgenstrahlungsquelle am MPI für Kohlenforschung/Mülheim aufgenommen. Der Kristall wurde mit einer Oxford Cryosystem Cryostream Plus-Kühlapparatur auf 100 K gekühlt. Die Intensitäten wurden mit SAINT v8.38A in der APEX2 Software (Bruker-AXS, 2004-2017) integriert, flächenindizierte Absorptionskorrekturen ($T_{\text{min}} = 0,91346$, $T_{\text{max}} = 0,95309$) und Skalierung wurde mit dem Programm SADABS (Bruker AXS, 2016) durchgeführt. Die Struktur wurde mit SHELXT118, SHELXL119 und Olex2 v.1.2120 aufgeklärt und verfeinert.

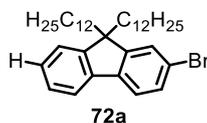
Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Lichtstreuexperimente wurden an einem ALV Spektrometer mit Goniometer und einem ALV-5004 multiple-tau full-digital collector (320 Kanäle) durchgeführt. Dies erlaubt eine Messung im Winkelbereich von $30\text{--}150^\circ$. Ein He-Ne-Laser (632,8 nm) wurde als Lichtquelle verwendet. Für Temperatur kontrollierte Experimente wurde ein Thermostat von Julabo verwendet. 1 mg Polymer wurde in 7,5 ml Lösungsmittel (Aceton/Wasser, 1:2) gelöst und vor der Messung über einen Spritzenfilter (LCR Millipore, $0,45\text{ }\mu\text{m}$) filtriert. Die Messungen wurden in einem Winkel von 90° und Temperaturen zwischen 20 °C und 50 °C durchgeführt. Für die Bestimmung des hydrodynamischen Radius bei unterschiedlichen Temperaturen wurde die Viskosität des Lösungsmittelgemisches bei 3 unterschiedlichen Temperaturen mit einem Lovis 2000M Setup von Anton Paar bestimmt. Die Dichten, die für die Berechnung der dynamischen Viskosität notwendig sind wurden mit einem DM40 Densimeter von Mettler Toledo bestimmt. Die für die Messung benötigten Viskositätswerte wurden anschließend inter-/extrapoliert.

3.3. Synthese der Spiropyran-funktionalisierten Polyfluorene

3.3.1. Monomersynthesen

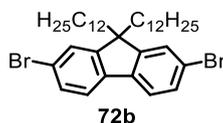
3.3.1.1. 2-Brom-9,9-didodecylfluoren (72a)



In einem 50 mL-Dreihalsrundkolben wurden unter Argon 1,25 g (5,10 mmol, 1,0 Äq.) 2-Bromfluoren, 0,493 g (1,54 mmol, 0,3 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid, 12 ml Dimethylsulfoxid und 1,2 ml (30,6 mmol, 6,0 Äq.) 50 %ige, wässrige NaOH-Lösung vorgelegt. Es wurde auf 80 °C erhitzt und 2,70 ml (11,2 mmol, 2,20 Äq.) 1-Bromdodecan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach 16 Stunden abgekühlt und auf 500 ml Wasser gegeben. Es wurde Ethylacetat zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als mobile und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 61 % (1,82 g, 3,13 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,71–7,67 (m, 1H); 7,58 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 7,51–7,45 (m, 2H); 7,36–7,34 (m, 3H); 2,04–1,89 (m, 4H); 1,36–1,04 (m, 41H); 0,91 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H); 0,70–0,58 (m, 4H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 153,0; 150,3; 140,2; 140,0; 129,9; 127,4; 126,9; 126,2; 122,9; 121,0; 121,0; 119,7; 55,4; 40,3; 31,9; 30,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 23,7; 22,7; 14,1. **HRMS (APCI):** *m/z* [M]⁺ = 580,3641 (berechnet für *m/z* [M]⁺ = 580,3638 (C₃₇H₅₇Br)).

3.3.1.2. 2,7-Dibrom-9,9-didodecylfluoren (72b)

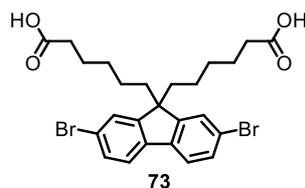


In einem 500 ml-Dreihalsrundkolben wurden 30,0 g (93,0 mmol, 1,0 Äq.) 2,7-Dibromfluoren und 8,95 g (27,8 mmol, 0,3 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid vorgelegt. Anschließend wurde unter Argonatmosphäre in 230 ml Dimethylsulfoxid gelöst und 23 ml (577 mmol, 6,2 Äq.) einer halbkonzentrierten, wässrigen NaOH-Lösung zugegeben. Es wurde auf 80 °C im Ölbad erhitzt und 48,5 ml (202 mmol, 2,2 Äq.) 1-Bromdodecan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde

nach 16 Stunden abgekühlt und auf 500 ml Wasser gegeben. Es wurde Ethylacetat zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als mobile, und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 87 % (53,0 g, 80,0 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,54 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H); 7,49–7,46 (m, 4H); 1,97–1,90 (m, 4H); 1,35–1,05 (m, 38H); 0,90 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H); 0,67–0,58 (m, 4H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 152,6; 139,1; 130,2; 126,2; 121,5; 121,1; 55,7; 40,1; 31,9; 29,9; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,2; 23,6; 22,7; 14,1. **HRMS (APCI):** *m/z* [M]⁺ = 658,2742 (berechnet für *m/z* [M]⁺ = 658,2743 (C₃₇H₅₆Br₂)).

3.3.1.3. 2,7-Dibrom-9,9-bis(5-carboxypentyl)fluoren (73)

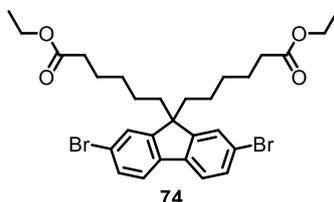


73 wurde nach dem gleichen Verfahren wie **72b** hergestellt. Es wurden 7,97 g (24,59 mmol, 1,0 Äq.) 2,7-Dibromfluoren, 2,38 g (7,38 mmol, 0,3 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid, 60 ml Dimethylsulfoxid, 5,9 ml (30,6 mmol, 6,0 Äq.) wässrige NaOH-Lösung (50 w%) und 10,55 g (54,1 mmol, 2,20 Äq.) 6-Bromhexansäure eingesetzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde zur Aufarbeitung ebenfalls auf 500 ml Wasser gegeben. Anschließend wurde mit wässriger konzentrierter HCl stark sauer gestellt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Es wurde mit heißem Ethylacetat gewaschen und aus einer Mischung aus Ethylacetat und Dichlormethan umkristallisiert. Dazu wurde das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt, bis sich ein Niederschlag bildete. Nach dem Kühlen wurde der Feststoff abfiltriert. Das Produkt wurde als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 48 % (6,57 g, 11,9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] 11,87 (s, 2H); 7,80 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,71 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H); 7,54 (dd, *J* = 8,1, 1,9 Hz, 2H); 2,00 (t, *J* = 7,3 Hz, 8H); 1,25 (p, *J* = 7,4 Hz, 4H); 1,03 (p, *J* = 7,4 Hz, 4H); 0,50–0,44 (m, 4H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, DMSO-*d*₆)** δ [ppm] 174,2; 152,3; 138,7; 130,1; 126,0; 122,0; 120,9; 55,4; 38,6; 33,4; 28,6; 24,0; 23,1.

HRMS (APCI): m/z $[M^+ + H]^+$ = 551,0448 (berechnet für m/z $[M^+ + H]^+$ = 551,0427 ($C_{25}H_{29}Br_2O_4$)).

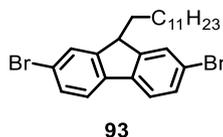
3.3.1.4. 2,7-Dibrom-9,9-bis(5-ethylcarboxypentyl)fluoren (74)



5,18 g (9,38 mmol, 1,00 Äq.) **73** wurden in 82 ml Ethanol (1407 mmol, 150 Äq.) suspendiert und unter Rühren vorsichtig 10 ml (188 mmol, 20,0 Äq.) konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Mischung wurde für 16 Stunden auf 110 °C im Ölbad erhitzt und anschließend abgekühlt. Es wurde auf eiskaltes Wasser gegeben, und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit einem Gemisch von 10 % Ethylacetat in *n*-Hexan als mobile- und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Das Produkt wurde als oranger, wachsartiger Feststoff in einer Ausbeute von 75 % (4,30 g, 7,07 mmol) erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] 7,54 (d, J = 8,1 Hz, 2H); 7,48 (dd, J = 8,0, 1,8 Hz, 2H); 7,45 (d, J = 1,8 Hz, 2H); 4,09 (q, J = 7,1 Hz, 4H); 2,13 (t, J = 7,6 Hz, 4H); 1,97–1,92 (m, 4H); 1,42 (p, J = 7,6 Hz, 4H); 1,23 (t, J = 7,1 Hz, 6H); 1,12 (p, J = 7,7 Hz, 4H); 0,66–0,59 (m, 4H).
 $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] 173,5; 152,1; 139,0; 130,3; 126,1; 121,6; 121,2; 60,1; 55,5; 39,9; 34,1; 29,3; 24,5; 23,3; 14,2. **HRMS (APCI):** m/z $[M + H]^+$ = 607,1077 (berechnet für m/z $[M + H]^+$ = 607,1053 ($C_{29}H_{37}Br_2O_4$)).

3.3.1.5. 2,7-Dibrom-9-dodecylfluoren (93)

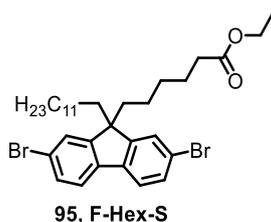


In einem getrockneten 500 ml-Dreihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 20 g (61,7 mmol, 1,00 Äq.) 2,7-Dibromfluoren in 200 ml trockenem THF gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und 42,4 ml (67,9 mmol, 1,10 Äq.) einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zugetropft, wobei die Lösung sich rot färbte. Zu der Lösung wurden nach 1 Stunde 17 ml (70,8 mmol, 1,15 Äq.) 1-Bromdodecan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam

auf Raumtemperatur aufgewärmt und weitere 12 Stunden gerührt. Nachdem vorsichtig 300 ml wässrige 2 M Salzsäure zugegeben wurden, wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit *n*-Hexan als mobile Phase und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Es wurden 5,30 g (16,4 mmol) 2,7-Dibromfluoren und das Produkt als farbloser, wachsartiger Feststoff in einer Ausbeute von 40 % (12,2 g, 24,78 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,65–7,63 (m, 2H); 7,58 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H); 7,51 (dd, *J* = 8,1, 1,7 Hz, 2H); 3,97 (t, *J* = 5,8 Hz, 1H); 2,03–1,95 (m, 2H); 1,37–1,11 (m, 20H); 0,94–0,87 (m, 3H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 149,3; 139,1; 130,2; 127,7; 121,1; 121,1; 47,5; 32,7; 31,9; 29,8; 29,6; 29,6; 29,6; 29,3; 29,3; 25,4; 22,7; 14,1. **HRMS (APCI):** *m/z* [M]⁺ = 490,0875 (berechnet für *m/z* [M]⁺ = 490,0865 (C₂₅H₃₂Br₂)).

3.3.1.6. 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-(5-ethoxycarbonylpentyl)fluoren (95)

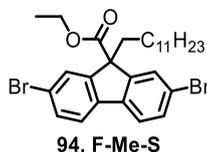


95 wurde nach dem gleichen Verfahren wie **93** hergestellt. Es wurden 4,33 g (8,79 mmol, 1,00 Äq.) 2,7-Dibrom-9-dodecylfluoren, 27 ml Tetrahydrofuran, 6,05 ml (9,67 mmol, 1,10 Äq.) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 2,00 ml (11,23 mmol, 1,28 Äq.) 6-Bromhexansäureethylester eingesetzt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase in einem Lösungsmittelgradienten von 20 % Dichlormethan in *n*-Hexan auf 40 % Dichlormethan in *n*-Hexan. Das Produkt wurde in Form eines blassgelben Öls erhalten, welches in wenig *n*-Hexan aufgelöst wurde und bei -30 °C kristallisiert wurde. Der wachsartige Feststoff wurde abfiltriert und umgehend mit auf -30 °C gekühltem *n*-Hexan gewaschen. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aus dem Filter gespült und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls in einer Ausbeute von 24 % (1,35 g, 2,13 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,54 (dd, *J* = 8,0, 0,6 Hz, 2H); 7,50–7,44 (m, 4H); 4,09 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H); 2,13 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H); 1,98–1,90 (m, 4H); 1,42 (p, *J* = 7,4 Hz, 2H); 1,33–1,04 (m, 23H); 0,89 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H); 0,68–0,56 (m, 4H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)**

δ [ppm] 173,6; 152,4; 139,1; 130,2; 126,2; 121,5; 121,2; 60,1; 55,6; 40,1; 40,0; 34,2; 31,9; 29,8; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 29,3; 29,2; 24,6; 23,6; 23,4; 22,7; 14,2; 14,1. **HRMS (APCI):** m/z $[M+H]^+ = 633,1938$ (berechnet für m/z $[M+H]^+ = 633,1937$ ($C_{33}H_{47}Br_2O_2$))

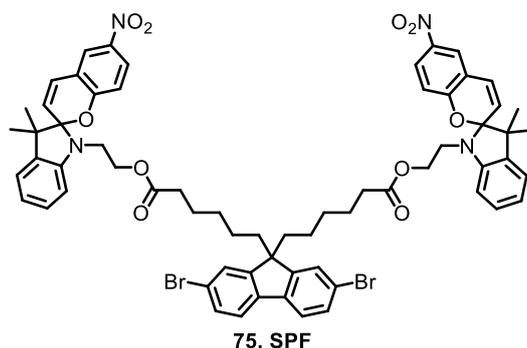
3.3.1.7. 2,7-Dibrom-9-dodecyl-9-(5-ethoxycarbonyl)fluoren (94)



In einem trockenen 250 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter wurden unter Argonatmosphäre zu einer Lösung von 0,98 ml (6,89 mmol, 1,13 Äq.) Diisopropylamin in 6 ml Tetrahydrofuran bei -78 °C 4,0 ml (6,40 mmol, 1,05 Äq.) einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan getropft. Es wurde auf etwa 0 °C aufgewärmt und anschließend erneut auf -78 °C abgekühlt. Danach wurde eine Lösung von 3,0 g (6,09 mmol, 1,00 Äq.) **93** in 65 ml Tetrahydrofuran tropfenweise zugegeben, wobei sich die Mischung sofort rot färbte. Nach 30 Minuten wurden 1,36 ml (14,32 mmol, 2,35 Äq.) Ethylchloroformiat zugetropft und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 Stunden wurde vorsichtig Wasser zugegeben und anschließend dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in einem Gemisch von 10 % Ethylacetat in *n*-Hexan als mobile und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Öls in einer Ausbeute von 76 % (2,60 g, 4,61 mmol) erhalten.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] 7,74 (d, $J = 1,0$ Hz, 2H); 7,58–7,53 (m, 4H); 4,17 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H); 2,30–2,25 (m, 2H); 1,34–1,12 (m, 23H); 0,90 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H); 0,84–0,77 (m, 2H). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (151 MHz, $CDCl_3$)** δ [ppm] 172,1; 147,1; 138,9; 131,3; 128,3; 121,5; 121,2; 61,8; 61,7; 37,9; 31,9; 29,6; 29,5; 29,5; 29,5; 29,3; 29,1; 23,7; 22,7; 14,1; 14,0. **HRMS (APCI):** m/z $[M+H]^+ = 563,1157$ (berechnet für m/z $[M+H]^+ = 563,1155$ ($C_{28}H_{37}Br_2O_2$)).

3.3.1.8. 2,7-Dibrom-9,9-bis(5-(2-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl))ethoxycarbonyl)pentyl)fluoren (75)

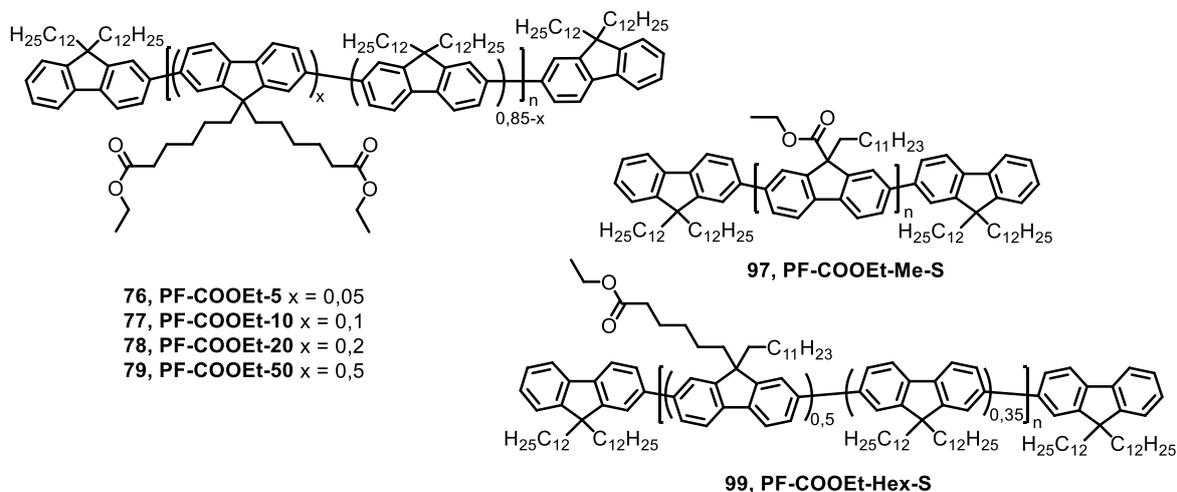


In einem trockenen 25 ml-Mikrowellengefäß wurden unter Argon bei 0 °C 0,3 g (0,543 mmol, 1,0 Äq.) **73**, 0,167 g (1,358 mmol, 2,5 Äq.) DMAP, 0,26 g (1,358 mmol, 2,5 Äq.) EDC und 0,479 g (1,358 mmol, 2,5 Äq.) Spiropyran-*N*-ethanol in 50 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Es wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und nach 16 Stunden auf 100 ml Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase fünfmal mit Wasser gewaschen. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands erfolgt säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase in einem Lösungsmittelgradienten von 20 % *n*-Hexan in Dichlormethan auf reines Dichlormethan. Das Produkt wurde in Form eines grün-blauen Pulvers in einer Ausbeute von 75 % (0,498 g, 0,408 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,04 (dd, J=8,9, 2,7, 2H); 8,01 (d, J=2,7, 2H); 7,55 (d, J=8,1, 2H); 7,49 (dd, J=8,0, 1,8, 2H); 7,47–7,43 (m, 2H); 7,19 (td, J=7,7, 1,3, 2H); 7,10 (dd, J=7,3, 1,3, 2H); 6,93–6,88 (m, 4H); 6,76 (d, J=8,9, 2H); 6,67 (d, J=7,8, 2H); 5,87 (d, J=10,3, 2H); 4,19 (m, 4H); 3,44 (m, 4H); 2,09 (td, J=7,4, 2,2, 4H); 1,93–1,88 (m, 4H); 1,36 (p, J=7,5, 4H); 1,30 (s, 6H); 1,16 (s, 6H); 1,07 (p, J=7,6, 4H); 0,61–0,55 (m, 4H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 173,3; 159,4; 152,1; 146,6; 141,1; 139,0; 135,6; 130,4; 128,2; 127,8; 126,1; 125,9; 122,7; 121,8; 121,6; 121,2; 119,9; 118,4; 115,5; 106,7; 106,4; 62,2; 55,5; 55,5; 52,8; 42,4; 39,9; 34,0; 29,2; 25,9; 24,4; 23,3; 19,8. **HRMS (APCI):** m/z [M+H]⁺ = 1219,4581 (berechnet für m/z [M+H]⁺ = 1219,3062 (C₆₅H₆₅Br₂N₄O₁₀))

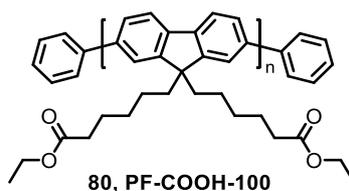
3.3.2. Synthese der Vorläuferpolymere

3.3.2.1. Allgemeine Synthesevorschrift für die Homokupplung nach Yamamoto



Unter trockener Argonatmosphäre wurden jeweils 2,8 Äq. 2,2'-Bipyridin, 1,5-Cyclooctadien und Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) vorgelegt und in THF gelöst. In einem separaten, trockenen Kolben wurde unter Argonatmosphäre eine Lösung der Monomere und des Endcappers (als Stammlösung) in Tetrahydrofuran hergestellt anschließend zum Nickelreagenz gegeben (Gesamtvolumen THF 15 mL). Das Gemisch wurde für 30 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt und unter Mikrowellenbestrahlung auf 120 °C erhitzt. Im Anschluss wurde für 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Chloroform verdünnt. Die organische Phase wurde mit wässriger 2 M Salzsäure gewaschen, bis die organische Phase sich von lila zu gelb entfärbte. Es wurde einmal mit jeweils gesättigter, wässriger Na_2CO_3 -, dreimal mit wässriger EDTA- und abschließend mit wässriger Natriumchloridlösung gewaschen. Das Rohpolymer wurde in kaltes Methanol gefällt und mit Methanol gewaschen. Es folgte eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Butanol, Pentanol, Ethylacetat und Dichlormethan (1) beziehungsweise Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform (2). Es wurden die Pentanol- (P), Ethylacetat- (E) und Dichlormethan-Fractionen (D) beziehungsweise Aceton (A)-, Ethylacetat-, Chloroform (C)-Fraktionen erneut in Methanol gefällt und als gelbe Feststoffe erhalten.

3.3.2.2. Synthese von Homopolymer PF-COOEt-100



Es wurden unter Argon und Wasserausschluss in einem 250 ml-Schlenkrohr 2,0 g (3,29 mmol, 1,00 Äq.) **74** als Monomer und 0,03 ml (0,286 mmol, 0,09 Äq.) Brombenzol als Endcapper verwendet. Als Lösungsmittel wurde statt Tetrahydrofuran 100 ml einer Mischung aus Toluol und *N,N*-Dimethylformamid (8:2) verwendet und die Mischung für 72 Stunden auf 80 °C erwärmt. Nach der Aufarbeitung, die analog zu Kapitel 3.3.2.1 durchgeführt wurde, wurde die Soxhlet-Extraktion mit Methanol und anschließend Aceton durchgeführt. Die Aceton-Fraktion wurde als Hauptfraktion wie angegeben weiter aufgearbeitet.

Die Einwaagen, Ausbeuten und gemittelten Molekulargewichte aus der GPC-Analyse (Molekulargewichtsverteilungen) für die **PF-COOEt**-Polymere sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Signale aus den ¹H-NMR-Spektren wurden in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 11 Zusammenfassung der Einwaagen für die Polykondensationsreaktion, Ausbeuten und Molekulargewichte die aus den GPC-Elugrammen berechnet wurden. Die Fraktionen sind abgekürzt mit: P = Pentanol, D = Dichlormethan, E = Ethylacetat, A = Aceton, C = Chloroform

PF-COOEt	Einwaage Monomer 74			Einwaage 72b			Einwaage 72a			Fraktion	Ausbeute		Molekulargewicht	
	mg	µmol	mol%	mg	µmol	mol%	mg	µmol	mol%		%	mg	M _n kg/mol	M _w kg/mol
5	58	96	5	1006	1522	80	166	286	15	P	52	486	10,3	15,4
										E	23	216	26,9	34,8
										D	1	11	52,0	62,0
10	150	248	10	1224	1852	75	216	370	15	E	70	858	13,5	20,7
										D	3	38	43,3	53,4
20	272	448	20	960	1454	65	196	336	15	P	6	62	5,9	8,8
										E	75	833	14,9	25,7
50	658	1082	50	500	756	35	188	324	15	P	39	417	12,8	23,0
										E	26	280	13,9	27,2
100*	2000	3290	92	-	-	0	45	286	8	A	72	1150	16,5	31,5
Hex-S	360	567	50	262	397	35	99	170	15	C	66	364	11,6	21,6
Me-S	380	673	85	-	-	0	71	121	15	C	37	122	15,9	24,6

*Statt **72a** wurde Phenylbromid als Endcapper verwendet.

