

Fluorenbasierende amphiphile Kammpolymere zur Ausbildung definierter Strukturen an Oberflächen und in Lösungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes-Gutenberg Universität
in Mainz
vorgelegt von

Nicole Rugen-Penkalla
geboren in Bad Harzburg

Mainz, 2011

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Selbstorganisation in Natur und Technik	1
1.2	Definition und Anwendung von amphiphilen Verbindungen	2
1.2.1	Konjugierte amphiphile Polymere.....	2
1.3	Entwicklung und Eigenschaften von Polyelektrolyten	8
1.3.1	Eigenschaften von flexiblen, linearen Polyelektrolyten.....	9
1.3.2	Eigenschaften von Polyelektrolytkampolymeren.....	10
1.3.3	Eigenschaften von kettensteifen Polyelektrolyten.....	12
1.3.3.1	Eigenschaften von konjugierten Polyelektrolyten.....	12
1.3.3.2	Entwicklung von konjugierten Polyelektrolyten.....	13
1.3.3.3	Untersuchungen zur Selbstorganisation von konjugierten Polyelektrolyten.....	16
1.4	Zielsetzung und Motivation	19
1.4.1	Carbazol- und Fluoren-(co)-kamppolymere mit Polyelektrolytseitenketten....	20
1.4.2	Synthese von methanollöslichen Polyfluorenen und Fluorencopolymeren.....	21
1.4.3	Amphiphile Polyfluorene und Polycarbazole als Emulgatoren.....	22
1.5	Literaturverzeichnis	24
2	Synthesekonzept für die Darstellung von amphiphilen, konjugierten Kampolymeren	27
2.1	Einleitung	27
2.2	Synthesestrategie für Kampolymere	27
2.3	Synthesekonzept für den Aufbau konjugierter Polymerrückgrate	29
2.4	Synthesemöglichkeiten für die Polyelektrolytseitenketten	31
2.5	Wahl der konjugierten Monomere und Syntheserouten	33
2.6	Literaturverzeichnis	35
3	Synthese von konjugierten Polyelektrolytkampolymeren	37
3.1	Aufbau von Polycarbazolkampolymeren	37
3.1.1	Darstellung der Carbazolmonomere.....	37
3.1.1.1	Synthese eines 2,7-Dibromcarbazols mit ATRP-Initiator.....	38
3.1.1.2	Synthese eines Carbazolmonomers mit terminaler Alkinfunktionalität.....	41
3.1.1.3	Synthese der Diboronsäurederivate.....	44

3.1.2	Synthese eines Carbazolkammpolymers mittels Makromonomerroute.....	47
3.1.2.1	ATRP von <i>tert.</i> -Butylacrylat mittels Carbazolinitiator.....	47
3.1.2.2	Homopolymerisation eines Carbazolmakromonomers <i>via</i> YAMAMOTO-Reaktion.....	51
3.1.2.3	Copolymerisation eines Carbazolmakromonomers mittels SUZUKI-Reaktion..	53
3.1.3	Synthese von Carbazolkammpolymeren mittels „grafting from“-Technik.....	55
3.1.4	Synthese eines Polycarbazolkammpolymers <i>via</i> „grafting onto“- Technik.....	58
3.2	Synthese von Carbazol-Fluoren-Copolymeren mit Polyelektrolytseitenketten.....	60
3.2.1	Darstellung der Monomere für Carbazol-Fluoren-Copolymere.....	61
3.2.1.1	Synthese von polaren und unpolaren Fluorenmonomeren.....	61
3.2.1.2	Darstellung der Boronsäureesterderivate.....	63
3.2.1.3	Darstellung eines Carbazolmakromonomers mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition.....	65
3.2.1.3.1	Synthese von azidterminiertem Poly(<i>tert.</i> -butylacrylat).....	66
3.2.1.3.2	Darstellung von Carbazolmakromonomeren mit Hilfe der „Click“-Reaktion..	71
3.2.2	Synthese eines Carbazol-Fluoren-Kammpolymers mittels Makromonomeren.....	73
3.2.3	Synthese eines Carbazol-Fluoren-Copolymers für den Aufbau einer Kammstruktur durch „grafting onto“-Technik.....	75
3.2.3.1	Synthese eines Carbazol-Fluoren-Copolymers mit TEG-Ketten.....	75
3.2.3.2	Synthese von unpolaren Carbazol-Fluoren-Copolymeren für die Darstellung von Kammpolymeren mittels „grafting onto“-Methode.....	78
3.2.3.3	Carbazol-Fluoren-Copolymere mit statistischer Verteilung.....	80
3.2.4	Darstellung der Kammpolymere mittels <i>in situ</i> „Click“-Reaktion.....	83
3.2.5	Einführung der P(<i>t</i> -BA)-Ketten durch eine zweistufige Reaktionsführung.....	86
3.2.5.1	Einführung der P(<i>t</i> -BA)-Ketten mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition.....	88
3.2.6	Abspaltung der <i>tert.</i> -Butylschutzgruppen unter Bildung einer Polyelektrolytkammstruktur.....	92
3.3	Zusammenfassung.....	93
3.4	Literaturverzeichnis.....	96

4	Untersuchungen konjugierter Polyelektrolytkammpolymere in Lösung und an Oberflächen.....	98
4.1	UV-vis- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an konjugierten Polymeren.....	100
4.1.1	UV-vis- und Photolumineszenzuntersuchungen der konjugierten Polymerhauptketten und (un-)geladenen Polyelektrolytkammpolymere.....	101
4.1.2	Konzentrationsabhängige UV-vis- und PL-Messungen der Hauptketten 46-51	102
4.1.3	Konzentrationsabhängige UV-vis- und PL-Messungen der geschützten Polyelektrolytkammpolymere 60-65	107
4.1.4	Konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsuntersuchungen der Polyelektrolytkammpolymere 66-71	110
4.1.4.1	pH-abhängige UV-vis- und PL-Messungen des Polyelektrolytkammpolymers 66	114
4.2	Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Verbindungen 46-70 mittels Lichtstreuung.....	118
4.2.1	Einfluss des Lösungsmittels auf die Aggregation der Rückgrate 46-51	119
4.2.2	Untersuchungen der Precursorverbindungen 60-65 mittels Lichtstreuung.....	122
4.2.3	Ergebnisse der Lichtstreuexperimente an konjugierten Polyelektrolytkammpolymeren.....	126
4.3	Untersuchungen zur Selbstorganisation an Oberflächen mittels AFM.....	128
4.3.1	Beeinflussung der Morphologie von konjugierten Polyelektrolyten.....	128
4.3.2	Wahl der Präparationsmethoden sowie des Substrates für AFM-Messungen...	129
4.3.2.1	Morphologieuntersuchungen der ungeladenen Kammpolymere.....	131
4.3.2.2	Morphologieuntersuchungen der Polyelektrolytkammpolymere.....	134
4.3.2.3	Morphologieuntersuchungen der Polyelektrolytkammpolymere in Abhängigkeit des pH-Wertes.....	136
4.4	Zusammenfassung.....	139
4.5	Literaturverzeichnis.....	142
5	Synthese von polaren Fluoren-(co)-polymeren für den Aufbau von Mehrschichtsystemen.....	144
5.1	Entwicklung und Funktionsweise von OLEDs.....	144
5.1.1	Aufbau von Einschicht-OLEDs.....	145

5.1.2	Polymere Materialien für OLEDs.....	146
5.1.3	Funktionsweise von PLEDs.....	148
5.1.4	Aufbau und Eigenschaften von mehrschichtigen PLED-Systemen.....	149
5.2	Darstellung von polaren Fluorenmonomeren.....	153
5.2.1	Synthese von Fluorenderivaten mit PEO-Ketten am C9-Atom.....	154
5.2.2	Synthese von PEO-funktionalisierten Fluorenderivaten mit einem Arylspacer.....	161
5.3	Polykondensation und Bestimmung der optischen Eigenschaften von polaren Fluoren-(co)-polymeren.....	168
5.3.1	Synthese und Bestimmung der Absorptions- und Emissionseigenschaften von Polyfluorenen mit Methoxytetraethylglykolketten.....	169
5.3.2	Darstellung von Polyfluorenen mit Polyethylenoxidmonomethyletherketten..	172
5.3.3	Synthese und Bestimmung der optischen Eigenschaften von Polyfluorenen mit alternierenden PEO- und TEG-Ketten.....	173
5.3.4	Darstellung und Untersuchung der optischen Eigenschaften von Polyfluorenen mit Arylsubstituenten.....	181
5.3.5	Synthese von polaren Fluoren-BTDA-Copolymeren.....	186
5.4	Untersuchungen von polaren Polyfluorenen in blauemittierenden Mehrschicht-PLEDs.....	190
5.4.1	Einsatz der Polyfluorene 81 und 82 in Einschicht- und Mehrschicht-PLEDs..	190
5.5	Zusammenfassung.....	197
5.6	Literaturverzeichnis.....	201
6	Konjugierte Emulgatoren zur Darstellung von anorganisch-organischen Kern-Schale-Partikeln.....	203
6.1	Eigenschaften und Synthesestrategien für Kompositmaterialien.....	203
6.1.1	Darstellung von Kern-Schale-Partikeln <i>via</i> Zwei-Emulsionsverfahren.....	204
6.2	Anorganisch-organische Hybridmaterialien.....	205
6.2.1	Synthese von konjugierten Emulgatoren.....	207
6.3	Darstellung von anorganisch-organischen Kern-Schale-Partikeln mit Zinkoxidkern und Polyfluorenhülle.....	212
6.3.1	Synthese des Zinkoxidkerns <i>via</i> Fällungsreaktion.....	212
6.3.2	Beeinflussung der Emulsionsstabilität in Abhängigkeit des eingesetzten konjugierten Emulgators.....	213

6.3.3	Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle <i>via</i> Zwei-Emulsionsverfahren.....	214
6.3.3.1	Bestimmung des Konzentrationseinflusses der Zinksalzlösung auf die Partikelgröße sowie den anorganischen Anteil im Kern-Schale-Partikel.....	219
6.3.3.2	Untersuchung einer Partikelgrößenbeeinflussung durch den Einsatz eines Cotensids.....	221
6.4	Beeinflussung des Kristallwachstums durch Polymeradditive.....	223
6.5	Synthese von konjugierten-anorganischen Kompositmaterialien.....	225
6.6	Zusammenfassung.....	226
6.7	Literaturverzeichnis.....	228
7	Zusammenfassung.....	230
8	Experimenteller Teil.....	242
8.1	Allgemeine Anmerkungen zu Arbeitstechniken und Chemikalien.....	242
8.2	Verwendete Geräte zur Charakterisierung der Verbindungen.....	242
8.3	Synthesvorschriften der Monomere und Polymere.....	245
8.3.1	Darstellung der Monomere.....	245
8.3.1.1	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(3-(2-brom-2-methylpropionamid)-propyl)-carbazol (6).....	246
8.3.1.2	(5-Iod-1-pentynyl)-trimethylsilan (8).....	246
8.3.1.3	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(5-trimethylsilyl-4-pentynyl)-carbazol (9).....	247
8.3.1.4	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(4-pentynyl)-carbazol (10).....	247
8.3.1.5	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(5-triisopropylsilyl-4-pentynyl)-carbazol (11).....	248
8.3.1.6	2,7- <i>Bis</i> (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)- <i>N</i> -(3-(2-brom-2-methyl-propionamid)-propyl)-carbazol (13).....	248
8.3.1.7	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(3-(2,2-dimethylpropionamid)-propyl)-carbazol (14).....	249
8.3.1.8	1-{2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-bromethan (30).....	250
8.3.1.9	2,7-Dibrom-9,9-di(1-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-fluoren (32).....	250
8.3.1.10	2,7- <i>Bis</i> (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(1-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-fluoren (36).....	251
8.3.2	Synthese der Makromonomere.....	251
8.3.2.1	Darstellung eines Carbazolmakromonomers durch ATRP (21).....	252
8.3.2.2	ATRP von <i>tert.</i> -Butylacrylat (42).....	253

8.3.2.3	Azid-Terminierung der Poly(<i>tert.</i> -butylacrylat)ketten (43).....	254
8.3.2.4	Darstellung eines Carbazolmakromonomers mittels „Click“-Reaktion (44)....	255
8.3.2.5	2,7-Dibrom-9,9-di(polyethylenoxidmonomethylether)-fluoren (73).....	256
8.3.2.6	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(polyethylenoxidmonomethylether)-fluoren (74).....	256
8.3.2.7	2,7-Dibrom-9,9-di(4-phenyl-(polyethylenglykolmonomethylether))-fluoren (77).....	257
8.3.3	Arbeitsvorschriften für Polymersynthesen.....	258
8.3.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für SUZUKI-Polykondensationen.....	258
8.3.3.2	Synthese von Poly(<i>N</i> -(5-(<i>triisopropylsilyl</i>)-4-pentynyl)-2,7-carbazol)-(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (46) und (49).....	259
8.3.3.3	Synthese von Poly(<i>N</i> -(5-(<i>triisopropylsilyl</i>)-4-pentynyl)-2,7-carbazol)-(9,9-di(2-decyltetradecyl)-2,7-fluoren) (47) und (50).....	259
8.3.3.4	Synthese von Poly(<i>N</i> -(5-(<i>triisopropylsilyl</i>)-4-pentynyl)-2,7-carbazol)-(9,9-di(2-ethylhexyl)-2,7-fluoren) (48) und (51).....	260
8.3.3.5	Synthese von Poly(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (79).....	261
8.3.3.6	Synthese von Poly[(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-di(polyethylenglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)] (81).....	262
8.3.3.7	Synthese von Poly[(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-di(4-phenyl-(polyethylenglykolmonomethylether))-2,7-fluoren)] (82).....	263
8.3.3.8	Synthese von Poly[(9,9-di(4-phenyl-(polyethylenglykolmonomethylether))-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -benzothiadiazol] (84).....	264
8.3.3.9	Synthese von Poly[(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)- <i>stat</i> -(9,9-di(2-ethylhexyl)-2,7-fluoren)] (86).....	265
8.3.3.10	Synthese von Poly[(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)- <i>stat</i> -(9,9-di(<i>n</i> -octyl)-2,7-fluoren)] (87).....	265
8.3.3.11	Synthese von Poly(9,9-di(<i>n</i> -octyl)-2,7-fluoren) (93).....	266
8.3.4	Polymeranaloge Reaktionen.....	267
8.3.4.1	Einführung der P(<i>t</i> -BA)-Seitenketten mittels <i>in situ</i> „Click“-Reaktion (52-53).....	267
8.3.4.2	Darstellung der Copolymere 54-59 durch Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe.....	268
8.3.4.3	Darstellung der Kammpolymere 60-65 durch „Click“-Reaktion der	

	P(<i>t</i> -BA)-Ketten.....	269
8.3.4.4	Synthese der Polyelektrolytkammpolymere (66-71).....	270
8.4	Synthese von Kern-Schale-Partikeln	271
8.4.1	Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle.....	271
8.4.1.1	Zinkoxid-Partikel Synthese unter Verwendung des Polyfluorens 86a-c	271
8.4.1.2	Zinkoxid-Partikel Synthese unter Verwendung des Polyfluorens 87a-c	272
8.4.1.3	Darstellung von Zinkoxid-Partikeln in Gegenwart eines Cotensids	273
8.5	Allgemeine Angaben zur Probenvorbereitung	273
8.6	Literaturverzeichnis	274

Abkürzungsverzeichnis

δ	Chemische Verschiebung
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge
abs.	absolut, trocken
AFM	Atomic Force Microscopy
<i>alt</i>	alternierend (alternierendes Copolymer)
ATR	attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
Bpy	2,2'-Bipyridin
Bpin	<i>Bis</i> (pinacolatodiboran)
BTDA	Benzothiadiazol
COD	1,5-Cyclooctadien
Cz	Carbazol
D	Polydispersität
DCM	Dichlormethan
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EE	Essigsäureethylester
EL	Elektrolumineszenz
FD-Masse	Field Desorption-Massenspektrometrie
Fl	Fluoren
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital

IR	infra red, Infrarot (Spektroskopie)
ITO	Indium-Zinnoxid
KOAc	Kaliumacetat
Lit.	Literaturwert
Lsg.	Lösung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OLED	Organic Light Emitting Diode
PAA	Polyacrylsäure
PCz	Polycarbazol
$\text{PdCl}_2(\text{dppf})$	[1,1'- <i>Bis</i> (diphenylphosphino)-ferrocen]-palladiumdichlorid
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PEO	Polyethylenoxid
PF	Polyfluoren
PIF	Polyindenofluoren
PL	Photolumineszenz
PLED	Polymer Light Emitting Diode
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PS	Polystyrol
P(<i>t</i> -BA)	Poly(<i>tert.</i> -butylacrylat)
R_h	hydrodynamischer Radius
RI	refractive index, Brechungsindex
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning Electron Microscopy

SFRP	Stable Free Radical Polymerization
<i>stat</i>	statistisch (statistisches Copolymer)
T	Temperatur
t	Zeit
<i>t</i> -BA	<i>tert.</i> -Butylacrylat
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TEG	Methoxytetraethylenglykol
TEM	Transmission Electron Microscopy
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonyl
UV-vis	Ultraviolet-visible
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering
X	Ausbeute

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Selbstorganisation in Natur und Technik

Aus biologischen System ist bekannt, dass neben kovalenten Bindungen auch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen eine essentielle Rolle spielen, da diese die Ausbildung von geordneten Überstrukturen ermöglichen. Ihnen können Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb- oder π - π -Wechselwirkungen sowie Interaktionen zwischen hydrophilen und hydrophoben Segmenten zugrunde liegen. Die bekanntesten Beispiele für die Bildung von Sekundär- und Tertiärstrukturen sind die DNA-Doppelhelix und die Faltblattstruktur bei Proteinen, deren Wirkungsweisen nur aufgrund der geordneten Überstrukturen vorliegen.^{1,2}

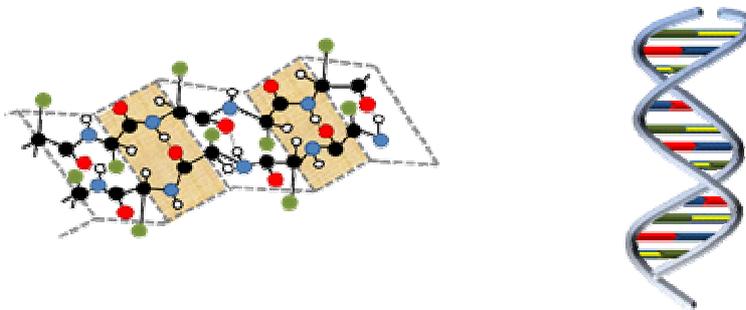


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung einer Faltblattstruktur eines Proteins (links) und einer DNA-Doppelhelix (rechts).

Durch die Erkenntnis, dass die Eigenschaften vieler Verbindungen nicht nur von ihren chemischen Zusammensetzungen, sondern auch von der Ausbildung geordneter Überstrukturen abhängig sind, wurde die technische Nutzung derartiger Selbstorganisationsmechanismen zu einem Schwerpunkt im Bereich der Material- und Polymerwissenschaften. Dabei lag das Interesse z.B. auf dem Gebiet der elektronischen und optoelektronischen Anwendungen darin, durch gezielt erzeugte Wechselwirkungen geordnete Überstrukturen zu generieren, die in verbesserten Material- und Produkteigenschaften (Organic Light Emitting Diodes, Solarzellen) resultieren sollten. Aus diesem Grund fand die Entwicklung einer Vielzahl an amphiphilen, konjugierten Polymeren statt, deren Polymerarchitektur (Block-, Kammpolymer), Art der Monomere und Amphiphilie (geladen oder ungeladen) in einer großen Variation vorliegen. Neben der Möglichkeit zur Selbstorganisation eröffnet die Kombination von unpolaren, konjugierten Segmenten mit hydrophilen Gruppen eine zusätzliche Anwendbarkeit in polaren Lösungsmitteln bis hin zu Wasser, wodurch der Einsatz in biologischen Systemen, z.B. als Sensoren für DNA oder Proteinen, ermöglicht wird.^{3,4}

1.2 Definition und Anwendung von amphiphilen Verbindungen

Als Amphiphile werden niedermolekulare oder polymere Verbindungen bezeichnet, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Molekülbereiche besitzen. Dieses charakteristische Merkmal, einhergehend mit der Fähigkeit Überstrukturen auszubilden, ist ursächlich für die enorme Relevanz in industriellen Anwendungen, wo Amphiphile als Emulgatoren zur Stabilisierung von Emulsionen, als Dispergierungsmittel für Pigmente in Lacken sowie als Detergentien in Waschmitteln eingesetzt werden.⁵

Bei polymeren Amphiphilen kann die Selbstorganisation durch die Anordnung der polaren und unpolaren Bereiche (Gradient-, Di- und Triblockcopolymer sowie Kammpolymer) variiert werden, wobei das Verhältnis zwischen den hydrophilen und hydrophoben Segmenten einen erheblichen Einfluss auf die Form der gebildete Überstruktur besitzt.⁶ So können sich beispielsweise lineare Blockcopolymer in Abhängigkeit ihres Blockverhältnisses zu kugel- oder zylinderförmigen Mizellen anlagern.⁶ Des Weiteren haben die Konzentration, die Temperatur sowie die Lösungsmiteigenschaften eine enorme Auswirkung auf das Strukturbildungsverhalten.⁶

1.2.1 Konjugierte amphiphile Polymere

Die Synthese und Charakterisierung von amphiphilen Polymeren ist nicht nur bei aliphatischen und aromatischen Systemen möglich, sondern wurde auch auf konjugierte Polymere übertragen. Charakteristisch für die letztgenannte Substanzklasse ist ein delokalisiertes π -Elektronensystem, das aufgrund überlappender p_z -Orbitale von Doppel- oder Dreifachbindungen entsteht. Dies führt zur Ausbildung eines π -Valenz- (VB) und eines π^* -Leitungsbandes (LB), wodurch polymere Halbleiter erzeugt werden. Die Größe und energetische Lage der Energielücke zwischen dem besetzten Valenzband und dem unbesetzten Leitungsband ist von der Molekülstruktur des Polymers abhängig und kann durch chemische Modifikationen variiert werden. Aus diesem Grund stellen konjugierte Polymere eine interessante Substanzklasse für den Einsatz in Leuchtdioden,^{7,8,9,10} Photovoltaikanlagen,^{11,12} Feldeffekttransistoren (FET)^{13,14,15} und Lasern^{16,17,18} dar.

Zu den wichtigsten Vertretern der leitfähigen Polymere gehören heute Polyacetylen (PA),¹⁹ Polythiophen (PT),²⁰ Polypyrrol (PPy),^{21,22} Poly(*para*-phenylen) (PPP),²³ Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV),⁷ Polyfluoren (PF)²⁴ sowie Polycarbazol (PCz).²⁵

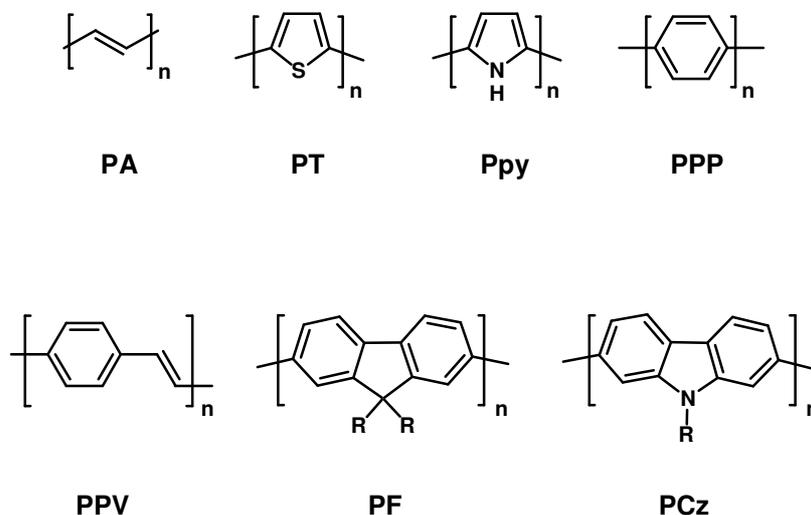


Abbildung 1-2: Beispiele für konjugierte Polymere.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit liegt eine weitere Besonderheit von konjugierten Polymeren in ihren konformativen Eigenschaften. Während aliphatische Polymere eine flexible Hauptkette besitzen, zeichnen sich konjugierte Rückgrate aufgrund ihres delokalisierten π -Systems durch eine erhöhte Kettensteifigkeit aus. Diese eingeschränkte Konformationsänderung ist besonders im Hinblick auf Selbstorganisationsprozesse von Interesse. In Kombination mit amphiphilen Polymerstrukturen können unterschiedliche, geordnete Überstrukturen erzielt werden. In Abbildung 1-3 ist die Variation der Orientierungseigenschaften am Beispiel von amphipolaren Poly(*para*-phenylen) skizziert. Es ist zu erkennen, dass in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen zylindrische, hexagonale oder lamellare Anordnungen resultieren. Eine gezielte Beeinflussbarkeit der Überstruktur von selbstorganisierenden konjugierten Polymeren ist unter anderem von besonderem Interesse für optoelektronische Bauteile, da ihre Effizienz stark von der Morphologie und Anordnung der eingesetzten Polymere abhängig ist.^{26,27,28} Im Hinblick auf diese Fragestellung wurden verschiedene amphiphile konjugierte Systeme, die sich in der Art der Monomere sowie dem Strukturaufbau von polaren und unpolaren Segmenten unterschieden, entwickelt.

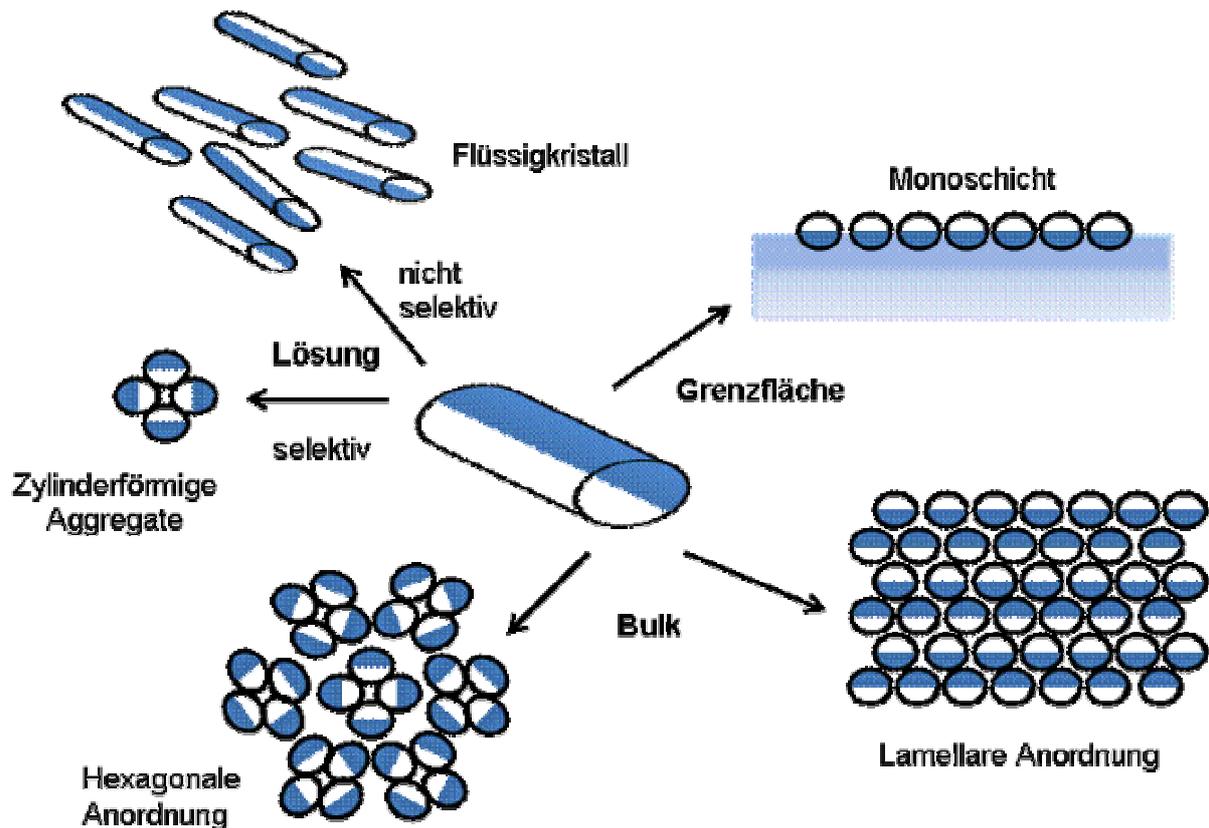


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung möglicher Überstrukturen für amphiphile Poly(*para*-phenylene).

Als erste Vertreter dieser Substanzklasse wurden verschiedene Poly(*para*-phenylene) mit variierendem Substitutionsmuster (Abbildung 1-4) der polaren und unpolaren Seitenketten beschrieben. Von Rehahn *et al.*²⁹ wurde ein lösliches Poly(*para*-phenylene) mit ausschließlich polaren Butoxymethylseitenketten polymerisiert, wohingegen Frahn *et al.*³⁰ Polymere mit Triethylenglykol- und Alkylketten und Kutzner *et al.*³¹ Polymere mit Polyethylenoxid- und Alkylketten an jeder Wiederholungseinheit dargestellt haben. Außerdem wurden von Wegner *et al.* Blockcopolymere mit unterschiedlich langen Polyethylenoxidketten synthetisiert, wobei die Substituenten an jeder zweiten Wiederholungseinheit gebunden waren.³²

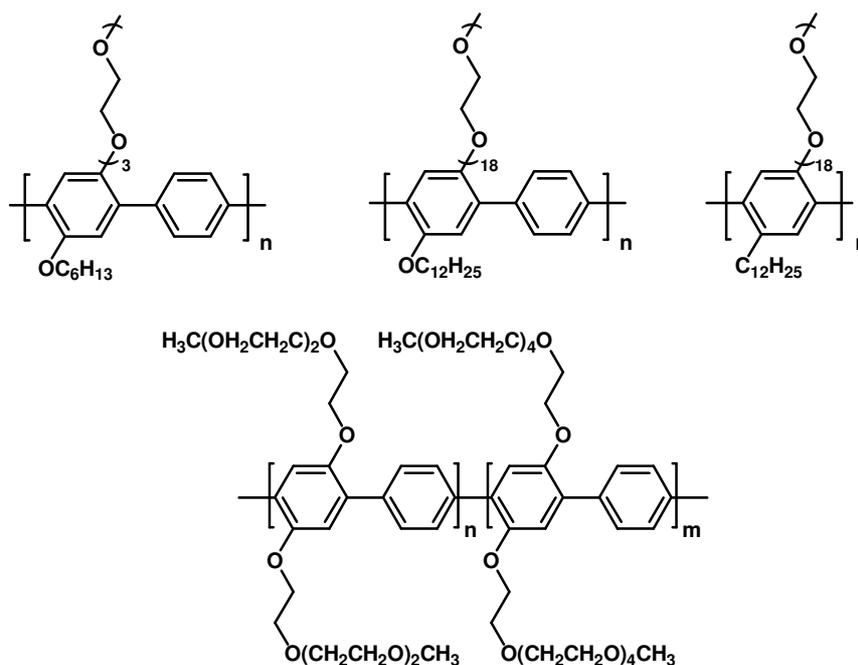


Abbildung 1-4: Beispiele für amphiphile Poly(*para*-phenylene).

Im Gegensatz zu linearen, amphiphilen Blockcopolymeren verläuft die Grenze zwischen den hydrophoben und hydrophilen Segmenten bei diesen verzweigten Polymerstrukturen nicht senkrecht zur Molekülachse, sondern parallel zu ihr. Dadurch ordnen sich einzelne Polymerstränge parallel zueinander an, wobei die hydrophilen Seitenketten in einem polaren Lösungsmittel nach außen und die hydrophoben Segmente ins Innere des Aggregats weisen, so dass zylinderförmige Strukturen ausgebildet werden.

Bei der Funktionalisierung der unpolaren Poly(*para*-phenylene) ist nicht nur der Einsatz von linearen Substituenten möglich. Von Schlüter *et al.* und Chan *et al.* wurden z. B. dendronische Polyether eingesetzt, wobei die resultierenden Polymere aufgrund der unterschiedlichen Seitengruppenpolaritäten eine Mikrophasenseparation einhergehend mit der Ausbildung von geordneten Überstrukturen zeigen (Abbildung 1-5).^{33,34}

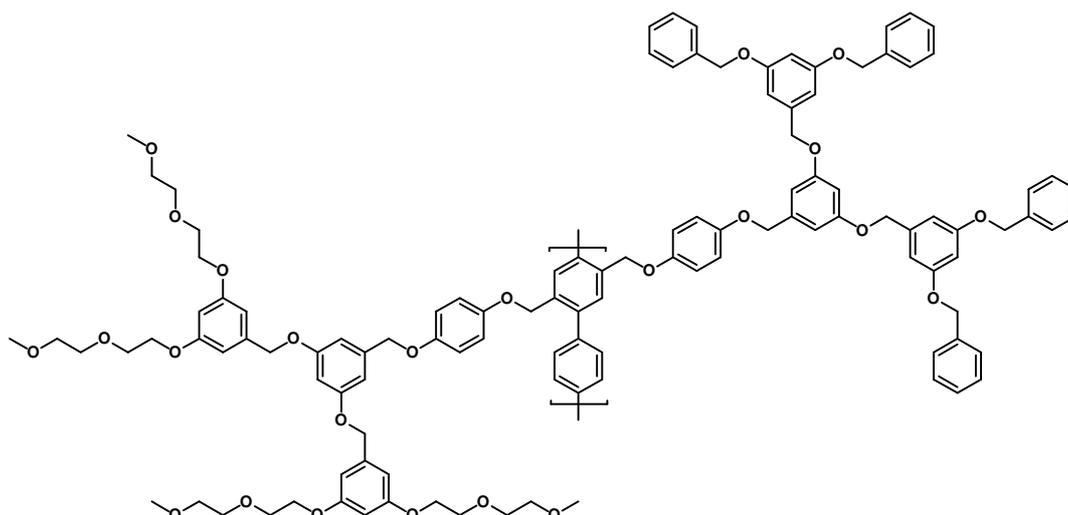


Abbildung 1-5: Amphiphiles Poly(*para*-phenylen) mit dendronisierten Substituenten.

Neben dem Einsatz von ausschließlich polaren Substituenten sowie von polaren und unpolaren Gruppen an einer konjugierten Wiederholungseinheit ist auch eine streng alternierende Anordnung von hydrophil und hydrophob substituierten Phenylmonomeren möglich (Abbildung 1-6). Ein derartiger Polymeraufbau wurde von Yagci *et al.* durch eine AA/BB-SUZUKI-Reaktion von Monomeren, die entweder mit Polytetrahydrofuran- oder Alkylketten funktionalisiert waren, erzielt.³⁵

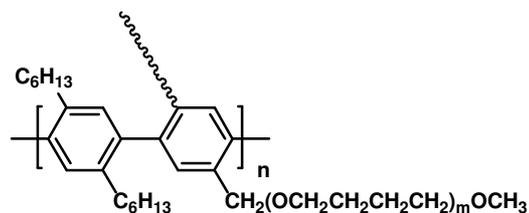


Abbildung 1-6: Amphiphiles Poly(*para*-phenylen) mit alternierenden Polytetrahydrofuran- und Hexylketten.