3. Experimenteller Teil

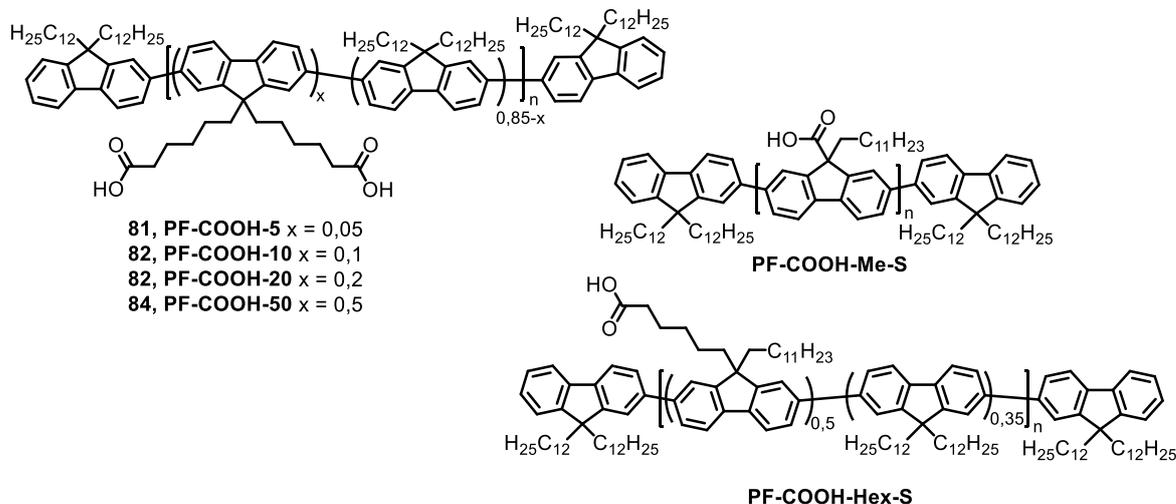
Tabelle 12 Zusammenfassung der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten der **PF-COOEt**-Vorläuferpolymere. Als Lösungsmittel wurde d_2 -Tetrachlorethan eingesetzt, alle Proben wurden bei 353 K gemessen, wenn nicht anders angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen und relative Integrale

PF-COOEt-	Arom. Bereich 8–7,6 δ ppm	Endgruppen 7,6–7,25 δ ppm	-CH ₂ -Ethylester 4,0 δ ppm	Signale aliphatischer Bereich 2,3–0,6 δ ppm
5 600 MHz	7,88–7,65 (m, 6H)	7,41–7,29 (m, 0,2H)	4,06 (q, $J = 7,1$ Hz, 0,2H) <i>calc. 0,2H</i>	2,27–2,00 (m, 4H) 1,54–1,47 (m, 0,2H) 1,36–1,11 (m, 38H) 1,03–0,81 (m, 10H)
10 400 MHz 300 K	7,92–7,65 (m, 6H)	7,41–7,27 (m, 0,4H)	4,01 (q, $J = 7,1$ Hz, 0,4H) <i>calc. 0,4H</i>	2,32–1,83 (m, 4H) 1,51–1,38 (m, 0,6H) 1,25–1,07 (m, 39H) 0,98–0,66 (m, 10H)
20 600 MHz	7,89–7,62 (m, 6H)	7,41–7,28 (m, 0,4H)	4,06 (q, $J = 7,2$ Hz, 0,8H) <i>calc. 0,8H</i>	2,24–2,04 (m, 4H) 1,57–1,46 (m, 1H) 1,37–1,06 (m, 35H) 1,06–0,76 (m, 10H)
50 600 MHz	7,88–7,63 (m, 6H)	7,41–7,29 (m, 0,4H)	4,05 (q, $J = 7,1$ Hz, 2,0H) <i>calc. 2H</i>	2,19–2,09 (m, 5H) 1,57–1,43 (m, 2H) 1,35–1,07 (m, 26H) 1,06–0,77 (m, 7H)
100 600 MHz	7,95–7,63 (m, 6H)	7,63–7,29 (m, 0,5H) (Phenylendcapper)	4,05 (q, $J = 7,1$ Hz, 4,0H) <i>calc. 4H</i>	2,28–1,99 (m, 8H) 1,52–1,45 (m, 4H) 1,26–1,11 (m, 10H) 0,95 (s, 4H)
Me-S 600 MHz	8,04–7,71 (m, 6H)	7,68–7,62 (m, 0,2) 7,44–7,29 (m, 0,3)	4,28–4,22 (m, 1,7H) <i>calc. 1,7H</i>	2,55–2,36 (m, 2H) 2,10–1,99 (m, 0,3H) 1,47–1,41 (m, 0,8H) 1,36–1,05 (m, 26H) 0,95–0,82 (m, 4H)
Hex-S 600 MHz	7,88–7,63 (m, 6H)	7,41–7,29 (m, 0,4H)	4,06 (q, $J = 7,2$ Hz, 1H) <i>calc. 1H</i>	2,20–2,01 (m, 5H) 1,56–1,42 (m, 1H) 1,34–1,07 (m, 33H) 1,02–0,80 (m, 9H)

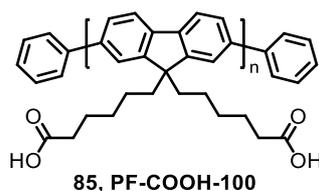
3.3.3. Polymeranaloge Entschützung der Vorläuferpolymere

3.3.3.1. Allgemeine Synthesevorschrift zur polymeranalogen Esterspaltung



In einem 250 ml-Zweihalskolben wurden 1,0 Äq. des Polymers in Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wurden, unabhängig von der Beladung des Polymers, ca. 0,4 Äquivalente Tetrabutylammoniumbromid und mindestens 10 Äquivalente Natriumhydroxid in Wasser zugegeben. Das Verhältnis von THF zu Wasser betrug etwa 10:1 und die Lösungsmittelvolumina richteten sich nach der Löslichkeit des jeweiligen Polymers. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 80 °C erwärmt und für 16 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und anschließend mit wässriger 2 M Salzsäure auf pH = 1 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mindestens fünfmal mit Dichlormethan extrahiert und die gesammelten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Polymer in wenig Chloroform aufgenommen und in eiskaltes Methanol gefällt. Es erfolgte eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol und Chloroform, wobei die Chloroform-Fraktion erneut in Methanol gefällt wurde und das Produkt als gelber Feststoff durch Filtration erhalten wurde. Die Einwaagen für die Reaktionsansätze sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

3.3.3.2. PF-COOH-100



PF-COOH-100 wurde nach dem gleichen Verfahren wie in der allgemeinen Synthesevorschrift 3.3.3.1 beschrieben hergestellt, die Einwaagen sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Nachdem die Reaktionsmischung für 16 Stunden bei 80 °C im Ölbad belassen wurde, wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produkts 30 ml Methanol zugegeben und weitere 16 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Es wurde mit wässriger 2 M Salzsäure sauer gestellt und anschließend 200 ml Wasser zugegeben. Es wurde fünfmal mit Chloroform extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in wenig THF gelöst und in einen Dialyseschlauch (Ausschlussgrenze 3500 g/mol) überführt und jeweils zwei Nächte gegen ein Gemisch aus Methanol und Wasser (3:1), reines Methanol und eine weitere Nacht gegen THF dialysiert. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Vorläuferpolymer als gelbes Pulver erhalten.

Die Einwaagen für die Reaktionsansätze sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 13 Zusammenfassung der Einwaagen für die Esterspaltung der **PF-COOH**-Polymere und die bestimmten Ausbeuten der Umsetzungen.

PF-COOH-	Einwaage Polymer				Einwaage NaOH			Einwaage TBAB			THF/H ₂ O	Ausbeute	
	mg	µmol	Integral Ethylester (NMR)		g	mmol	Äquivalente	mg	µmol	Äquivalente		ml	%
			Calc. %	Ist %									
5	386	772	0,4	0,4	0,325	8,13	10,5	92	285	0,37	120	82	312
10	600	1202	0,8	0,8	3,72	93,0	77,5	143	442	0,37	180	92	539
20	733	1473	1,6	1,6	0,618	15,4	10,5	174	540	0,37	230	89	630
50	317	643	4	4,0	0,267	6,67	10,4	75	233	0,36	100	37	107
100	300	669	8	8,0	1,337	33,4	49,9	43	134	0,20	65	72	190
Hex-S	200	410	2	2,0	0,180	4,51	11,0	46	144	0,35	60	88	170
Me-S	100	241	3,4	3,4	0,198	4,94	20	28	87	0,35	40	95	89

Tabelle 14 $^1\text{H-NMR}$ -Signale der entschützten Vorläuferpolymere. Als Lösungsmittel wurde $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ eingesetzt und alle Proben wurden bei 353 K gemessen, wenn nicht anders angegeben.

PF-COOH-	$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen und relative Integrale			
	Arom. Bereich 8–7,6 ppm δ [ppm]	Endgruppen 7,6–7,25 ppm δ [ppm]	-CH ₂ -Ethylester ca. 4 ppm Integral	Signale aliphatischer Bereich 2,3–0,6 ppm δ [ppm]
5 400 MHz	7,92–7,64 (m, 6H)	7,44–7,32 (m, 0,4H)	0,0	2,31–1,99 (m, 4H) 1,63–1,46 (m, 1H) 1,41–1,10 (m, 41H) 1,04–0,82 (m, 11H)
10 600 MHz	7,93–7,63 (m, 6H)	7,41–7,29 (m, 0,4H)	0,0	2,36–1,92 (m, 4H) 1,60–1,41 (m, 1H) 1,37–1,08 (m, 38H) 1,07–0,75 (m, 11H)
20 400 MHz	7,95–7,65 (m, 6H)	7,44–7,31 (m, 0,4H)	0,0	2,29–2,01 (m, 4H) 1,63–1,49 (m, 1H) 1,43–1,10 (m, 35H) 1,10–0,75 (m, 10H)
50 400 MHz	7,93–7,65 (m, 6H)	7,44–7,31 (m, 0,6H)	0,1	2,37–2,01 (m, 6H) 1,69–1,44 (m, 2H) 1,38–1,09 (m, 29H) 1,06–0,79 (m, 9H)
100 400 MHz*	7,98–7,60 (m, 6H)	7,49–7,31 (m, 0,5H) (Phenylendcapper)	0,0	2,14–1,97 (m, 8H) 1,45–1,31 (m, 6H) 1,29–1,00 (m, 8H) 0,93–0,60 (m, 4H)
Hex-S 600 MHz	7,98–7,60 (m, 6H)	7,42–7,26 (m, 0,4H)	0,0	2,30–1,99 (m, 6H) 1,60–1,43 (m, 2H) 1,40–1,08 (m, 35H) 1,03–0,79 (m, 10H)
Me-S** 600 MHz	7,90–7,60 (m, 6H)	7,42–7,25 (m, 0,5H)	0,0	2,13–1,99 (m, 7H) 1,72–1,44 (m, 4H) 1,40–1,07 (m, 34H) 1,04–0,77 (m, 11H)

*Aufgrund der schlechten Löslichkeit wurde D₆-DMSO zugegeben.

3.3.4. Synthese der Spiropyran-funktionalisierten Polyfluorene

3.3.4.1. Vorauswahl der Reaktionsbedingungen für eine polymeranaloge Kupplung mit SP-OH

Um die optimalen Reaktionsbedingungen für die Veresterung des Spiropyran-*N*-ethanols (**SP-OH**) an die Seitenketten der Polymere zu untersuchen, wurden unterschiedliche Veresterungsvarianten getestet. Es wurden die Aktivierung mit Thionylchlorid, mit *O*-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluroniumhexafluorphosphat (HATU)/Diisopropylethylamin (DIPEA) und Varianten nach *Steglich* getestet. Für die Vorauswahl wurden immer 25 mg der gleichen Charge des **PF-COOH-20** verwendet. Die angegebenen Äquivalente beziehen sich immer auf Carbonsäureäquivalente.

Nach erfolgter Reaktion und (wenn angegeben) wässriger Aufarbeitung wurde das Rohpolymer in wenig Chloroform aufgenommen und in eiskaltes Methanol gefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol und Chloroform für jeweils eine Nacht unterzogen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurde die Chloroform-Fraktion in CDCl_3 gelöst und ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Zur Berechnung des Umsatzes wurden die Integrale der aromatischen Signale des Polymers auf 12 gesetzt und das Dublett bei ca. 7,0 ppm integriert (vgl. Tabelle 2).

Synthesevorschrift für die Carbonsäure-Aktivierung mit Thionylchlorid

In einem trockenen 50 ml-Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 25 mg **PF-COOH-20** in 1 ml Thionylchlorid (Überschuss) gelöst. Die Lösung wurde auf 80 °C im Ölbad erhitzt und 16 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Es wurde, unter vermindertem Druck, das Lösungsmittel abdestilliert und anschließend 3 ml einer eiskalten Lösung von 72 mg (204 mmol, 4,0 Äq.) Spiropyran-*N*-ethanol in Dichlormethan zugetropft. Es wurde für 4 Stunden gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung und Charakterisierung erfolgt wie in der allgemeinen Synthesevorschrift 3.3.4.1 beschrieben.

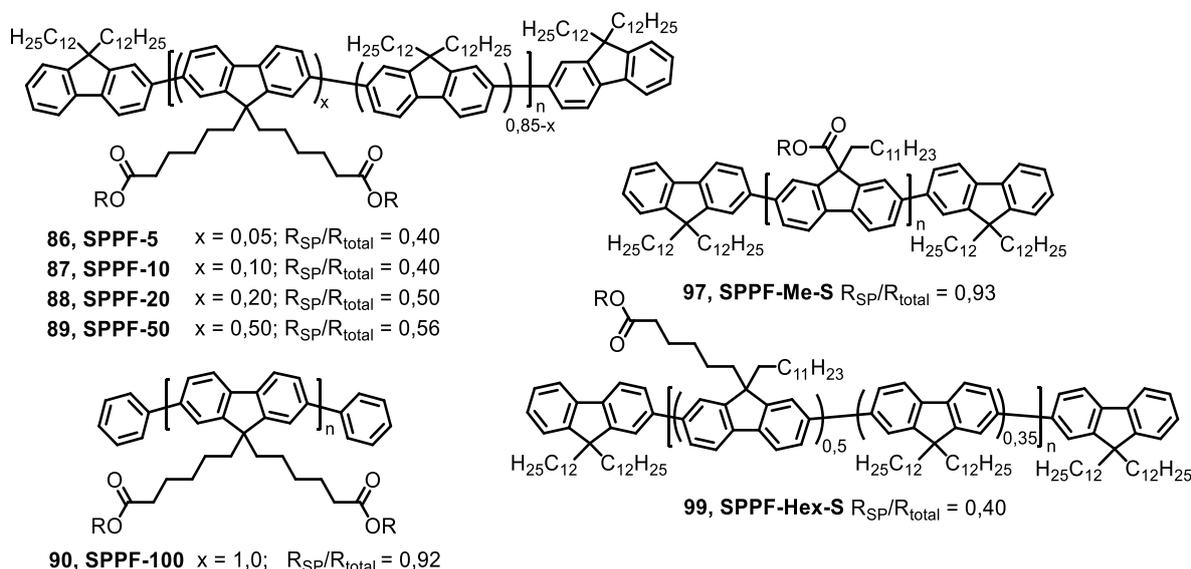
Synthesevorschrift für die Carbonsäure-Aktivierung mit HATU/DIPEA

In einem trockenen 50 ml-Rundkolben wurden unter Argonatmosphäre 25 mg **PF-COOH-20** (52 μmol , entspricht etwa 20,8 μmol Carbonsäure) und 9,5 mg (25 μmol , 1,2 Äq.) HATU in 7 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Da das Polymer keine ausreichende Löslichkeit aufwies, wurden weitere 16 ml trockenes Dichlormethan zugegeben, sodass sich eine homogene Lösung bildete. Es wurden 20 μL DIPEA zugegeben und für weitere 5 Minuten gerührt. Im Anschluss wurden 8,8 mg (25 μmol , 1,20 Äq.) Spiropyran-*N*-ethanol in 3 ml *N,N*-Dimethylformamid zugegeben und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit Wasser gewaschen und die organische Phase abgetrennt. Danach wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung und Charakterisierung erfolgt wie in der allgemeinen Synthesevorschrift 3.3.4.1 beschrieben.

Synthesevorschriften für die Carbonsäure-Aktivierung mit DCC/DMAP (DCC1-3) beziehungsweise EDC/DMAP (EDC1-3)

In einem trockenen Mikrowellenreaktor wurden unter Argonatmosphäre 25 mg **PF-COOH-20** (52 μmol , entspricht etwa 20,8 μmol Carbonsäure) und 3,0 mg (25 μmol , 1,20 Äq.) DMAP, 5,1 mg (25 μmol , 1,20 Äq.) DCC oder 4,8 mg (25 μmol , 1,20 Äq.) EDC und 8,8 mg (25 μmol , 1,20 Äq.) Spiropyran-*N*-ethanol in 10 ml Dichlormethan bei 0 °C zur Reaktion gebracht. Falls die Löslichkeit in Dichlormethan nicht ausreichend war (bei höheren Anteilen Hexylcarbonsäure-Seitenketten), wurde das Polymer durch Zugabe von *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Die Zugabe der Reagenzien erfolgt in der Literatur in unterschiedlichen Reihenfolgen. Zur Optimierung sollte dies ebenfalls getestet werden. So erfolgte die Zugabe aller Reagenzien mit DCC (**DCC1**) oder EDC (**EDC1**) gleichzeitig, durch tropfenweise Zugabe von einer DCC- (**DCC2**) oder EDC-Lösung (**EDC2**) in Dichlormethan, oder durch tropfenweise Zugabe einer DMAP-Lösung (**DCC3** beziehungsweise **EDC3**) in Dichlormethan zu einer gekühlten Lösung (Eisbad) der übrigen Reagenzien. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und wie in der allgemeinen Synthesevorschrift 3.3.4.1 beschrieben aufgearbeitet.

3.3.4.2. Synthese der Spiropyran-funktionalisierten Polyfluorene



Die Kupplungen der Polymere mit Spiropyran-*N*-ethanol erfolgte nach Synthesevorschrift **EDC1**, also bei gleichzeitiger Zugabe aller Reaktanden und Reagenzien in vorgekühltem DCM (Kapitel 3.3.4.1). Die Äquivalente wurden teilweise angepasst. Die Einwaagen, Ausbeuten und Umsätze für die unterschiedlichen Polymere sind in Tabelle 15 dargestellt. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind in Tabelle 16, die ^1H -NMR-Spektren in Tabelle 17 zusammengefasst. In Tabelle 18 ist eine vergleichende Auflistung der aus den GPC-Eluogrammen erhaltenen

3. Experimenteller Teil

Molekulargewichtskennwerte der **PF-COOEt**-Polymere beziehungsweise der **SPPF**-Polymere zu finden.

Tabelle 15 Zusammenfassung der Einwaagen, Ausbeuten und Umsätze (Funktionalisierungsgrade) für die Umsetzung der geschützten Vorläuferpolymere zu den entsprechenden **SPPF**-Polymeren. Die bei den Reagenzien angegebenen Äquivalente beziehen sich auf die –COOH-Äquivalente des Polymeren.

SPPF-	Vorläufer (PF-COOH)			EDC			DMAP			SP-N-OH			Ausbeute (%)		Umsatz NMR
	mg	μmol (COOH)	Äq. ^b	mg	μmol	Äq.	mg	μmol	Äq.	mg	μmol	Äq.	%	mg	%
5	100	20	0,1	10	51	2,5	6	51	2,5	18	51	2,5	39	42	40
10	300	122	0,2	59	306	2,5	12	306	2,5	36	306	2,5	76	260	40
20	100	82	0,4	39	204	2,5	25	204	2,5	72	204	2,5	52	67	50
50	50	112	1,0	27	140	1,3	17	140	1,3	49	140	1,3	54	47	56
100	50	254	2,0	78	408	1,6	12	102	0,4	224	637	2,5	37	50	92
Hex-S	100	106	0,5	25	132	1,2	16	132	1,2	46	132	1,2	59	80	40
Me-S	70	160	0,85	45	232	1,5	28	232	1,5	82	232	1,5	50	62	93

^a Die Stoffmenge wurde berechnet, indem die Molmasse einer statistischen Fluoreinheit mit den Äquivalenten an –COOH-Gruppen multipliziert wurden. Am Beispiel von **SPPF-5** demnach $0,1 \text{ Äq.} \times 0,1 \text{ g} / 495,44 \text{ g/mol} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} = 20 \mu\text{mol}$. ^b Pro durchschnittlicher Fluoreinheit.

Tabelle 16 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der **SPPF**-Polymere. Als Lösungsmittel wurde $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ eingesetzt, alle Proben wurden bei 353 K gemessen, wenn nicht anders angegeben. Signale, die dem Spiropyran zugeordnet wurden, sind unterstrichen.

SP-	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen δ [ppm]
-OH 151 MHz	159,7; 147,2; 141,2; 136,1; 128,4; 128,0; 126,2; 123,0; 122,3; 122,2; 120,1; 118,8; 115,8; 107,1; 106,9; 61,0; 53,0; 46,26; 26,2; 20,2.
PF-5 101 MHz	Hohe Intensität: 152,2; 140,7; 140,2; 126,3; 121,9; 120,1; 55,5; 40,3; 32,0; 30,2; 29,8; 29,7; 29,7; 29,4; 24,3; 22,8; 14,2 (Signale stimmen mit den Signalen von PF12 überein ^[252]) Niedrigere Intensität: 151,8; 151,4; 146,8; 141,0; 140,5; 140,2; 128,2; 127,9; 127,2; 126,9; 123,3; 122,8; 122,1; 121,8; 120,0; <u>119,9</u> ; <u>115,7</u> ; <u>62,4</u> ; 55,4; <u>53,0</u> ; <u>42,6</u> ; 29,8; 29,7; 29,4; 27,5; <u>26,1</u> ; 24,2; <u>20,1</u> .
PF-10 101 MHz	Hohe Intensität: 151,6; 140,2; 139,7; 125,8; 121,4; 119,6; 55,0; 54,9; 39,8; 31,5; 29,7; 29,7; 29,3; 29,2; 29,2; 29,2; 29,1; 28,9; 23,8; 23,7; 22,2; 13,6, Niedrige Intensität: 151,3; 150,9; 140,5; 140,0; 127,4; 126,4; 125,6; 122,8; 122,3; 120,1; 115,2; <u>106,4</u> ; 52,5; 50,8; 42,1; 33,6; 31,5; 29,7; 29,7; 29,1; 29,0; 28,9; 26,7; 24,3; 24,1.
PF-20 151 MHz	173,24; <u>159,6</u> ; 152,2; 146,8; 141,6; 140,8; 140,2; 136,0; 128,2; 127,9; 126,3; 126,0; 122,8; 122,1; 121,9; 120,1; <u>118,8</u> ; <u>115,7</u> ; <u>106,9</u> ; <u>106,7</u> ; <u>62,4</u> ; 55,5; <u>53,0</u> ; <u>42,6</u> ; 40,3; 34,3; 32,0; 30,2; 29,8; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; <u>26,1</u> ; 24,8; 24,3; 24,2; 22,8; <u>20,1</u> ; 14,1.
PF-50 151 MHz	173,8; 173,2; <u>159,6</u> ; 152,2; 151,8; 146,8; 141,6; 140,8; 140,2; 136,0; 128,2; 127,9; 126,5; 126,3; 126,0; 122,8; 122,1; 121,9; 120,1; <u>118,8</u> ; <u>115,7</u> ; <u>106,9</u> ; <u>106,7</u> ; <u>62,4</u> ; 60,1; 55,5; 55,4; <u>53,0</u> ; 51,3; <u>42,6</u> ; 40,3; 34,4; 34,3; 34,1; 32,0; 30,2; 30,2; 29,8; 29,7; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 29,4; <u>26,1</u> ; 24,8; 24,3; 24,2; 24,0; 22,8; <u>20,1</u> ; 14,2.
PF-100 151 MHz	173,8; 173,2; <u>159,6</u> ; 151,8; 146,8; 141,6; 140,7; 140,2; 136,0; 128,2; 127,9; 126,5; 126,0; 122,8; 122,1; 121,9; 121,6; 120,6; 120,3; 120,1; <u>118,8</u> ; <u>115,7</u> ; <u>106,9</u> ; <u>106,7</u> ; <u>62,4</u> ; 55,4; <u>53,0</u> ; 51,3; <u>42,6</u> ; 40,1; 34,3; 34,1; 29,8; 29,7; <u>26,1</u> ; 24,8; 24,0; <u>20,1</u> .

3. Experimenteller Teil

PF-Hex-S 151 MHz	173,8; <u>159,6</u> ; 152,2; 151,9; 146,8; 141,6; 140,8; 140,2; 136,0; 128,2; 128,2; 127,9; 127,9; 126,9; 126,4; 126,3; 126,0; 126,0; 125,4; 122,8; 122,1; 121,9; 121,8; 120,6; 120,1; 120,1; <u>118,8</u> ; <u>115,7</u> ; <u>106,9</u> ; <u>106,7</u> ; <u>62,4</u> ; 55,5; 55,5; 55,4; <u>53,0</u> ; 51,3; <u>42,6</u> ; 40,3; 34,3; 34,1; 32,5; 32,0; 30,2; 30,2; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 26,7; <u>26,1</u> ; 24,8; 24,3; 24,2; 23,9; 22,7; <u>20,1</u> ; 14,1.
PF-Me-S 300 K 151 MHz	174,3; 173,6; <u>159,7</u> ; 151,9; 146,8; 141,1; 140,4; 135,9; 128,3; 127,9; 126,2; 123,0; 122,1; 121,6; 120,6; 120,4; 120,0; <u>118,7</u> ; <u>115,8</u> ; <u>107,0</u> ; <u>106,7</u> ; <u>62,3</u> ; 55,4; <u>53,0</u> ; 51,7; <u>42,5</u> ; 40,3; 34,3; 34,2; 32,2; 30,3; 29,9; 29,9; 29,9; 29,6; 29,5; <u>26,1</u> ; 25,1; 24,8; 24,2; 23,0; <u>20,1</u> ; 14,5.

Tabelle 17 ¹H-NMR-Signale der **SPPF**-Polymere. Als Lösungsmittel wurde d₂-Tetrachlorethan eingesetzt, alle Proben wurden bei 353 K gemessen, wenn nicht anders angegeben.

	¹H-NMR-Verschiebungen und relative Integrale			
SPPF-	Arom. Signale PF (8,0-7,2 ppm) δ [ppm]	Arom. Signale SP (8,0-5,8 ppm) δ [ppm]	Aliph. Signale SP (4,2-3,2 ppm) δ [ppm]	Sonstige Aliphatische Signale (2,3-0,6 ppm) δ [ppm]
5 400 MHz	7,91–7,66 (m, 6H) 7,47–7,28 (m, 0,5H)	8,04–7,95 (m, 0,1H); 7,14 (t, J = 7,8 Hz, 0,04H); 7,06 (d, J = 7,2 Hz, 0,04H); 6,89–6,82 (m, 0,08H); 6,76 (d, J = 8,9 Hz, 0,08H); 6,63 (d, J = 7,9 Hz, 0,03H); 5,84 (d, J = 10,4 Hz, 0,03H)	4,24–4,12 (m, 0,04H) 3,63–3,58 (m, 0,05H) 3,49–3,31 (m, 0,07H)	2,35–1,98 (m, 4H) 1,51–1,11 (m, 45H) 1,07–0,84 (m, 12H)
10 300 K 600 MHz	7,87–7,66 (m, 6H) 7,45–7,32 (m, 0,4H)	8,04–7,96 (m, 0,2H); 7,15 (t, J = 7,6 Hz, 0,08H); 7,06 (d, J = 7,1 Hz, 0,06H); 6,90–6,83 (m, 0,09H); 6,76 (d, J = 8,9 Hz, 0,02H); 6,64 (d, J = 7,8 Hz, 0,01H); 5,85 (d, J = 10,4 Hz, 0,02H)	4,26–4,03 (m, 0,1H) 3,57–3,54 (m, 1H) 3,51–3,32 (m, 0,6H)	2,26–2,03 (m, 5H) 1,42–1,13 (m, 48H) 1,12–0,75 (m, 12H)
20 600 MHz	7,85–7,65 (m, 6H) 7,40–7,28 (m, 0,4H)	7,99–7,92 (m, 0,2H); 7,14–7,09 (m, 0,2H); 7,03 (d, J = 7,1 Hz, 0,2H); 6,86–6,80 (m, 0,4H); 6,73 (d, J = 8,5 Hz, 0,2H); 6,60 (d, J = 7,5 Hz, 0,2H); 5,81 (d, J = 10,5 Hz, 0,2H)	4,21–4,09 (m, 0,3H) 3,60–3,55 (m, 0,3H) 3,48–3,31 (m, 0,3H)	2,25–1,96 (m, 5H) 1,51–1,10 (m, 65H) 1,04–0,78 (m, 18H)
50 600 MHz	7,88–7,63 (m, 6H) 7,42–7,29 (m, 0,4H)	8,00–7,91 (m, 0,6H); 7,16–7,08 (m, 0,6H); 7,03 (d, J = 7,2 Hz, 0,6H) 6,88–6,79 (m, 1,1H); 6,76–6,69 (m, 0,5H); 6,60 (d, J = 7,9 Hz, 0,5H); 5,81 (d, J = 10,0 Hz, 0,5H)	4,20–4,07 (m, 1,0H) 3,59–3,53 (m, 0,9H) 3,47–3,29 (m, 1,1H)	2,20–1,99 (m, 6H) 1,54–1,36 (m, 4H) 1,35–1,06 (m, 30H) 1,03–0,80 (m, 8H)
100 300 K 400 MHz	7,88–7,55 (m, 6H) 7,52–7,30 (m, 0,7H)	8,00–7,91 (m, 3,6H); 7,12 (t, J = 7,7 Hz, 1,8H); 7,04 (d, J = 7,3 Hz, 1,8H); 6,90–6,79 (m, 3,5H); 6,76– 6,69 (m, 1,8H); 6,62 (d, J = 7,7 Hz, 1,8H); 5,80 (d, J = 10,1 Hz, 1,7H)	4,22–4,05 (m, 3,5H) 3,63–3,50 (m, 2,2H) 3,47–3,27 (m, 3,5H)	2,18–2,03 (m, 6H) 1,70–1,54 (m, 4H) 1,52–1,29 (m, 6H) 1,28–0,99 (m, 17H) 0,93–0,64 (m, 3H)
Hex-S 600 MHz	7,87–7,64 (m, 6H) 7,40–7,29 (m, 0,4H)	7,99–7,91 (m, 0,2H); 7,12 (t, J = 7,5 Hz, 0,2H); 7,04 (d, J = 7,3 Hz, 0,2H); 6,83 (t, J = 7,0 Hz, 0,3H) 6,75–6,70 (m, 0,2H); 6,60 (d, J = 7,6 Hz, 0,1H); 5,81 (d, J = 10,2 Hz, 0,1H)	4,20–4,09 (m, 0,3H) 3,60–3,54 (m, 0,8H) 3,47–3,29 (m, 0,3H)	2,23–1,99 (m, 6H) 1,53–1,39 (m, 2H) 1,32–1,11 (m, 35H) 1,01–0,79 (m, 10H)
Me-S 300 K 600 MHz	7,86–7,61 (m, 6H) 7,39–7,28 (m, 0,4H)	7,99–7,90 (m, 1,8H); 7,10 (t, J = 7,8 Hz, 0,8H); 7,02 (d, J = 7,3 Hz, 0,8H); 6,86–6,75 (m, 1,6H); 6,75– 6,66 (m, 0,8H); 6,59 (d, J = 7,6 Hz, 0,8H); 5,78 (d, J = 9,9 Hz, 0,8H)	4,17–4,02 (m, 1,5H) 3,58–3,51 (m, 0,9H) 3,47–3,26 (m, 1,6H)	2,26–1,89 (m, 6H) 1,66–1,51 (m, 2H) 1,47–0,96 (m, 42H) 0,95–0,65 (m, 10H)

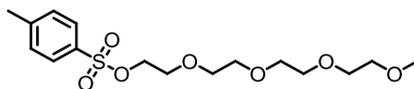
Tabelle 18 Vergleich der Molekulargewichtskennwerte, die aus den Elugrammen der **PF-COOEt**-Polymere und der **SPPF**-Polymere erhalten wurden.

PF-COOEt-				SPPF-			
	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n		M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n
5	10,3	15,4	1,5	5	10,5	16,4	1,6
10	13,5	20,7	1,5	10	13,9	39,7	2,9
20	14,9	25,7	1,7	20	11,4	27,0	2,4
50	12,8	23,0	1,8	50	12,5	24,8	2,0
100	16,5	31,5	1,9	100	12,8	80,3	6,3
Hex-S	11,6	21,6	1,9	Hex-S	13,6	42,6	3,1
Me-S	15,9	24,6	1,6	Me-S	26,3	58,7	2,2

3.4. Synthese der Oligoether-funktionalisierten Polyfluorene

3.4.1. Monomersynthesen

3.4.1.1. 2-{2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyltosylat (**112**)

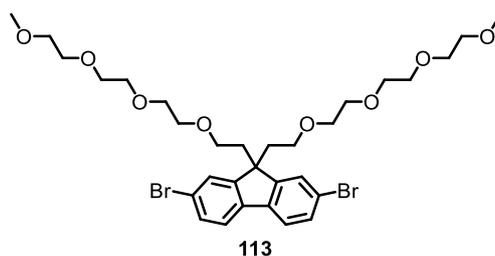


112

In einem 250 ml-Schlenkkolben wurden 2,5,8,11-Tetraoxatridecan-13-ol (7,0 ml, 35,1 mmol, 1,0 Äq.) unter Argonatmosphäre vorgelegt und in 50 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und Triethylamin (25 ml, 179 mmol, 5,1 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (9,38 g, 49,2 mmol, 1,4 Äq.) in 34 ml trockenem Dichlormethan tropfenweise dem Reaktionsgemisch beigelegt. Bei Raumtemperatur wurde für 5 Stunden gerührt, ehe die Reaktionsmischung zum Abbruch auf ein salzsaures Eis/Wasser-Gemisch (pH 1) gegeben wurde. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase in einem Lösungsmittelgradienten von 30% zu 70 % Ethylacetat in *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 76 % (9,7 g, 26,8 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,80 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H); 7,35 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H); 4,16 (t, *J* = 4,8 Hz, 1H); 3,69 (d, *J* = 4,9 Hz, 1H); 3,65–3,62 (m, 3H); 3,59 (s, 2H); 3,55–3,53 (m, 1H); 3,37 (s, 2H); 2,45 (s, 2H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 144.7, 133.0, 129.7, 127.9, 71.9, 70.7, 70.5, 70.5, 70.4, 70.4, 69.2, 68.6, 58.9, 21.5. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 363,1471 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 363,1472 (C₁₆H₂₇O₇S)).

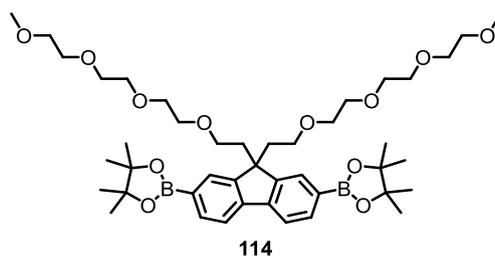
3.4.1.2. 2,7-Dibrom-9,9-(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl)fluoren (113)



In einem trockenen 250 ml-Schlenkcolben wurden unter Argonatmosphäre 8,0 ml (56,1 mmol, 3,0 Äq.) Diisopropylamin in 8,4 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurden 34 ml einer 1,5 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (51,0 mmol, 2,8 Äq.) zugegeben. Es wurden 6,0 g 2,7-Dibromfluoren (18,5 mmol, 1,0 Äq.) in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und ebenfalls zur Lösung getropft, wobei diese sich rot färbte. Nach 30 Minuten wurden 20,13 g (55,6 mmol, 3,0 Äq.) 2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyltosylat zugegeben, anschließend auf Raumtemperatur aufgewärmt und für 24 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Wasser gegeben und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase und einem Lösungsmittelgradienten von 0% zu 50% Ethylacetat in Dichlormethan als Eluent. Das Produkt wurde als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 73 % (9,5 g, 13,5 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 7.56 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H); 7.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H); 7.49 (dd, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 2H); 3.64–3.60 (m, 8H); 3.58–3.54 (m, 8H); 3.42–3.39 (m, 4H); 3.39 (s, 6H); 3.23–3.21 (m, 4H); 2.80 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); 2.36 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3)** δ [ppm] 151.0, 138.4, 130.6, 126.7, 121.6, 121.2, 71.9, 70.5, 70.5, 70.5, 70.4, 70.1, 66.8, 59.0, 51.9, 39.5. **HRMS (APCI):** m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 703,1472$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 703,1476$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{Br}_2\text{O}_8$)).

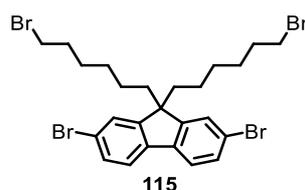
3.4.1.3. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl)fluoren (114)



Unter Argonatmosphäre wurde in einem ausgeheizten Zweihalsrundkolben eine Lösung von 2,7-Dibrom-9,9-(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl)fluoren (0,70 g, 0,99 mmol), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (0,656 g, 2,58 mmol), Kaliumacetat (0,439 g, 4,47 mmol) und PdCl₂(dppf) (0,036 g, 0,050 mmol) in 300 ml trockenem Dioxan 12 Stunden bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde die abgekühlte Reaktionslösung mit 250 ml Wasser und 250 ml Chloroform versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit Ethylacetat herausgewaschen. Das Produkt wurde als braunes Öl erhalten. Das Produkt wurde anschließend bei -25 °C aus *n*-Hexan kristallisiert und abfiltriert. Nachdem mit eiskaltem *n*-Hexan gewaschen und getrocknet wurde, wurde das Produkt in einer Ausbeute von 53 % (0,422 g, 0,528 mmol) als bräunliches Öl erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,86 (s, 2H), 7,83 (dd, J = 7,5, 1,0 Hz, 2H); 7,72 (d, J = 7,6 Hz, 2H); 3,62–3,58 (m, 8H); 3,57–3,52 (m, 8H); 3,42–3,40 (m, 4H); 3,38 (s, 6H); 3,21–3,16 (m, 4H); 2,70 (t, J = 8,1 Hz, 4H); 2,45 (t, J = 8,0 Hz, 4H); 1,41 (s, 24H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 148,6, 143,1, 134,0, 129,2, 119,5, 83,8, 71,9, 70,5, 70,4, 70,4, 69,9, 66,9, 59,0, 51,0, 39,5, 24,9. **HRMS (APCI):** m/z [M+H]⁺ = 799,4979 (berechnet für m/z [M+H]⁺ = 799,4970 (C₄₃H₆₉B₂O₁₂)).

3.4.1.4. 2,7-Dibrom-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (115)

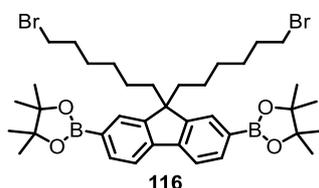


2,7-Dibromfluoren (15,0 g, 43 mmol, 1,0 Äq.) und Tetrabutylammoniumbromid (4,5 g, 14 mmol, 0,33 Äq.) wurden unter Schutzgasatmosphäre in einem Dreihalskolben vorgelegt. Anschließend wurden 15 g 50 %ige wässrige Natronlauge (187 mmol, 4,1 Äq.) und 1,6-Dibromhexan (70 ml, 462 mmol, 10,7 Äq.) hinzugegeben und die Lösung 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung mit Wasser und Methyl-*tert*-butylether verdünnt und die Phasen getrennt. Im Anschluss wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit 10 % Dichlormethan in *n*-Hexan als mobile

Phase und Kieselgel als feste Phase und durch Umkristallisation aus Ethanol in Form eines weißen Feststoffs in einer Ausbeute von 26 % (7,9 g, 12,2 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,56 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 7,50 (dd, *J* = 8,0, 1,7 Hz, 2H); 7,47 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H); 3,32 (t, *J* = 6,8 Hz, 4H); 1,98–1,93 (m, 4H); 1,70 (p, *J* = 6,9 Hz, 4H); 1,24 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H); 1,12 (p, *J* = 7,6 Hz, 4H); 0,66–0,59 (m, 4H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 152,2; 139,1; 130,4; 126,1; 121,6; 121,2; 55,56; 40,0; 33,8; 32,6; 29,0; 27,8; 23,5. **HRMS (APCI):** *m/z* [M]⁺ = 645,9108 (berechnet für *m/z* [M]⁺ = 645,9076 (C₂₅H₃₀Br₄)).

3.4.1.5. 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren (116)

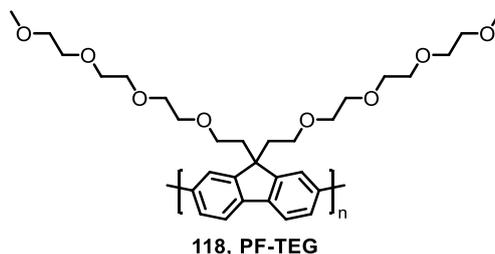


116 wurde nach der identischen Synthesevorschrift wie **114** umgesetzt. Dazu wurden 5,0 g (7,69 mmol, 1,0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,9-di(6-bromhexyl)fluoren, 5,08 g (20,0 mmol, 2,6 Äq.) 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis(1,3,2-dioxaborolan), 0,281 g (0,385 mmol, 0,05 Äq.) PdCl₂(dppf) und 3,4 g (34,6 mmol, 4,5 Äq.) Kaliumacetat eingesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte unter Verwendung von Kieselgel als fester Phase in einem Lösungsmittelgradienten von 30 % zu 70 % Dichlormethan in *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 47 % (2,7 g, 13,5 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,84 (dd, *J* = 7,5, 1,1 Hz, 2H); 7,77–7,73 (m, 4H); 3,27 (t, *J* = 6,9 Hz, 4H); 2,07–1,99 (m, 5H); 1,64 (p, *J* = 7,0 Hz, 4H); 1,24–1,12 (m, 3H); 1,06 (p, *J* = 7,3 Hz, 4H); 0,63–0,54 (m, 5H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 150,1; 143,9; 133,8; 128,8; 119,5; 83,8; 55,1; 39,9; 33,9; 32,7; 28,9; 27,7; 24,9; 23,4. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 743,2655 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 743,2648 (C₃₇H₅₅B₂Br₂O₄)).

3.4.2. Synthese der Oligoether-funktionalisierten Polyfluorene

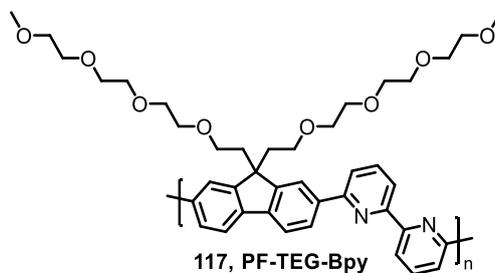
3.4.2.1. PF-TEG (118)



Die Synthese von **TEG-PF** wurde analog zur Synthesevorschrift 3.3.2.1 durchgeführt. Es wurde kein Endcapper eingesetzt. Es wurden 0,418 g (0,593 mmol, 1,0 Äq.) 2,7-Dibrom-9,9-(2-{2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy}ethyl)fluoren, 0,259 g (1,661 mmol, 2,8 Äq.) 2,2'-Bipyridin, 0,457 g (1,661 mmol, 2,8 Äq.) Ni(COD)₂ und 0,2 ml (1,66 mmol, 2,8 Äq.) COD eingesetzt. Das Rohpolymer wurde aus eiskaltem *n*-Hexan gefällt. Die Aufreinigung über Soxhlet-Extraktion wurde mit den Lösungsmitteln *n*-Hexan, Methanol und THF durchgeführt. Die THF-Fraktion wurde erneut aus *n*-Hexan gefällt, abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 60 % (0,194 g, 0,356 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 7,98–7,65 (m, 6H); 3,68–3,50 (m, 19H); 3,50–3,42 (m, 4H); 3,42–3,30 (m, 6H); 3,14 (s, 4H); 2,77–2,23 (m, 3H); 1,68–1,38 (m, 2H). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 150,8; 140,9; 139,8; 126,9; 122,1; 120,5; 74,5; 72,2; 70,8; 70,7; 70,6; 70,2; 67,7; 58,9; 52,2; 40,0. GPC (CHCl₃): M_n: 91.300 g/mol; M_w: 188.000 g/mol, M_w/M_n: 2,06. UV/Vis (THF), λ_{max}: 390 nm; PL (THF, λ_{exc.}: 360 nm), λ_{max}: 418, 441, 473 nm; TGA (Ar): T_{5%} = 372 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die THF-Fraktion.

3.4.2.2. Synthesevorschrift zur Suzuki-Kreuzkupplung am Beispiel von PF-TEG-Bpy (117)

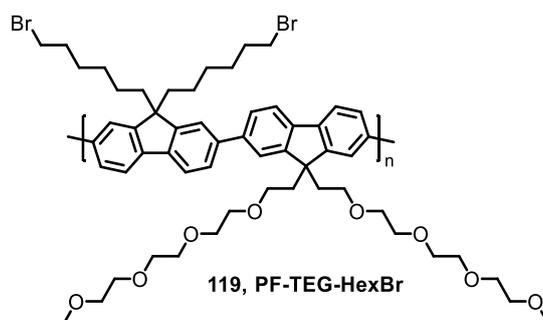


0,377 g (0,472 mmol, 1,0 Äq.) **114**, 0,148 g (0,472 mmol, 1,0 Äq.) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin, 1,305 g (9,44 mmol, 20 Äq.) Kaliumcarbonat und 11 mg (9,44 μmol, 0,02 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurden in einer Mischung aus 28 ml entgastem

Toluol und 8 ml entgastem Wasser suspendiert und 3 Tropfen Aliquat 336 zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C Ölbadtemperatur erhitzt und für 72 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen der Mischung wurde mit Chloroform aufgenommen und die organische Phase mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dreimal mit gesättigter, wässriger EDTA-Lösung und mit gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Das Rohpolymer wurde in eiskaltes *n*-Hexan gefällt und über Soxhlet-Extraktion aufgereinigt. Dazu wurden *n*-Hexan, Methanol, Aceton und THF eingesetzt. Die THF-Fraktion wurde erneut in *n*-Hexan gefällt, abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wurde als bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von 91 % (0,300 g, 0,429 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 8,69 (d, 2H); 8,31 (s, 4H); 8,04–7,88 (m, 6H); 3,54–3,43 (m, 18H); 3,43–3,37 (m, 4H); 3,34–3,26 (m, 10H); 3,18–3,07 (m, 4H); 2,69–2,51 (m, 3H); 1,58–1,47 (m, 1H). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 156,8; 156,4; 150,9; 141,3; 139,2; 137,9; 129,8; 126,9; 122,1; 120,6; 119,8; 115,8; 74,5; 72,2; 70,7; 70,6; 70,5; 70,3; 67,7; 58,9; 52,3; 40,0. Überzählige Signale im aromatischen Bereich sind wahrscheinlich Endgruppensignalen zuzuordnen. GPC (CHCl₃): M_n: 23.900 g/mol; M_w: 51.000 g/mol, M_w/M_n: 2,14. UV/Vis (THF), λ_{max}: 360 nm; PL (THF, λ_{exc}: 340 nm), λ_{max}: 372, 391, 418 (sh) nm; TGA (Ar): T_{5%} = 380 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich auf die THF-Fraktion.

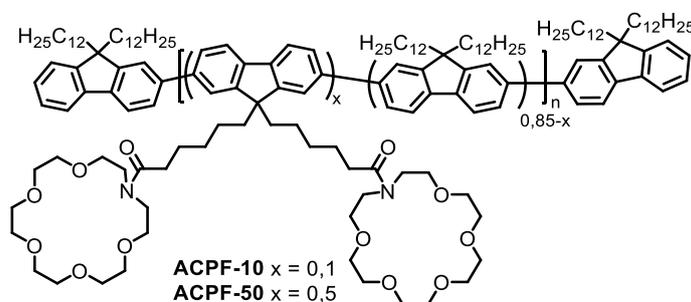
3.4.2.3. PF-TEG-HexBr (119)



PF-TEG-HexBr wurde unter den gleichen Bedingungen hergestellt wie in Vorschrift 3.4.2.2 beschrieben. Es wurden 1,51 g (2,03 mmol, 1,0 Äq.) **116**, 1,43 g (2,03 mmol, 1,0 Äq.) **113**, 5,61 g (40,6 mmol, 20 Äq.) Kaliumcarbonat, 35 mg 0,030 mmol, 0,015 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 85 ml entgastes Toluol und 35 ml entgastes Wasser eingesetzt. Zur Soxhlet-Extraktion wurden *n*-Hexan, Methanol und THF eingesetzt. Die THF-Fraktion wurde als gräulicher Feststoff in einer Ausbeute von 37 % (0,801 g, 0,752 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] 7,99–7,65 (m, 12H); 3,67–3,26 (m, 38H); 3,24–3,00 (m, 4H); 2,83–2,37 (m, 4H); 2,36–2,04 (m, 4H); 1,79–1,72 (m, 2H); 1,58–1,45 (m, 2H); 1,39–1,13 (m, 8H); 1,04–0,84 (m, 4H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3)** δ [ppm] 151,9; 150,7; 141,1; 140,6; 140,4; 139,7; 139,1; 129,1; 127,4; 126,9; 126,6; 122,1; 121,7; 120,4; 72,2; 70,7; 70,7; 70,6; 70,2; 67,7; 59,0; 55,6; 52,1; 45,3; 40,3; 40,0; 34,1; 33,0; 29,3; 28,0; 24,1. Überzählige Signale im aromatischen Bereich sind wahrscheinlich Endgruppensignalen zuzuordnen. **GPC** (CHCl_3): M_n : 12.600 g/mol; M_w : 26.400 g/mol, M_w/M_n : 2,10. **UV/Vis** (THF), λ_{max} : 389 nm; **PL** (THF, $\lambda_{\text{exc.}}$: 360 nm), λ_{max} : 489, 441, 476 (sh) nm. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die THF-Fraktion.

3.4.2.4. ACPF-10 und ACPF-50 (121 und 122)



Die Synthesen der **AC**-funktionalisierten Polyfluorene wurde analog zur allgemeinen Synthesevorschrift 3.3.4.2 durchgeführt. Statt **SP-OH** wurde 1-Aza[18]-krone-6 (**AC**) eingesetzt. Die Einwaagen sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19 Zusammenfassung der Einwaagen, Ausbeuten und Umsätze (Funktionalisierungsgrade) für die Umsetzung der entschützten Vorläuferpolymere zu den entsprechenden **ACPF-n**-Polymeren. Die bei den Reagenzien angegebenen Äquivalente beziehen sich auf die $-\text{COOH}$ -Äquivalente des Polymers.

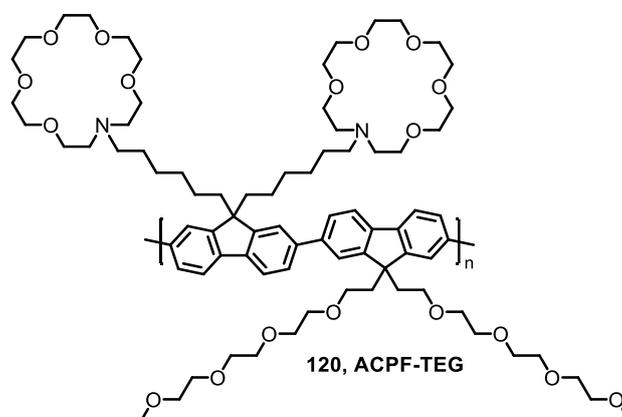
AC PF-	Einwaage Polymer			Einwaage EDC			Einwaage DMAP			Einwaage AC			Ausbeute		Umsatz NMR
	mg	μmol (COOH)	Äq.	mg	μmol	Äq.	mg	μmol	Äq.	mg	μmol	Äq.	%	mg	%
10	150	61	0,2	21	107	1,7	6	50	1,22	32	122	2,0	78	128	73
50	50	112	1,0	32	168	1,5	7	56	0,5	44	168	1,5	52	40	87

Analytik ACPF-10

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] δ 7,85–7,63 (m, 6H); 7,44–7,27 (m, 0,4H); 3,71–3,46 (m, 3,3H); 2,23–2,01 (m, 4H); 1,33–1,13 (m, 42H); 1,03–0,83 (m, 12H). **UV/Vis** (THF), λ_{\max} : 390 nm; **PL** (THF, $\lambda_{\text{exc.}}$: 360 nm), λ_{\max} : 417, 442, 475 (sh) nm.

Analytik ACPF-50

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 7,87–7,63 (m, 12H); 7,43–7,26 (m, 0,9H); 3,74–3,38 (m, 40H); 2,24–2,01 (m, 13H); 1,32–1,08 (m, 70H); 1,03–0,79 (m, 54H). **UV/Vis** (THF); λ_{\max} : 386 nm; **PL** (THF, $\lambda_{\text{exc.}}$: 360 nm); λ_{\max} : 418, 441, 473 (sh) nm.

3.4.2.5. ACPF-TEG (120)

Die Synthese von **ACPF-TEG** wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[297] In einem Mikrowellenreaktor wurden unter trockener Argonatmosphäre 0,127 g (0,483 mmol, 2,5 Äq.) AC und 0,1 g (0,097 mmol, 1,0 Äq.) Vorläufer-Polymer in einer Mischung aus 3,5 ml THF und 1,5 ml DMF suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde verschlossen und 48 Stunden auf 80 °C erhitzt.

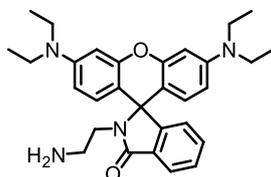
Die Reaktionsmischung wurde anschließend in eine Dialysemembran (Ausschlussgrenze 3500 Da) überführt und jeweils einen Tag gegen MeOH/Wasser (1:1), wässrige 0,4 M NaOH-Lösung, Wasser und Methanol dialysiert. Das Polymer wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Produkt als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 24 % (0,033 g, 0,024 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, THF-d₈) δ [ppm] 8,11–7,86 (m, 12H); 3,71–3,40 (m, 95H); 3,25–3,18 (m, 4H); 3,06–2,94 (m, 4H); 2,78–2,66 (m, 4H); 2,48–2,32 (m, 3H); 1,59–1,31 (m, 12H); 1,10–0,99 (m, 4H). **UV/Vis** (THF), λ_{\max} : 389 nm; **PL** (THF, $\lambda_{\text{exc.}}$: 360 nm), λ_{\max} : 419, 442, 475 (sh) nm.

3.5. Synthese der Rhodamin B-funktionalisierten Polyfluorene

3.5.1. Monomersynthesen

3.5.1.1. 2-(2-Aminoethyl)-3',6'-bis(diethylamino)spiro[isoindolin-1,9'-xanthen]-3-on (69)



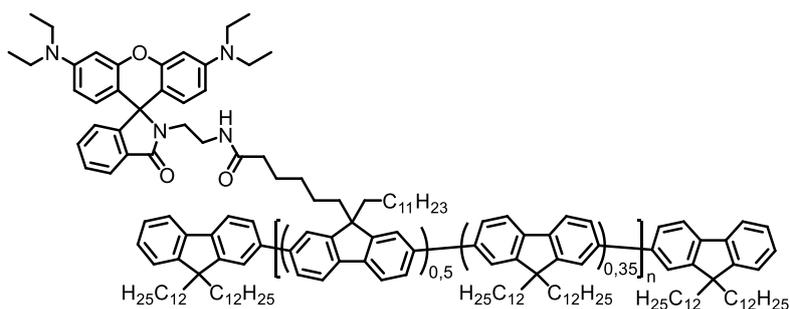
69, RhB-NH₂

Die Synthese von **RhB-NH₂** wurde nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[321]

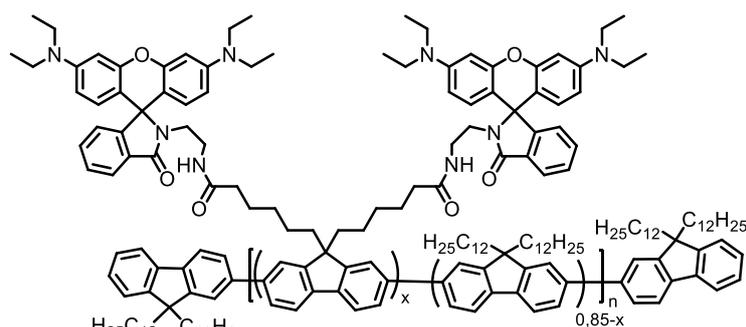
In einem 500 ml-Zweihalskolben wurden 5,0 g (10,4 mmol, 1,0 Äq.) Rhodamin B und 5,33 g (89 mmol, 8,5 Äq.) 1,2-Ethylendiamin in 200 ml Methanol gelöst und für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 500 ml wässriger 1 M Salzsäure aufgenommen und durch Zugabe von 500 ml wässriger 1 M NaOH-Lösung gefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Der pinkfarbene Feststoff wurde erneut abfiltriert, getrocknet und das Produkt in einer Ausbeute von 51 % (2,6 g, 5,36 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 7,85 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H); 7,52–7,43 (m, 2H); 7,10 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H); 6,43–6,34 (m, 4H); 6,30–6,22 (m, 2H); 5,44 (s, 3H); 3,35–3,19 (m, 11H); 2,72–2,57 (m, 2H); 1,15 (t, *J* = 7,0 Hz, 13H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄)** δ [ppm] 169,9; 153,7; 153,6; 149,2; 133,2; 130,6; 128,6; 128,5; 124,2; 123,1; 108,7; 104,7; 98,2; 66,3; 44,6; 41,6; 41,1; 13,0. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 485,2912 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 485,2911 (C₃₀H₃₇N₄O₂)).