Von Swager *et al.* (Abbildung 1-7) konnte das Konzept von amphiphilen konjugierten Polymeren auf Poly(*para*-phenylenethynylene) übertragen werden. Als polare Seitenketten wurden Kronenether verwendet, die mit Kaliumionen einen 2:1-Komplex bilden, wodurch eine Aggregation des konjugierten Polymers induziert wird.⁴ Diese Zusammenlagerung resultiert in einer detektierbaren Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und einer Abnahme der Fluoreszenzintensität, so dass dieser Verbindungen als Sensoren für Kaliumionen eingesetzt werden können.^{36,37}

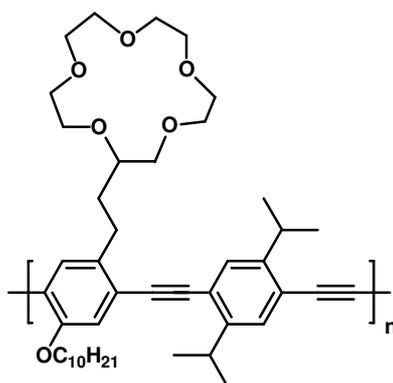


Abbildung 1-7: Amphiphiles Poly(*para*-phenylenethynylen) mit Kronenethergruppen.

Im Bereich der Optoelektronik haben amphiphile Polyfluorene Anwendung erlangt. Exemplarisch sei hier ein Polyfluoren mit einem alternierenden Substitutionsmuster aus *n*-Octyl- und 3,6-Dioxaheptylketten gezeigt (Abbildung 1-8), welches mittels SUZUKI-Reaktion erhalten wurde.³⁸ Aufgrund der Emission im blauen Spektralbereich ist diese Substanzklasse für die Anwendung in OLEDs von besonderem Interesse, da zusätzlich zu Rot- und Grünemittern auch stabile Blauemitter für Mehrfarbendisplays benötigt werden.⁹

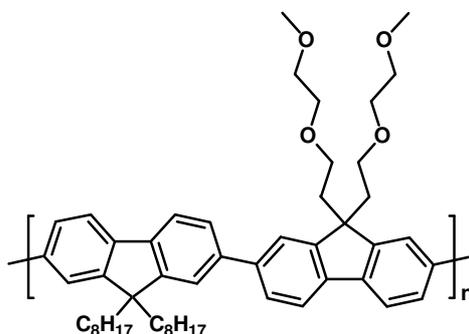


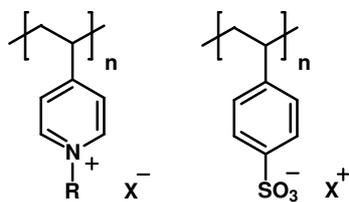
Abbildung 1-8: Amphiphiles Polyfluoren mit alternierenden Octyl- und 3,6-Dioxaheptylketten.

Neben den hier gezeigten Polymeren können amphiphile Verbindungen nicht nur durch die Einführung von neutralen, polaren Substituenten, sondern auch durch geladene, ionische Gruppen dargestellt werden. Die Entwicklung und Eigenschaften derartiger Polymere werden im folgenden Kapitel beschrieben.

1.3 Entwicklung und Eigenschaften von Polyelektrolyten

Polyelektrolyte sind makromolekulare Substanzen, die eine hohe Anzahl an kovalent gebundenen, ionisch dissoziierbaren Gruppen besitzen. Beim Lösen dieser Substanzen in polaren Solventien, wie z. B. Wasser, findet eine Dissoziation in mehrfachgeladene Polyionen und mehreren entgegengesetzt geladenen niedermolekularen Gegenionen statt, wodurch eine Ladungsneutralität erzielt wird.^{39,40} In Abhängigkeit der Dissoziation in Lösungen wird zwischen Polysäuren (anionische Polyelektrolyte), Polybasen (kationische Polyelektrolyte) und Polyampholyten, die sowohl positive als auch negative Ladungen tragen können, unterschieden. Des Weiteren bestimmt der Dissoziationsgrad, ob starke oder schwache Polyelektrolyte vorliegen. Bei starken Polyelektrolyten findet in wässrigen Medien eine quantitative Dissoziation unabhängig vom vorliegenden pH-Wert statt. Zu ihnen zählen unter anderem Polymere mit Sulfonsäure- oder quartären Ammoniumgruppen. Im Gegensatz dazu ist der Dissoziationsgrad bei schwachen Polyelektrolyten vom pH-Wert abhängig. Vertreter dieser Substanzklasse tragen beispielsweise Carbonsäure- oder Aminogruppen.⁴¹

Starke Polyelektrolyte



Schwache Polyelektrolyte

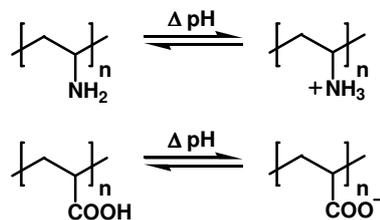


Abbildung 1-9: Beispiele für starke und schwache Polyelektrolyte; kationisch quarternisiertes Poly(4-vinylpyridin) (links), anionisches Polystyrolsulfonat (rechts); Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht von Polyvinylamin (oben) und Polyacrylsäure (unten).

Die geladenen Gruppen können sich entweder direkt im Polymerrückgrat oder in den Seitenketten befinden.⁴¹ Daraus resultiert im ersten Fall ein linearer Polymeraufbau wohingegen letzterer zur Klasse der Polyelektrolytkammppolymere gezählt wird.

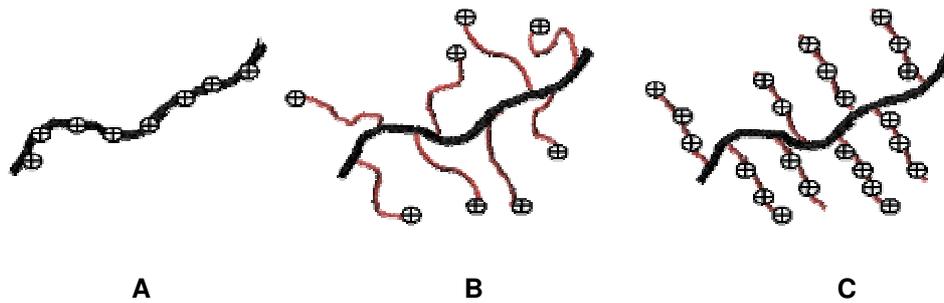


Abbildung 1-10: Schematische Darstellung von kationischen Polyelektrolyten; **A:** Linearer Polyelektrolyt; **B:** Polyelektrolytkammpolymer mit einer Ladung pro Seitenkette, **C:** Polyelektrolytkammpolymer mit mehreren Ladungen pro Seitenkette.

Einsatzbereiche von Polyelektrolyten sind sowohl in biologischen Prozessen als auch in der Technik zu finden. So beruht die Grundlage des Lebens auf Reproduktionsprozessen mit Hilfe von DNA und RNA, die als Träger der Erbinformation fungieren und aus Nucleinsäurebausteinen aufgebaut sind.^{42,43,44,45,46} Des Weiteren spielen ampholytische Polyelektrolyte, wie Proteine, eine wichtige Rolle in Stoffwechselprozessen. In der Industrie finden natürliche und synthetische Polyelektrolyte Anwendung in der Papierherstellung (Polyvinylamine), als Superabsorber in Windeln (Polycarboxylate), als Verflockungsmittel in der Abwasseraufbereitung und als Tenside bzw. Stabilisatoren in der Emulsionspolymerisation.^{39,40,41,47,48}

1.3.1 Eigenschaften von flexiblen, linearen Polyelektrolyten

In Lösung zeigen Polyelektrolyte aufgrund ihres ionischen Charakters gegenüber ungeladenen Polymeren grundlegend unterschiedliche Eigenschaften.^{49,50} Dies ist darin begründet, dass neben dem Molekulargewicht, der Molekülstruktur und der Temperatur auch die Ladungsdichte am Polymer die Konformation beeinflusst. Somit treten nicht nur Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen auf, sondern auch inter- und intramolekulare elektrostatische Interaktionen (Coulomb-Kräfte).

Die Stärke und Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen und somit die Konformation von Polyelektrolyten mit flexiblen Hauptketten kann durch die Ionenstärke der Lösung beeinflusst werden.⁵¹ In salzfreien Medien diffundieren die Gegenionen nach der Dissoziation vom gelösten Polyion in das gesamte Lösungsvolumen.

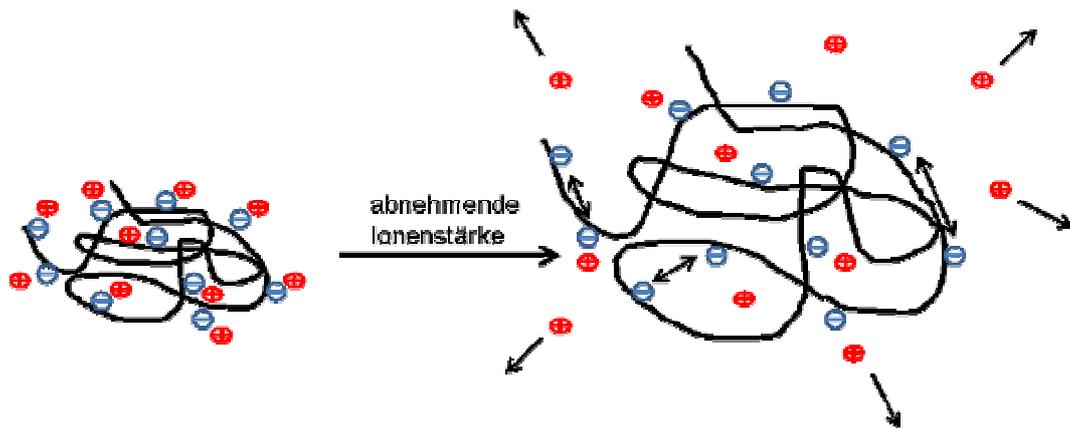


Abbildung 1-11: Expansion der knäulartigen Polymerstruktur eines gelösten Polyanions; durch Absinken der Ionenstärke des Lösungsmittels diffundieren die Gegenionen vom Polyion in das umgebende Solvens und die intramolekularen Coulomb-Wechselwirkungen nehmen zu.

Dadurch werden die Ladungen entlang des Makromonomers nicht länger abgeschirmt und es tritt eine Abstoßung zwischen den gleichnamig geladenen Polymersegmenten auf. Diese Repulsionen bewirken eine Expansion der knäulartigen Polymerstruktur, welche bei vollständiger Abwesenheit von elektrostatischen Wechselwirkungen vorliegt. Die Aufweitung kann bis hin zu gestreckten Konformationen führen, da die Abstoßungen zwischen den Ladungen bei einer linearen Anordnung am geringsten sind. Zwischen diesen beiden Extremformen treten Zwischenstufen auf, bei denen mehrere knäulartige Bereiche über gestreckte Polymersegmente („Perlenkette“) verbunden sind.^{52,53} Neben den intramolekularen Wechselwirkungen treten in nicht verdünnten Lösungen darüber hinaus auch intermolekulare elektrostatische Repulsionen der Polyelektrolyte untereinander auf. Jene können jedoch in Lösungen mit hoher Ionenstärke, welche durch die Zugabe eines niedermolekularen Salzes erzielt werden kann, abnehmen. Dies beruht auf einer höheren Ladungsabschirmung bei den Makromolekülen durch die zusätzlichen Gegenionen einhergehend mit einer Abnahme der elektrostatischen Wechselwirkungen. Infolgedessen verhalten sich die Polyelektrolyte unter diesen Bedingungen wie ungeladene Polymere und eine Konformationsänderung vom gestreckten Stäbchen zur knäulartigen Struktur resultiert.

1.3.2 Eigenschaften von Polyelektrolytkammpolymeren

Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, sind neben den linearen Polyelektrolyten auch Polyelektrolytkammpolymere bekannt, deren Seitenketten sowohl eine oder mehrere Ladungen tragen können. Somit erlaubt der verzweigte Aufbau gegenüber nicht verzweigten

Polymeren eine höhere Dichte an geladenen Gruppen. Die Eigenschaften dieser Systeme sind entsprechend den linearen Polyelektrolyten vom Polymerisationsgrad und der Anzahl und Art der geladenen Gruppen abhängig. Darüber hinaus spielen aber auch das Verhältnis zwischen Haupt- und Seitenkettenlänge sowie die Pfropfdichte der Substituenten eine maßgebliche Rolle für die Ausbildung von geordneten Überstrukturen.⁶

Als Beispiel für diese Substanzklasse seien die Poly(meth)acrylatkamppolymere (Abbildung 1-12) von Müller *et al.* gezeigt.^{54,55} Die amphiphile Struktur wurde dabei sowohl durch statistisch eingebaute geladene und unpolare Substituenten als auch durch den Einsatz von Blockcopolymeren, die aus geladenen und ungeladenen Segmenten bestehen, erzielt. Das in Abbildung 1-12 gezeigte Kammpolymer A ordnet sich zu normalen oder inversen Mizellen an, die im Vergleich zu Mizellen aus reinen Blockcopolymeren wesentlich stabiler gegenüber Veränderungen im umgebenden Medium sind. Ursächlich hierfür ist die kovalente Bindung der Blockcopolymersegmente untereinander.

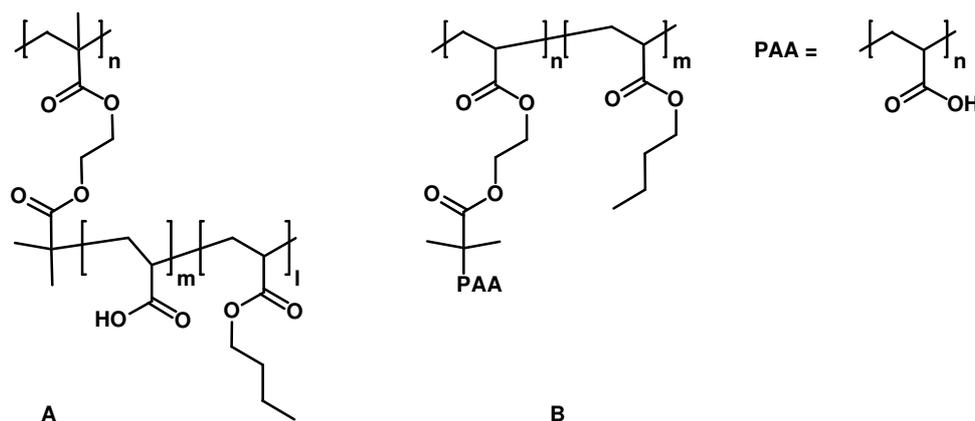


Abbildung 1-12: Beispiele für Polyelektrolytkamppolymere mit geladenen und neutralen Seitenkettensegmenten; A: Seitenketten aus Blockcopolymeren, B: statistische Verteilung von unterschiedlich polaren Seitenketten im Kammpolymer.

Allerdings kann bei Polyelektrolytkamppolymeren aufgrund der kovalenten Bindung vieler ionischer Gruppen und der resultierenden hohen Ladungsdichte auch der Effekt der Gegenionencondensation auftreten. Anhand von Ladungsdichtemessungen an Poly(vinylpyridin)bürsten wurde gezeigt, dass die effektive Ladungsdichte der Polyelektrolytseitenketten wesentlich geringer ist als bei den korrespondierenden linearen Polyelektrolyten,⁵⁶ wohingegen die Ladungsdichte entlang der Konturlänge deutlich größer ist als für lineare flexible Ketten.⁵⁷ Die geringere effektive Ladungsdichte innerhalb der Polyelektrolytseitenketten ist auf einen höheren Anteil an kondensierten Gegenionen zurückzuführen, da es in

Lösungen von hochgeladenen Polyelektrolyten ein energetischer Vorteil sein kann, wenn ein Teil der Gegenionen in der Nähe des Polyions vorliegt oder sogar direkt auf ihm gebunden ist. Diese Abschirmung wiederum verringert elektrostatische Repulsionen, die für eine Aufweitung der Polymerstruktur verantwortlich sind.

1.3.3 Eigenschaften von kettensteifen Polyelektrolyten

Die Interpretation von gelösten Polyelektrolytstrukturen ist aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Wechselwirkungen im System erschwert. Der Grund hierfür liegt darin, dass die experimentell erhaltenen Daten zum einen von der Konformation der Makroionen und zum anderen von den elektrostatischen Interaktionen abhängig sind. Problematisch hierbei ist die Tatsache, dass eine klare Separierung der einzelnen Beiträge der verschiedenen Wechselwirkungen zu den detektierten Messergebnissen bei flexiblen Polyelektrolyten nicht empirisch möglich ist. Im Gegensatz dazu unterliegen kettensteife, intrinsisch stäbchenförmige Polyelektrolyte im Idealfall nahezu keiner Konformationsänderung durch einen Wechsel der Ionenstärke des Lösungsmittels oder des Ladungszustandes am Polyion. Eine derartige Polymerkonformation kann durch voluminöse Seitengruppen, elektrostatische Repulsion in flexiblen Polyelektrolyten, Verwendung von starren Wiederholungseinheiten, wie konjugierte Monomere, und über Wasserstoffbrückenbindungen erzeugt werden.⁵⁸

1.3.3.1 Eigenschaften von konjugierten Polyelektrolyten

Die Kombination von konjugierten Segmenten und Polyelektrolyteinheiten führte zur Entwicklung einer neuen Substanzklasse, den konjugierten Polyelektrolyten. Aufgrund des höheren strukturellen Betrags zur Gesamtpersistenzlänge gegenüber dem elektrostatischen Einfluss findet lediglich eine minimale Auswirkung von Coulomb-Wechselwirkungen auf die Konformation in Lösung statt,⁵⁹ wodurch diese weitestgehend unabhängig von der Konzentration, dem Ladungszustand und der Ionenstärke der Lösung ist. Allerdings ist von Poly(*para*-phenylenen) bekannt, dass sie sich eher wie *semi*-flexible Polyelektrolyte verhalten.^{59,60} Dies bedeutet, dass zwar keine Variation der Konformation, jedoch eine Änderung der Monomerwinkel zueinander beeinflusst wird.

Konjugierte Polyelektrolyte besitzen nicht nur wegen des konjugierten Systems durch π - π -Wechselwirkungen eine hohe Tendenz zur Selbstorganisation, sondern darüber hinaus auch

aufgrund der durch die Polyelektrolytsegmente erzeugten Amphiphilie. Neben den orientierenden Eigenschaften zeichnen sich diese Verbindungen wegen des delokalisierten π -Elektronensystems durch eine hohe Absorption,^{61,62,63} eine starke Fluoreszenz sowie elektrische Leitfähigkeit im dotierten Zustand⁶⁴ aus, wodurch sie eine breite Anwendung in der Optoelektronik gefunden haben.^{65,66,67} Dabei ist das Einsatzgebiet der ansonsten unpolaren konjugierten Polymere infolge der stark polaren Bereiche nicht länger auf unpolare Medien beschränkt, sondern konnte auf polare protische und aprotische Lösungsmittel bis hin zu Wasser ausgedehnt werden.^{68,69,70} Dies resultierte in der Anwendbarkeit von konjugierten Polymeren in biologischen Systemen als Sensoren für DNA und Proteinen.^{69,70,71}

1.3.3.2 Entwicklung von konjugierten Polyelektrolyten

Von Wallow und Novak wurde 1991 ein Poly(*para*-phenylen) mit Carbonsäuregruppen als erstes konjugiertes Polymer mit geladenen Gruppen beschrieben (Abbildung 1-13).⁷² Im Laufe der Jahre wurde diese Substanzklasse stetig durch den Einsatz verschiedener geladener Gruppen erweitert. Neben Sulfonsäuregruppen^{65,73,74} erfolgte auch die Einführung quarternisierter Aminogruppen,^{59,75,76} die zur Bildung von kationischen, konjugierten Polyelektrolyten führten.

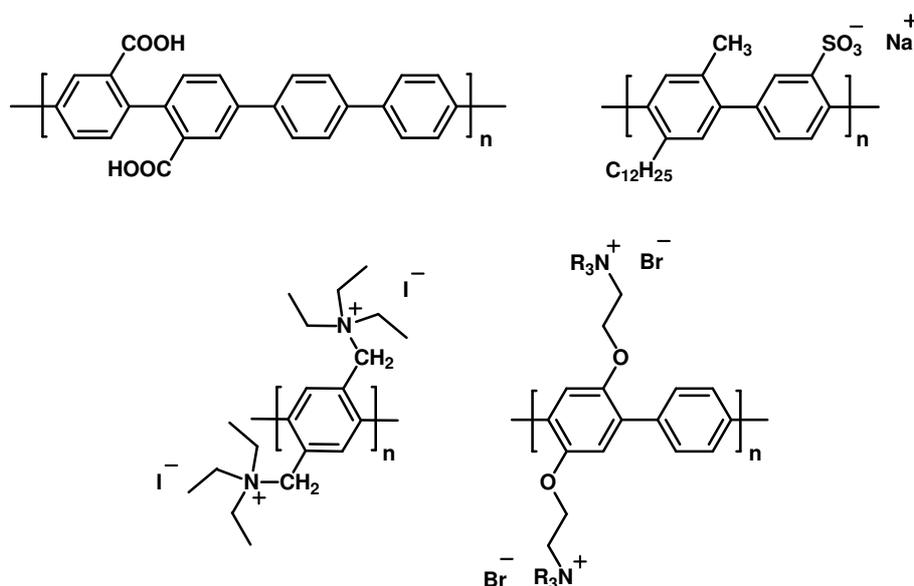


Abbildung 1-13: Anionische und kationische Poly(*para*-phenylene); R = Methyl- oder Ethyl-.

Charakteristisch für die ersten konjugierten Polyelektrolyte ist, dass maximal eine Ladung pro Seitenkette eingeführt wurde. Erst durch Wittmann *et al.* wurde die Ladungszahl pro

Seitenkette auf zwei erhöht.⁷⁷ Aufgrund einer zweifachen Substitution am Phenylring konnte so ein Poly(*para*-phenylen) mit vier Ladungen pro Hauptkettenwiederholungseinheit synthetisiert werden.

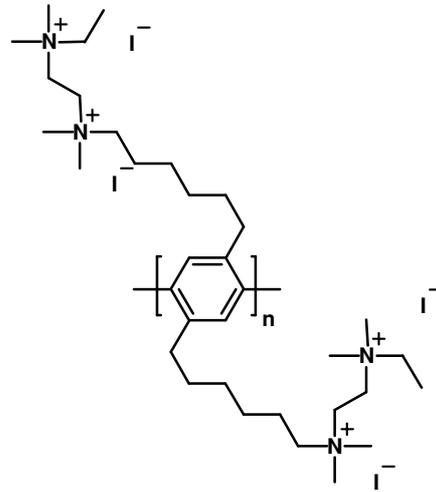


Abbildung 1-14: Kationisches Poly(*para*-phenylen) mit vier Ladungen pro konjugierte Wiederholungseinheit.

Nach der Entwicklung von Polyelektrolyten auf Basis von Poly(*para*-phenylenen) erfolgte eine Übertragung auf andere konjugierte Polymersysteme. Exemplarisch seien hier Fluoren-*para*-Phenylen-Copolymere, bei denen die Ladungen sowohl an der Fluoren- als auch an der Phenyleneinheit gebunden sein können, und reine Polyfluorene genannt.

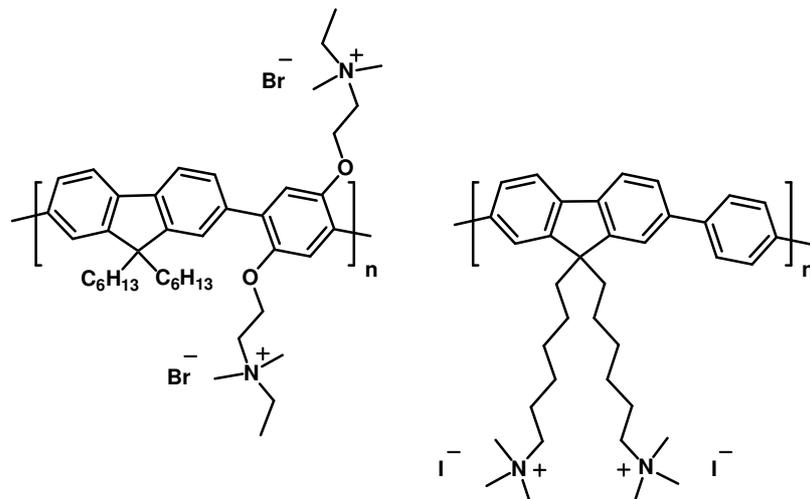


Abbildung 1-15: Polyelektrolyte mit Fluoren-*para*-Phenylen-Copolymerhauptketten.⁷⁸

Von Bazan *et al.* wurden kationische Polyfluorene synthetisiert, die in der Detektion von DNA und Proteinen Anwendung gefunden haben. Wie bei den Poly(*para*-phenylenen) ist die Anzahl der Ladungen pro konjugierter Wiederholungseinheit auf zwei begrenzt.⁷⁹

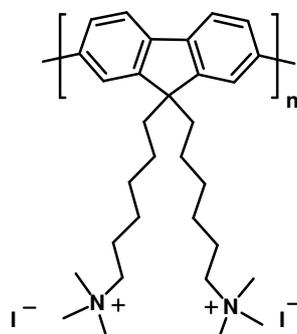


Abbildung 1-16: Wasserlösliches kationisches Polyfluoren.⁷⁹

Weiterführende Überlegungen zur Entwicklung von konjugierten Polyelektrolyten beinhalten die Kombination mit biologischen Komponenten.^{80,81} Diese sollten unter anderem als Modelle für selbstorganisierende Biopolymere, wie z.B. DNA, dienen, da Konformationsuntersuchungen wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Änderungen des Lösungsmittels, der Temperatur und Ionenstärke nur erschwert möglich sind.

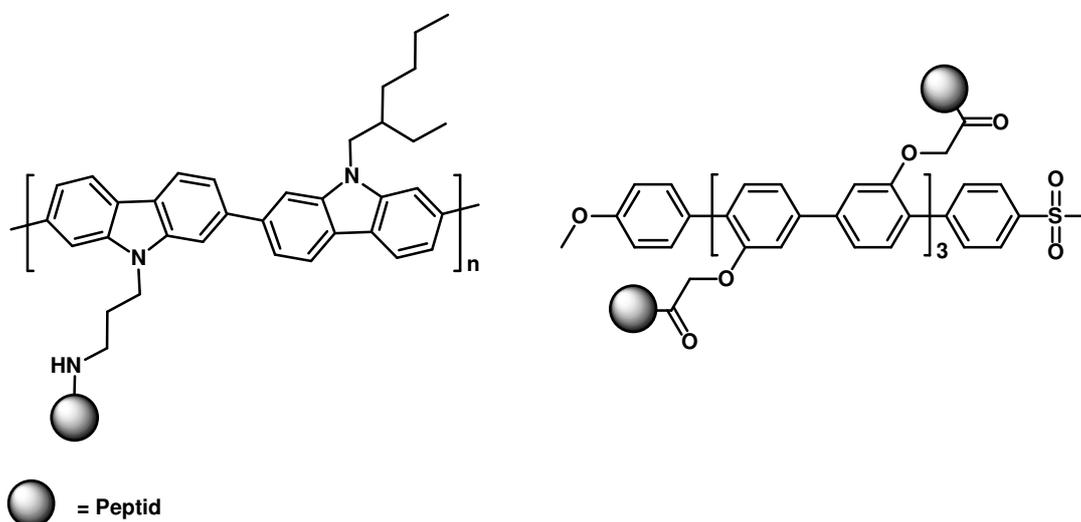


Abbildung 1-17: Beispiele für konjugierte Polyelektrolyte mit Peptid-Gruppen.^{80,81}

Außerdem konnte gezeigt werden, dass derartige Polymere die Nachahmung von biologischen Systemen ermöglichen. So wurde beispielsweise die Darstellung von künstlichen Membranen mit Ionenkanälen und Poren realisiert. Als Polyelektrolyt wurden Oligo(*para*-

phenylene) mit Peptid-Seitenketten verwendet, die wegen der pH-Sensitivität eine Beeinflussung der künstlichen Poren und Ionenkanäle ermöglichen.⁸⁰

1.3.3.3 Untersuchungen zur Selbstorganisation von konjugierten Polyelektrolyten

Konjugierte Polyelektrolyte besitzen aufgrund des delokalisierten π -Elektronensystems in der Regel dieselben Eigenschaften, die für die Substanzklasse der konjugierten Polymere charakteristisch sind.⁸² Dazu zählen im besonderen die photophysikalischen Eigenschaften, wie Absorption- und Fluoreszenzverhalten.^{61,62,63}

Von ungeladenen, konjugierten Polymeren, die keine sterisch anspruchsvollen Substituenten besitzen, ist bekannt, dass diese zur Aggregatbildung tendieren.⁸³ Als Nachweis gelten veränderte Absorptions- und Emissionseigenschaften wie eine bathochrome Verschiebung der Maxima sowie eine Intensitätsabnahme und Verbreiterung der Banden. Daher eignen sich UV-vis- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung des Aggregationsverhaltens von konjugierten Polyelektrolyten. Neben der Aggregation können Polymersegmente mit unterschiedlichen Polaritäten zu einer Phasentrennung im Makromolekül führen,³⁰ die in einem veränderten Torsionswinkel zwischen den konjugierten Wiederholungseinheiten resultiert. Dieser wiederum kann Auswirkungen auf die effektive Konjugationslänge und letztendlich auf die optischen Eigenschaften besitzen.⁸⁴ So wird beispielsweise eine Verringerung der effektiven Konjugationslänge durch eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima angezeigt.

Die Kombination von konjugierten Segmenten mit Polyelektrolyteigenschaften wirft die Frage auf, ob die Aggregation und Selbstordnung lediglich vom Rückgrat abhängig sind oder ob eine Beeinflussung durch konformative Änderungen der Polyelektrolytketten auftritt. Aus diesem Grund wurden bereits verschiedene Polymersysteme diesbezüglich untersucht, deren Resultate im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Von Bazan *et al.* wurde das Aggregationsverhalten eines kationischen Polyfluorens (Abbildung 1-16) in wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Mengen an THF mithilfe von Fluoreszenz- und NMR-Spektroskopie untersucht.⁷⁹ Es zeigte sich, dass in Abhängigkeit des Lösungsmittelgemisches zwei Typen von Aggregaten vorlagen. In stark polaren Medien bildeten sich zylinderförmige Aggregate, bei denen die geladenen Seitenketten nach außen gerichtet waren, wohingegen bei einem hohen Anteil an THF die ionischen Gruppen ins Innere des zylindrischen Aggregats zeigten.

Darüber hinaus wurde von Bazan *et al.* durch Untersuchungen mittels Lichtstreuung an dem in Abbildung 1-18 dargestellten Polyelektrolyten gezeigt, dass die Aggregationstendenz von schwachen Polyelektrolyten durch Variation des pH-Wertes beeinflusst werden kann.⁸³

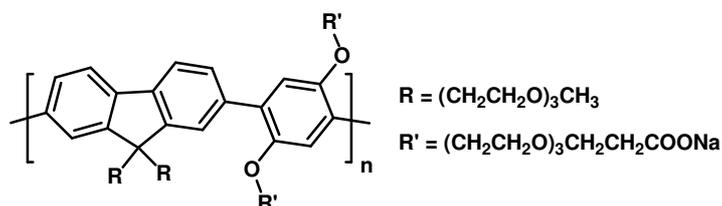


Abbildung 1-18: Fluoren-*para*-Phenylene-Copolymer mit schwachen Polyelektrolytketten.

Bei sinkendem pH-Wert wurde eine Zunahme der Partikelgröße um das 10-fache nachgewiesen. Dies wird auf eine Protonierung der Carboxylatgruppen zurückgeführt, wodurch neutrale Polymere gebildet werden. Dadurch findet eine Verringerung der intermolekularen elektrostatischen Repulsion statt, die eine Aggregation der geladenen Makromoleküle verhindert hat. Als weiteren Hinweis für die pH-abhängige Aggregationsneigung wurden Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass mit steigender Azidität des umgebenden Mediums die Absorptionsbanden breiter werden und das Maximum einer Rotverschiebung unterliegt. Außerdem wurde eine Abnahme der Emissionsintensität einhergehend mit einem minimalen bathochromen Shift der Maxima detektiert. Somit konnte neben den Untersuchungen mittels Lichtstreuung auch anhand der optischen Eigenschaften der pH-induzierte Wechsel zwischen separierten Polymeren und Aggregaten bestätigt werden.

Darüber hinaus wurden von Schanze *et al.* geladene Poly(*para*-phenylenethynylene) bezüglich der Selbstorganisation untersucht (Abbildung 1-19). Wie von Bazan *et al.* für Polyfluorene beschrieben, wurde unter anderem der Einfluss einer Veränderung des pH-Wertes bestimmt.⁸⁵

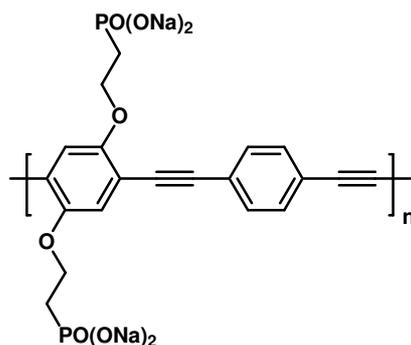


Abbildung 1-19: Poly(*para*-phenylenethynylen) mit geladenen Seitenketten.

Es zeigte sich, dass die Struktur der Absorptions- und Fluoreszenzspektren stark vom pH-Wert des umgebenden Mediums abhängig ist. Ähnlich wie bei den Polyfluorenen mit schwachen Polyelektrolyten (Abbildung 1-18) wurde auch hier bei niedrigen pH-Werten eine höhere Tendenz zur Aggregation gemessen. Dies wurde ebenfalls auf die Abschirmung der Ladungen zurückgeführt, wodurch intermolekulare π - π -Wechselwirkungen begünstigt sind.

Neben der Beeinflussung von konjugierten Polyelektrolyten durch den pH-Wert und die Art des Lösungsmittels wurden auch Untersuchungen an geladenen Poly(*para*-phenylenethynylenen) bezüglich der Einflussnahme von Gegenionen durchgeführt. Die Resultate ergaben, dass das Fluoreszenzmaximum unter Verwendung von weichen Gegenionen bathochrom gegenüber der Lage des Maximum für harte Gegenionen verschoben ist. Außerdem bewirken amphiphile Gegenionen die Ausbildung einer smektischen Phase, während bei nicht-amphiphilen Gegenionen amorphe Polymere vorliegen.⁸⁶

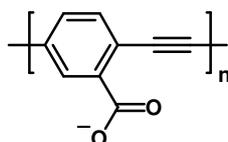


Abbildung 1-20: Poly(*para*-phenylenethynylen) mit Carboxylatgruppen, dessen Eigenschaften in Gegenwart verschiedener Gegenionen untersucht wurde (z.B.: Tetraethylammonium, 2-Hydroxy-*S,S*-(bis-(2-hydroxyethyl)dodecylsulfonium).

Eine weitere Einflussgröße auf die Selbstorganisation von konjugierten Polyelektrolyten ist die Konzentration. Untersuchungen mittels dynamischer und statischer Lichtstreuung sowie Transmissionselektronenmikroskopie an Poly(*para*-phenylen) mit Sulfonsäuregruppen haben ergeben, dass sich diese Polymere in salzfreien wässrigen Lösungen aufgrund ihrer Formanisotropie und starken π - π -Wechselwirkungen zu zylindrischen Mizellen orientieren.^{87,88,89}

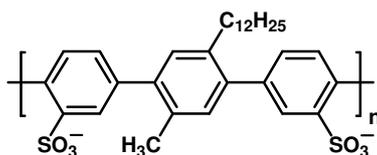


Abbildung 1-21: Poly(*para*-phenylen) mit unpolaren Alkylketten und Sulfonsäuregruppen.

Bei Konzentrationen höher als 0,02 g/L treten starke Wechselwirkungen zwischen den Mizellen auf, wodurch es zur Aggregation unter Bildung einer nematischen Phase kommt.⁹⁰ Infolge einer weiteren Konzentrationssteigerung ($c > 8,7$ g/L) findet die Ausbildung von hexagonalen Überstrukturen statt.