3.5.2. Polymersynthesen



127, RhBPF-Hex-S

128, RhBPF-20 $x = 0,2$
129, RhBPF-50 $x = 0,5$

Die Synthesen der **RhB**-funktionalisierten Polyfluorene **RhBPF-20**, **RhBPF-50** und **RhBPF-Hex-S** wurden analog zur allgemeinen Synthesevorschrift 3.3.4.2 durchgeführt.

Statt **SP-OH** wurde das Amin-funktionalisierte **RhB-NH₂** eingesetzt. Die Einwaagen sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20 Zusammenfassung der Einwaagen, Ausbeuten und Umsätze (Funktionalisierungsgrade) für die Umsetzung der entschützten Vorläuferpolymere zu den entsprechenden **RhBPF**-Polymeren. Die bei den Reagenzien angegebenen Äquivalente beziehen sich auf die $-\text{COOH}$ -Äquivalente des Polymeren.

RhB-PF-	Einwaage Vorläufer			Einwaage EDC			Einwaage DMAP			Einwaage RhB-EtNH ₂			Ausbeute	
	mg	μmol (COOH)	Äq.	mg	μmol	Äq.	mg	μmol	Äq.	mg	μmol	Äq.	%	mg
20	100	82	0,4	20	102	1,2	5	41	0,5	49	102	1,2	60	112
Hex-S	114	120	0,5	29	150	1,3	6	48	0,4	73	150	1,3	60	102
50	50	112	1,0	27	140	1,3	17	140	1,3	68	140	1,3	33	67

Analytik RhB-PF-20

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] δ 7,87–7,62 (m, 12,7H); 7,43–7,39 (m, 1,4H); 7,07–7,02 (m, 0,7H); 6,42–6,35 (m, 3,2H); 6,27–6,23 (m, 1,5H); 3,34–3,25 (m, 7,9H); 3,25–3,17 (m,

2,7H); 3,09–3,00 (m, 2,1H); 2,16–2,09 (m, 5,9H); 1,62–1,06 (m, 135H); 1,02–0,80 (m, 30,4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] 172,5; 169,3; 153,9; 153,6; 152,2; 151,4; 149,4; 140,8; 140,2; 132,6; 131,1; 128,5; 128,2; 126,3; 125,6; 124,1; 123,3; 122,9; 121,9; 120,6; 120,1; 109,0; 106,1; 98,9; 65,7; 55,6; 55,5; 55,4; 44,5; 40,9; 40,3; 39,9; 36,7; 34,1; 32,0; 30,7; 30,2; 30,2; 30,1; 29,8; 29,7; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 29,4; 25,4; 24,3; 24,2; 22,8; 14,1; 12,9. GPC (THF): M_n : 11.800 g/mol; M_w : 20.300 g/mol, M_w/M_n : 1,7. UV/Vis (THF), λ_{max} : 389 nm; PL (THF, λ_{exc} : 360 nm), λ_{max} : 417, 441, 476 (sh) nm.

Analytik RhB-PF-Hex-S

^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] δ 7,90–7,63 (m, 12,7H); 7,44–7,39 (m, 1,4H); 7,09–7,02 (m, 0,7H); 6,43–6,37 (m, 2,8H); 6,30–6,19 (m, 1,4H); 3,38–3,25 (m, 6H); 3,25–3,17 (m, 1,4H); 3,10–2,99 (m, 1,4H); 2,21–2,01 (m, 9H); 1,91–1,81 (m, 1,7H); 1,54–1,36 (m, 7,0H); 1,36–1,06 (m, 85H); 1,02–0,79 (m, 22,3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] 169,4; 153,9; 153,6; 152,2; 151,4; 149,5; 140,7; 140,2; 132,6; 131,1; 128,5; 128,2; 126,3; 124,1; 122,9; 121,8; 120,6; 120,1; 109,0; 106,1; 98,9; 55,5; 55,4; 44,5; 40,9; 40,3; 39,9; 36,7; 34,1; 32,0; 30,2; 30,1; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 25,4; 24,8; 24,3; 24,2; 22,8; 14,1; 12,9. GPC (THF): M_n : 12.100 g/mol; M_w : 21.800 g/mol, M_w/M_n : 1,8. UV/Vis (THF), λ_{max} : 391 nm; PL (THF, λ_{exc} : 360 nm), λ_{max} : 417, 441, 476 (sh) nm.

Analytik RhB-PF-50

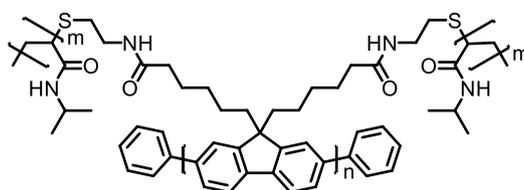
^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] δ 7,94–7,60 (m, 13,0H); 7,45–7,38 (m, 2,0H); 7,10–7,01 (m, 1,0H); 6,44–6,37 (m, 4,2H); 6,30–6,20 (m, 2H); 3,33–3,27 (m, 8,0H); 3,22–3,17 (m, 2,1H); 3,07–3,00 (m, 2,0H); 2,19–2,08 (m, 7,4H); 1,88–1,83 (m, 2,5H); 1,53–1,43 (m, 4,1H); 1,43–1,36 (m, 3,2H); 1,34–1,08 (m, 72H); 0,99–0,84 (m, 16,5H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] 173,9; 172,6; 169,4; 153,9; 153,6; 152,2; 149,4; 140,8; 140,2; 132,6; 131,1; 128,5; 128,2; 126,5; 124,1; 122,9; 121,7; 120,6; 120,2; 109,1; 99,0; 65,7; 59,8; 55,5; 51,3; 44,6; 40,8; 40,3; 39,9; 38,4; 36,7; 34,1; 32,0; 31,4; 30,2; 30,1; 29,8; 29,7; 29,7; 29,7; 29,7; 29,4; 29,4; 25,4; 24,8; 24,3; 24,2; 23,9; 22,7; 14,1; 12,9. GPC (THF): M_n : 9.300 g/mol; M_w : 17.300 g/mol, M_w/M_n : 1,9. UV/Vis (THF), λ_{max} : 389 nm; PL (THF, λ_{exc} : 360 nm), λ_{max} : 417, 441, 476 (sh) nm.

3.5.3. Herstellung der Stammlösungen und Messung der FeCl₃-konzentrationsabhängigen optischen Spektren

Zur Untersuchung der Wechselwirkung der **RhB**-substituierten Polymere wurden ca. 2×10^{-5} M Lösungen der Polymere in THF hergestellt. Zur Berechnung wurde die molare Masse einer durchschnittlichen Wiederholungseinheit des jeweiligen vollständig funktionalisierten Polymers verwendet. Die Lösungen der gesättigten Metallsalz-Lösungen in THF wurden hergestellt, indem die Salze in THF suspendiert wurden. Anschließend wurde die Suspension für 5 Minuten im Ultraschallbad belassen, wobei alle Suspensionen noch Feststoff enthielten. Der Überstand wurde danach über einen Teflonfilter filtriert und die Lösungen wurden umgehend verwendet. Zu einem Volumen von 2 ml der Polymer-Lösung wurden im Anschluss 2 ml der jeweiligen Metallsalz-Lösung gegeben, gemischt und unmittelbar nach der Umsetzung die Absorptions- und Photolumineszenzspektren (Anregung bei jeweils 360 und 510 nm) aufgenommen.

Als FeCl₃-Stammlösung wurde eine 2×10^{-3} M Lösung in THF verwendet. Bei den Polymeren wurden jeweils wieder ca. 2×10^{-5} M Lösungen verwendet, sodass die Endkonzentration nach Verdünnung mit den jeweiligen FeCl₃-Lösungen bezogen auf das Polymer bei 10^{-5} M lag.

3.6. Synthese des PNIPAM-funktionalisierten Polyfluorens



135, PNIPAMPF-100

Unter Argonatmosphäre wurde in einem trockenen Mikrowellengefäß 50 mg (0,127 mmol, 1,0 Äq.) **PF-COOH**, 78 mg (0,408 mmol, 3,2 Äq.) EDC, 1,02 g (0,408 mmol, 3,2 Äq.) **PNIPAM-NH₂** und 12 mg (0,102 mmol, 0,7 Äq.) DMAP vorgelegt. Anschließend wurde eine vorgekühlte Mischung von 3 ml Dichlormethan und 10 ml DMF zugegeben und weiterhin in einem Eisbad gekühlt. Nach der Zugabe wurde langsam über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach 16 Stunden wurde die Mischung mittels Dialyse (Ausschlussgrenze 14 kDa) gegen Wasser/Aceton (3 Tage) und Aceton (2 Tage) aufgereinigt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der resultierende Polymerfilm mit viel Wasser gewaschen. Das Polymer wurde in wenig THF gelöst und anschließend in eiskaltes *n*-Hexan gefällt. Der blassgelbe Feststoff

wurde abfiltriert und getrocknet. Das Polymer wurde in einer Ausbeute von 47 % (0,32 mg, 0,059 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 8,01–7,37 (m, 6H); 7,02–5,30 (m, 53H); 4,10–3,73 (m, 44H); 3,66–3,37 (m, 8H); 3,28–2,89 (m, 13H); 2,81–2,49 (m, 10H); 2,31–0,79 (m, 396H).

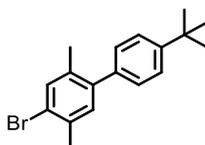
GPC (Eluent DMF, 1 g/L LiBr, 60 °C): M_n: 48,8 kg/mol, M_w: 90,9 kg/mol, M_w/M_n: 1,9.

UV/Vis (H₂O:Ac, 2:1), λ_{max}: 398 (sh) 405 nm; **PL (H₂O:Ac, 2:1, λ_{exc}:** 380 nm), λ_{max}: 426, 448, 481 (sh) nm.

3.7. Synthese der π-konjugierten Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (c-PIMs)

3.7.1. Synthese der oligozyklischen Diketone

3.7.1.1. 4-Brom-4'-(*tert*-butyl)-2,5-dimethyl-1,1'-biphenyl (210)



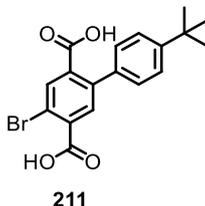
210

210 wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[410] Unter Argonatmosphäre wurden 10,0 g (56 mmol, 1,0 Äq.) 4-*tert*-Butylphenylboronsäure, 11,9 g (112 mmol, 2,0 Äq.) Natriumcarbonat, 1,8 g (5,6 mmol, 0,1 Äq.) Tetrabutylammoniumbromid, 25,6 g (97 mmol, 1,7 Äq.) 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol und 0,65 g (0,56 mmol, 0,1 Äq.) Tetrakis(triphenylphosphin) palladium(0) in einem 1000 ml-Dreihalsrundkolben vorgelegt. Der Feststoff wurde in einer für 15 Minuten mit Argon entgasten Mischung aus Wasser und Toluol (450 ml, 1:3) gelöst und anschließend unter Lichtausschluss für 16 Stunden bei 140 °C im Ölbad erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, im Anschluss über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase und *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit in einer Ausbeute von 73 % (13,1 g, 41,3 mmol) erhalten, welche nach einiger Zeit zu einem farblosen Feststoff erstarrte.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,43 (m, 3H); 7,22 (dt, *J* = 8,2, 4,0 Hz, 2H); 7,10 (s, 1H); 2,38 (s, 3H); 2,23 (s, 3H); 1,37 (s, 9H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm]** 150,1;

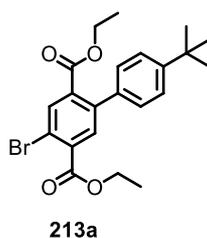
141,2; 138,1; 135,0; 134,9; 133,8; 132,3; 128,8; 125,2; 123,4; 34,7; 31,5; 22,4; 19,9. **HRMS (APCI):** $m/z [M]^+ = 316,0821$ (berechnet für $m/z [M]^+ = 316,0821$ ($C_{18}H_{21}Br$)).

3.7.1.2. 4-Brom-4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonsäure (**211**)



211 wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[410] In einem 1 l-Dreihalskolben wurden 13,4 g (42,2 mmol, 1,0 Äq.) **210** in 180 ml Pyridin suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 180 ml einer gesättigten wässrigen Kaliumpermanganatlösung (Überschuss) über 4 Stunden zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss bei 130 °C im Ölbad erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde warm filtriert, um Braunstein zu entfernen und anschließend mit Wasser und Ethylacetat gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde auf verdünnte wässrige Kaliumhydroxidlösung gegeben und fünfmal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und der Feststoff erneut in mit einer Kaliumpermanganatlösung in Pyridin oxidiert, wie oben beschrieben. Die beiden Oxidationsansätzen erhaltenen wässrigen, basischen Phasen wurden vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure stark sauer gestellt. Nach Zugabe von gesättigter, wässriger NaCl-Lösung wurde die Mischung sechsmal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 82 % (13,8 g, 36,3 mmol) erhalten.

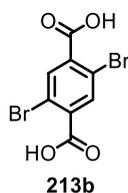
¹H-NMR (600 MHz, DMSO) δ [ppm] 13,61 (s, 1H); 13,35 (s, 1H); 7,97 (s, 1H); 7,70 (s, 1H); 7,47 (dt, $J = 8,4, 4,1$ Hz 2H); 7,32 (dt, $J = 8,4, 4,1$ Hz, 2H); 1,33 (s, 9H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 167,8; 166,6; 150,3; 139,7; 135,9; 135,8; 135,5; 133,7; 132,3; 127,9; 125,2; 118,4; 34,3; 31,1. **HRMS (APCI):** $m/z [M+H]^+ = 377,0388$ (berechnet für $m/z [M+H]^+ = 377,0383$ ($C_{18}H_{18}BrO_4$)).

3.7.1.3. 4-Brom-4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonsäureethylester (213a)

213a wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[410] 7,0 g (18,6 mmol, 1,0 Äq.) **211** wurden in einem 250 ml-Rundkolben in 56 ml (959 mmol, 52 Äq.) Ethanol suspendiert und vorsichtig 9,1 ml (171 mmol, 9,20 Äq.) konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Die Mischung wurde für 16 Stunden unter Rückfluss bei 100 °C im Ölbad erhitzt und anschließend abgekühlt. Die Mischung wurde in Wasser gegossen und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als fester Phase und einem Lösungsmittelgemisch von 5 % Ethylacetat in *n*-Hexan als Eluent. Das Produkt wurde in Form eines farblosen, wachsartigen Feststoffes in einer Ausbeute von 83 % (6,70 g, 15,5 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,06 (d, *J* = 3,1 Hz, 1H); 7,77 (s, 1H); 7,42 (dt, *J* = 8,5, 4,2 Hz, 2H); 7,24 (dt, *J* = 8,5, 4,2 Hz, 2H); 4,41 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H); 4,11 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H); 1,40 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H); 1,35 (s, 9H); 0,98 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 167,0; 165,7; 151,1; 141,4; 136,6; 135,2; 134,9; 134,7; 133,2; 128,1; 125,3; 119,9; 62,1; 61,6; 34,7; 31,5; 14,3; 13,6. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 433,1016 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 433,1009 (C₂₂H₂₆BrO₄)).

3.7.1.4. 2,5-Dibromterephthalsäure (212)

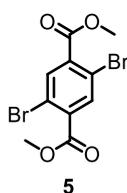


212 wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[549] In einem 2 l-Dreihalsrundkolben wurde 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (26,2 g, 99,0 mmol, 1,0 Äq.) in 100 ml *tert*-Butanol suspendiert und mit 1000 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde auf 100 °C im Ölbad erhitzt und portionsweise eine Gesamtmenge von 76,0 g (481 mmol, 4,9 Äq.) Kaliumpermanganat über einen Zeitraum von 2 Stunden zugegeben. Nach weiteren 16 Stunden bei 100 °C im Ölbad wurde die Reaktionsmischung vorsichtig mit 10 ml Ethanol versetzt und der Rückstand

abfiltriert (Braunstein). Es wurde mit konzentrierter Salzsäure stark sauer gestellt und der sich bildende Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 32 % (10,3 g, 31,9 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $d_6\text{-DMSO}$) δ [ppm] 13,89 (s, 2H); 8,01 (s, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $d_6\text{-DMSO}$) δ [ppm] 165,5; 137,0; 134,9; 118,8. Die NMR-Spektren stimmen mit der Literatur überein.^[550]

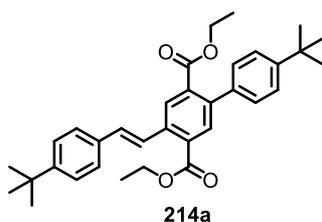
3.7.1.5. Dimethyl-2,5-dibromterephthalat (213b)



Unter Argonatmosphäre wurden in einem trockenen 250 ml-Dreihalskolben 13,7 g (42 mmol, 1,0 Äq.) **212** vorgelegt und in 150 ml trockenem Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 2 Tropfen *N,N*-Dimethylformamid wurden tropfenweise 9,2 ml (127 mmol, 3,0 Äq.) Thionylchlorid zugegeben. Nach 4 Stunden bei 100 °C im Ölbad wurde die Reaktionsmischung über Vakuumdestillation bei 90 °C vom Lösungsmittel befreit und anschließend in 10 ml trockenem Chloroform gelöst. Es wurden vorsichtig 50 ml Methanol (1,23 mmol, 29 Äq.) zugegeben und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form eines beigen Feststoffes in einer Ausbeute von 80 % (11,9 g, 33,9 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] 8,04 (s, 2H); 3,95 (s, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] 164,4; 136,4; 135,2; 120,1; 53,0. Die NMR-Spektren stimmen mit der Literatur überein.^[551]

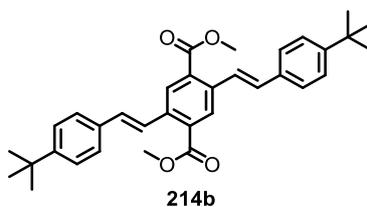
3.7.1.6. (*E*)-4'-(*tert*-Butyl)-4-[4-(*tert*-butyl)styryl]-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonsäureethylester (214a)



214a wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[410] In einem trockenen 250 ml-Zweihalsrundkolben wurden unter Argonatmosphäre 6,00 g (13,85 mmol, 1,0 Äq.) **213a**, 0,16 g (0,69 mmol, 0,05 Äq.) Palladium(II)acetat und 0,21 g (0,69 mmol, 0,05 Äq.) Tris(*o*-tolyl)phosphin in 110 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Anschließend wurden nacheinander 7,6 ml (42 mmol, 3,0 Äq.) 4-*tert*-Butylstyrol und 7,7 ml (55 mmol, 4,0 Äq.) Triethylamin zugegeben, und die Reaktionsmischung für 20 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Stunden im Ölbad auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in 100 ml Wasser gegossen und die wässrige Phase sechsmal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit wässriger, halbkonzentrierter Salzsäure gewaschen, wobei sich die Lösung von bräunlich rot zu gelb entfärbte und eine starke, hellblaue Photolumineszenz unter Tageslicht sichtbar wurde. Die organischen Phasen wurden darüber hinaus jeweils einmal mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nachdem über Magnesiumsulfat getrocknet wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene gelbe Öl wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus 20 % Dichlormethan in *n*-Hexan und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Anschließend wurde in Dichlormethan gelöst, wenig Ethanol zugegeben und am Rotationsverdampfer soviel Dichlormethan entfernt, bis sich ein Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff in einer Ausbeute von 74 % (5,30 g, 10,34 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,13 (s, 1H); 7,99-7,93 (m, 2H); 7,53 (dt, *J* = 8,3, 4,0 Hz, 2H); 7,46-7,40 (m, 4H); 7,30 (dt, *J* = 8,5, 4,2 Hz, 2H); 7,14 (d, *J* = 16,3 Hz, 1H); 4,42 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H); 4,14 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H); 1,42 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H); 1,38 (s, 9H); 1,36 (s, 9H); 0,97 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 168,7; 167,0; 151,5; 150,7; 140,4; 137,9; 137,5; 134,7; 134,6; 132,8; 132,3; 130,9; 128,2; 128,1; 126,9; 125,8; 125,3; 125,2; 61,5; 61,4; 34,8; 34,7; 31,5; 31,4; 14,5; 13,6. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 513,3003 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 513,2999 (C₃₄H₄₁O₄)).

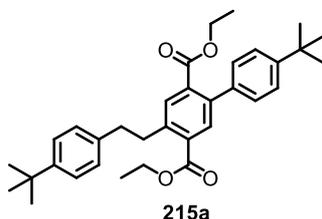
3.7.1.7. Dimethyl-2,5-bis[(*E*)-4-(*tert*-butyl)styryl]terephthalat (**214b**)



214b wurde nach dem gleichen Verfahren wie **214a** hergestellt. Es wurden 10,0 g (28,4 mmol, 1,0 Äq.) **213b**, 0,64 g (2,84 mmol, 0,1 Äq.) Palladium(II)acetat, 0,87 g (2,84 mmol, 0,10 Äq.) Tris(*o*-tolyl)phosphin, 100 ml of *N,N*-Dimethylformamid, 31,2 ml (170 mmol, 5,99 Äq.) 4-*tert*-Butylstyrol und 48 ml (340 mmol, 12 Äq.) Trimethylamin verwendet. Das entstandene gelbe Öl wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus 10 % Ethylacetat in *n*-Hexan als mobile Phase und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Anschließend wurde in Dichlormethan gelöst, wenig Ethylacetat zugegeben und am Rotationsverdampfer soviel Dichlormethan entfernt, bis sich ein Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 79 % (11,5 g, 22,5 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 8,24 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H); 7,86 (d, *J* = 16,2 Hz, 1H); 7,52 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H); 7,43 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H); 7,10 (d, *J* = 16,2 Hz, 1H); 4,00 (s, 3H); 1,36 (s, 9H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄)** δ [ppm] 167,2; 151,5; 137,1; 134,0; 131,9; 131,3; 128,9; 126,6; 125,7; 125,0; 52,6; 34,5; 31,2. **HRMS (APLI):** *m/z* [M]⁺ = 510,2155 (berechnet für *m/z* [M]⁺ = 510,2770 (C₃₄H₃₈O₄)).

3.7.1.8. 4'-(*tert*-Butyl)-4-[4-(*tert*-butyl)phenethyl]-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonsäureethylester (**215a**)

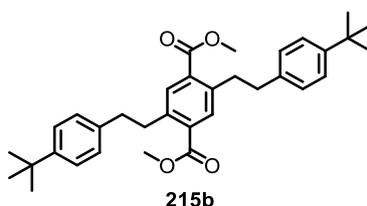


In einem 250 ml-Büchi-, „*miniclave*“-Druckreaktor wurden 5,20 g (10,1 mmol, 1,00 Äq.) **214a** in 50 ml Dichlormethan gelöst. Nach der Zugabe von 0,43 g (0,43 mmol, 0,04 Äq.) Palladium auf Kohle (10 %) und 88 ml Methanol wurde der Reaktor mehrfach evakuiert und ein Wasserstoffdruck von 1,5 bar eingestellt. (**Achtung: Mischungen von Palladium auf Kohle können sich spontan selbst entzünden**). Es wurde solange ein Druck von 1,5 bar Wasserstoff wiederhergestellt, bis das Manometer über einen Zeitraum von einigen Stunden keinen sichtbaren Druckverlust anzeigte (ca. 16 Stunden). Nach der beendeten Reaktion wurde die Reaktionsmischung über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde als weißer, wachsartiger Feststoff in einer Ausbeute von >99 % (5,20 g, 10,1 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,91 (s, 1H); 7,67 (s, 1H); 7,43 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,35 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,27 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,23 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H); 4,39 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H); 4,10 (q, *J* = 7,1 Hz, 2H); 3,33–3,28 (m, *J* = 16,7 Hz, 2H); 2,96–2,91 (m, *J* = 16,7 Hz, 2H); 1,39

(t, $J = 7,1$ Hz, 4H); 1,37 (s, 9H); 1,33 (s, 9H); 0,96 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 168,6; 167,1; 150,6; 149,0; 142,4; 139,9; 138,9; 137,7; 134,4; 132,8; 132,3; 132,2; 128,3; 128,3; 125,4; 125,2; 61,3; 61,2; 37,6; 36,3; 34,7; 34,5; 31,6; 31,5; 14,5; 13,6. HRMS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 515,3159$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 515,3156$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{O}_4$)).

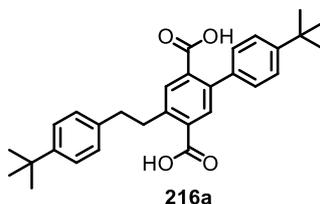
3.7.1.9. Dimethyl-2,5-bis[4-(*tert*-butyl)phenethyl]terephthalat (215b)



215b wurde nach dem gleichen Verfahren wie **215a** hergestellt. Es wurden 2,96 g (5,80 mmol, 1,0 Äq.) **214b**, 0,19 g (0,18 mmol, 0,03 Äq.) Palladium auf Kohle (10 %), 70 ml Dichlormethan und 100 ml 2-Propanol verwendet. Das Produkt wurde als weißer, wachsartiger Feststoff in einer Ausbeute von >99 % (2,98 g, 5,79 mmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 7,75 (s, 2H); 7,34 (dt, $J = 8,3, 4,1$ Hz, 4H); 7,19 (dt, $J = 8,3, 4,1$ Hz, 4H); 3,92 (s, 6H); 3,25–3,21 (m, 4H); 2,90–2,85 (m, 4H); 1,33 (s, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 167,5; 148,9; 141,2; 138,8; 133,3; 132,6; 128,3; 125,4; 52,3; 37,7; 36,3; 34,5; 31,6. HRMS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 515,3055$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 515,3156$ ($\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{O}_4$)).

3.7.1.10. 4'-(*tert*-Butyl)-4-[4-(*tert*-butyl)phenethyl]-[1,1'-biphenyl]-2,5-dicarbonsäure (216a)

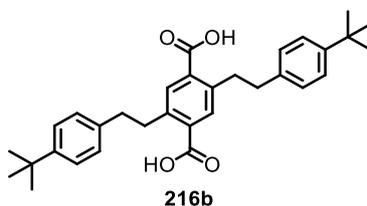


In einem 250 ml-Rundkolben wurden 5,08 (9,87 mmol, 1,0 Äq.) **215a** und 10,98 g (85 w%, 170 mmol, 20 Äq.) Kaliumhydroxid in 13 ml Wasser und 65 ml Ethanol suspendiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei 120 °C im Ölbad zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit halbkonzentrierter wässriger Salzsäure auf pH = 1 gestellt. Die Mischung wurde fünfmal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde

unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als weißes Pulver in einer Ausbeute von 82 % (3,70 g, 8,07 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, d₆-DMSO) δ [ppm] 13,04 (s, 2H); 7,77 (s, 1H); 7,64 (s, 1H); 7,44 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H); 7,33–7,28 (m, 4H); 7,21 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 3,24–3,17 (m, 2H); 2,85–2,79 (m, 2H); 1,31 (s, 9H); 1,27 (s, 9H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, d₆-DMSO)** δ [ppm] 169,2; 168,0; 149,7; 148,2; 141,4; 138,6; 137,9; 136,8; 135,1; 132,3; 132,0; 132,0; 131,1; 131,1; 127,9; 125,1; 125,0; 36,8; 35,5; 34,2; 34,0; 31,2; 31,1. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 459,2539 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 459,2530 (C₃₀H₃₅O₄)).