Die aufgeführten literaturbekannten Resultate lassen erkennen, dass die Aggregations-tendenzen von konjugierten Polyelektrolyten mittels Lichtstreuung sowie UV-vis- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen bestimmt werden können. Des Weiteren wurde gezeigt, dass der pH-Wert, die Gegenionen, die Konzentration und die Zusammensetzung des Lösungsmittels einen Einfluss auf die Selbstorganisation und somit auf photophysikalische Eigenschaften haben können. Daher stellen konjugierte Polyelektrolyte vielversprechende Verbindungen für optoelektronische Materialien, wie chemische Sensoren dar.⁴

1.4 Zielsetzung und Motivation

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, sind amphiphile, konjugierte Polymere aufgrund der Kombination von selbstorganisierenden und optoelektronischen Eigenschaften von wissenschaftlichem Interesse. Daher besteht die Zielsetzung der vorliegenden Dissertation in der Ausweitung dieser Thematik auf neue Polymersysteme. Dies soll durch die Darstellung von neuartigen amphiphilen Carbazol- und Fluorenkamm-(co)-polymeren sowie der Bestimmung ihrer Selbstorganisationstendenzen geschehen. Dabei sind nicht nur die Ausbildung von geordneten Schichten auf Oberflächen, sondern auch der Aufbau von Überstrukturen in Lösungen von Interesse. Deshalb soll neben der Fähigkeit zur Bildung von geordneten Mono- und Multischichten auch die Eignung von konjugierten Amphiphilen als Emulgatoren für die Core-Shell-Partikel Synthese untersucht werden.

1.4.1 Carbazol- und Fluoren-(co)-kamppolymere mit Polyelektrolytseitenketten

Für den Aufbau von neuartigen amphiphilen konjugierten Kammpolymeren sollen die Konzepte von flexiblen Polyelektrolyten, die eine hohe Ladungsdichte aufweisen, mit denen von steifen, konjugierten Polyelektrolyten, die zumeist eine geringere Konzentration an geladenen Gruppen besitzen, kombiniert werden. Daher besteht die Aufgabe darin, konjugierte Kammpolymere mit Polyelektrolytseitenketten, z. B. mit Hilfe der „grafting-onto“- „grafting-from“- oder der Makromonomertechnik (siehe Kapitel 2.2), zu synthetisieren. Des Weiteren soll geklärt werden, ob über den Anteil an geladenen Seitenketten und deren Anordnung im Polymer ein Einfluss auf die Selbstorganisation genommen werden kann.

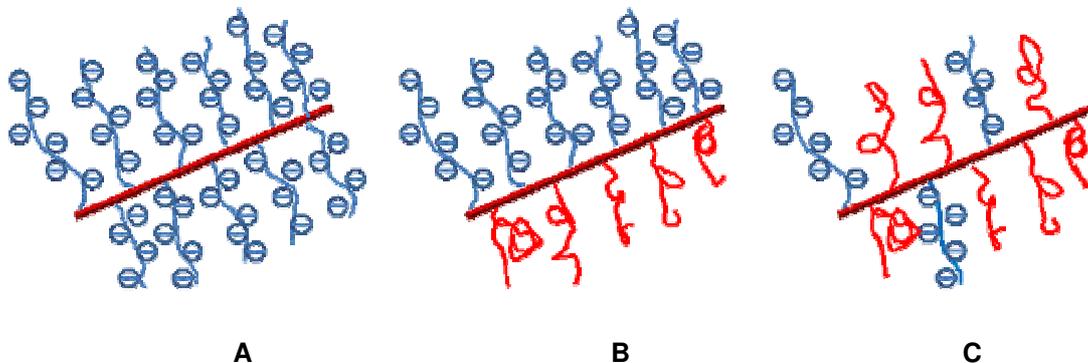


Abbildung 1-22: Schematische Darstellung von konjugierten Kammpolymeren ausschließlich mit Polyelektrolytseitenketten (A), mit alternierend eingebauten geladenen und ungeladenen Seitenketten (B) und mit einem statistischen Aufbau (C).

Die Polymerhauptketten sollen aus Carbazol- und Fluorenmonomeren aufgebaut werden, da diese leicht in der 9-Position (siehe Kapitel 2.4) funktionalisiert werden können und aufgrund der Verbrückung von zwei Benzolringen eine geringe freie Drehbarkeit zwischen den Phenyleneinheiten besitzen als das entsprechende Poly(*para*-phenylen). Auf diese Weise soll die Anzahl an möglichen Konformationen reduziert und eine höhere Einheitlichkeit der Polyelektrolytkamppolymere erzielt werden.⁹¹ Des Weiteren sollen die Polyelektrolytseitenketten nur am Carbazolbaustein geknüpft werden, um so eine mögliche Uneinheitlichkeit durch Mono- und Difunktionalisierungen sowie Wechselwirkungen zwischen mehreren geladenen Substituenten an einem Fluorenmonomer zu verhindern.

Als Polyelektrolytseitenkette soll Polyacrylsäure verwendet werden, da diese zu den schwachen Elektrolyten gehört und infolgedessen der Dissoziationsgrad über den pH-Wert eingestellt werden kann (siehe Kapitel 1.3). Durch diese Vorgehensweise soll eine

Schaltbarkeit zwischen geladenen und neutralen Kammpolymeren erzielt werden. Für eine möglichst einheitliche Struktur aller Kammpolymere soll die Länge der Polyelektrolytseitenketten durch „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP) kontrolliert werden. Aus diesem Grund müssen neuartige konjugierte ATRP-Initiatoren synthetisiert werden, die die Darstellung der Kammpolymere nach der „grafting from“- und Makromonomertechnik ermöglichen.

Nach dem Aufbau der konjugierten Polyelektrolytkammpolymere gilt es zu untersuchen, ob diese selbstorganisierende Eigenschaften aufweisen. Aufgrund von π - π -Wechselwirkungen entlang des Polymerrückgrates sowie durch die Amphiphilie können zwei strukturgebende Effekte auftreten. In dieser Arbeit besteht die Fragestellung darin, welche der beiden Wechselwirkungen den stärksten Einfluss besitzt und ob eine gegenseitige Beeinflussbarkeit vorliegt. Ein weiterer Aspekt ist die Überprüfung, ob eine Veränderung in der Seitenkettenkonformation einen Einfluss auf das konjugierte System besitzt. Dazu sollen neben bildgebenden Verfahren, wie AFM, auch UV-vis- und Fluoreszenzmessungen erfolgen. Würde eine Korrelation zwischen der Konformation der Seitenketten und der Anordnung der konjugierten Segmente vorliegen, könnten derartige Polymersysteme, z.B. als chemische Sensoren für pH-Änderungen im umgebenden Medium, dienen.

1.4.2 Synthese von methanollöslichen Polyfluorenen und Fluorencopolymeren

Eine weitere Zielsetzung dieser Dissertation besteht in der Synthese von neutralen, amphiphilen konjugierten Kammpolymeren, die zum einen eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methanol, besitzen und zum anderen unlöslich in unpolaren Medien, wie z.B. Hexan, sind. Derartige Polymere sind für den Aufbau von Mehrschichtsystemen mittels nasschemischer Verfahren (z.B. „spin coating“) von großem Interesse. Durch den Einsatz von mehreren Polymeren mit orthogonalem Löslichkeitsverhalten könnte eine defektfreie Schichtung ohne ein Anlösen einhergehend mit einer Durchmischung der unterschiedlichen Lagen ermöglicht werden. Aus diesem Grund sollen neutrale, polare Fluorenderivate, die zu methanollöslichen Homo- und Copolymeren umgesetzt werden können, synthetisiert werden. Diese haben gegenüber den Carbazolderivaten den Vorteil, dass zwei polare Gruppen pro konjugierter Wiederholungseinheit in der 9-Position eingeführt werden können, woraus ein höherer polarer Anteil im Polymer resultiert. Als Seitenketten sollen Polyether eingesetzt werden, wobei die Länge des

Substituenten und somit die Polarität des Monomers und letztendlich des Polymers variiert werden können.

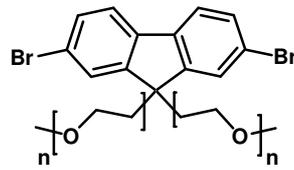


Abbildung 1-23: Mögliche Zielstruktur eines polaren Fluorenmomers.

Aufgrund der Verwendung von Fluorenmomeren stellen die zu synthetisierenden polaren Polyfluorene interessante Substanzen für den Aufbau mehrschichtiger blauemittierender Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs) dar. Des Weiteren sollen durch Copolymerisation von polaren Fluorenderivaten mit Benzothiadiazol methanollösliche Verbindungen dargestellt werden, die aufgrund der verkleinerten Bandlücke gegenüber reinen Polyfluorenen in Solarzellen Anwendung finden könnten.

1.4.3 Amphiphile Polyfluorene und Polycarbazole als Emulgatoren

Ein weiteres Themengebiet in dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendbarkeit von konjugierten amphiphilen Polymeren als Emulgatoren. Es ist bekannt, dass mit Hilfe eines inversen Emulsionsverfahrens anorganisch-organische Hybridmaterialien dargestellt werden können.⁹² Derartig hydrophobisierte Core-Shell-Partikel zeichnen sich durch eine bessere Kompatibilität mit einer Polymermatrix in Kompositmaterialien aus, wobei eine Herausforderung in einer homogenen Verteilung der Füllstoffe in der Matrix besteht. Um eine Aggregation der anorganischen Partikel zu vermeiden, wird die Hydrophobisierung nicht an vorgefertigten Partikeln, sondern in einem *in situ*-Verfahren beschrieben.

Die Zielsetzung besteht darin, zu untersuchen, ob das in der literaturbekannten Methode als Emulgator eingesetzte amphiphile Polymethacrylat durch ein amphiphiles konjugiertes Polymer ausgetauscht werden kann.⁹² Dazu sollen sowohl polare Carbazol- als auch Fluorenomomere mit Ethylenoxidgruppen dargestellt und durch Copolymerisation mit unpolaren konjugierten Monomeren zu amphiphilen Polymeren aufgebaut werden. In diesem Zusammenhang gilt es zu überprüfen, ob der Anteil an polaren Segmente im Copolymer gezielt variiert werden kann.

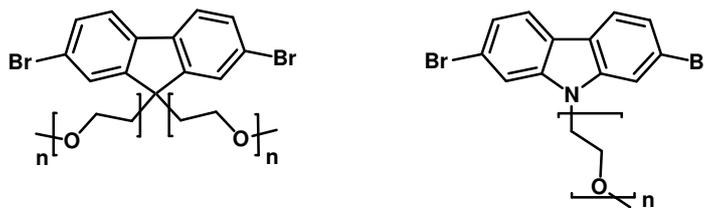


Abbildung 1-24: Polare konjugierte Monomere für die Synthese eines Emulgators.

Unter der Voraussetzung, dass durch die konjugierten Emulgatoren stabile Emulsionen gebildet werden, soll der Frage nachgegangen werden, ob die ebenfalls beschriebene Darstellung von kristallinen Zinkoxidkernen möglich ist.⁹³ Durch den Einbau dieser Hybridmaterialien in eine konjugierte Polymermatrix könnten Kompositmaterialien erhalten werden, die eine erhöhte Elektronenleitfähigkeit gegenüber den reinen konjugierten Polymeren besitzen und aufgrund der Kombination von absorptions- und leitfähigen Eigenschaften für photovoltaische Anwendungen geeignet sind.

1.5 Literaturverzeichnis

- 1 Anderson, P. W.; Stein, D. L. *Self-Organizing Systems* (ed. I. Yates, F. Eugene),
Plenum Press: New York, **1987**.
- 2 Vogel, G.; Angermann, H. *dtv-Atlas zur Biologie* **1994**, Band 1, 12 & 32.
- 3 McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- 4 Thomas III, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.
- 5 Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- 6 Förster, S.; Platenberg, T. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 712.
- 7 Mitschke, U.; Bauerle, P. *J. Mat. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- 8 Akcelrud, L. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 875.
- 9 Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmer, A. B. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416.
- 10 Friend, R. H.; Burroughes, J. H.; Shimoda, T. *Physics World* **1999**, 35.
- 11 Hide, F.; Heeger, A. J.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J. *Acc. Chem. Res.* **1997**,
30, 430.
- 12 Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Func. Mat.* **2001**, *11*, 15.
- 13 Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365.
- 14 Lovinger, A. J.; Rothberg, L. J. *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 1581.
- 15 Sirringhaus, H.; Brown, P. F.; Friend, R. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.;
Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- 16 Heeger, A. J.; Diaz-Garcia, M. A. *Curr. Opin. Sol. State Mater. Science* **1998**, *3*, 16.
- 17 Hide, F.; Heeger, A. J.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J.; Pei, Q. *Science* **1996**,
273, 1833.
- 18 Kallinger, C.; Hilmer, M.; Haugender, A.; Perner, M.; Spirkl, W.; Lemmer, U.;
Feldmann, J.; Scherf, U.; Müllen, K.; Gombert, A.; Wittwer, V. *Adv. Mater.* **1998**,
10, 921.
- 19 Naarman, H.; Theophilou, N. *Synth. Met.* **1987**, *22*, 1.
- 20 Roncali J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711.
- 21 Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**,
635.
- 22 Armes, S. P.; Vincent, B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 288.
- 23 Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *199*, 1.
- 24 Leclère, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867.
- 25 Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*,
761.
- 26 Leclère, P.; Hennebicq, E.; Calderone, A.; Brocorens, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen,
K.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 55.
- 27 Chen, P.; Yang, G.; Liu, T.; Li, T.; Wang, M. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 473.
- 28 Scherf, U.; List, E. W. *J. Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- 29 Rehahn, M.; Rau, I. U. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2225.
- 30 Frahn, J. *Dissertation* Freie Universität Berlin **1999**.
- 31 Kutzner, F. *Dissertation* Freie Universität Berlin **2003**.
- 32 Lauter, U.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2092.
- 33 Schlüter, A. D.; Rabe, J. P. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860.
- 34 Xiao, X.; Wu, Y.; Sun, M.; Zhou, J.; Bo, Z.; Li, L.; Chan, C. *J. Polym. Sci.: Part A:*
Polym. Chem. **2007**, *46*, 547.
- 35 Cianga, I.; Yagci, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 387.
- 36 Kim, J.; McQuade, D. T.; McHugh, S. K.; Swager, T. M. *Angew. Chem.* **2000**, *112*,
4026.

- 37 Kim, J.; Levitsky, I. A.; McQuade, D. T.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**,
124, 7710.
- 38 Li, A.-Y.; Chang, J.-Y.; Wang, K.-Q.; Lu, L.-D. *Adv. Mater. Res.* **2006**, 11-12, 371.
- 39 Mandel, M. *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1988**, 11, 739.
- 40 Oosawa, F. *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker Verlag, New York, **1971**.
- 41 Dautzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötzt, J.; Philipp, B.; Seidel, C.; Stscherbina, D.
Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application, Carl Hanser Verlag,
München, **1994**.
- 42 Auer, H. E.; Alexandrowicz, Z. *Biopolymers* **1969**, 8, 1.
- 43 Mandel, M.; Schouten, J. *Macromolecules* **1980**, 13, 1247.
- 44 Nicolai, T.; Mandel, M. *Macromolecules* **1989**, 22, 438.
- 45 Wang, L.; Bloomfield, V. A. *Macromolecules* **1991**, 24, 5791.
- 46 Kassapidou, K.; Jesse, W.; Kuil, M. E.; Lapp, A.; Egelhaaf, S.; van der Maarel, J. R.
C. *Macromolecules* **1997**, 30, 2671.
- 47 Mortimer, D. A. *Polym. Int.* **1991**, 25, 29.
- 48 Spoor, H. *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, 123, 1.
- 49 Rice, S. A., *In Polyelectrolyte Solutions, A Theoretical Introduction*, Academic Press
New York, **1961**.
- 50 Mandel, M.; *In Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*;
Kroschwitz, I. J. , Eds.: Wiley, New York, **1990**, 788.
- 51 Volk, N.; Vollmer, D.; Schmidt, M.; Oppermann, W.; Huber, K. *Adv. Polym. Sci.*
2004, 166, 29.
- 52 Lyulin, A. V.; Dünweg, B.; Borisov, O. V.; Darinskii, A. A. *Macromolecules* **1999**,
32, 3264.
- 53 Limbach, H. J.; Holm, C. *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 8041.
- 54 Cheng, G.; Böker, A.; Zhang, M.; Krausch, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules*
2001, 34, 6883.
- 55 Zhang, M.; Breiner, T.; Mori, H.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2003**, 44, 1449.
- 56 Beer, M.; Schmidt, M.; Muthukumar, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 8375.
- 57 Rühle, J.; Ballauf, M.; Biesalski, M.; Dziezko, P.; Gröhn, F.; Johannsmann, D.;
Houbenov, N.; Hugenberg, N.; Konradi, R.; Minko, S.; Motornov, M.; Netz, R. R.;
Schmidt, M.; Seidel, C.; Stamm, M.; Stephan, T.; Usov, D.; Zhang, H. *Adv. Polym.*
Sci. **2004**, 165, 79.
- 58 Bockstaller, M. *Dissertation* Universität Mainz **2000**.
- 59 Brodowski, G.; Horvath, A.; Ballauff, M.; Rehan, M. *Macromolecules* **1996**, 29,
6962.
- 60 Rulkens, R.; Wegner, G.; Enkelmann, V.; Schulze, M. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*
1996, 100, 707.
- 61 Chen, L. H.; McBranch, D.; Wang, R.; Whitten, D. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330, 27.
- 62 Tan, C.; Pinto, M. R.; Schanze, K. S. *Chem. Commun.* **2002**, 446.
- 63 Shi, S.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 23, 2119.
- 64 Patil, A. O.; Ikenoue, Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109,
1858.
- 65 Kim, S.; Jackiw, J.; Robinson, E.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R.; Baur, J.; Rubner,
M. F.; Boils, D. *Macromolecules* **1998**, 31, 964.
- 66 Shen, H.; Huang, F.; Hou, L.; Wu, H.; Cao, W.; Yang, W.; Cao, Y. *Synthetic Metals*
2005, 152, 257.
- 67 Huang, F.; Wang, X.; Wang, D.; Yang, W.; Cao, Y. *Polymer* **2005**, 46, 12010.
- 68 Rau, I. U.; Rehahn, M. *Polymer* **1993**, 34, 2889.
- 69 Liu, B.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1188.