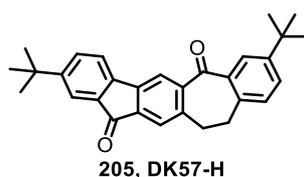
3.7.1.11. 2,5-Bis[4-(*tert*-butyl)phenethyl]terephthalsäure (216b)



216b wurde nach dem gleichen Verfahren wie **216a** hergestellt. Es wurden 4,10 g (7,97 mmol, 1,0 Äq.) **215b**, 5,43 g (136 mmol, 17 Äq.) Natriumhydroxid, 20 ml Wasser und 150 ml Ethylenglycol verwendet. Die Mischung wurde für 16 Stunden auf 160 °C im Ölbad erhitzt. Das Produkt wurde als weißes Pulver in einer Ausbeute von 92 % (3,55 g, 7,29 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, d₆-DMSO) δ [ppm] 13,17 (s, 2H); 7,73 (s, 2H); 7,30 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 7,17 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 3,18–3,10 (m, 4H); 2,81–2,74 (m, 4H); 1,26 (s, *J* = 12,4 Hz, 18H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, d₆-DMSO)** δ [ppm] 168,3; 148,1; 140,0; 138,5; 133,1; 132,4; 127,9; 124,9; 36,9; 35,5; 34,0; 31,2. **MALDI-TOF:** *m/z* [M⁺+Na]⁺ = 509,2655 (berechnet für *m/z* [M+Na]⁺ = 509,2668 (C₃₂H₃₈NaO₄)).

3.7.1.12. 3,9-Di-*tert*-butyl-13,14-dihydrobenzo[4,5]cyclohepta[1,2-*b*]fluorene-5,11-dion (205)

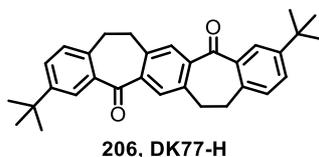


205 wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[410] Unter Argonatmosphäre wurden in einem trockenen 250 ml-Dreihalsrundkolben 2,0 g (4,36 mmol, 1,0 Äq.) **216a** in 50 ml

trockenem Dichlormethan suspendiert. Nach Zugabe von 2 Tropfen DMF wurden 5,3 ml (27 mmol, 6,3 Äq.) Thionylchlorid zugetropft. Es wurde für 16 Stunden bei 60 °C im Ölbad unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei 60 °C durch Vakuumdestillation eingengt. Der Rückstand wurde unter Argon in 250 ml Dichlormethan gelöst und bei 0 °C 1,25 g (9,38 mmol, 2,2 Äq.) Aluminium(III)chlorid zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur aufgewärmt und anschließend vorsichtig in 100 ml eiskalte, ca. 10 %ige, wässrige Salzsäure gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase in einem Lösungsmittelgradienten von 5 % Ethylacetat auf 10 % Ethylacetat in *n*-Hexan. Das Produkt wurde in Form gelber Kristalle in einer Ausbeute von 97 % (1,79 g, 4,24 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,06 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H); 7,98 (s, 1H); 7,72 (dd, *J* = 1,8, 0,5 Hz, 1H); 7,57–7,46 (m, 4H); 7,19 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H); 3,24–3,16 (m, 4H); 1,36 (s, 9H); 1,35 (s, 9H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 196,3; 194,0; 153,1; 150,0; 144,8; 142,6; 142,5; 141,7; 139,4; 137,4; 137,3; 134,6; 132,3; 130,4; 129,9; 127,6; 125,1; 121,9; 121,7; 120,5; 35,2; 34,8; 34,7; 34,5; 31,4; 31,3. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 423,2359 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 423,2319 (C₃₀H₃₁O₂)).

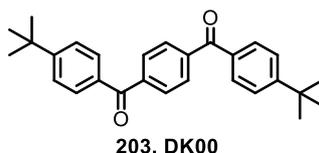
3.7.1.13. 3,11-Di-*tert*-butyl-7,8,15,16-tetrahydrobisbenzo[4,5]cyclohepta[1,2-*a*:1',2'-*d*]-benzen-5,13-dion (206)



206 wurde nach dem gleichen Verfahren wie **205** hergestellt. Es wurden im ersten Schritt 3,84 g (7,89 mmol, 1,0 Äq.) **216b**, 6,9 ml (95 mmol, 12 Äq.) Thionylchlorid und 180 ml Dichlormethan verwendet. Für den zweiten Reaktionsschritt wurden 6,53 g (49,0 mmol, 6,2 Äq.) Aluminium(III)chlorid und 200 ml Dichlormethan verwendet und für 3 Stunden bei 0 °C gerührt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch unter Verwendung von Kieselgel als feste Phase in einem Lösungsmittelgradienten von 5 % Ethylacetat auf 10 % Ethylacetat in *n*-Hexan. Das Produkt wurde in Form beiger Kristalle in einer Ausbeute von 61 % (2,15 g, 4,77 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,05 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H); 7,84 (s, 2H); 7,49 (dd, *J* = 8,0, 2,2 Hz, 2H); 7,18 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H); 3,24–3,18 (m, 8H); 1,35 (s, 18H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 195,8; 149,8; 141,9; 139,9; 139,6; 137,7; 131,4; 130,2; 129,7; 127,5; 34,8; 34,7; 34,4; 31,4. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 451,2639 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 451,2632 (C₃₂H₃₅O₂)).

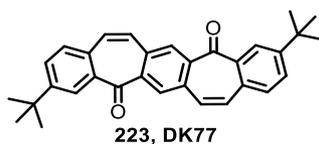
3.7.1.14. 4,4'-Bis(*tert*-butyl)terephthalphenon (203)



In einem trockenen 100 ml-Dreihalskolben wurde unter Argonatmosphäre 4,0 g (19,7 mmol, 1,0 Äq.) Terephthalsäuredichlorid in 45,6 ml (296 mmol, 15,0 Äq.) *tert*-Butylbenzol gelöst und 7,88 g (59,1 mmol, 3,0 Äq.) Aluminium(III)chlorid zugegeben. Die Reaktion wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss auf 200 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es wurde wenig Ethylacetat zugegeben und bei ca. -20 °C kristallisiert. Die weißen Kristalle werden abfiltriert und zwei weitere Male aus Ethylacetat umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form weißer Plättchen in einer Ausbeute von 32 % (2,5 g, 6,27 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,88 (s, 4H); 7,80 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 7,53 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 1,38 (s, 18H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 195,9; 157,0; 141,0; 134,4; 130,4; 129,7; 125,6; 35,3; 31,3. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 399,2347 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 399,2319 (C₂₈H₃₁O₂)).

3.7.1.15. 3,11-Di-*tert*-butyl-bisbenzo[4,5]cyclohepta[1,2-*a*:1',2'-*d*]benzen-5,13-dion (223)



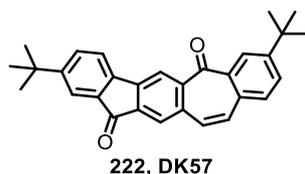
223 wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift hergestellt.^[509,510]

Unter einer Argonatmosphäre wurden in einem trockenen 500 ml-Zweihalskolben 1,8 g (4,0 mmol, 1,0 Äq.) **DK77-H**, 1,6 g (8,8 mmol, 2,2 Äq.) *N*-Bromsuccinimid und 14 mg (40 μmol, 0,01 Äq.) Dibenzoylperoxid für 4 Stunden in Tetrachlorkohlenstoff bei 120 °C im Ölbad unter

Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension filtriert und das Filtrat mittels Vakuumdestillation vom Lösungsmittel getrennt. Anschließend wurde der Rückstand in 70 ml trockenem *N,N*-Dimethylformamid aufgenommen und auf 0 °C abgekühlt. Nach der Zugabe von 1,3 ml (10,0 mmol, 2,5 Äq.) 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en (DBN) färbte sich die Lösung von gelb nach braun. Nachdem 4 Stunden im Ölbad auf 80 °C erhitzt wurde, färbte sich die Reaktionsmischung schwarz. Nach der Zugabe von 500 ml ca. 10 %iger Salzsäure wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus 20 % Ethylacetat in *n*-Hexan und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Das Produkt wurde aus Toluol kristallisiert und in Form gelber Kristalle in einer Ausbeute von 49 % (0,86 g, 1,9 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,37 (s, 2H); 8,27 (d, *J* = 2,1 Hz, 2H); 7,69 (dd, *J* = 8,2, 2,2 Hz, 2H); 7,48 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,12 (d, *J* = 12,0 Hz, 2H); 7,05 (d, *J* = 12,1 Hz, 2H); 1,40 (s, 18H). **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃)** 192,5; 152,6; 140,3; 137,9; 134,7; 133,5; 132,8; 132,4; 131,4; 130,4; 130,1; 126,9; 35,1; 31,2. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 447,2321 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 447,2319 (C₃₂H₃₁O₂)).

3.7.1.16. 3,9-Di-*tert*-butyl-benzo[4,5]cyclohepta[1,2-*b*]fluoren-5,11-dion (222)

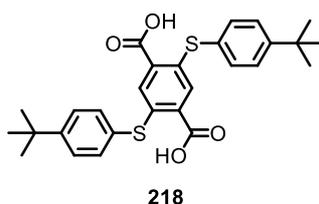


222 wurde nach dem gleichen Verfahren wie **223** hergestellt.^[410] Es wurden im ersten Schritt 0,20 g (0,47 mmol, 1,0 Äq.) **DK57-H**, 0,22 g (1,2 mmol, 2,6 Äq.) *N*-Bromsuccinimid und 2 mg (5 μmol, 0,01 Äq.) Dibenzoylperoxid eingesetzt. Anschließend wurden 8 ml *N,N*-Dimethylformamid und 0,1 ml (0,7 mmol, 1,5 Äq.) 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en (DBN) eingesetzt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus 5 % Ethylacetat in *n*-Hexan und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert und in Form gelber Kristalle in einer Ausbeute von 66 % (0,13 g, 0,31 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,29 (s, 1H); 8,22 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H); 7,79 (s, 1H); 7,77 (dd, *J* = 1,6, 0,7 Hz, 1H); 7,71 (dd, *J* = 8,2, 2,2 Hz, 1H); 7,60 (dd, *J* = 7,9, 1,7 Hz, 1H); 7,58 (dd, *J* = 7,9, 0,6 Hz, 1H); 7,51 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H); 7,09 (d, *J* = 12,0 Hz, 1H); 7,03 (d, *J* = 12,0

Hz, 1H); 1,41 (s, 9H); 1,36 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 193,5; 193,2; 153,7; 153,0; 143,1; 143,1; 141,6; 138,1; 137,1; 136,1; 135,1; 132,8; 132,7; 132,2; 131,2; 130,5; 130,2; 126,8; 126,8; 122,0; 121,7; 121,1; 35,3; 35,3; 31,3; 31,3. **FD(MS)**: $m/z = 420,2493$ (berechnet für $m/z = 420,2089$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2$)).

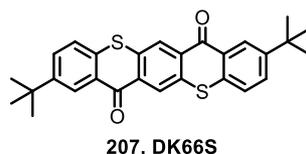
3.7.1.17. 2,5-Bis(4-*tert*-butylphenylthio)terephthalsäure (218)



In einem trockenen 500 ml-Zweihalsrundkolben wurden unter Argonatmosphäre 15,23 g (40,1 mmol, 1,0 Äq.) Diethyl-2,5-dibromterephthalat (**213b**), 33,2 g (240 mmol, 6,0 Äq.) Kaliumcarbonat und 29,0 ml (168 mmol, 4,2 Äq.) 4-*tert*-Butylthiophenol vorgelegt. Anschließend wurde in 310 ml trockenem DMF gelöst und für 20 Stunden auf 120 °C erhitzt, wobei weitere 150 ml DMF zugegeben wurden, nachdem die resultierende Suspension durch den Magnetrührer nicht mehr gerührt werden konnte. Im Anschluss wurde die Mischung in Wasser gegeben und die wässrige Phase mit wenig Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase in wässrige, 1 M HCl gegeben und der entstehende gelbe Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wurde mit heißem Toluol trituriert und der Feststoff anschließend erneut abfiltriert. Es wurde mit wenig Aceton gewaschen und das Produkt als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 93 % (19,2 g, 38,8 mmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] 13,35 (s, 2H); 7,56–7,52 (m, 4H); 7,48–7,44 (m, 4H); 7,31 (s, 2H); 1,32 (s, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] 166,4; 152,1; 137,5; 134,4; 131,0; 129,3; 128,4; 127,0; 34,5; 30,9. **HRMS (APCI)**: m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 495,1658$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 495,1658$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{S}_2$)).

3.7.1.18. 2,9-Di-*tert*-butylthiochromeno[2,3-*b*]thioxanthen-7,14-dion (207)



Unter Argon wurde in einem trockenen 250 ml-Zweihalsrundkolben 3,00 g (6,06 mmol, 1,0 Äq.) **218**, in einer Mischung aus 6 ml DMF und 60 ml Thionylchlorid suspendiert und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung klar wurde. Anschließend wurden alle

flüchtigen Substanzen über Vakuumdestillation bei 100°C (oberhalb setzt Schwarzfärbung ein) entfernt. Es wurde in 100 ml DCM gelöst, auf 0 °C gekühlt und 18 ml (163 mmol, 26,9 Äq.) Titan(IV)chlorid in 20 ml DCM tropfenweise zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht aufgewärmt und nach etwa 16 Stunden in ein Eis/Wasser-Gemisch gegeben. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Dichlormethan (3x) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt wurde, wurde aus einer Mischung aus Dichlormethan und *n*-Hexan umkristallisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit eiskaltem *n*-Hexan und wenig eiskaltem Aceton gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wurde als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 86 % (2,40 g, 5,23 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,87 (s, 2H); 8,66 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H); 7,77 (dd, *J* = 8,5, 2,3 Hz, 2H); 7,59 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H); 1,45 (s, 18H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃)** δ [ppm] 179,5; 150,0; 134,8; 133,8; 131,1; 131,0; 128,4; 128,0; 126,2; 126,0; 35,0; 31,2. **HRMS (APCI):** *m/z* [M+H]⁺ = 459,1482 (berechnet für *m/z* [M+H]⁺ = 459,1447 (C₂₈H₂₇O₂S₂)).

3.7.1.19. *N,N'*-Bis(octyl)chinacridon (220)

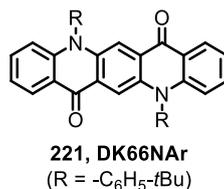


Unter Argon wurden in einem trockenen 100 ml-Zweihalsrundkolben 1,54 g Natriumhydrid (60w% mit Mineralöl, 38,4 mmol, 6,0 Äq.), 0,83 g (2,56 mmol, 0,4 Äq.) TBAB und 2,0 g (6,40 mmol, 1,0 Äq.) Chinacridon (**219**) in 60 ml trockenem THF suspendiert. Es wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei die Mischung sich blau färbte. Anschließend wurden 4,4 ml (25,6 mmol, 4,0 Äq.) 1-Bromooctan zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionskolben wurde vorsichtig mit Methanol versetzt und eine weitere Stunde erhitzt. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit einer Mischung aus 50 % Dichlormethan in *n*-Hexan und Kieselgel als feste Phase aufgereinigt. Die Lösungsmittel wurden *in vacuo* entfernt und das Produkt als roter Feststoff in einer Ausbeute von 47 % (1,60 g, 2,98 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,70 (s, 2H); 8,53 (dd, *J* = 8,0, 1,7 Hz, 2H); 7,72 (ddd, *J* = 8,7, 6,8, 1,8 Hz, 2H); 7,47 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H); 7,23 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 4,48 (t, *J* = 8,3 Hz,

4H); 2,00 (p, $J = 7,9, 7,5$ Hz, 4H); 1,64 (p, $J = 7,4$ Hz, 4H); 1,53–1,45 (m, 4H); 1,44–1,31 (m, 12H); 0,93 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 178,0; 142,2; 135,6; 134,4; 128,0; 126,2; 121,0; 120,7; 114,5; 113,4; 46,3; 31,8; 29,4; 29,3; 27,1; 27,0; 22,6; 14,1. HRMS (APCI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 537,3477$ (berechnet für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 537,3476$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2$)).

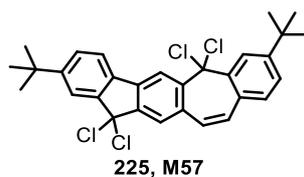
3.7.1.20. *N,N'*-Bis(4-*tert*-butylphenyl)chinacridon (**221**)



In einem trockenen 250 ml Zweihalsrundkolben wurden unter Argonatmosphäre 0,702 g (0,381 mmol, 0,8 Äq.) 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion, 0,363 g (1,91 mmol, 0,4 Äq.) Kupfer(Diodid), 2,63 g (19,1 mmol, 4,0 Äq.) Kaliumcarbonat, 5,00 g (19,2 mmol, 4,0 Äq.) 1-(*tert*-Butyl)-4-iodbenzol und 1,60 g (4,76 mmol, 1,0 Äq.) Chinacridon (**219**) vorgelegt und in 150 ml DMF suspendiert. Die Mischung wurde auf 190 °C (Heizblock) erhitzt und für 36 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die Reaktionsmischung wurde mit Methanol versetzt und abgekühlt. Der resultierende Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser und wenig eiskaltem Aceton gewaschen. Das Produkt wurde als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 82 % (2,25 g, 3,90 mmol) erhalten.

^1H -NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K) δ [ppm] 8,42 (dd, $J = 8,1, 1,4$ Hz, 2H), 8,11 (s, 2H), 7,78 – 7,75 (m, 4H), 7,53 – 7,47 (m, 2H), 7,37 – 7,34 (m, 4H), 7,23 – 7,20 (m, 2H), 6,77 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 1,53 (s, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K) δ [ppm] 178,3; 153,5; 144,4; 138,2; 136,4; 134,1; 129,6; 128,4; 127,4; 125,9; 121,4; 121,0; 117,2; 115,4; 35,2; 31,7. Die NMR-Spektren stimmen mit der Literatur überein.^[515]

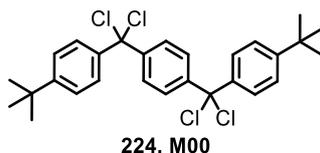
3.7.1.21. 2,8-Di-*tert*-butyl-6,6,14,14-tetrachloro-6,11,12,14-tetrahydrobenzo[4,5]cyclohepta[1,2-*b*]fluoren (**225**)



M57 wurde nach Literaturvorschriften hergestellt.^[477,482] In einem trockenen 50 ml-Zweihalsrundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1,40 g (3,31 mmol, 1,0 Äq.) **205** und 3,64 g (17,5

mmol, 5,3 Äq.) Phosphorpentachlorid in 10 ml Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 12 Stunden auf 120 °C erhitzt und anschließend bei 90 °C über Vakuumdestillation eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde weitere 45 Minuten bei 90 °C getrocknet. Das Produkt wurde als gelber, wachsartiger Feststoff erhalten und nach Trocknung im Hochvakuum ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

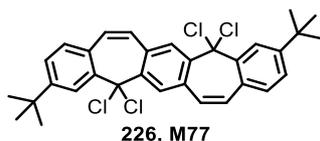
3.7.1.22. 1,4-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)dichloromethyl)benzol (224)



M00 wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.1.21 dargestellt. Es wurden 2,00 g (5,02 mmol, 1,0 Äq.) **203**, 2,30 g (11,04 mmol, 2,2 Äq.) Phosphorpentachlorid und anstelle von Toluol wurden 19 ml Phosphoroxychlorid eingesetzt. Das Produkt wurde als graues Pulver erhalten und nach Trocknung im Hochvakuum ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

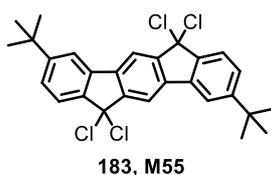
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7,62 (s, 4H); 7,54 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H); 7,39 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H); 1,34 (s, 18H). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 152,6; 145,0; 140,7; 127,4; 127,3; 125,3; 91,5; 34,8; 31,4.

3.7.1.23. 3,11-Di-*tert*-butyl-5,5,13,13-tetrachlor-bisbenzo[4,5]cyclohepta[1,2-*a*:1',2'-*d*]benzen-5,13-dion (226)



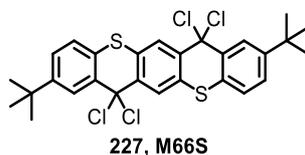
M77 wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.1.21 dargestellt. Es wurden 1,20 g (2,66 mmol, 1,0 Äq.) **206**, 2,48 g (11,9 mmol, 4,5 Äq.) Phosphorpentachlorid und anstelle von Toluol 10 ml Phosphoroxychlorid eingesetzt. Das Produkt wurde als gelber, wachsartiger Feststoff erhalten und nach Trocknung im Hochvakuum ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 151,4; 137,6; 137,1; 133,1; 132,6; 131,2; 130,3; 129,6; 126,9; 125,5; 121,78; 91,1; 34,5; 30,7.

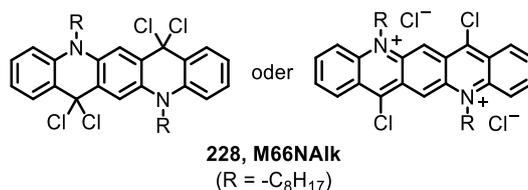
3.7.1.24. 3,9-Di-*tert*-butyl-6,6,12,12-tetrachloro-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorene (183)

M55 wurde nach Literaturvorschriften hergestellt.^[477,482] In einem trockenen 50 ml-Zweihalsrundkolben wurden unter Argonatmosphäre 1,80 g (4,56 mmol, 1,0 Äq.) **204** und 4,56 g (21,9 mmol, 4,8 Äq.) Phosphorpentachlorid in 22 ml Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 16 Stunden auf 120 °C erhitzt, der entstandene Feststoff abfiltriert und mit eiskaltem Diethylether gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als zitronengelber, Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8,04 (s, 2H); 7,75 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H); 7,71 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H); 7,48 (dd, *J* = 8,1, 1,8 Hz, 2H); 1,42 (s, 18H). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 153,8; 148,8; 143,0; 137,0; 134,6; 125,7; 123,2; 116,3; 115,4; 81,2; 34,2; 30,3.

3.7.1.25. 2,9-Di-*tert*-butyl-7,7,14,14-tetrachlorthiochromen[2,3-*b*]thioxanthen (227)

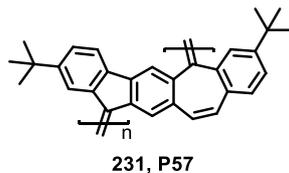
M66S wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.1.21 dargestellt. Es wurden 2,0 g (4,36 mmol, 1,0 Äq.) **207** und 3,63 g (17,44 mmol, 4,0 Äq.) Phosphorpentachlorid in 20 ml Phosphoroxychlorid (statt Toluol) gelöst. Die rote Suspension wurde filtriert und ein gelber Feststoff erhalten, welcher umgehend mit eiskaltem Diethylether gewaschen wurde und nach Trocknung im Hochvakuum weiter umgesetzt wurde.

3.7.1.26. 7,7,14,14-Tetrachlor-5,12-dioctyl-5,7,12,14-tetrahydroquinolino[2,3-*b*]acridin (228)

228 wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.1.21 dargestellt. Es wurden 0,50 g (0,932 mmol, 1,0 Äq.) **220** und 0,446 g (2,14 mmol, 2,3 Äq.) Phosphorpentachlorid in 3,5 ml Phosphoroxychlorid (statt Toluol) gelöst. Der grüne Rückstand wurde nach Trocknung im Hochvakuum ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

3.7.2. Polymersynthesen unter Verwendung von Dicobaltoctacarbonyl

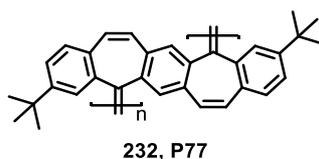
3.7.2.1. P57 (231)



P57 wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.^[477] In einem trockenen 50 ml-Schlenkrohr wurden 0,80 g (1,51 mmol, 1,0 Äq.) **M57** und 1,78 g (5,20 mmol, 3,4 Äq.) Dicobaltoctacarbonyl unter Argon vorgelegt. Anschließend wurden 15 ml trockenes Chlorbenzol zugegeben und sofort in ein auf 100 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht, wobei sofort eine heftige Gasentwicklung einsetzt (**Achtung: Reaktion entwickelt große Mengen an CO-Gas, Co₂CO₈ sollte sehr sorgfältig behandelt werden, da eine Selbstentzündung eintreten kann**). Nach 50 Minuten wurden 6,1 ml 1,2-Dibromethan zugegeben und weitere 10 Minuten bei 100 °C belassen. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und in 700 ml saures, wässriges Methanol (6:1 Methanol:wässrige 2 M Salzsäure) gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert, mit großen Mengen Methanol gewaschen und anschließend über Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, Ethylacetat, Chloroform) gereinigt und fraktioniert. Die Aceton- und Ethylacetat-Fraktion wurden erneut in Methanol gefällt und als rote Feststoffe in einer Ausbeute von 51 % (Aceton-Fraktion, 0,30 g, 0,77 mmol) und 33 % (Ethylacetat-Fraktion, 0,19 g, 0,49 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 9,08–6,07 (m, 10 H); 1,79–0,40 (m, 21 H). Die Signale im ¹³C{¹H}-NMR erscheinen als nicht-basisliniengetrennte Multipletts, aus diesem Grund sind die Signalbereiche angegeben: **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄)** δ [ppm] 154,4–147,0, 143,2–135,3, 134,0–115,6, 35,4–33,6, 31,3. **GPC** (Ethylacetat-Fraktion): M_n: 10.400 g/mol; M_w: 14.400 g/mol, M_w/M_n: 1,39. **S_{BET}**: 444 m²/g. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max}: 321, 485 nm. **TGA (Ar)**: T_{5%} = 346 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Ethylacetat-Fraktion.

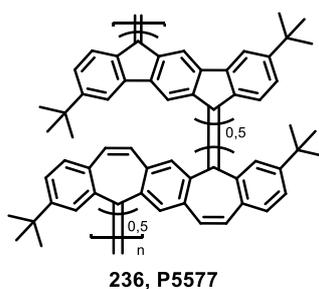
3.7.2.2. P77 (232)



P77 wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.2.1 dargestellt. Es wurden 1,37 g (2,46 mmol, 1,0 Äq.) **M77**, 2,90 g (8,49 mmol, 3,5 Äq.) Dicobaltoctacarbonyl, 20 ml Chlorbenzol und 10 ml 1,2-Dibromethan eingesetzt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 82 % (Aceton-Fraktion, 0,84 g, 2,0 mmol) und 16 % (Ethylacetat-Fraktion, 0,16 g, 0,39 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ [ppm] 7,64–6,06 (m, 12); 1,66–0,19 (m, 23), Die Signale im ¹³C{¹H}-NMR erscheinen als nicht-basisliniengetrennte Multipletts, aus diesem Grund sind die Signalbereiche angegeben: **¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K)** δ [ppm] 152,8–145,8, 143,5–133,5, 133,5–119,6, 35,3–32,8, 32,8–29,2. **GPC**(Ethylacetat-Fraktion), M_n: 9.500 g/mol; M_w: 20.200 g/mol, M_w/M_n: 1,39. **SBET(Pulver)**: 756 m²/g, **SBET(Film, Aceton-Fraktion)**: 576 m²/g. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max}: 331 nm, **PLQY** (CHCl₃): 2,54 %. **TGA (Ar)**: T_{5%} = 390 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Ethylacetat-Fraktion.

3.7.2.3. P5577 (236)

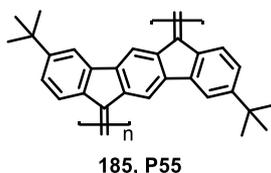


P5577 wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.2.1 dargestellt. Es wurden 0,50 g (1,00 mmol, 1,0 Äq.) **M55**, 0,55 g (1,00 mmol, 1,0 Äq.) **M77**, 2,36 g (6,90 mmol, 3,5 Äq.) Dicobaltoctacarbonyl, 18 ml Chlorbenzol und 8,1 ml 1,2-Dibromethan eingesetzt. Das Produkt wurde als tiefblauer Feststoff in einer Ausbeute von 42 % (Aceton-Fraktion, 0,32 g, 0,42 mmol) und 26 % (Ethylacetat-Fraktion, 0,20 g, 0,26 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ [ppm] 9,32–6,17 (m, 20H); 1,89–0,70 (m, 46H). Die Signale im ¹³C{¹H}-NMR erscheinen als nicht-basisliniengetrennte Multipletts, aus diesem Grund sind die Signalbereiche angegeben: **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K)** δ [ppm]

155,3–151,9, 143,1–138,4, 137,4–134,4, 132,5–120,7, 118,7–113,2, 36,6–32,5, 32,5–28,7. **GPC** (Ethylacetat-Fraktion): M_n : 5.500 g/mol; M_w : 7.400 g/mol, M_w/M_n : 1,35. **S_{BET}**: 543 m²/g. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max} : 705, 511(sh), 309 nm. **TGA** (Ar): $T_{5\%}$ = 390 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Ethylacetat-Fraktion.

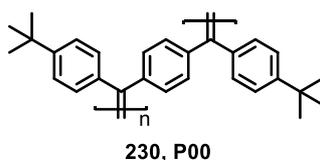
3.7.2.4. P55 (185)



P55 wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.2.1 dargestellt. Es wurden 0,70 g (1,39 mmol, 1,0 Äq.) **M55**, 1,42 g (4,16 mmol, 3,0 Äq.) Dicobaltoctacarbonyl, 12 ml Chlorbenzol und 5,8 ml 1,2-Dibromethan eingesetzt. Das Produkt wurde als tiefblauer Feststoff in einer Ausbeute von 89 % (Chloroform-Fraktion, 0,45 g, 1,24 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 9,23–8,16 (m, 3H); 8,17–7,01 (m, 5H); 1,67–1,11 (m, 18H). **GPC** (CHCl₃-Fraktion): M_n : 7.200 g/mol; M_w : 13.900 g/mol, M_w/M_n : 1,93. **S_{BET}(Pulver)**: 687 m²/g, **S_{BET}(Pulver nach sCO₂-Trocknung)**: 738 m²/g, **S_{BET}(Film)**: 333 m²/g. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max} : 771, 709 (sh), 310 nm. **TGA** (Ar): $T_{5\%}$ = 425 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Chloroform-Fraktion.

3.7.2.5. P00 (230)

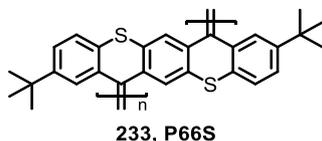


P00 wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.2.1 dargestellt. Es wurden 1,0 g (1,97 mmol, 1,0 Äq.) **M00**, 2,32 g (6,79 mmol, 3,5 Äq.) Dicobaltoctacarbonyl, 17,6 ml Chlorbenzol und 8,0 ml 1,2-Dibromethan eingesetzt. Das Produkt wurde in Form eines gelben Pulvers in einer Ausbeute von 29 % (Ethylacetat-Fraktion, 0,21 g, 0,57 mmol) und 12 % (Chloroform-Fraktion, 0,09 g, 0,24 mmol) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ 7,19–6,62 (m, 12H); 1,37–1,18 (m, 18H). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ 149,3; 142,4; 141,0; 140,8; 131,2; 131,1; 130,8; 124,2; 34,5; 34,5; 31,6; 31,5. **GPC** (Ethylacetat-Fraktion): M_n : 6.000 g/mol; M_w : 9.600 g/mol, M_w/M_n : 1,61. **GPC** (CHCl₃-Fraktion): M_n : 6.500 g/mol; M_w : 10.900 g/mol, M_w/M_n : 1,68. **S_{BET}(Pulver)**:

417 m²/g. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max}: 369 nm. **TGA (Ar)**: T_{5%} = 410 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Chloroform-Fraktion.

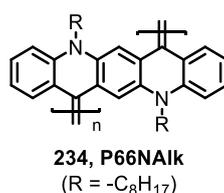
3.7.2.6. P66S (233)



P66S wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.2.1 dargestellt. Es wurden 1,00 g (1,94 mmol, 1,0 Äq.) **M66S** und 2,12 g (6,19 mmol, 3,5 Äq.) Dicobaltoctacarbonyl in 15 ml Chlorbenzol eingesetzt. Anschließend wurden 6,9 ml 1,2-Dibromethan zugegeben. Das Produkt wurde einer Soxhlet-Extraktion unter Argonatmosphäre unterzogen. Die Chloroform-Fraktion wurde in einer Ausbeute von 7 % (55 mg, 0,743 mmol) als dunkler Feststoff isoliert, die Aceton-Fraktion wurde ebenfalls als dunkler Feststoff in einer Ausbeute von 41 % (0,32 g, 0,743 mmol) erhalten. **¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄)** δ [ppm] 8,96–6,55 (m, 3H); 1,82–0,73 (m, 18H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K)** δ [ppm] 135,0–120,0; 35,3–34,2; 32,0–29,0. **GPC** (CHCl₃-Fraktion, Eluent THF): M_n: 1.400 g/mol; M_w: 2400 g/mol, M_w/M_n: 1,70. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max}: 285, 539, 672 (sh) nm. **PL** (THF, λ_{exc.}: 600 nm), λ_{max}: 703 nm; **SBET**(Pulver, Aceton-Fraktion): 375 m²/g.

Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Chloroform-Fraktion.

3.7.2.7. P66NAIk (234)



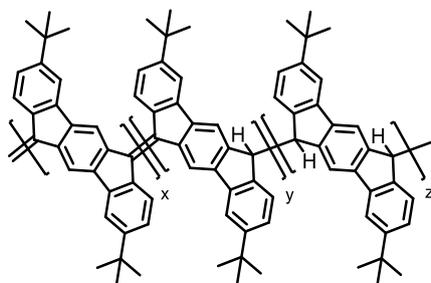
P66NAIk wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.2.1 dargestellt. Es wurden 0,60 g (0,93 mmol, 1,0 Äq.) **M66NAIk** und 1,05 g (3,08 mmol, 3,3 Äq.) Dicobaltoctacarbonyl in 8 ml Chlorbenzol gelöst. Es wurden 3,8 ml 1,2-Dibromethan eingesetzt. Das Produkt wurde nach Extraktion mit Methanol, Aceton (7 mg, 1 %), Ethylacetat (3 mg, <1 %), Chloroform (15 mg, 3 %) und Chlorbenzol (16 mg, 3 %) als violetter Feststoff erhalten. Zudem konnte ein unlöslicher, violetter Feststoff isoliert werden (66 %, 311 mg).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄) δ [ppm] 8,68–8,25 (m, 1H), 8,00–6,27 (m, 9H), 4,45–3,82 (m, 1H), 2,30–0,35 (m, 90H). **GPC** (CHCl₃-Fraktion, Eluent THF): M_n: 1.400 g/mol; M_w: 1.600

g/mol, M_w/M_n : 1,13. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Chloroform-Fraktion.

3.7.3. Polymersynthesen unter Verwendung von Chromacetat

3.7.3.1. P55II (241)



241, P55II

P55II wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.2.1 dargestellt, statt Dicobaltoctacarbonyl wurden zur reduktiven Polymerbildungsreaktion jedoch 4,0 Äq. Chrom(II)acetat und als zusätzliches Lösungsmittel 10 ml *N,N*-Dimethylformamid eingesetzt. Es wurden 0,70 g (1,39 mmol, 1,0 Äq.) **M55**, 1,89 g (5,55 mmol, 4,0 Äq.) Chrom(II)acetat, 10 ml *N,N*-Dimethylformamid, sowie 6 mL 1,2-Dibromethan und 10 ml Chlorbenzol eingesetzt. Das Produkt wurde als roter Feststoff in einer Ausbeute von 20 % (Ethylacetat-Fraktion, 0,10 g, 0,274 mmol) und 11 % (Chloroform-Fraktion, 0,055 g, 0,151 mmol) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ [ppm] 9,15–6,07 (m, 8H); 5,35–4,49 (m, 1H); 1,63–0,74 (m, 18H). Die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR erscheinen als ununterscheidbare Multipletts, aus diesem Grund sind die Signaltbereiche angegeben: **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$)** δ [ppm] 153,6–149,2, 146,9–144,4, 144,2–142,6, 142,3–139,1, 139,0–137,5, 137,0–135,6, 127,5–125,8, 125,2–122,1, 118,5–114,5, 51,0–48,3, 35,7–34,1, 32,7–30,9. **GPC** (EtOAc): M_n : 7.900 g/mol; M_w : 13.600 g/mol, M_w/M_n : 1,72. **GPC** (CHCl_3 -Fraktion): M_n : 7.500 g/mol; M_w : 75.900 g/mol, M_w/M_n : 10,18, (Aggregation). **SBET** (Pulver): 673 m^2/g . **UV/Vis** (CHCl_3 -Fraktion in CHCl_3), λ_{max} : 480, 341, 325 (sh), 312, 297 (sh) nm. **TGA (Ar)**: $T_{5\%}$ = 171 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Ethylacetat-Fraktion.

3.7.3.2. P57II (243)

P57II wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.3.1 dargestellt. Es wurden 0,60 g (1,13 mmol, 1,0 Äq.) **M57** und 1,54 g (4,53 mmol, 4,0 Äq.) Chrom(II)acetat eingewogen. Es wurden 5 mL 1,2-Dibromethan eingesetzt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 58 % (Aceton-Fraktion, 0,26 g, 0,66 mmol) und 5 % (Ethylacetat-Fraktion, 0,02 g, 0,059 mmol) erhalten.

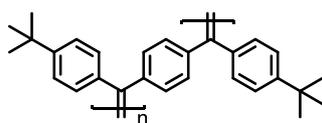
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ [ppm] 9,17–8,54 (m, 1H); 8,47–8,15 (m, 1H); 7,99–6,31 (m, 6H); 5,17–4,72 (m, 1H); 1,56–1,15 (m, 18H). **GPC** (Aceton-Fraktion): M_n: 3.200 g/mol; M_w: 5.000 g/mol, M_w/M_n: 1,66. **GPC** (Ethylacetat-Fraktion): M_n: 6.500 g/mol; M_w: 22.000 g/mol, M_w/M_n: 3,41. **S_{BET}**(Pulver, Aceton-Fraktion): 433 m²/g. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max}: 335, 268 (sh) nm. **TGA (Ar)**: T_{5%} = 181 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Ethylacetat-Fraktion.

3.7.3.3. P5577II (242)

P5577II wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.3.1 dargestellt. Es wurden 0,50 g (1,00 mmol, 1,0 Äq.) **M55**, 0,56 g (1,00 mmol, 1,0 Äq.) **M77** und 2,72 g (8,00 mmol, 8,0 Äq.) Chrom(II)acetat eingewogen. Abschließend wurden 8 mL 1,2-Dibromethan zugegeben. Das Produkt wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 60 % (Aceton-Fraktion, 0,47 g, 0,66 mmol) und 5 % (Ethylacetat-Fraktion, 0,037 g, 0,048 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ [ppm] 8,65–6,18 (m, 19H); 4,85 (s, 1H); 1,54–0,87 (m, 36H). **GPC** (Aceton-Fraktion): M_n: 2.900 g/mol; M_w: 4.700 g/mol, M_w/M_n: 1,66. **GPC** (Ethylacetat-Fraktion): M_n: 7.900 g/mol; M_w: 11.300 g/mol, M_w/M_n: 1,44. **S_{BET}**(Pulver): 445 m²/g. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max}: 342, 329 (sh), 314, 298 (sh), 287 (sh) nm. **TGA (Ar)**: T_{5%} = 397 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Ethylacetat-Fraktion.

3.7.3.4. P00II (240)



240, P00II

P00II wurde analog zur Synthesevorschrift 3.7.3.1 dargestellt. Es wurden 1,0 g (1,97 mmol, 1,00 Äq.) **M00**, 2,68 g (7,87 mmol, 4,00 Äq.) Chrom(II)acetat, 17,6 ml Chlorbenzol, 17,0 ml *N,N*-Dimethylformamid und 8,0 ml Dibromethan eingesetzt. Das Produkt wurde in Form eines gelben Pulvers in einer Ausbeute von 29 % (Ethylacetat-Fraktion, 175 mg, 0,477 mmol) und 10 % (Chloroform-Fraktion, 71 mg, 0,194 mmol) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ 7,17–6,51 (m, 12H), 1,44–1,06 (m, 18H). **¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K)** δ 149,3; 142,4; 140,9; 131,2; 130,8; 124,2; 34,5; 34,5; 31,6; 31,5. **GPC** (EtOAc-Fraktion): M_n: 22.700 g/mol; M_w: 40.300 g/mol, M_w/M_n: 1,78. **GPC** (CHCl₃-Fraktion): M_n: 36.700 g/mol; M_w: 80.000 g/mol, M_w/M_n: 2,18. **S_{BET}**(Pulver): 456 m²/g;

SBET(Film, Ethylacetat-Fraktion): 21 m²/g. **UV/Vis** (CHCl₃), λ_{max} : 370 nm. **TGA** (Ar, Ethylacetat-Fraktion): T_{5%} = 489 °C. Die gesamte Analytik bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Chloroform-Fraktion.

4. Anhang

4.1. Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
μmol	Mikromol
Å	Angström
a.u.	<i>Arbitrary unit</i>
AAP	Arylazopyrazol
AB	Azobenzol
Abs.	Absorption
AC	Azakronenether
Ac	Aceton
ACPF	Azakronenether-funktionalisiertes Polyfluoren
AIE	Aggregationsinduzierte Fluoreszenzlöschung
APCI	<i>Atmospheric pressure chemical ionisation</i>
APLI	<i>Atmospheric pressure laser ionization</i>
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATP	Adenosintriphosphat
ATRP	Radikalische Atomtransferpolymerisation
BAE	Bis-trizyklische aromatische Ene
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifluorenyliden, Tetrabenzopentafulvalen
BPO	Dibenzoylperoxid
Bpy	Bipyridin/-yl
ca.	<i>Circa</i>
cm	Zentimeter
COD	Cyclooctadien
COF	<i>Covalent organic frameworks</i>
COSY	<i>Correlated spectroscopy</i>
CP	<i>π-conjugated Polymer</i>

Cp	Cyclopentadienyl
CPDT	Cyclopentadithiophene
CPE	<i>Conjugated polyelectrolyte</i>
c-PIM	Konjugiertes Polymer mit intrinsischer Mikroporosität
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DBN	Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DPP	Diketopyrrolopyrrol
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EDL	<i>Electrical double layer</i>
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
Exc.	Anregung
F8T2	Poly-[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>co</i> -bithiophen]
FD	Felddesorption
FET	Feldeffekttransistor
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)

HATU	<i>O</i> -(7-Azabenzotriazol-1-yl)- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyluronium-hexafluorophosphat
HiPCO	<i>High-pressure carbon monoxide disproportionation</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
hν	Lichtenergie
K	Kelvin
kg	Kilogramm
konz.	Konzentriert
l	Liter
LCST	<i>Lower critical solution temperature</i>
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	Leuchtdiode
ln	<i>Logarithmus naturalis</i>
LPPP	Poly(paraphenylen)-Leiterpolymer
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Molar (mol/l)
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
MALDI	<i>Matrix assisted laser desorption ionisation</i>
Max.	Maximum
MC	Merocyanin
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mM	Millimolar (mmol/l)
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MOF	Metal organic frameworks
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
Mw	Massenmittel der Molmasse
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid

<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NIPAM	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NIR	Nahinfrarot
nm	Nanometer
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
norm.	Normiert
Nu	Nukleophil
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OPV	Organische Photovolatik
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PA	Poly(acetylen)
PDIN	Poly(diindenonaphthalin)
PEG	Poly(ethylenglycol)
PF	Polyfluoren
PF12	Poly(9,9-didodecylfluoren-2,7-diyl)
PFO	Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)
PFO-Bpy	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(6,6'-(2,2'-bipyridin))]
PG	Polymerisationsgrad
Ph	Phenyl
PIF	P55 , Poly(indenofluoren)
PIM	Polymer mit intrinsischer Mikroporosität
PLQY	<i>Photoluminescence quantum yield</i>
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PNIPAM	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)
PNIPAMPF	PNIPAM-funktionalisiertes Polyfluoren
ppm	Parts per million
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
PT	Polythiophen
R_h	Hydrodynamischer Radius

RhB	Rhodamin B
RhBPF	Rhodamin B-funktionalisiertes Polyfluoren
RT	Raumtemperatur
S_{BET}	Spezifische Oberfläche berechnet nach dem BET-Modell
SEM	Sekundärelektronen-Mikroskopie
sh	<i>Shoulder</i>
S_{N2}	Nukleophile Substitution zweiter Ordnung
SP	Spiropyran
SPPF	Spiropyran-funktionalisiertes Polyfluoren
STED	<i>Stimulated emission depletion</i>
SWNT	<i>Single-walled carbon nanotube</i>
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBHF	Tetrabenzoheptafulvalen
TEA	Triethylamin
TEG	Tetraethylenglycol
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TPE	Tetraphenylethylen
UV	Ultraviolett
vgl.	Vergleiche
Vis	Sichtbares Licht
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZNS	Zentralnervensystem
Δ	Thermische Energie
λ	Wellenlänge
(6,5)-SWNT	SWNT mit (6,5)-Chiralität

4.2. Literaturverzeichnis

- [1] K. E. Kaissling, E. Priesner, *Naturwissenschaften* **1970**, *57*, 23-28.
- [2] Z. Syed, A. Kopp, D. A. Kimbrell, W. S. Leal, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 9436.
- [3] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- [4] G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchssinn*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1990**.
- [5] K.-H. Plattig, *Phys. Unserer Zeit* **1987**, *18*, 146.
- [6] W. A. Müller, S. Frings, *Tier- und Humanphysiologie. Eine Einführung*, Springer Berlin Heidelberg; Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2019**.
- [7] M. Leclerc, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1491.
- [8] H. Huang, K. Wang, W. Tan, D. An, X. Yang, S. Huang, Q. Zhai, L. Zhou, Y. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5635.
- [9] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 18.
- [10] R. Ammenhäuser, A. Helfer, U. Scherf, *Organic Materials* **2020**, *02*, 159.
- [11] F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, J. M. Lupton, J. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1520.
- [12] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1832.
- [13] D. Hertel, S. Setayesh, H. G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen, H. Bässler, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 65.
- [14] K. Chmil, U. Scherf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 217.
- [15] K.-J. Kass, M. Forster, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7816.
- [16] F. Trilling, M.-K. Ausländer, U. Scherf, *Macromolecules* **2019**, *52*, 3115.
- [17] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- [18] J. Bharathan, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2660.
- [19] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, *265*, 1684.
- [20] X. Gu, Y. Zhou, K. Gu, T. Kurosawa, Y. Guo, Y. Li, H. Lin, B. C. Schroeder, H. Yan, F. Molina-Lopez et al., *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602742.
- [21] S. Jeon, S. Park, J. Nam, Y. Kang, J.-M. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1813.
- [22] T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Thin Solid Films* **2003**, *438-439*, 279.
- [23] R. Mannerbro, M. Ranlöf, N. Robinson, R. Forchheimer, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 556.

- [24] G. Wang, W. Huang, N. D. Eastham, S. Fabiano, E. F. Manley, L. Zeng, B. Wang, X. Zhang, Z. Chen, R. Li et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, E10066-E10073.
- [25] K.-H. Yim, Z. Zheng, Z. Liang, R. H. Friend, W. T. S. Huck, J.-S. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1012.
- [26] A. Abdulkarim, F. Hinkel, D. Jansch, J. Freudenberg, F. E. Golling, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16208.
- [27] Q. Huang, G. Zhuang, M. Zhang, J. Wang, S. Wang, Y. Wu, S. Yang, P. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18938.
- [28] A. Abdulkarim, K.-P. Strunk, R. Bäuerle, S. Beck, H. Makowska, T. Marszalek, A. Pucci, C. Melzer, D. Jansch, J. Freudenberg et al., *Macromolecules* **2019**, *52*, 4458.
- [29] T. Luo, X. Xu, M. Jiang, Y. Lu, H. Meng, C. Li, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 11986.
- [30] S. W. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15196.
- [31] K.-Y. Yoon, I.-H. Lee, K. O. Kim, J. Jang, E. Lee, T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14291.
- [32] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054.
- [33] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465.
- [34] A. Pipertzis, M. Mühlinghaus, M. Mezger, U. Scherf, G. Floudas, *Macromolecules* **2018**, *51*, 6440.
- [35] C. Xue, S. Velayudham, S. Johnson, R. Saha, A. Smith, W. Brewer, P. Murthy, S. T. Bagley, H. Liu, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2289.
- [36] J. H. Seo, A. Gutacker, B. Walker, S. Cho, A. Garcia, R. Yang, T.-Q. Nguyen, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18220.
- [37] K. Meerholz, *Nature* **2005**, *437*, 327.
- [38] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 326.
- [39] A. Gutacker, C.-Y. Lin, L. Ying, T.-Q. Nguyen, U. Scherf, G. C. Bazan, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4441.
- [40] M. Knaapila, R. C. Evans, V. M. Garamus, L. Almásy, N. K. Székely, A. Gutacker, U. Scherf, H. D. Burrows, *Langmuir* **2010**, *26*, 15634.
- [41] S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1987**, *25*, 1071.
- [42] M. Chayer, K. Faïd, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2902.
- [43] K. Faïd, M. Leclerc, *Chem. Commun.* **1996**, *25*, 2761.
- [44] S. S. Balamurugan, G. B. Bantchev, Y. Yang, R. L. McCarley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4872.

- [45] J. Choi, C. R. Ruiz, E. E. Nesterov, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1964.
- [46] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163.
- [47] B. Fabre, J. Simonet, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1211.
- [48] R. D. McCullough, S. P. Williams, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2001.
- [49] P. Bäuerle, G. Götz, M. Hiller, S. Scheib, T. Fischer, U. Segelbacher, M. Bennati, A. Grupp, M. Mehring, M. Stoldt et al., *Synth. Met.* **1993**, *61*, 71.
- [50] S. Scheib, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2139.
- [51] M. J. Marsella, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12214.
- [52] M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9347.
- [53] M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9842.
- [54] K. B. Crawford, M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5187.
- [55] L. Holzer, B. Winkler, F. Wenzl, S. Tasch, L. Dai, A. Mau, G. Leising, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 71.
- [56] M. Becke-Goehring, H. Hoffmann, *Komplexchemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1970**.
- [57] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer Science+Business Media, LLC, Boston, MA, **2006**.
- [58] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-F. Roland, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *285*, 133.
- [59] S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *193*, 193.
- [60] A. Deronzier, J.-C. Moutet, D. Zsoldos, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3086.
- [61] C. Lopez, J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1527.
- [62] M. Kimura, T. Horai, K. Hanabusa, H. Shirai, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 459.
- [63] Y. Yao, Y. Zhou, T. Zhu, T. Gao, H. Li, P. Yan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 15338.
- [64] K.-J. Kass, D. Vithanage, M. Sajjad, S. Allard, I. Samuel, U. Scherf, *Synthesis and Characterization of Conjugated Poly (diindenopyrazine)s*. Poster präsentiert beim halbjährlichen FG Makromolekulare Chemie (GDCh)-Kolloquium "Polymers and Energy", Jena, **2014**.
- [65] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9624.
- [66] Y. Chen, W. Huang, C. Li, Z. Bo, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10216.
- [67] B. Liu, W.-L. Yu, J. Pei, S.-Y. Liu, Y.-H. Lai, W. Huang, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7932.
- [68] M. Zhang, P. Lu, Y. Ma, J. Shen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6535.

- [69] A. R. Rabindranath, A. Maier, M. Schäfer, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 659.
- [70] M. H. Lee, J.-S. Wu, J. W. Lee, J. H. Jung, J. S. Kim, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2501.
- [71] M. Zhu, C. Zhou, Y. Zhao, Y. Li, H. Liu, Y. Li, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1339.
- [72] M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau, A. Guy, J. Roncali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 658.
- [73] J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1988**, *20-21*, 601.
- [74] T. Aoki, M. Kokai, K. Shinohara, E. Oikawa, *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 2009.
- [75] A. Emge, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1370.
- [76] P. Bäuerle, A. Emge, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 324.
- [77] F. Garnier, H. Korri-Youssoufi, P. Srivastava, B. Mandrand, T. Delair, *Synth. Met.* **1999**, *100*, 89.
- [78] H. Korri-Youssoufi, F. Garnier, P. Srivastava, P. Godillot, A. Yassar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7388.
- [79] T. Livache, B. Fouque, A. Roget, J. Marchand, G. Bidan, R. Téoule, G. Mathis, *Anal. Biochem.* **1998**, *255*, 188.
- [80] G. Bidan, M. Billon, T. Livache, G. Mathis, A. Roget, L. M. Torres-Rodriguez, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1363.
- [81] N. Willis-Fox, A. Gutacker, M. P. Browne, A. R. Khan, M. E. G. Lyons, U. Scherf, R. C. Evans, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 7151.
- [82] S. M. Fonseca, R. P. Galvão, H. D. Burrows, A. Gutacker, U. Scherf, G. C. Bazan, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 717.
- [83] R. C. Evans, M. Knaapila, N. Willis-Fox, M. Kraft, A. Terry, H. D. Burrows, U. Scherf, *Langmuir* **2012**, *28*, 12348.
- [84] A. Gutacker, N. Koenen, U. Scherf, S. Adamczyk, J. Pina, S. M. Fonseca, A. J. Valente, R. C. Evans, J. Seixas de Melo, H. D. Burrows et al., *Polymer* **2010**, *51*, 1898.
- [85] M. Knaapila, R. C. Evans, A. Gutacker, V. M. Garamus, N. K. Székely, U. Scherf, H. D. Burrows, *Soft Matter* **2011**, *7*, 6863.
- [86] S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 45.
- [87] M. H. Burk, S. Schröder, W. Moormann, D. Langbehn, T. Strunskus, S. Rehders, R. Herges, F. Faupel, *Macromolecules* **2020**, *53*, 1164.
- [88] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.