- 70 Liu, B.; Bazan, G. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4467.
 71 Liu, B.; Bazan, G. C. *PNAS* **2005**, *102*, 589.
 72 Wallow, T. J.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7411.
 73 Child, A. D.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1975.
 74 Lienkamp, K. *Dissertation* Universität Mainz **2007**.
 75 Harrision, B. S.; Ramsey, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8561.
 76 Balanda, P. B.; Ramsey, M. R.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3970.
 77 Wittmann, M.; Rehahn, M. *Chem. Commun.* **1998**, 623.
 78 Liu, B.; Yu, W.-L.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Chem. Commun.* **2000**, *7*, 551.
 79 Wang, S.; Bazan, G. C. *Chem. Commun.* **2004**, 2508.
 80 Sakai, N.; Marceda, J.; Matile, S. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 79.
 81 Fruth, A. *Dissertation* Universität Mainz **2009**.
 82 Pinto, M. R.; Schanze, K. S. *Synthesis* **2002**, *9*, 1293.
 83 Wang, F.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15786.
 84 Sheng, Y.; Leszczynski, J.; Nguyen-T.-Q.; Bamgbelu, A. *Struct. Chem.* **2007**, *18*,
 827.
 85 Pinto, M. R.; Kristal, B. M.; Schanze, K. S. *Langmuir* **2003**, *19*, 6523.
 86 Thünemann, A. F. *Langmuir* **2001**, *17*, 5098.
 87 Kröger, A.; Belach, J.; Larsen, A.; Fytas, G.; Wegner, G. *Macromolecules* **2006**, *39*,
 7098.
 88 Kröger, A.; Deimede, V.; Belack, J.; Lieberwirth, I.; Fytas, G.; Wegner, G.
Macromolecules **2007**, *40*, 105.
 89 Bockstaller, M.; Köhler, W.; Wegner, G.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.
Macromolecules **2001**, *34*, 6359.
 90 Rulkens, R.; Wegner, G.; Thurn-Albrecht, T. *Langmuir* **1999**, *15*, 4022.
 91 Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *199*, 1.
 92 Khrenov, V.; Klapper, M.; Koch, M.; Müllen, K. *Macromolecular Chemistry and*
Physics **2005**, *206*, 95.
 93 Schmidtke, K. *Dissertation* Universität Mainz (unpublished).

2 Synthesekonzepte für die Darstellung von amphiphilen, konjugierten Kammpolymeren

2.1 Einleitung

Aufgrund der großen Anzahl an möglichen Syntheserouten zum Aufbau von Kammpolymeren und Polyelektrolytstrukturen erfolgt in diesem Kapitel eine kurze Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden. Des Weiteren werden die Wahl der eingesetzten Monomere sowie die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen erläutert.

2.2 Synthesestrategien für Kammpolymere

Die Darstellung von Kammpolymeren wird in der Literatur mittels „grafting from“- , „grafting onto“- und Makromonomer- bzw. „grafting through“-Technik beschrieben.¹

Bei der „grafting onto“-Methode (Abbildung 2-1) werden die Haupt- und Seitenketten zunächst separat synthetisiert und in einer polymeranalogen Reaktion zum Kammpolymer umgesetzt. Diese Methode hat den Vorteil, dass beide Polymerkomponenten vor der Pfropfungsreaktion zunächst charakterisiert werden können, so dass eine Aussage bezüglich der Seitenkettenlänge und der Anzahl an Wiederholungseinheiten in der Hauptkette möglich ist.

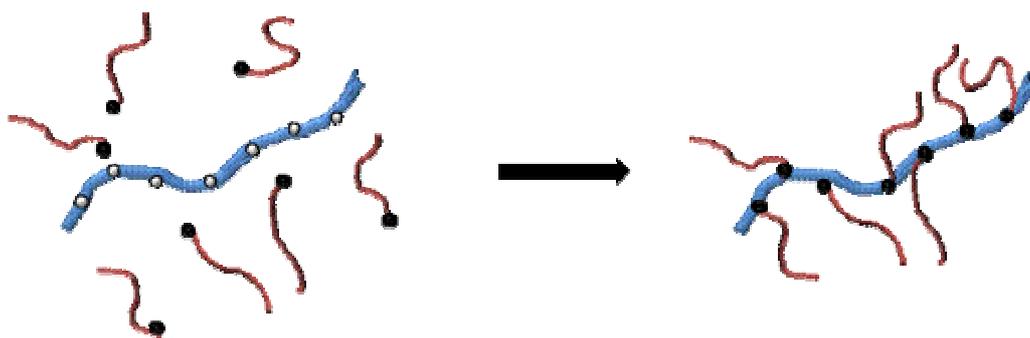


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Kammpolymersynthese mittels „grafting onto“-Technik; Blau: Polymerhauptkette mit kupplungsfähigen Gruppen (weiße Kugeln), Rot: Seitenketten mit kupplungsfähigen Endgruppen (schwarze Kugeln).

Um eine hohe Pfropfdichte der Seitenketten zu gewährleisten, ist eine hohe Reaktivität der Pfropfungsreaktion essentiell, wobei die Pfropfung der Seitenketten am Polymerrückgrat entweder über kovalente Bindungen, z.B. durch 1,3-dipolare Cycloaddition² oder DIELS-

ALDER-Reaktion,³ oder durch Wasserstoffbrückenbindungen^{4,5} bzw. ionische Wechselwirkungen⁶ erfolgen kann. Nachteilig hingegen ist die Möglichkeit einer unvollständigen Pfropfungsreaktion. Dies ist einerseits auf eine zunehmende sterische Hinderung für nachfolgende Reaktionen mit steigendem Umsatz und andererseits auf einen Entropieverlust während der Umsetzung zurückzuführen.¹ Darüber hinaus ist die Bestimmung des Pfropfungsgrades für hochmolekulare Polymersysteme schwierig.

Für die „grafting from“-Technik (Abbildung 2-2) werden Polymerrückgrate mit polymerisierbaren Gruppen eingesetzt. Der Aufbau der Seitenketten erfolgt in einer anschließenden Monomerpolymerisation an der Hauptkette. Um eine möglichst einheitliche Kettenlänge zu erzielen, werden dazu meistens kontrollierte Polymerisationsmethoden (ATRP,^{7,8} SFRP⁹) eingesetzt.¹⁰

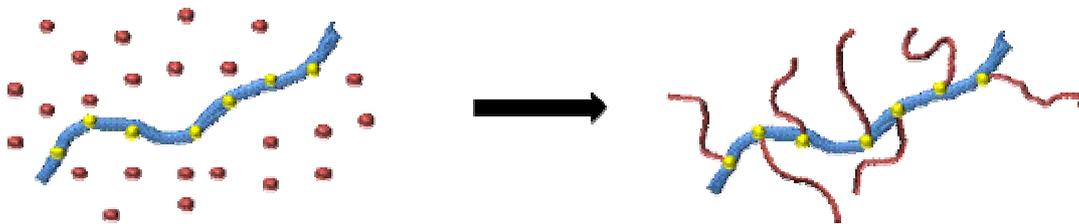


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung von einer Kammpolymersynthese nach der „grafting from“-Technik; Blau: Polymerrückgrat, Gelb: Initiatoren an der Polymerhauptkette, Rot: Monomere bzw. Seitenkette.

Diese Technik hat gegenüber der „grafting onto“-Methode den Vorteil, dass zu den reaktiven Gruppen keine Polymere, deren Pfropfung mit steigendem Umsatz immer stärker sterisch gehindert wird, sondern lediglich Monomere diffundieren müssen. Daher ist eine vollständige Umsetzung aller reaktiver Gruppen an der Hauptkette leichter möglich. Dennoch kann trotz kontrollierter Polymerisationstechniken in der Regel keine einheitliche Seitenkettenlänge garantiert werden. Zudem ist eine Bestimmung des Polymerisationsgrades der Seitenketten nur durch eine nachträgliche Abspaltung möglich.

Bei der „grafting through“-Technik (Abbildung 2-3) werden Makromonomere zu Kammpolymeren umgesetzt. Im einfachsten Fall liegen endständige Doppelbindungen vor, so dass die Synthese durch radikalische Polymerisation stattfinden kann.¹¹ Dies hat jedoch den Nachteil, dass die Polydispersität der Polymerrückgrate sehr hoch ist. Allerdings garantiert diese Methode gegenüber den zuvor beschriebenen Techniken eine sehr hohe Pfropfungsdichte. Erfolgt der Aufbau des Kammpolymers nur aus den Makromonomeren, so ist an jeder Hauptkettenwiederholungseinheit eine Seitenkette gepfropft.

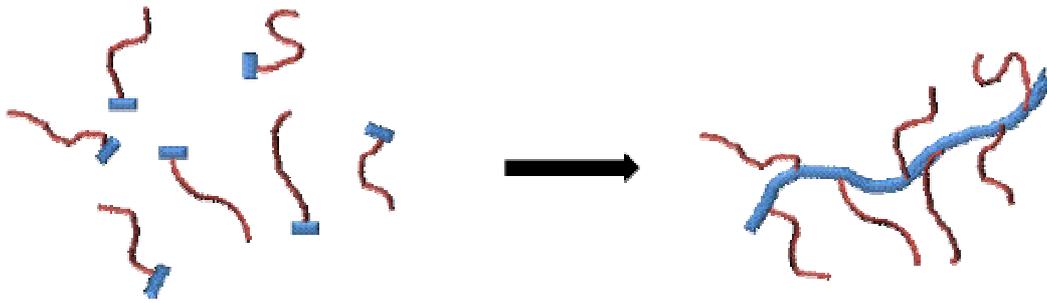


Abbildung 2-3: Aufbau eines Kammpolymers durch „grafting through“-Polymerisation; Rot: Seitenketten mit polymerisierbaren Endgruppen (Blau).

Dieser hohe Pfropfungsgrad wird jedoch in der Regel unter Verlust eines hohen Polymerisationsgrads im Polymerrückgrat erlangt. Umgekehrt können durch Copolymerisationen mit Monomeren längere Hauptketten jedoch mit geringeren Pfropfungsdichten erreicht werden.

Durch den Austausch der endständigen Doppelbindungen gegen andere reaktive Gruppen, ist eine Vielzahl an Polymerisationsmethoden zugänglich. Beispielsweise wurden Kammpolymere mittels „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP)^{12,13} und anionischer Polymerisation¹⁴ synthetisiert. Neben diesen Kettenwachstumsreaktionen finden auch Stufenwachstumsreaktionen, wie z.B. SUZUKI- und YAMAMOTO-Polykondensationen, Anwendung, wodurch Kammpolymere mit konjugierten Hauptketten erhalten werden.¹⁵

Nachteilig bei allen Makromonomerpolymerisationen ist die schwierige Abtrennung der nicht umgesetzten hochmolekularen Monomere vom Kammpolymer.

2.3 Synthesekonzept für den Aufbau konjugierter Polymerrückgrate

Für die Synthese von konjugierten Polymeren steht eine Bandbreite an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen zur Verfügung. Während sich für die Synthese von Poly(*para*-phenylenen),¹⁶ Polyfluorenen¹⁷ und Polycarbazolen¹⁸ YAMAMOTO-,^{19,20} SUZUKI-,^{21,22} und STILLE-Reaktionen²³ bewährt haben, werden Poly(phenylenvinylene)²⁴ vorwiegend durch WITTIG-, oder HECK-Synthesen und Poly(phenylenethynylene)²⁵ mittels SONOGASHIRA-Kupplungen dargestellt. Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten konjugierten Homo- und Copolymere basieren auf Carbazol- und Fluoreneinheiten. Aus diesem Grund erfolgte ihre Darstellung entweder anhand von SUZUKI- oder YAMAMOTO-Kupplungen. Beide Reaktionen zeichnen sich durch die leichte Zugänglichkeit der benötigten Dihalogene bzw.

Diarylboronsäuren oder -ester aus. Allerdings liegen zwischen den beiden Reaktionstypen große Unterschiede bezüglich ihrer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, der erzielbaren Polymerarchitektur sowie den verwendbaren Lösungsmitteln vor.

Die SUZUKI-Kreuzkupplung wird in heterogenen Lösungsmittelgemischen aus einem organischen Solvens (z.B. Toluol, DMF, THF) und einer basischen Phase (z.B. K_2CO_3 , Et_4NOH) durchgeführt und zeigt eine hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen (z. B. $-CONHR$, $-NO_2$, $-CHO$, $-CN$).^{22,26,27} Die Reaktion findet zwischen Boronsäuren bzw. -estern und Verbindungen mit guten Abgangsgruppen, wie z.B. $-Br$, $-I$, Tosylat oder Triflat, in Gegenwart von 0,1–1 mol% eines Pd(0)-Katalysators statt.²⁶ Für die Synthese von Polymeren ist eine zweifache Funktionalisierung mit Kupplungsgruppen am Monomer Voraussetzung. Dabei können entweder AB- oder AA- und BB-Monomere eingesetzt werden, wobei letztere den Aufbau von streng alternierenden Copolymeren ermöglichen (Abbildung 2-4).²⁸

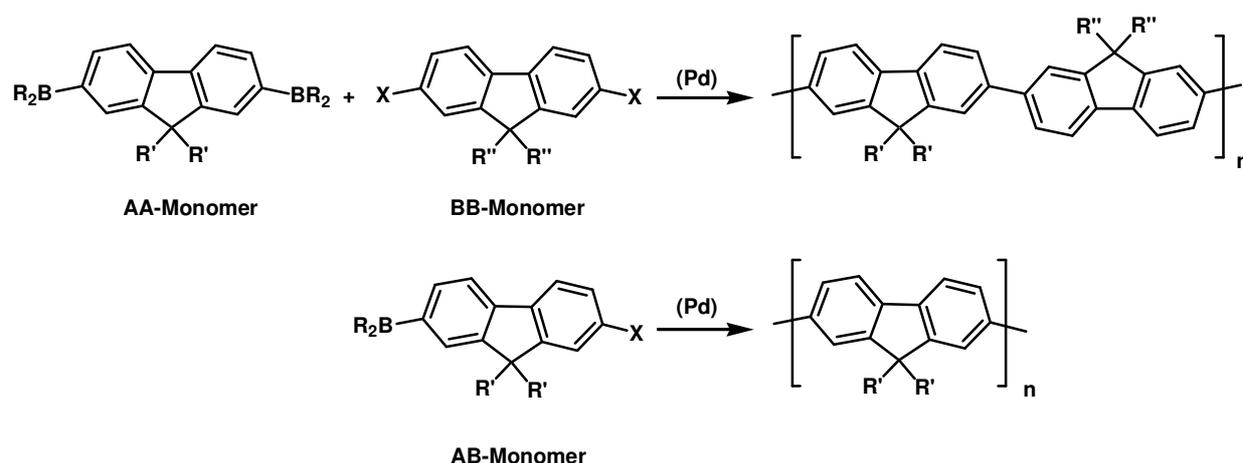


Abbildung 2-4: SUZUKI-Polykondensation mit AB- (untere Reihe) bzw. AA- und BB- Monomeren (obere Reihe); $X = Br, I, Triflat, Tosylat$; $R = OH, O-Alkyl, R'$ und $R'' = Alkyl$.

Nachteilig bei der Polykondensation ist, dass laut CAROTHERS-Gleichung (Abbildung 2-5) nur bei hohen Umsätzen hochmolekulare Produkte erreichbar sind.²⁹ Dies wirkt sich besonders bei der Verwendung von AA- und BB-Monomeren aus, da nur bei äquimolaren Anteilen der funktionellen Gruppen Polymere mit großem Polymerisationsgrad erzielt werden.

$$x_n = \frac{1}{1-p}$$

Abbildung 2-5: CAROTHERS Gleichung, $x_n =$ Polymerisationsgrad, $p =$ Umsatz.

Aufgrund von Hydrodeboronifizierung, Homokupplung und Ligandenaustauschreaktionen vom Pd-Zentrum auf die Polymerkette, kann es jedoch während der Umsetzung zu einem Verlust der Äquimolarität kommen.^{30,31}

Im Gegensatz zur SUZUKI-Kreuzkupplung werden bei der YAMAMOTO-Reaktion Dihalogenaryle (AA-Monomere) Ni(0)-katalysiert umgesetzt. Neben dem Einsatz des teuren Ni-Katalysators ist auch die Tatsache, dass lediglich Homo- und statistische Copolymere zugänglich sind und keine Wassertoleranz gegeben ist, als Nachteil gegenüber der SUZUKI-Kreuzkupplung anzusehen. Allerdings besteht ein Vorteil darin, dass aufgrund der Verwendung eines einzigen Monomertyps (AA-Monomere) keine Abhängigkeit des erzielbaren Polymerisationsgrades von der Äquimolarität der Kupplungsgruppen vorliegt. Daraus resultiert eine leichtere Synthese von hochmolekularen Verbindungen. Des Weiteren ist die Einführung von Endgruppen einfacher, wodurch sowohl die Kettenlänge des Polymers gezielt beeinflusst als auch eine Endfunktionalisierung mit reaktiven Gruppen für Folgereaktionen erreicht werden können.^{32,33,34,35}

2.4 Synthesemöglichkeiten für die Polyelektrolytseitenketten

Die Darstellung von Polyelektrolyten kann über zwei verschiedene Syntheserouten erfolgen. Zum einen ist ein direkter Aufbau möglich, bei dem bereits geladene Monomere zu polymeren Strukturen umgesetzt werden. Zum anderen werden bei der indirekten Methode zunächst ungeladene Precursorverbindungen der Elektrolyte eingesetzt.^{36,37} Die Bildung einer geladenen Struktur erfolgt durch eine polymeranaloge Umsetzung, wie z.B. eine Abspaltung von Schutzgruppen³⁸ oder eine Quarternisierung.^{39,40} Dies hat den Vorteil, dass die neutralen Precursorpolymere mit den klassischen Verfahren zur Polymercharakterisierung, wie z.B. GPC, NMR-Spektroskopie oder Lichtstreuung, ohne erhöhten Aufwand durch Gegenioneneffekte sowie Wechselwirkungen mit den GPC-Säulen, untersucht werden können.^{41,42} Des Weiteren ermöglicht der Einsatz von ungeladenen Monomeren eine breite Anwendbarkeit an Reaktionen zur Synthese der Seitenketten.