- [89] H. Tian, S. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 85.
- [90] D. Villarón, S. Wezenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13292.
- [91] T. Cordes, C. Elsner, T. T. Herzog, C. Hoppmann, T. Schadendorf, W. Summerer, K. Rück-Braun, W. Zinth, *Chem. Phys.* **2009**, *358*, 103.
- [92] K. Eggers, T. M. Fyles, P. J. Montoya-Pelaez, *J. Org. Chem* **2001**, *66*, 2966.
- [93] M. Guentner, M. Schildhauer, S. Thumser, P. Mayer, D. Stephenson, P. J. Mayer, H. Dube, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8406.
- [94] I. Cabrera, A. Dittrich, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 76.
- [95] A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki, R. Matsushima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3569.
- [96] H. R. Allcock, C. Kim, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2846.
- [97] J. Andersson, S. Li, P. Lincoln, J. Andréasson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11836.
- [98] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148.
- [99] P. K. Kundu, G. L. Olsen, V. Kiss, R. Klajn, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3588.
- [100] D. Samanta, D. Galaktionova, J. Gemen, L. J. W. Shimon, Y. Diskin-Posner, L. Avram, P. Král, R. Klajn, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 641.
- [101] M.-M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348.
- [102] R. Krämer, N. Nöthling, C. W. Lehmann, F. Mohr, M. W. Tausch, *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 6.
- [103] L. Jiang, J. Wu, Q. Li, G. Deng, X. Zhang, Z. Li, K. Chen, K. S. Chiang, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 6257.
- [104] T. Cordes, T. Schadendorf, K. Rück-Braun, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 197.
- [105] J. Harada, R. Nakajima, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7085.
- [106] C. Triolo, S. Patanè, M. Mazzeo, S. Gambino, G. Gigli, M. Allegrini, *Opt. Express* **2014**, *22*, 283.
- [107] S. Swansburg, E. Buncel, R. P. Lemieux, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6594.
- [108] T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martínez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8098.
- [109] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594.
- [110] R. Wilcken, M. Schildhauer, F. Rott, L. A. Huber, M. Guentner, S. Thumser, K. Hoffmann, S. Oesterling, R. de Vivie-Riedle, E. Riedle et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5311.

- [111] H. Dürr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 413.
- [112] M. Tausch in *Chemie mit Licht*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2019**.
- [113] G. M. Spinks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2285.
- [114] M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1319.
- [115] J. B. Trads, K. Hüll, B. S. Matsuura, L. Laprell, T. Fehrentz, N. Görltdt, K. A. Kozek, C. D. Weaver, N. Klöcker, D. M. Barber et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 15421.
- [116] M. R. Banghart, A. Mourot, D. L. Fortin, J. Z. Yao, R. H. Kramer, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9097.
- [117] Y. Chen, C. Wang, M. Fan, B. Yao, N. Menke, *Opt. Mater.* **2004**, 26, 75.
- [118] H. Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4710.
- [119] S. W. Hell, J. Wichmann, *Opt. Lett.* **1994**, 19, 780.
- [120] M. Sommer, H. Komber, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 57.
- [121] H. Komber, S. Müllers, F. Lombeck, A. Held, M. Walter, M. Sommer, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 443.
- [122] L. Metzler, T. Reichenbach, O. Brünger, H. Komber, F. Lombeck, S. Müllers, R. Hanselmann, H. Hillebrecht, M. Walter, M. Sommer, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 3694.
- [123] G. R. Gossweiler, G. B. Hewage, G. Soriano, Q. Wang, G. W. Welshofer, X. Zhao, S. L. Craig, *ACS Macro Lett.* **2014**, 3, 216.
- [124] Y. Shiraishi, S. Sumiya, K. Manabe, T. Hirai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 4649.
- [125] Y. Shiraishi, K. Adachi, M. Itoh, T. Hirai, *Org. Lett.* **2009**, 11, 3482.
- [126] I. S. Park, Y.-S. Jung, K.-J. Lee, J.-M. Kim, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2859.
- [127] K. H. Fries, G. R. Sheppard, J. A. Bilbrey, J. Locklin, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 2094.
- [128] M. Natali, S. Giordani, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 1162.
- [129] M. Natali, L. Soldi, S. Giordani, *Tetrahedron* **2010**, 66, 7612.
- [130] S. Yagi, S. Nakamura, D. Watanabe, H. Nakazumi, *Dyes Pigm.* **2009**, 80, 98.
- [131] J. Ma, J. Tian, Z. Liu, D. Shi, X. Zhang, G. Zhang, D. Zhang, *CCS Chem.* **2020**, 2, 632.
- [132] J. Tian, L. Fu, Z. Liu, H. Geng, Y. Sun, G. Lin, X. Zhang, G. Zhang, D. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1807176.
- [133] J. Tian, Z. Liu, W. Jiang, D. Shi, L. Chen, X. Zhang, G. Zhang, C.-A. Di, D. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 13844.
- [134] A. M. Smith, M. C. Mancini, S. Nie, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 710.
- [135] M. Li, J. Bae, *Polym. Chem.* **2020**, 11, 2332.

- [136] M. Liu, H. Zhao, S. Chen, H. Yu, X. Quan, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7055.
- [137] D. K. Patel, Y.-R. Seo, K.-T. Lim, *Stem Cells Int.* **2019**, 2019, 9831853.
- [138] K. Yang, L. Feng, Z. Liu, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, 105, 228.
- [139] K. Yuan, P. Guo-Wang, T. Hu, L. Shi, R. Zeng, M. Forster, T. Pichler, Y. Chen, U. Scherf, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 7403.
- [140] G. Das, T. Prakasam, M. A. Addicoat, S. K. Sharma, F. Ravaux, R. Mathew, M. Baias, R. Jagannathan, M. A. Olson, A. Trabolsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 19078.
- [141] J. Zhang, L. Wang, N. Li, J. Liu, W. Zhang, Z. Zhang, N. Zhou, X. Zhu, *CrystEngComm* **2014**, 16, 6547.
- [142] A. Karmakar, P. G. M. Mileo, I. Bok, S. B. Peh, J. Zhang, H. Yuan, G. Maurin, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**.
- [143] A. B. Kanj, A. Chandresh, A. Gerwien, S. Grosjean, S. Bräse, Y. Wang, H. Dube, L. Heinke, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 1404.
- [144] M. Mrinalini, S. Prasanthkumar, *ChemPlusChem* **2019**, 84, 1103.
- [145] P. Theato, B. S. Sumerlin, R. K. O'Reilly, T. H. Epps, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7055.
- [146] J. Zaumseil, *Adv. Electron. Mater.* **2019**, 5, 1800514.
- [147] P. Schützenberger, L. Schützenberger, *CR Acad. Sci. Paris* **1890**, 111, 774.
- [148] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zh. Fiz. Khim.* **1952**, 26, 88.
- [149] C. Pelabon, H. Pelabon, *CR Acad. Sci. Paris* **1903**, 137, 706.
- [150] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **1976**, 32, 335.
- [151] Hughes T.V., Chambers, C.R., US Patent No. 405, 480, **1889**.
- [152] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [153] A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2011**, 83, 851.
- [154] H. Kroto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1578.
- [155] E. H. L. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82, 524.
- [156] J. Wood, *Mater. Today* **2008**, 11, 40.
- [157] M. Calvaresi, M. Quintana, P. Rudolf, F. Zerbetto, M. Prato, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 3447.
- [158] Q. Cao, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 29.
- [159] H. Dai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035.
- [160] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853.
- [161] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, 388, 756.

- [162] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.
- [163] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon* **1995**, 33, 873.
- [164] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 471.
- [165] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 497.
- [166] S. K. Samanta, M. Fritsch, U. Scherf, W. Gomulya, S. Z. Bisri, M. A. Loi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2446.
- [167] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, M. S. Fuhrer, *Nano Lett.* **2004**, 4, 35.
- [168] Y.-M. Lin, J. Appenzeller, J. Knoch, P. Avouris, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2005**, 4, 481.
- [169] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 338.
- [170] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3838.
- [171] Y.-L. Zhao, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1161.
- [172] A. Setaro, P. Bluemmel, C. Maity, S. Hecht, S. Reich, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2425.
- [173] X. Guo, L. Huang, S. O'Brien, P. Kim, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15045.
- [174] A. Star, D. W. Steuerman, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2508.
- [175] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell et al., *Science* **2002**, 297, 593.
- [176] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, A. Bouwen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1105.
- [177] J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, G. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9034.
- [178] J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, R. C. Barklie, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, R7492-R7495.
- [179] J. N. Coleman, A. B. Dalton, S. Curran, A. Rubio, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, B. Lahr, P. M. Ajayan, S. Roth et al., *Adv. Mater.* **2000**, 12, 213.

- [180] S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier et al., *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1091.
- [181] A. B. Dalton, H. J. Byrne, J. N. Coleman, S. Curran, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1176.
- [182] A. B. Dalton, C. Stephan, J. N. Coleman, B. McCarthy, P. M. Ajayan, S. Lefrant, P. Bernier, W. J. Blau, H. J. Byrne, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10012.
- [183] M. J. O'Connell, P. J. Boul, L. M. Ericson, C. B. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 265.
- [184] A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi, J. R. Heath, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1721.
- [185] B. Z. Tang, H. Xu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2569.
- [186] V. Schroeder, S. Savagatrup, M. He, S. Lin, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 599.
- [187] W. Gomulya, J. M. Salazar Rios, V. Derenskiy, S. Z. Bisri, S. Jung, M. Fritsch, S. Allard, U. Scherf, M. C. Dos Santos, M. A. Loi, *Carbon* **2015**, *84*, 66.
- [188] J.-Y. Hwang, A. Nish, J. Doig, S. Douven, C.-W. Chen, L.-C. Chen, R. J. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3543.
- [189] D. Fong, A. Adronov, *Macromolecules* **2017**, *50*, 8002.
- [190] D. Fong, W. J. Bodnaryk, N. A. Rice, S. Saem, J. M. Moran-Mirabal, A. Adronov, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14560.
- [191] P. Gerstel, S. Klumpp, F. Hennrich, A. Poschlad, V. Meded, E. Blasco, W. Wenzel, M. M. Kappes, C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 10.
- [192] F. Lemasson, N. Berton, J. Tittmann, F. Hennrich, M. M. Kappes, M. Mayor, *Macromolecules* **2012**, *45*, 713.
- [193] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 640.
- [194] N. Stürzl, F. Hennrich, S. Lebedkin, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14628.
- [195] W. Xu, J. Zhao, L. Qian, X. Han, L. Wu, W. Wu, M. Song, L. Zhou, W. Su, C. Wang et al., *Nanoscale* **2014**, *6*, 1589.
- [196] K. Li, V. Kardelis, A. Adronov, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2018**, *56*, 2053.
- [197] W. Gomulya, G. D. Costanzo, E. J. F. de Carvalho, S. Z. Bisri, V. Derenskiy, M. Fritsch, N. Fröhlich, S. Allard, P. Gordiichuk, A. Herrmann et al., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2948.
- [198] M. Imit, A. Adronov, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4742.

- [199] D. Fong, *Latently-reactive conjugated polymer-coated single-walled carbon nanotubes*. Dissertation, McMaster Universität, Hamilton, Kanada, **2019**.
- [200] F. Jakubka, S. P. Schießl, S. Martin, J. M. Englert, F. Hauke, A. Hirsch, J. Zaumseil, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 815.
- [201] A. Graf, Y. Zakharko, S. P. Schießl, C. Backes, M. Pfohl, B. S. Flavel, J. Zaumseil, *Carbon* **2016**, *105*, 593.
- [202] D. Fong, A. Adronov, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7292.
- [203] F. Yang, M. Wang, D. Zhang, J. Yang, M. Zheng, Y. Li, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2693.
- [204] F. J. Berger, J. Lüttgens, T. Nowack, T. Kutsch, S. Lindenthal, L. Kistner, C. C. Müller, L. M. Bongartz, V. A. Lumsargis, Y. Zakharko et al., *ACS Nano* **2019**, *13*, 9259.
- [205] C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11151.
- [206] B. K. Price, J. L. Hudson, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14867.
- [207] J. Ouyang, J. Ding, J. Lefebvre, Z. Li, C. Guo, A. J. Kell, P. R. L. Malenfant, *ACS Nano* **2018**, *12*, 1910.
- [208] Y. Choi, I. S. Moody, P. C. Sims, S. R. Hunt, B. L. Corso, I. Perez, G. A. Weiss, P. G. Collins, *Science* **2012**, *335*, 319.
- [209] D. Fong, J. Yeung, A. Lang, A. Adronov, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2019**, *57*, 2015.
- [210] D. Fong, G. M. Andrews, A. Adronov, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2018**, *56*, 2723.
- [211] D. Fong, G. M. Andrews, A. Adronov, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 2873.
- [212] D. Fong, J. Yeung, S. A. McNelles, A. Adronov, *Macromolecules* **2018**, *51*, 755.
- [213] D. Fong, J. Yeung, E. Meichsner, A. Adronov, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 797.
- [214] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [215] C. Shamshoom, D. Fong, K. Li, V. Kardelis, A. Adronov, *ACS Omega* **2018**, *3*, 13935.
- [216] M. Imit, P. Imin, A. Adronov, *Can. J. Chem.* **2016**, *94*, 759.
- [217] C.-K. Mai, B. Russ, S. L. Fronk, N. Hu, M. B. Chan-Park, J. J. Urban, R. A. Segalman, M. L. Chabinyk, G. C. Bazan, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2341.
- [218] F. Wang, H. Gu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5392.
- [219] S. Ishihara, C. J. O'Kelly, T. Tanaka, H. Kataura, J. Labuta, Y. Shingaya, T. Nakayama, T. Ohsawa, T. Nakanishi, T. M. Swager, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 38062.
- [220] J. F. Fennell, H. Hamaguchi, B. Yoon, T. M. Swager, *Sensors* **2017**, *17*, 982.
- [221] S. Ishihara, J. M. Azzarelli, M. Krikorian, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8221.

- [222] S. I. Hwang, N. G. Franconi, M. A. Rothfuss, K. N. Bocan, L. Bian, D. L. White, S. C. Burkert, R. W. Euler, B. J. Sopher, M. L. Vinay et al., *ACS Sens.* **2019**, *4*, 2084.
- [223] F. Wang, Y. Yang, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8394.
- [224] S.-X. L. Luo, C.-J. Lin, K. H. Ku, K. Yoshinaga, T. M. Swager, *ACS Nano* **2020**, *14*, 7297.
- [225] Y. Zhang, M. Xu, B. R. Bunes, N. Wu, D. E. Gross, J. S. Moore, L. Zang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7471.
- [226] M. Balcı Leinen, F. J. Berger, P. Klein, M. Mühlhous, N. F. Zorn, S. Settele, S. Allard, U. Scherf, J. Zaumseil, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 22680.
- [227] P. Deria, C. D. von Bargen, J.-H. Olivier, A. S. Kumbhar, J. G. Saven, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16220.
- [228] P. Deria, J.-H. Olivier, J. Park, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14193.
- [229] S. D. Stranks, A. M. R. Baker, J. A. Alexander-Webber, B. Dirks, R. J. Nicholas, *Small* **2013**, *9*, 2245.
- [230] J. M. Salazar-Rios, W. Talsma, V. Derenskyi, W. Gomulya, T. Keller, M. Fritsch, S. Kowalski, E. Preis, M. Wang, S. Allard et al., *Small Methods* **2018**, *2*, 1700335.
- [231] S. Kahmann, J. M. Salazar Rios, M. Zink, S. Allard, U. Scherf, M. C. Dos Santos, C. J. Brabec, M. A. Loi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5666.
- [232] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522.
- [233] N. Zaquen, K. Verstraete, L. Lutsen, D. Vanderzande, T. Junkers, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4771.
- [234] J. Wu, J.-H. Liou, C. Y. Shu, Y. Patel, R. Menon, C. Santucci, S. T. Iacono, D. W. Smith, B. M. Novak, *React. Funct. Polym.* **2015**, *93*, 38.
- [235] J.-J. Cid, J. Duchateau, I. van Severen, C. R. Ganivet, G. de La Torre, P. Vázquez, T. Cleij, L. Lutsen, D. Vanderzande, T. Torres, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2011**, *15*, 659.
- [236] J. Duchateau, L. Lutsen, W. Guedens, T. J. Cleij, D. Vanderzande, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1313.
- [237] H. Erothu, A. A. Sohdi, A. C. Kumar, A. J. Sutherland, C. Dagron-Lartigau, A. Allal, R. C. Hiorns, P. D. Topham, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3652.
- [238] N. Fattahi, M. Ayubi, A. Ramazani, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 4351.
- [239] A. B. Lutjen, M. A. Quirk, A. M. Barbera, E. M. Kolonko, *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, *26*, 5291.

- [240] V. Gilles, M. A. Vieira, V. Lacerda Jr., E. V. R. Castro, R. B. Santos, E. Orestes, J. W. M. Carneiro, S. J. Greco, *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 74.
- [241] L. Guo, S. Jia, C. S. Diercks, X. Yang, S. A. Alshimri, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2023.
- [242] R. Joseph, M. Morales Padilla, P. Garner, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4302.
- [243] Y. Pan, H. Bao, N. G. Sahoo, T. Wu, L. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2754.
- [244] C. Qin, X. Wu, B. Gao, H. Tong, L. Wang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5427.
- [245] C. A. Montalbetti, V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827.
- [246] D. M. Duckworth, S. Lee-Wong, A. M. Z. Slawin, E. H. Smith, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 815.
- [247] J. C. Henise, J. Taunton, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 4133.
- [248] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- [249] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671.
- [250] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [251] B. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, W. Huang, *Opt. Mater.* **2003**, *21*, 125.
- [252] M. Fritsch, *Polyfluorene und Polythiophene für das Umwickeln von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren*. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland, **2016**.
- [253] R. Adelman, P. Mela, M. O. Gallyamov, H. Keul, M. Möller, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1274.
- [254] J. Liu, A. G. Rinzler, Dai, J. H. Hafner, K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman et al., *Science* **1998**, *280*, 1253.
- [255] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95.
- [256] E. I. Vrettos, N. Sayyad, E. M. Mavrogiannaki, E. Stylos, A. D. Kostagianni, S. Papas, T. Mavromoustakos, V. Theodorou, A. G. Tzakos, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 50519.
- [257] L. Ma, J. Li, D. Han, H. Geng, G. Chen, Q. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 716.
- [258] S.-R. Keum, M.-S. Hur, P. M. Kazmaier, E. Buncel, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1940.
- [259] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148.
- [260] J. Zhou, Y. Li, Y. Tang, F. Zhao, X. Song, E. Li, *J. Photochem. Photobiol.* **1995**, *90*, 117.

- [261] Q. Shen, Y. Cao, S. Liu, M. L. Steigerwald, X. Guo, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10807.
- [262] M. Bletz, U. Pfeifer-Fukumura, U. Kolb, W. Baumann, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2232.
- [263] M. Levitus, G. Glasser, D. Neher, P. F. Aramendía, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 118.
- [264] M. Irie, A. Menju, K. Hayashi, *Macromolecules* **1979**, *12*, 1176.
- [265] M. W. Tausch, S. Spinnen, *PdN-ChiS* **2015**, *6*, 46.
- [266] J. Whelan, D. Abdallah, K. Piskorz, J. T. C. Wojtyk, J. M. Dust, J.-M. Nunzi, S. Hoz, E. Buncel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13684.
- [267] M. W. Tausch, N. Meuter, S. Spinnen, *Educ. Quimica* **2017**, *28*, 120.
- [268] N. Meuter, S. Spinnen, Y. Yurdanur, M. W. Tausch, *CHEMKON* **2020**, *27*, 169.
- [269] M. Irie, T. Iwayanagi, Y. Taniguchi, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2418.
- [270] E. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 374.
- [271] G. E. McCluskey, S. E. Watkins, A. B. Holmes, C. K. Ober, J.-K. Lee, W. W. H. Wong, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5291.
- [272] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, *25*, 7686.
- [273] M. Ranger, M. Leclerc, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3306.
- [274] D. S. Achilleos, M. Vamvakaki, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7073.
- [275] M. Bertoldo, S. Nazzi, G. Zampano, F. Ciardelli, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85*, 401.
- [276] N. S. Bell, M. Piech, *Langmuir* **2006**, *22*, 1420.
- [277] G. Baillet, M. Campredon, R. Guglielmetti, G. Giusti, C. Aubert, *J. Photochem. Photobiol.* **1994**, *83*, 147.
- [278] G. Baillet, G. Giusti, R. Guglielmetti, *J. Photochem. Photobiol.* **1993**, *70*, 157.
- [279] K. Arai, Y. Shitara, T. Ohyama, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 11.
- [280] M. Ueda, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1007.
- [281] E. Goldburt, F. Shvartsman, S. Fishman, V. Krongauz, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1225.
- [282] E. Goldburt, F. Shvartsman, V. Krongauz, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1876.
- [283] M. Piech, N. S. Bell, *Macromolecules* **2006**, *39*, 915.
- [284] V. A. Krongauz, E. S. Goldburt, *Macromolecules* **1981**, *14*, 1382.
- [285] H. R. Allcock, C. Kim, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2846.
- [286] P. H. Vandewyer, G. Smets, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1970**, *8*, 2361.
- [287] G. Such, R. A. Evans, L. H. Yee, T. P. Davis, *J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem. C* **2003**, *43*, 547.

- [288] J. Piard, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 2105.
- [289] M. Balcı Leinen, P. Klein, F. L. Sebastian, N. F. Zorn, S. Adamczyk, S. Allard, U. Scherf, J. Zaumseil, *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6*, 2000717.
- [290] Y. Kadria-Vili, S. M. Bachilo, J. L. Blackburn, R. B. Weisman, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23898.
- [291] J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14461.
- [292] U. Scherf, E. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- [293] M. Freitag, M. Steiner, A. Naumov, J. P. Small, A. A. Bol, V. Perebeinos, P. Avouris, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3744.
- [294] C. M. Aguirre, P. L. Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B. C. St-Antoine, P. Desjardins, R. Martel, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3087.
- [295] Z. Jia, H. Zhao, Y. Bai, T. Zhang, A. S. Lupinacci, A. M. Minor, G. Liu, *J. Mater. Res.* **2015**, *30*, 3403.
- [296] Z. Chen, T. Liu, C. Pan, G. Tan, *Polymers* **2020**, *12*.
- [297] M. Kraft, *Konjugierte Polyelektrolyte auf Thiophen- und Fluoren-Basis*. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland, **2016**.
- [298] D. Fong, G. M. Andrews, S. A. McNelles, A. Adronov, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 4460.
- [299] N. F. Zorn, F. Scuratti, F. J. Berger, A. Perinot, D. Heimfarth, M. Caironi, J. Zaumseil, *ACS Nano* **2020**, *14*, 2412.
- [300] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
- [301] S. Thiemann, S. Sachnov, S. Porscha, P. Wasserscheid, J. Zaumseil, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13536.
- [302] L. Kergoat, L. Herlogsson, D. Braga, B. Piro, M.-C. Pham, X. Crispin, M. Berggren, G. Horowitz, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2565.
- [303] F. Buth, A. Donner, M. Sachsenhauser, M. Stutzmann, J. A. Garrido, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4511.
- [304] T. Cramer, A. Campana, F. Leonardi, S. Casalini, A. Kyndiah, M. Murgia, F. Biscarini, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 3728.
- [305] B. Yaman, I. Terkesli, K. M. Turksoy, A. Sanyal, S. Mutlu, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 646.
- [306] S. Gug, F. Bolze, A. Specht, C. Bourgogne, M. Goeldner, J.-F. Nicoud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9525.

- [307] G. Ye, N. Y. Doumon, S. Rousseva, Y. Liu, M. Abdu-Aguye, M. A. Loi, J. C. Hummelen, L. J. A. Koster, R. C. Chiechi, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 2197.
- [308] X. Wu, E. Boz, A. M. Sirkis, A. Y. Chang, T. J. Williams, *J. Fluor. Chem* **2012**, *135*, 292.
- [309] J. K. Johnson, C. M. Hoffman, D. A. Smith, Z. Xia, *ACS Omega* **2019**, *4*, 8001.
- [310] B. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, W. Huang, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1984.
- [311] C. Kanimozhi, G. J. Brady, M. J. Shea, P. Huang, Y. Joo, M. S. Arnold, P. Gopalan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 40734.
- [312] S. Golba, M. Lapkowski, J. Sołoducho, K. Idzik, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *668*, 90.
- [313] S. H. Lee, A. Parthasarathy, K. S. Schanze, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 791.
- [314] T.-M. Geng, C. Guo, Y.-J. Dong, M. Chen, Y. Wang, *Polym. Adv. Technol.* **2016**, *27*, 90.
- [315] C. Kaewtong, N. Niamsa, B. Pulpoka, T. Tuntulani, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52235.
- [316] C. Kaewtong, N. Niamsa, B. Wannoo, N. Morakot, B. Pulpoka, T. Tuntulani, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 3831.
- [317] F.-J. Huo, J. Su, Y.-Q. Sun, C.-X. Yin, H.-B. Tong, Z.-X. Nie, *Dyes Pigm.* **2010**, *86*, 50.
- [318] X. Zhang, Y. Shiraishi, T. Hirai, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5039.
- [319] Y. Zhang, H. Zhan, J. Chen, L. Sun, L.-J. Fan, *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 2088.
- [320] Y.-X. Wu, J.-B. Li, L.-H. Liang, D.-Q. Lu, J. Zhang, G.-J. Mao, L.-Y. Zhou, X.-B. Zhang, W. Tan, G.-L. Shen et al., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2040.
- [321] Y. Shiraishi, R. Miyamoto, X. Zhang, T. Hirai, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3921.
- [322] Q. Xu, F. Lv, L. Liu, S. Wang, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41*, e2000249.
- [323] W. Wang, R. Wang, C. Zhang, S. Lu, T. Liu, *Polymer* **2009**, *50*, 1236.
- [324] R. O. Costa, R. F. Freitas, *Polymer* **2002**, *43*, 5879.
- [325] M. Cao, H. Nie, Y. Hou, G. Han, W. Zhang, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 403.
- [326] J. X. Zhang, L. Y. Qiu, K. J. Zhu, Y. Jin, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1563.
- [327] J. X. Zhang, L. Y. Qiu, Y. Jin, K. J. Zhu, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* **2005**, *43*, 123.
- [328] S. Das, S. Samanta, D. P. Chatterjee, A. K. Nandi, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1417.
- [329] M. R. Wilson, R. E. Taylor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4078.
- [330] N. J. Agard, J. A. Prescher, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15046.
- [331] J. R. Sanzone, K. A. Woerpel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 790.
- [332] G. Wittig, A. Krebs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1961**, *94*, 3260.