Für eine möglichst einheitliche Kammstruktur müssen nicht nur die Haupt-, sondern auch die Seitenketten eine geringe Polydispersität besitzen. Dazu sind ein gleichzeitiges Starten des Polymerwachstums aller Polymerketten sowie ein Ausbleiben von Abbruchreaktionen essentiell. Diese Voraussetzungen werden von so genannten kontrollierten radikalischen

Polymerisationsmethoden zufrieden stellend erfüllt, indem Abbruchreaktionen durch die Einführung von reversibel terminierten Kettenenden verringert werden.

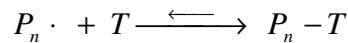


Abbildung 2-6: Terminierung von aktiven Polymerketten P; T = Terminator.

Um die Konzentration an freien Radikalen und somit die Anzahl an Abbruchreaktionen möglichst gering zu halten, muss das Gleichgewicht der Terminierungsreaktion auf der Seite der „schlafenden“ Spezies liegen (Abbildung 2-6). Daher ist eine schnelle Terminierung gegenüber dem Wachstum und der Dissoziation nötig. Zudem soll das Terminierungsagenz nicht mit sich selbst reagieren oder neue Polymerketten starten können.

Zu den wichtigsten Vertretern der kontrollierten radikalischen Polymerisation zählen die „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP)^{43,44} die „Stable Free Radical Polymerization“ (SFRP)⁹ sowie die „Reversible Addition Fragmentation chain Transfer“-Polymerization (RAFT). Erstere zeichnet sich gegenüber den anderen kontrollierten Polymerisationen durch eine hohe Anzahl an verwendbaren Monomeren, wie Acrylat^{45,46} und Styrolderivaten,^{47,44} sowie durch eine große Bandbreite darstellbarer Polymerstrukturen aus. So wurden neben Homo- auch Copolymeren, die linear oder verzweigt aufgebaut sein können, beschrieben.^{44,48}

Für die Initiierung unter ATRP-Bedingungen werden Halogenverbindungen (meistens Bromide und Chloride) eingesetzt, die in einem vorgelagerten Gleichgewicht durch homolytische Kohlenstoff-Halogen-Bindungsspaltung Radikale erzeugen. Nach der anschließenden Monomer-anlagerung erfolgt die Terminierung der aktiven Polymerspezies mittels Halogenen, die während der Reaktion unter Oxidation auf einen Metallkomplex übertragen werden.

Von Matyjaszewski *et al.* wird für die ATRP der Einsatz von Kupfersalzen (Chloride und Bromide), die durch Liganden komplexiert werden, beschrieben.⁴⁴ Diese Komplexe zeichnen sich durch Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, wie Hydroxy- und Aminogruppen,⁴⁹ aus und können für die Polymerisation einer Vielzahl an Monomeren eingesetzt werden. Als Liganden kommen Amine, wie 2,2'-Bipyridin (bpy) oder *N,N,N',N',N''*-Pentamethylen-diethylentriamin (PMDETA) in Betracht.⁴⁷ Durch die Bildung von Übergangsmetallkomplexen können die Kupfersalze in organischen Lösungsmitteln gelöst und die Reaktivität sowie der Halogenaustausch beeinflusst werden.⁵⁰

2.5 Wahl der konjugierten Monomere und Syntheserouten

Die Darstellung der konjugierten Hauptketten erfolgte, wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, mittels SUZUKI- oder YAMAMOTO-Polykondensationen von Carbazol-¹⁸ und/oder Fluorenmonomeren¹⁷ (Abbildung 2-7). Diese zählen zu den Polyphenylenderivaten, da jeweils zwei Phenyleinheiten über ein Stickstoff- bzw. ein Kohlenstoffatom verbrückt sind.

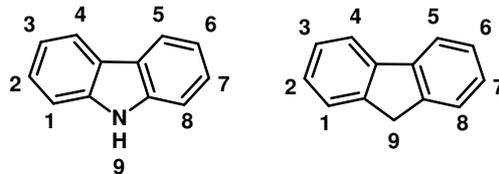


Abbildung 2-7: Strukturformeln und Nummerierung von Carbazol und Fluoren.⁵¹

Beide Monomere haben den Vorteil, dass sie aufgrund des Brückenkopfatoms in der 9-Position eine geringere freie Drehbarkeit der einzelnen Phenyleinheiten besitzen und somit die gewünschte höhere Steifigkeit als Polyphenylene aufweisen.

Aufgrund des Stickstoffatoms besitzt das Carbazol gegenüber dem reinen Kohlenstoffderivat einen elektronenreicheren Charakter und eine höhere thermische und photochemische Stabilität.⁵² Allerdings ermöglicht Fluoren die Einführung von zwei Substituenten in der 9-Position, wodurch diese aus der Rückgratebene herausragen und somit eine bessere Polymerlöslichkeit gegenüber den monofunktionalisierten Polycarbazolen erzeugen.⁵³

Für den Aufbau von polymeren Strukturen sind reaktive Gruppen am Monomerringsystem erforderlich. In Abhängigkeit des Substitutionsmusters kann die Bindung der Monomere sowohl über die 1,8-⁵⁴, 2,7-^{18,55} als auch die 3,6-Positionen^{18,55} erfolgen (Abbildung 2-8).

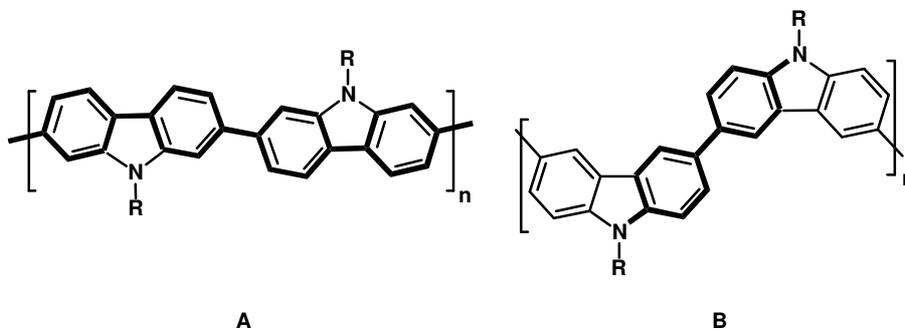


Abbildung 2-8: 2,7- (A) und 3,6-verknüpfte Polycarbazole (B).

Der Aufbau der Kammstruktur wurde sowohl mittels „grafting onto“- „grafting from“- als auch Makromonomerroute (Kapitel 2.2) durchgeführt, um die besten Reaktionsbedingungen

für hochmolekulare, möglichst einheitliche Pfropfpolymeren zu erreichen. Für die Einführung der Seitenketten mittels „grafting onto“-Methode wurde die 1,3-dipolare Cycloaddition, die auch „Click“-Reaktion genannt wird, gewählt, da sich diese durch eine hohe Selektivität und hohe Umsätze auszeichnet.^{56,57,58} Dazu werden azidterminierte Verbindungen über die Bildung eines 1,2,3-Triazols an zumeist endständige Alkine gebunden.

Als geladene Seitenkette wurde Polyacrylsäure gewählt, da diese, wie in Kapitel 1.3 gezeigt, zu den schwachen Polyelektrolyten gehört. Dadurch sollte eine reversible Schaltbarkeit der Seitenkettenkonformationen zwischen geladenen und neutralen Strukturen erzielt werden.⁵⁹ Im Gegensatz zu den starken Polyelektrolyten, die in wässrigen Medien eine quantitative Dissoziation unabhängig vom vorliegenden pH-Wert zeigen, ist der Dissoziationsgrad bei den schwachen Polyelektrolyten vom umgebenden Medium abhängig. Aufgrund der bereits in Kapitel 2.4 erwähnten leichteren Charakterisierbarkeit ungeladener Verbindungen wurde in der vorliegenden Arbeit die indirekte Synthesemethode für Polyelektrolyte eingesetzt. Außerdem erlaubt die ATRP, die zur Kontrolle der Seitenkettenlänge verwendet wurde, keine direkte Polymerisation von Acrylsäure.⁴⁴ Es wird angenommen, dass die Carbonsäure mit den Kupfer-(II)-salzen unter Halogenaustausch zum Metallcarboxylat reagiert, wodurch eine erneute Terminierung der freien Polymerkette nicht mehr stattfinden kann. Zusätzlich ist bei stickstoffhaltigen Liganden eine Protonierung am Stickstoff möglich, die eine Spaltung der Koordination zum Kupferzentrum bewirkt.⁴⁷ Es resultiert der Kontrollverlust bezüglich des Polymerwachstums. Infolgedessen wurde *tert.*-Butylacrylat (*t*-BA) unter ATRP-Bedingungen umgesetzt und durch polymeranaloge Abspaltung der *tert.*-Butylschutzgruppe in die Polyacrylsäure überführt.⁶⁰ Ein weiterer Vorteil der Seitenkettenpolymerisation mittels ATRP besteht in der leichten Überführung der Halogenendgruppe in ein Azid, welches für die Pfropfungsreaktionen mittels „Click“-Reaktion von Relevanz ist.

2.6 Literaturverzeichnis

- 1 Zhang, M.; Müller, A. H. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3461.
2 Lutz, J.-F. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1036.
3 Gacal, B.; Durmaz, H.; Tasdelen, M. A.; Hizal, G.; Tunca, U.; Yagci, Y.; Demirel,
4 A. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5330.
5 Ruokolainen, J.; Makinen, R.; Torkkeli, M.; Makela, T.; Serimaa, R.; t. Brinke, G.;
6 Ikkala, O. *Science* **1998**, *280*, 557.
7 Ikkala, O.; Ruokolainen, J.; Torkkeli, M.; Tanner, J.; Serimaa, R.; t. Brinke, G.
8 *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1999**, *147*, 241.
9 Antonietti, M.; Conrad, J.; Thünemann, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6007.
10 Zhang, M.; Breiner, T.; Mori, H.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2003**, *44*, 1449.
11 Cheng, G.; Böker, A.; Zhang, M.; Krausch, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules*
12 **2001**, *34*, 6883.
13 Hawker, C. J. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1623.
14 Minko, S. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Reviews* **2006**, *46*, 397.
15 Stephan, T.; Muth, S.; Schmidt, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9857.
16 Shinoada, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6243.
17 Roos, S. G.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331.
18 Arnold, M.; Frank, W.; Reinhold, G. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 285.
19 Cianga, I.; Hepuzer, Y.; Yagci, Y. *Polymer* **2002**, *43*, 2141.
20 Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *199*, 1.
21 Leclerc, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867.
22 Morin, J. F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*,
23 761.
24 Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.;
25 Nakumara, Y.; Kanabara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
26 Yamamoto, T. *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
27 Schlüter, S.; Frahn, J.; Karakaya, B.; Schlüter, A. D. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**,
28 *201*, 139.
29 Suzuki, A.; Miyaura N. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
30 Hassan, J.; Sévignon, M.; Gazzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*,
31 1359.
32 Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
33 Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605.
34 Haque, S. A.; Park, T.; Xu, C.; Koops, S.; Schulte, N.; Potter, R. J.; Holmes, A. B.;
35 Durrant, J. R. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 435.
36 Schlüter, A. D. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533.
Morin, J.-F.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680.
Cowie, J. M. G. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren* Vieweg, **1997**, 31.
Kutzner, F. *Dissertation* Freie Universität Berlin **2003**.
Chen, H.; He, M.; Pei, J.; Liu, B. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 6252.
Marsitzky, D.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8685.
Marsitzky, D.; Brand, T.; Geerts, Y.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromol. Rapid
Commun.* **1998**, *19*, 385.
Miteva, T.; Meisel, A.; Knoll, W.; Nothofer, H.-G.; Scherf, U.; Müller, D. C.;
Meerholz, K.; Yasuda, A.; Neher, D. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 565.
Surin, M.; Marsitzky, D.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Lanzaroni, R.; Leclère, P.
Adv. Funct. Mater. **2004**, *14*, 708.
Brookins, R. N.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3524.

- 37 Rau, I. U.; Rehahn, M. *Polymer* **1993**, *34*, 2889.
38 Hou, S.; Chaikof, E. L.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3874.
39 Qi, B.; Tong, X.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5714.
40 Liu, B.; Zu, W.-L.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Chem. Commun.* **2000**, *7*, 551.
41 Rulkens, R.; Schulze, M.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 669.
42 Förster, S.; Schmidt, M. *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 51.
43 Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.*, **1999**, *32*, 895.
44 Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
45 Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901.
46 Mori, H.; Müller, A. H. E. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1403.
47 Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337.
48 Matyjaszewski, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3095.
49 Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. *J. Am Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 674.
50 Kickelbick, G.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 341.
51 Beyer, H.; Walter, W. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, S. Hinzl Verlag, Stuttgart, **1998**, S. 667 & 785.
52 Beyer, H.; Walter, W. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, S. Hinzl Verlag, Stuttgart, **1998**, S. 668 & 785.
53 Leclerc, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867.
54 Michinobu, T.; Osako, H.; Shigehara, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 111.
55 Fu, Y.; Bo, Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1704.
56 Huisgen, R. *1,3-Dipolare Cycloaddition Chemistry*, A. Padwa, Ed.; Wiley Sons., Inc., New York **1984**, 1.
57 Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
58 Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128.
59 André, X.; Zhang, M.; Müller, A. H. E. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 558.

3 Synthese von konjugierten Polyelektrolytkammpolymeren

3.1 Aufbau von Polycarbazolkammpolymeren

Für den Aufbau der Polycarbazolkammpolymere wurden sowohl die Makromonomerroute als auch die „grafting onto“- und die „grafting from“-Methode eingesetzt. Da, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, jede dieser Techniken Vor- und Nachteile besitzt, sollte untersucht werden, welche Synthesestrategie die Darstellung von hochmolekularen, möglichst einheitlichen Kammpolymeren mit steifer, konjugierter Haupt- und flexiblen Polyelektrolytseitenketten ermöglicht. Daher erfolgte, in Abhängigkeit der zum Aufbau der Kammstruktur verwendeten Methode, die Synthese verschiedener Carbazolderivate.

3.1.1 Darstellung der Carbazolmonomere

Carbazole besitzen aufgrund des Stickstoffatoms einen elektronenreichen Charakter, wodurch nicht nur am Brückenkopfatom, sondern auch direkt am Carbazolringsystem, leicht elektrophile Substitutionen stattfinden. Allerdings sind auf diese Weise nur die 3,6- und etwas schwieriger die 1,8-Position zugänglich (Kapitel 2.5).¹ Um dennoch eine 2,7-Verknüpfung zu erreichen, wurde die Darstellung von 2,7-substituierten Carbazolmonomeren über den in Abbildung 3-1 gezeigten Zwei-Stufenmechanismus durchgeführt.²

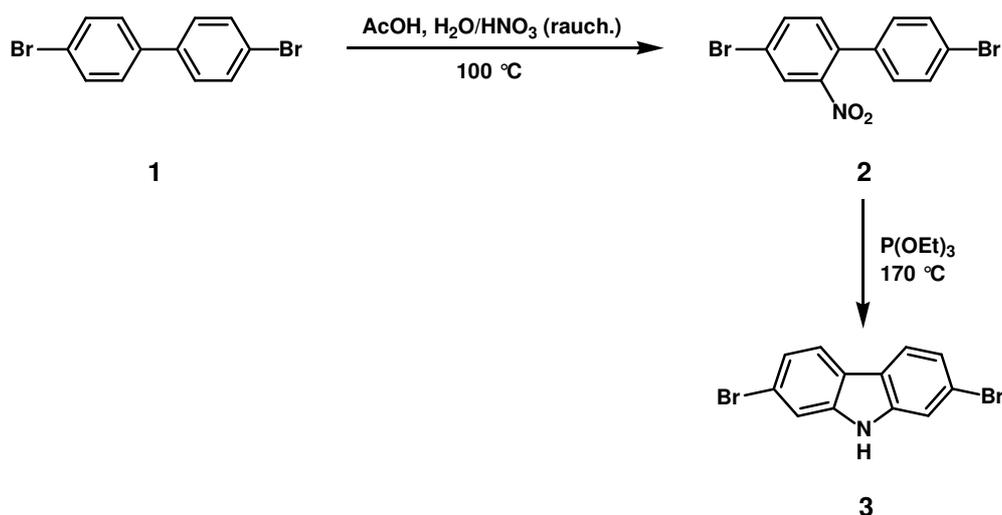


Abbildung 3-1: Synthese eines 2,7-Dibromcarbazols mittels CADOGAN-Cyclisierung.^{2,3,4}

Im ersten Schritt erfolgte eine Nitrierung von 4,4'-Dibromdiphenyl (**1**) zum entsprechenden 2-Nitrobiphenylderivat **2**, welches anschließend in Gegenwart von Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$) durch eine CADOGAN-Cyclisierung^{2,3,4} zum 2,7-Dibromcarbazol (**3**) reagierte. Dieses diente als Grundbaustein für alle im Folgenden beschriebenen weiteren Monomerfunktionalisierungen.

3.1.1.1 Synthese eines 2,7-Dibromcarbazols mit ATRP-Initiator

Da die Synthese der Polyelektrolytketten unter ATRP-Bedingungen stattfinden sollte, musste für die Darstellung von Kammpolymeren nach der „grafting from“-Technik ein 2,7-Dibromcarbazolmonomer mit einem ATRP-Initiator funktionalisiert werden. Dies geschah in Anlehnung an bereits etablierten Synthesekonzepte. Von Müller *et al.* wird unter den oben genannten Reaktionsbedingungen (ATRP, „grafting from“) der Aufbau von amphipolaren Bürstenpolymeren beschrieben, die Polymethacrylatrückgrate und Blockcopolymere aus Polyacrylsäure und Polystyrol als Seitenketten besitzen.⁵ Dabei erfolgte nach der Knüpfung von 2-Bromisobuttersäurebromid als Initiator an die Hauptkette die Polymerisation von *tert.*-Butylacrylat (*t*-BA) und Styrol und abschließend die Schutzgruppenabspaltung unter Freisetzung der Polyelektrolytstruktur.