- [333] K. B. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 312.
- [334] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269.
- [335] O. Ermer, S. A. Mason, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 2200.
- [336] N. Koumura, R. W. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152.
- [337] P. U. Biedermann, J. J. Stezowski, I. Agranat, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 15.
- [338] S. Suzuki, S. Sasaki, A. S. Sairi, R. Iwai, B. Z. Tang, G. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9856.
- [339] M.-K. Chung, O. C. Lightbody, J. M. Stryker, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3825.
- [340] A. Hoekstra, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 1716.
- [341] V. S. Vyas, R. Rathore, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1065.
- [342] P.-I. Shih, C.-Y. Chuang, C.-H. Chien, E. W.-G. Diau, C.-F. Shu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3141.
- [343] B. M. Squeo, M. Pasini, *Supramol. Chem* **2020**, *32*, 56.
- [344] W. Wu, S. Ye, L. Huang, L. Xiao, Y. Fu, Q. Huang, G. Yu, Y. Liu, J. Qin, Q. Li et al., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6374.
- [345] A. Zampetti, A. Minotto, F. Cacialli, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1807623.
- [346] S. Baysec, A. Minotto, P. Klein, S. Poddi, A. Zampetti, S. Allard, F. Cacialli, U. Scherf, *Sci. China Chem.* **2018**, *61*, 932.
- [347] X. Chen, X. Y. Shen, E. Guan, Y. Liu, A. Qin, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1503.
- [348] L. Liu, G. Zhang, J. Xiang, D. Zhang, D. Zhu, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4581.
- [349] N. B. Shustova, B. D. McCarthy, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20126.
- [350] F. Sun, G. Zhang, D. Zhang, L. Xue, H. Jiang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6378.
- [351] H. Tong, Y. Hong, Y. Dong, M. Häussler, J. W. Y. Lam, Z. Li, Z. Guo, Z. Guo, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2006**, 3705.
- [352] X. Zhang, Z. Zhou, S. Ma, G. Wu, X. Liu, M. Mateen, R. Ghadari, Y. Wu, Y. Ding, M. Cai et al., *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3159.
- [353] Y. Liu, C. Mu, K. Jiang, J. Zhao, Y. Li, L. Zhang, Z. Li, J. Y. L. Lai, H. Hu, T. Ma et al., *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1015.
- [354] A. Rananaware, A. Gupta, G. Kadam, D. Duc La, A. Bilic, W. Xiang, R. A. Evans, S. V. Bhosale, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2511.
- [355] S. M. Wagalgave, S. V. Bhosale, R. S. Bhosale, A. L. Puyad, J.-Y. Chen, J.-L. Li, R. A. Evans, A. Gupta, S. V. Bhosale, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1231.

- [356] S.-W. Cheng, T. Han, T.-Y. Huang, Y.-H. Chang Chien, C.-L. Liu, B. Z. Tang, G.-S. Liou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 18281.
- [357] G. Lyu, J. Kendall, I. Meazzini, E. Preis, S. Bayseç, U. Scherf, S. Clément, R. C. Evans, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 3039.
- [358] J. L. Banal, B. Zhang, D. J. Jones, K. P. Ghiggino, W. W. H. Wong, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 49.
- [359] G. Oster, Y. Nishijima, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1581.
- [360] J. Luo, Z. Xie, J. W. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu et al., *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- [361] T. Förster, G. Hoffmann, *Z. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 63.
- [362] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- [363] W. Z. Yuan, P. Lu, S. Chen, J. W. Y. Lam, Z. Wang, Y. Liu, H. S. Kwok, Y. Ma, B. Z. Tang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2159.
- [364] A. S. Nazran, F. L. Lee, E. J. Gabe, Y. Lepage, D. J. Northcott, J. M. Park, D. Griller, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5251.
- [365] N. A. Bailey, S. E. Hull, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 3289.
- [366] J. S. Lee, S. C. Nyburg, *Acta Crystallogr. C* **1985**, *41*, 560.
- [367] A. Takai, D. J. Freas, T. Suzuki, M. Sugimoto, J. Labuta, R. Haruki, R. Kumai, S. Adachi, H. Sakai, T. Hasobe et al., *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 650.
- [368] G. L. Eakins, M. W. Cooper, N. N. Gerasimchuk, T. J. Phillips, B. E. Breyfogle, C. J. Stearman, *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 1059.
- [369] A. H. Beck, R. Gompfer, K. Polborn, *CCDC 164108: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2001**.
- [370] E. Molins, C. Miravittles, E. Espinosa, M. Ballester, *J. Org. Chem* **2002**, *67*, 7175.
- [371] A. Beck, R. Gompfer, K. Hartmann, K. Yokogawa, *Chimia* **1994**, *48*, 492.
- [372] S. M. Bachrach, *J. Phys. Org. Chem.* **2018**, *31*, e3840.
- [373] M. Ballester, J. Castaner, J. Riera, G. de La Fuente, M. Camps, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2287.
- [374] D. Lenoir, P. J. Smith, J. F. Liebman, A. Nicolaidis, R. P. Johnson, K. M. Konrad in *Strained hydrocarbons. Distorted Alkenes* (Ed.: H. Dodziuk), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2009**, pp. 103–146.
- [375] Y. Hirshberg, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903.
- [376] G. Kortüm, W. Theilacker, V. Braun, *Z. Phys. Chem.* **1954**, *2*, 179.
- [377] C. Kortüm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 391.

- [378] R. D. L. Johnstone, D. Allan, A. Lennie, E. Pidcock, R. Valiente, F. Rodríguez, J. Gonzalez, J. Warren, S. Parsons, *Acta Crystallogr. B* **2011**, *67*, 226.
- [379] P. U. Biedermann, J. J. Stezowski, I. Agranat, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3345.
- [380] J. H. Day, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 65.
- [381] H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **1909**, *30*, 165.
- [382] P. Naumov, N. Ishizawa, J. Wang, L. Pejov, M. Pumera, S. C. Lee, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8563.
- [383] J. F. D. Mills, S. C. Nyburg, *J. Chem. Soc.* **1963**, 308.
- [384] E. D. Bergmann, H. Weiler-Feilchenfeld, A. Heller, C. Britzmann, A. Hirschfeld, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 349.
- [385] Y. Matsuo, Y. Wang, H. Ueno, T. Nakagawa, H. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8762.
- [386] T. Suzuki, H. Okada, T. Nakagawa, K. Komatsu, C. Fujimoto, H. Kagi, Y. Matsuo, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 475.
- [387] G.-F. Huo, Q. Tu, X.-L. Zhao, X. Shi, H.-B. Yang, *Chin. Chem. Lett.* **2020**.
- [388] T. Suzuki, T. Fukushima, T. Miyashi, T. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2495.
- [389] H. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 143.
- [390] T. Tada, T. Fukushima, M. Hada, Y. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 7797.
- [391] S. Yamaguchi, T. Hanafusa, T. Tanaka, M. Sawada, K. Kondo, M. Irie, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2411.
- [392] R. Korenstein, K. A. Muszkat, E. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1826.
- [393] E. D. Bergmann, M. Rabinovitz, I. Agranat, *Chem. Commun.* **1968**, 334.
- [394] R. Thomas, P. Coppens, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 1800.
- [395] K. S. Dichmann, S. C. Nyburg, F. H. Pickard, J. A. Potworowski, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 27.
- [396] M. Pillekamp, W. Alachraf, I. M. Oppel, G. Dyker, *J. Org. Chem* **2009**, *74*, 8355.
- [397] *Synfacts* **2010**, *2010*, 51.
- [398] S. H. Pun, C. K. Chan, J. Luo, Z. Liu, Q. Miao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1581.
- [399] P. Preethalayam, K. S. Krishnan, S. Thulasi, S. S. Chand, J. Joseph, V. Nair, F. Jaroschik, K. V. Radhakrishnan, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3930.
- [400] W. Treibs, H.-J. Klinkhammer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1951**, *84*, 671.
- [401] A. Z. Q. Khan, J. Sandstroem, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4843.
- [402] A. Schönberg, U. Sodtke, K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3253.
- [403] A. Schönberg, U. Sodtke, K. Praefcke, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1453.

- [404] A. Schönberg, U. Sodtke, K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3669.
- [405] J. Luo, K. Song, F. I. Gu, Q. Miao, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2029.
- [406] K. Y. Cheung, X. Xu, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3910.
- [407] X.-S. Zhang, Y.-Y. Huang, J. Zhang, W. Meng, Q. Peng, R. Kong, Z. Xiao, J. Liu, M. Huang, Y. Yi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 3529.
- [408] Q. Miao (Ed.) *Polycyclic arenes and heteroarenes. Synthesis, properties, and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2016**.
- [409] K. Yamamoto, Y. Ie, N. Tohnai, F. Kakiuchi, Y. Aso, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 17663.
- [410] X. Yang, X. Shi, N. Aratani, T. P. Gonçalves, K.-W. Huang, H. Yamada, C. Chi, Q. Miao, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6176.
- [411] D. Schilter, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, 3, 287.
- [412] Y.-Y. Zhong, Z.-C. Chen, P. Du, C.-H. Cui, H.-R. Tian, X.-M. Shi, S.-L. Deng, F. Gao, Q. Zhang, C.-L. Gao et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14095.
- [413] S. H. Pun, Q. Miao, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 1630.
- [414] R. A. Pascal, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4809.
- [415] F. Arndt, L. Lorenz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, 61, 869.
- [416] F. Arndt, E. Scholz, P. Nachtwey, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 1903.
- [417] A. Schönberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, 57, 2133.
- [418] G. Gurgenzanz, St. v. Kostanecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 2310.
- [419] A. Hantzsch, O. Denstorff, *Eur. J. Org. Chem.* **1906**, 349, 1.
- [420] F. Mayer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 1132.
- [421] J. H. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 2469.
- [422] A. Levy, P. U. Biedermann, S. Cohen, I. Agranat, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 2329.
- [423] A. Levy, S. Cohen, I. Agranat, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2755.
- [424] A. Levy, S. Cohen, S. Pogodin, I. Agranat, *Struct. Chem.* **2015**, 26, 1565.
- [425] M.-Y. Sui, M.-Y. Li, G.-Y. Sun, Z.-M. Su, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 11397.
- [426] T. Zhang, G. Zhu, L. Lin, J. Fan, G. Gong, J. Mu, L.-B. Xing, Y. Xie, S. Zhuo, *Chem. Phys. Lett.* **2019**, 727, 25.
- [427] E. Masson, Y. M. Shaker, J.-P. Masson, M. E. Kordesch, C. Yuwono, *Org. Lett.* **2011**, 13, 3872.
- [428] K. Debowska, D. Debski, M. Hardy, M. Jakubowska, B. Kalyanaraman, A. Marcinek, R. Michalski, B. Michalowski, O. Ouari, A. Sikora et al., *Pharmacol. Rep.* **2015**, 67, 756.

- [429] K. Gleu, W. Petsch, *Angew. Chem.* **1935**, *48*, 57.
- [430] H. Decker, W. Petsch, *J. Prakt. Chem.* **1935**, *143*, 211.
- [431] H. Kautsky, K. H. Kaiser, *Naturwissenschaften* **1943**, *31*, 505.
- [432] K.-W. Lee, L. A. Singer, K. D. Legg, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2685.
- [433] F. McCapra, R. A. Hann, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 442.
- [434] J. Nikokavouras, A. Vavayannis, G. Vassilopoulos, *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 43.
- [435] W. Gao, L. Qi, Z. Liu, S. Majeed, S. A. Kitte, G. Xu, *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *238*, 468.
- [436] M. I. Halawa, M. Saqib, W. Gao, L. Qi, W. Zhang, G. Xu, *Microchim. Acta* **2018**, *185*, 381.
- [437] M. Saqib, S. Bashir, H. Li, S. Wang, Y. Jin, *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 3070.
- [438] W. M. Abdou, Y. O. Elkhoshnieh, M. M. Sidky, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3595.
- [439] C. Ayala Orozco, D. Liu, Y. Li, L. B. Alemany, R. Pal, S. Krishnan, J. M. Tour, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 410.
- [440] W. H. Richardson, V. Hodge, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1216.
- [441] R. W. Denny, A. Nickon in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2004**, pp. 133–336.
- [442] I. Schopov, C. Jossifov, *Polymer* **1978**, *19*, 1449.
- [443] Y. Wang, Y. Ma, K. Ogumi, B. Wang, T. Nakagawa, Y. Fu, Y. Matsuo, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 1048.
- [444] Y. Hirao, N. Nagamachi, K. Hosoi, T. Kubo, *Chem. Asian. J.* **2018**, *13*, 510.
- [445] Levy, Biedermann, Agranat, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1811.
- [446] A. Levy, S. Pogodin, S. Cohen, I. Agranat, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 5198.
- [447] H. Takezawa, T. Murase, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17420.
- [448] K. Müllen, U. Scherf, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 23.
- [449] U. Müller, M. Adam, K. Müllen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1994**, *127*, 437.
- [450] M. Baumgarten, U. Müller, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4755.
- [451] M. Baumgarten, U. Müller, A. Bohnen, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 448.
- [452] U. Mueller, M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5840.
- [453] J. J. Piet, J. M. Warman, M. Baumgarten, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2318.
- [454] K. Nishiyama, T. Honda, H. Reis, U. Müller, K. Müllen, W. Baumann, T. Okada, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2934.

- [455] I. Schopov, C. Jossifov, *Polymer* **1982**, *23*, 613.
- [456] Y. Yamada, T. Furuta, M. Shiraishi, *Rev. Mod. Phys.* **1991**, *1991*, 157.
- [457] I. Schopov, C. Jossifov, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 1123.
- [458] I. Schopov, C. Jossifov, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2957.
- [459] S. Ivanov, N. Shopova, C. Jossifov, I. Schopov, *Acta Polym.* **1987**, *38*, 303.
- [460] U. Müller, T. Mangel, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 45.
- [461] O. Hinterhofer, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 67.
- [462] Z. Lim, B. Zheng, K.-W. Huang, Y. Liu, J. Wu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18724.
- [463] R. Herges, M. Deichmann, T. Wakita, Y. Okamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1170.
- [464] T. Nishiuchi, R. Ito, E. Stratmann, T. Kubo, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 179.
- [465] J. Thiele, H. Balhorn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 1463.
- [466] A. E. Tschitschibabin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1810.
- [467] Y. Ishigaki, T. Hashimoto, K. Sugawara, S. Suzuki, T. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6581.
- [468] Y. Ishigaki, K. Sugawara, M. Yoshida, M. Kato, T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 1211.
- [469] L. Wang, L. Zhang, Y. Fang, Y. Zhao, G. Tan, X. Wang, *Chem. Asian. J.* **2019**, *14*, 1708.
- [470] Z. Zeng, Y. M. Sung, N. Bao, D. Tan, R. Lee, J. L. Zafra, B. S. Lee, M. Ishida, J. Ding, J. T. López Navarrete et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513.
- [471] K. Zhang, K.-W. Huang, J. Li, J. Luo, C. Chi, J. Wu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4854.
- [472] X. Yin, J. Z. Low, K. J. Fallon, D. W. Paley, L. M. Campos, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10733.
- [473] Y. Ishigaki, Y. Hayashi, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18293.
- [474] X. Zhang, X. Jiang, K. Zhang, L. Mao, J. Luo, C. Chi, H. S. O. Chan, J. Wu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8069.
- [475] Z. He, L. Zhang, J. Mei, T. Zhang, J. W. Y. Lam, Z. Shuai, Y. Q. Dong, B. Z. Tang, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6601.
- [476] U. Scherf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 575.
- [477] H. Reisch, U. Wiesler, U. Scherf, N. Tuytuykov, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8204.
- [478] H. A. Reisch, U. Scherf, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 128.
- [479] M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, H. Reisch, U. Scherf, *Opt. Lett.* **1998**, *23*, 1295.

- [480] U. Scherf in *Carbon Rich Compounds II, Macrocyclic Oligoacetylenes and Other Linearly Conjugated Systems* (Ed.: A. de Meijere), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1999**, pp. 163–222.
- [481] H. Reisch, *Oligo-und Poly (indenofluorene)–neue Materialien mit einer kleinen Bandlücke*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Deutschland, **2000**.
- [482] U. Scherf, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 767.
- [483] J. Xu, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 3566.
- [484] F. G. Brunetti, A. Varotto, N. A. Batara, F. Wudl, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8604.
- [485] J. M. Hoyt, Patent US3340230A, **1967**.
- [486] J. M. Hoyt, C. E. Frank, K. Karl, Patent US3345332A, **1967**.
- [487] K. Karl, J. M. Hoyt, C. E. Frank, Patent US3359239A, **1967**.
- [488] H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opfermann, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 126.
- [489] H.-H. Hörhold, D. Raabe, *Acta Polym.* **1979**, *30*, 86.
- [490] C. E. Castro, W. C. Kray, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2768.
- [491] L. H. Slauch, J. H. Raley, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 1005.
- [492] R. Sustmann, R. Altevogt, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 5167.
- [493] D. M. Singleton, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6547.
- [494] F. Cacialli, R. Daik, W. Feast, R. H. Friend, C. Lartigau, *Opt. Mater.* **1999**, *12*, 315.
- [495] E. Preis, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1105.
- [496] E. J. Meijer, D. M. de Leeuw, S. Setayesh, E. van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, J. Kadam, T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 678.
- [497] S. Baysec, E. Preis, S. Allard, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1802.
- [498] E. Preis, W. Dong, G. Brunklaus, U. Scherf, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 1582.
- [499] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [500] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508.
- [501] W. Ming, S. Bi, Y. Zhang, K. Yu, C. Lu, X. Fu, F. Qiu, P. Liu, Y. Su, F. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808423.
- [502] S. Kawata, J. Furudate, T. Kimura, H. Minaki, A. Saito, H. Katagiri, Y.-J. Pu, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 4909.
- [503] J. Xu, J. Xu, H. Moon, H. O. Sintim, H. Lee, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 528.
- [504] B. Wang, Z. Xie, Y. Li, Z. Yang, L. Chen, *Macromolecules* **2018**, *51*, 3443.

- [505] C.-Y. Chiu, H. Wang, F. G. Brunetti, F. Wudl, C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3996.
- [506] C. Li, Z. Mao, H. Chen, L. Zheng, J. Huang, B. Zhao, S. Tan, G. Yu, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2444.
- [507] C.-Y. Chiu, H. Wang, H. Phan, K. Shiratori, T.-Q. Nguyen, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2016**, *54*, 889.
- [508] P. Klein, *Benzotropono-dibenzotropon-Monomere zur Herstellung konjugierter Polymere*. unveröffentl. Masterthesis, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Deutschland, **2017**.
- [509] I. Agranat, D. Avnir, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1155.
- [510] X. Yang, D. Liu, Q. Miao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6786.
- [511] S. Gonzalez, R. Pelaez, F. Sanz, M. B. Jiménez, J. R. Moran, M. C. Caballero, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4679.
- [512] Q. Ye, J. Chang, X. Shi, G. Dai, W. Zhang, K.-W. Huang, C. Chi, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3966.
- [513] K. Ye, J. Wang, H. Sun, Y. Liu, Z. Mu, F. Li, S. Jiang, J. Zhang, H. Zhang, Y. Wang et al., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8008.
- [514] Y. Matsuo, Y. Wang, H. Ueno, T. Nakagawa, H. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8762.
- [515] G. Xie, V. Brosius, J. Han, F. Rominger, A. Dreuw, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 160.
- [516] T. Mahmood, A. Paul, S. Ladame, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 204.
- [517] S.-F. Hung, P.-H. Fang, Y. Wei, F.-Y. Tsai, C.-T. Chen, T. Kimura, S. Samori, M. Fujitsuka, T. Majima, C.-H. Lin et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 25561.
- [518] C. Schmuck, W. Wienand, *Synthesis* **2002**, *2002*, 655.
- [519] H. L. Slates, N. L. Wendler, *J. Med. Chem.* **1965**, *8*, 886.
- [520] Y. Wei, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7478.
- [521] E. Ciganek, R. T. Uyeda, M. Cohen, D. H. Smith, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 336.
- [522] J. J. Looker, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1059.
- [523] A. C. B. Rodrigues, I. S. Geisler, P. Klein, J. Pina, F. J. H. Neuhaus, E. Dreher, C. W. Lehmann, U. Scherf, J. S. Seixas de Melo, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 2248.
- [524] R. D. Crocker, B. Zhang, D. P. Pace, W. W. H. Wong, T. V. Nguyen, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11591.
- [525] V. S. Sridevi, W. K. Leong, Y. Zhu, *Organometallics* **2006**, *25*, 283.

- [526] J.-K. Tang, S.-B. Yu, C.-Z. Liu, H. Wang, D.-W. Zhang, Z.-T. Li, *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 1912.
- [527] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230.
- [528] N. B. McKeown, *ISRN Mater. Sci.* **2012**, *2012*, 1.
- [529] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [530] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
- [531] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [532] K. Polak-Kraśna, R. Dawson, L. T. Holyfield, C. R. Bowen, A. D. Burrows, T. J. Mays, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 3862.
- [533] F. Zhang, Y. Ma, J. Liao, V. Breedveld, R. P. Lively, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, e1800274.
- [534] T. M. Figueira-Duarte, P. G. Del Rosso, R. Trattnig, S. Sax, E. J. W. List, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 990.
- [535] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.
- [536] G. Cheng, B. Bonillo, R. S. Sprick, D. J. Adams, T. Hasell, A. I. Cooper, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5219.
- [537] R. S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guiglion, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3265.
- [538] G. Cheng, T. Hasell, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12727.
- [539] R. S. Sprick, Y. Bai, A. A. Y. Guilbert, M. Zbiri, C. M. Aitchison, L. Wilbraham, Y. Yan, D. J. Woods, M. A. Zwijnenburg, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 305.
- [540] W.-E. Lee, D.-C. Han, D.-H. Han, H.-J. Choi, T. Sakaguchi, C.-L. Lee, G. Kwak, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1047.
- [541] P. M. Budd, N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, Fritsch D., L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Y. Yampolskii, V. Shantarovich, *J. Membr. Sci.* **2008**, 325, 851.
- [542] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [543] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir* **2013**, *29*, 12982.

- [544] M. L. Jue, C. S. McKay, B. A. McCool, M. G. Finn, R. P. Lively, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5780.
- [545] S. Rochat, K. Polak-Kraśna, M. Tian, T. J. Mays, C. R. Bowen, A. D. Burrows, *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 332.
- [546] A. Gonciaruk, K. Althumayri, W. J. Harrison, P. M. Budd, F. R. Siperstein, *Microporous Mesoporous Mat.* **2015**, *209*, 126.
- [547] N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 995.
- [548] Y. Li, W.-K. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K.-W. Huang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14913.
- [549] X.-T. Zhang, L.-M. Fan, W.-L. Fan, B. Li, G.-Z. Liu, X.-Z. Liu, X. Zhao, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3993.
- [550] A. Rudnick, K.-J. Kass, E. Preis, U. Scherf, H. Bässler, A. Köhler, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 174903.
- [551] M. Hempe, M. Reggelin, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 47183.

4.3. Publikationen

Publikationen zu dieser Arbeit:

Balcı Leinen, M.; Klein, P.; Sebastian, F. L.; Zorn, N. F.; Adamczyk, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Zaumseil, J. *Adv. Electron. Mater.* **2020**, 6, 2000717.

Spiropyran-Functionalized Polymer–Carbon Nanotube Hybrids for Dynamic Optical Memory Devices and UV Sensors.

Rodrigues, A. C. B.; Geisler, I. S.; Klein, P.; Pina, J.; Neuhaus, F. J. H.; Dreher, E.; Lehmann, C. W.; Scherf, U.; Seixas de Melo, J. S. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 2248.

Designing highly fluorescent, arylated poly(phenylene vinylene)s of intrinsic microporosity.

Klein, P.; Jötten, H. J.; Aitchison, C. M.; Clowes, R.; Preis, E.; Cooper, A. I.; Sprick, R. S.; Scherf, U. *Polym. Chem.* **2019**, 10, 5200.

Aromatic polymers made by reductive polydehalogenation of oligocyclic monomers as conjugated polymers of intrinsic microporosity (C-PIMs).

Publikationen bezüglich anderer Themen:

Balcı Leinen, M.; Berger, F. J.; Klein, P.; Mühlinghaus, M.; Zorn, N. F.; Settele, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Zaumseil, J. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 22680.

Doping-Dependent Energy Transfer from Conjugated Polyelectrolytes to (6,5) Single-Walled Carbon Nanotubes.

Baysec, S.; Minotto, A.; Klein, P.; Poddi, S.; Zampetti, A.; Allard, S.; Cacialli, F.; Scherf, U. *Sci. China Chem.* **2018**, 61, 932.

Tetraphenylethylene-BODIPY aggregation-induced emission luminogens for near-infrared polymer light-emitting diodes.

4.4. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Schon während meines Masterstudiums hatte ich die Möglichkeit in der Makro zu arbeiten und zu lernen. Die spannenden Themen für die Abschlussarbeiten und die Freiheit zur wissenschaftlichen Selbstentfaltung habe ich immer sehr genossen. Auch für die finanzielle Unterstützung insbesondere zu Vertragsende und die Möglichkeit einige Wochen in Liverpool zu verbringen, bin ich unendlich dankbar.

Des Weiteren danke ich *Prof. Dr. Michael W. Tausch* und *Dr. Sebastian Sprick* für die freundliche Übernahme der weiteren Gutachten.

Dr. Sebastian Sprick und *Prof. Dr. Andy Cooper* sei gedankt. Sie gaben mir die Möglichkeit, einen Einblick in die spannende Forschung der „Materials Innovation Factory“ in Liverpool zu erhalten.

Ich möchte *Prof. Dr. Jana Zaumseil*, *Merve Balci Leinen* und *Daniel Heimfarth* danken. Der Austausch und die regelmäßigen Berichte was mit „meinen“ Polymeren passiert, haben mir große Freude bereitet.

Bei *Prof. Dr. João Sérgio Seixas de Melo* und seinem Arbeitskreis sowie bei *Dr. Isabell Geisler* möchte ich mich für die gute Kooperation bedanken.

Dr. Sybille Allard und *Dr. Michael Forster* danke ich für die fachlichen Ratschläge und die administrative Unterstützung.

Dr. Sybille Allard und *Robin Ammenhäuser* danke ich für die Unterstützung beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Darüber hinaus möchte ich insbesondere *Robin Ammenhäuser* und *Dr. Jannis Tent* für die gute Zusammenarbeit zwischen dem grünen und dem blauen Labor danken.

Anke Helfer danke ich für die zahlreichen Messungen, Ratschläge und die netten Plaudereien.

Bei *Sylwia Adamczyk* möchte ich mich herzlich für die Gassorptionsmessungen, aber vor allem für die Hilfe bei den Synthesen der Spiropyran-funktionalisierten Polymere danken.

Kerstin Müller danke ich für die Unterstützung bei allen organisatorischen Fragen.

Danken möchte ich auch *Dr. Nils Nöthling* und *Prof. Dr. Lehmann* vom MPI in Mülheim für die Messung der Kristallstruktur von **DK77**. Allen Mitarbeitern der organischen Analytik an der Bergischen Universität Wuppertal danke ich für die durchgeführten Messungen.

Für die Messungen und die Hilfe bei der Interpretation der DLS- und GPC-Daten die am MPI in Mainz durchgeführt wurden, danke ich *Christine Rosenauer* und *Sandra Seywald*.

Meinem Bachelorstudenten Hauke Jötten danke ich für seine großartige Unterstützung bei der „Entdeckung“ der c-PIMs. Ein Dank geht auch an meine Praktikanten *Fritz Lonnemann, Lena Koch, María A. Echavarría García, Kathrin Bensberg, Julien Niemann, Moritz Ottenbruch, Saide Polat* und *Timo Zschau* für eine tolle Zusammenarbeit und die Abwechslung die ihr ins Labor gebracht habt.

Die Zusammenarbeit mit den aktuellen und ehemaligen Doktoranden war mir stets ein Vergnügen.

Niemals vergessen werde ich die Zeit im Yellow Lab mit *Dario Wetterling, Yazhou Xu, Dr. Suresh Mothika* und *Marvin Unruh*.

Die Konferenzen mit *Dr. Isabell Geisler, Dario Wetterling* beziehungsweise *Dr. Jannis Tent* waren ebenfalls unvergesslich.

Meinen Eltern und meinem Bruder kann ich für ihre Unterstützung nicht genug danken. Auch meiner lieben Patentante *Tanja* möchte ich für ihren Zuspruch und ihre Unterstützung danken. Zuletzt möchte ich *Taisia* danken, die mich motivieren, aber auch trösten konnte und mir die beste Kollegin im Homeoffice war. Ohne euch wäre das nicht möglich gewesen!