Die Einführung des Initiators fand nicht direkt am Carbazol-Stickstoff statt, sondern über einen Propylspacer (Abbildung 3-2). Dieser ermöglichte eine leichtere Zugänglichkeit des Initiators während der Polymerisation sowie eine geringe Flexibilität der entstehenden P(*t*-BA)-Kette, ohne jedoch einen zu großen Abstand zwischen der konjugierten Hauptkette und der schaltbaren Seitenkette zu erzeugen. Denn eine zu lange Alkylkette könnte die gewünschte Beeinflussung durch die geladenen Polyelektrolytketten auf die Selbstorganisation der gesamten Kammstruktur verringern. Um sicherzustellen, dass bei späteren Reaktionen keine unkontrollierte Abspaltung der Seitenketten auftrat, erfolgte die Anbindung des Initiators an den Propylspacer über eine Amidbindung.

Im ersten Reaktionsschritt wurde 2,7-Dibromcarbazol (**3**) in Gegenwart von Natriumhydrid zunächst in ein Carbazolanion überführt und anschließend mit *N*-(3-Brompropyl)phthalimid alkyliert (Abbildung 3-2).⁶ Der Einsatz der Phthalimid-Schutzgruppe, welche sich aufgrund ihrer hohen Basenstabilität für die während der Substitution verliegenden Reaktionsbedingungen gut eignet, war notwendig, da die freie Aminogruppe ebenfalls als Nukleophil das Alkylbromid substituieren kann. Das erhaltene Phthalimidintermediat **4** wurde durch

abschließende Hydrazinolyse mittels Hydrazin-Monohydrat^{7,8} in das 2,7-Dibrom-*N*-(3-aminopropyl)-carbazol (**5**) überführt.⁶

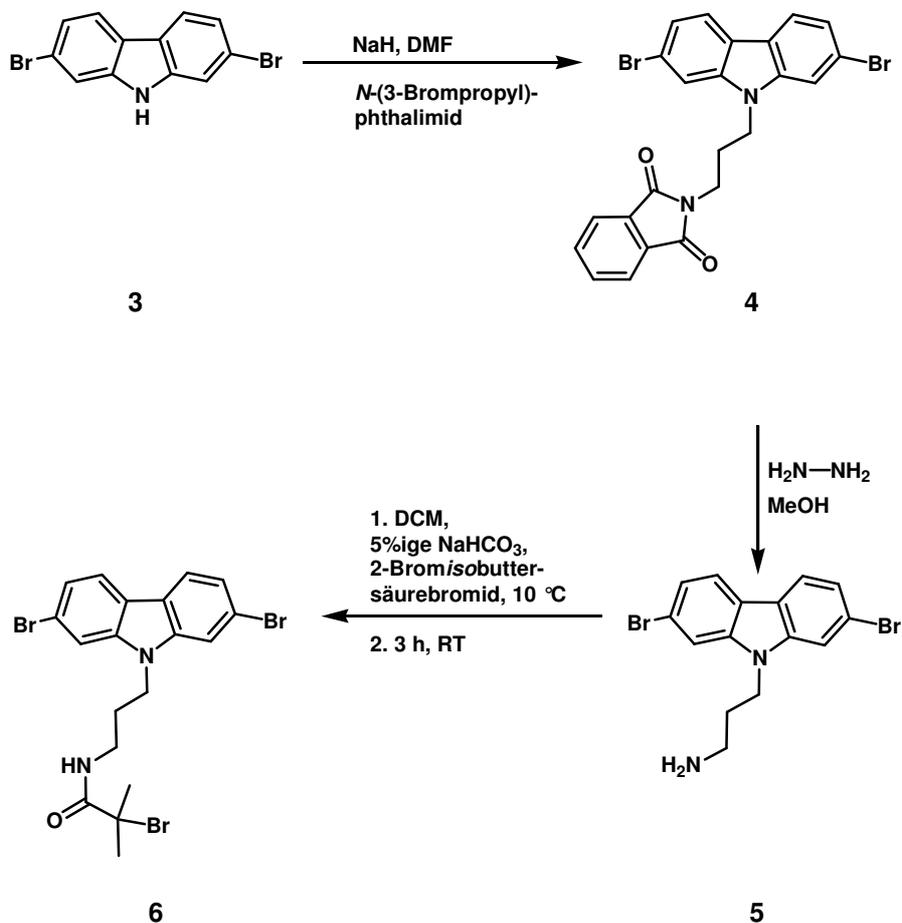


Abbildung 3-2: Darstellung von 2,7-Dibrom-*N*-(3-(2-brom-2-methylpropionamid)-propyl)-carbazol (**6**).

Die Darstellung des Carbazolinitiators **6** erfolgte in Dichlormethan durch Umsetzung des freien Amins **5** mit 2-Bromisobuttersäurebromid in Gegenwart von 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung bei 10 °C (Abbildung 3-2).⁹ Nachdem alle Komponenten zugegeben worden waren, wurde die Reaktionslösung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Extraktion und Trocknung des Rohproduktes wurde mittels Umkristallisation (*n*-Hexan:EE 2:1) 2,7-Dibrom-*N*-(3-(2-brom-2-methylpropionamid)-propyl)-carbazol (**6**) in einer guten Ausbeute (81 %) erhalten.

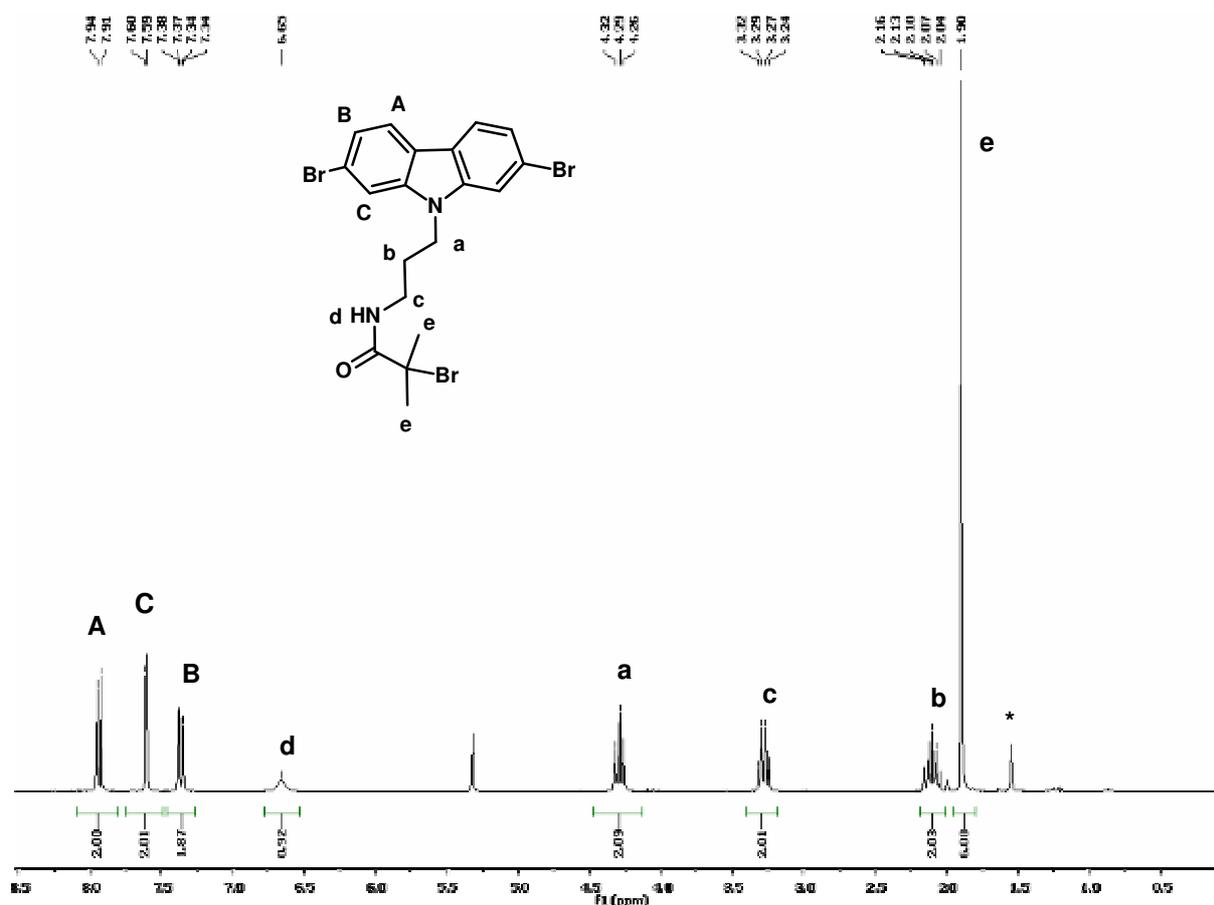


Abbildung 3-3: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2) des ATRP-Initiators **6**, der mit * gekennzeichnete Peak ist auf Wasserrückstände zurückzuführen.

Das Amid **6** wurde anhand von ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen sowie FD-spektrometrischen Messungen identifiziert. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 3-3) zeigt im Tieffeld Aromatensignale, die der erwarteten Aufspaltung und Anzahl an Protonen des Carbazolgrundgerüsts entsprechen, sowie die Methylengruppen der Alkylkette im Bereich von 2,04 - 4,32 ppm. Bei 6,65 ppm wurde ein breites Singulett detektiert, das auf die Amidbindung zurückzuführen ist. Des Weiteren konnte die Bildung des Produktes **6** durch das Singulett bei 1,90 ppm bestätigt werden, welches den sechs Protonen der beiden Methylgruppen im ATRP-Initiator entspricht.

Dieses Carbazolderivat **6** stellt in der vorliegenden Arbeit sowohl für die Synthese von Kammpolymeren nach der „grafting from“- als auch nach der Makromonomerroute eine wichtige Verbindung dar.

3.1.1.2 Synthese eines Carbazolmonomers mit terminaler Alkinfunktionalität

Für die Kammpolymersynthese mit Hilfe der „grafting onto“-Methode müssen kupplungsfähige Gruppen entlang des Polymerrückgrates eingeführt werden. Wichtige Kriterien bei der Wahl der Pfropfreaktion sind eine schnelle Reaktion, eine hohe Selektivität und eine nahezu quantitative Umsetzung. Aus diesem Grund wurde für die Einführung der polymeren Seitenketten eine 1,3-dipolare Cycloaddition verwendet.^{10,11,12} Bei der so genannten „Click“-Reaktion können azidterminierte Verbindungen über die Bildung eines 1,2,3-Triazols an endständige Alkine gebunden werden. Somit bestand die Zielsetzung in der Darstellung derartiger Kupplungspartner. Während die Azidkomponente durch einen Austausch der Halogenendgruppen nach der Polymerisation von P(*t*-BA) mittels ATRP-Technik leicht zugänglich war, sollte als ungesättigte Verbindung ein 2,7-Dibromcarbazolmonomer mit einer terminalen Alkinfunktionalität synthetisiert werden.

Um die polymeranaloge Pfropfreaktion zu erleichtern, sollten zwischen dem Carbazolbaustein und der Dreifachbindung drei Methylengruppen als Spacer fungieren, so dass zur Alkylierung ein Pentinderivat eingesetzt wurde. Aufgrund der C,H-Azidität eines endständigen Alkins konnte die Alkylierung des Carbazols nicht ohne Schutzgruppe erfolgen. Die in den meisten Fällen eingesetzte Trimethylsilylschutzgruppe (TMS) konnte nicht verwendet werden, da diese keine ausreichende Basenstabilität während der SUZUKI-Reaktion besitzt. Infolgedessen wurde eine Triisopropylschutzgruppe (TIPS) gewählt.¹³ Neben der besseren Stabilität sollte sich diese Schutzgruppe aufgrund ihres höheren sterischen Anspruchs auch durch eine bessere Solubilisierung der Carbazolmonomere sowie letztendlich der Polymere auszeichnen.¹⁴

Die Synthese des pentinfunktionalisierten 2,7-Dibromcarbazols mit TIPS-Schutzgruppe **11** erfolgte über eine Mehrstufensynthese. Dazu wurde zunächst in einer FINKELSTEIN-Reaktion (5-Chlor-1-pentynyl)-trimethylsilan (**7**) durch Umsetzung mit Natriumiodid in das entsprechende Iodderivat **8** überführt (Abbildung 3-4), um eine leichtere nukleofuge Abspaltung der Abgangsgruppe zu erzielen.^{15,16}

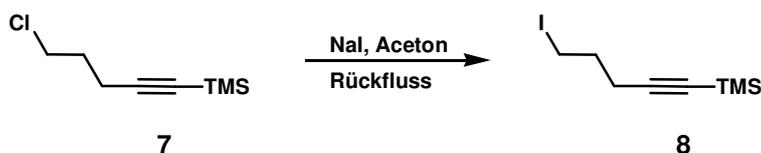


Abbildung 3-4: Halogenaustausch mittels FINKELSTEIN-Reaktion.¹⁷

Dieses Zwischenprodukt **8** wurde für eine anschließende Alkylierungsreaktion des 2,7-Dibromcarbazols (**3**) unter Verwendung von Natriumhydrid als Base in wasserfreiem DMF bei Raumtemperatur eingesetzt (Abbildung 3-5). Das synthetisierte TMS-geschützte Carbazolderivat **9** wurde nach der säulenchromatographischen Reinigung in einer guten Ausbeute (73 %) erhalten. Da die TMS-Schutzgruppe unter den bei der SUZUKI-Reaktion vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, wurde sie gegen die basenstabilere TIPS-Schutzgruppe ausgetauscht. Dazu erfolgte zunächst die quantitative Abspaltung der TMS-Gruppe in Gegenwart von 10%iger Kaliumhydroxidlösung in Methanol unter Lichtausschluss. Die Vollständigkeit der Schutzgruppenabspaltung wurde sowohl durch ^1H -NMR-Spektroskopie als auch FD-Massenspektrometrie nachgewiesen.

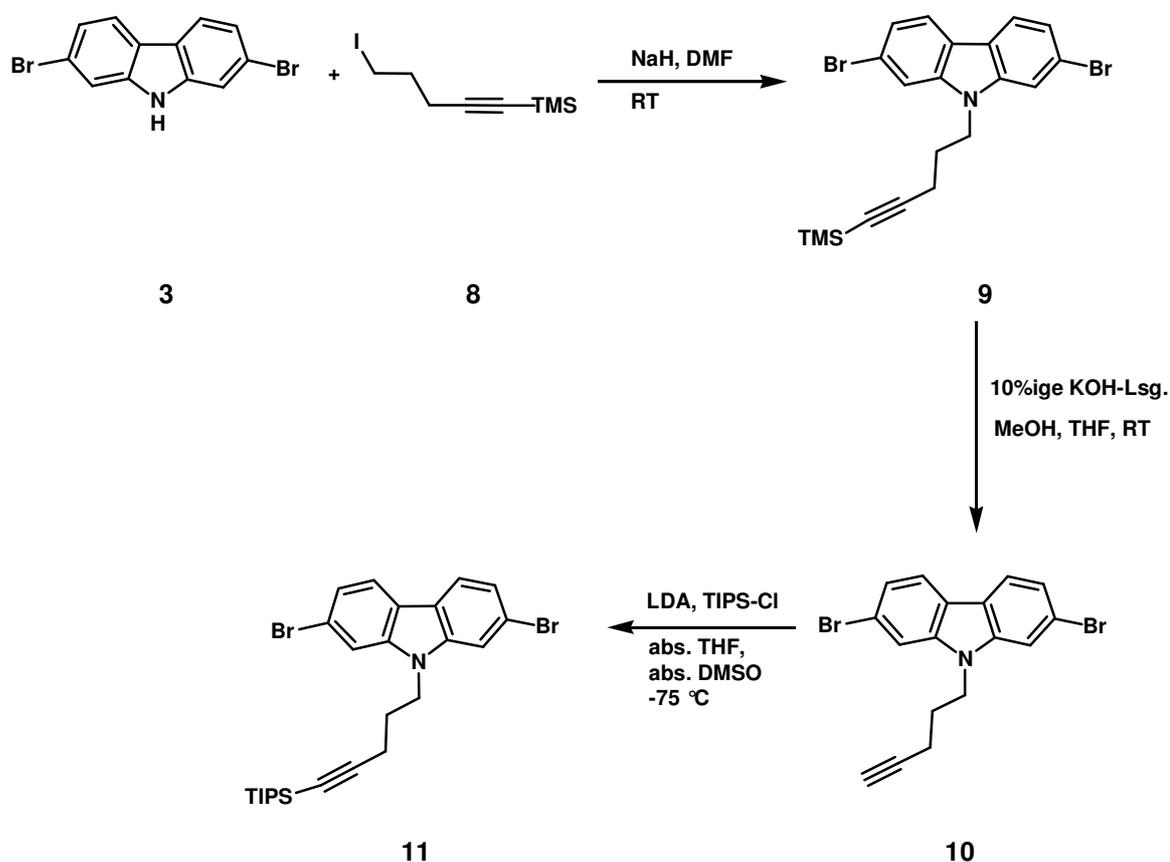


Abbildung 3-5: Synthese eines 2,7-Dibromcarbazols mit einer TIPS-geschützten Pentinkette **11**.

Abschließend erfolgte die Einführung der TIPS-Schutzgruppe durch Umsetzung mit Triisopropylsilylchlorid in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid (LDA).¹⁸ Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde 2,7-Dibrom-*N*-(5-(triisopropylsilyl)-4-pentynyl)-carbazol (**11**) (Abbildung 3-5) in einer Ausbeute von 51 % erhalten. Die erfolgreiche

Einführung der TIPS-Schutzgruppe wurde anhand von FD-massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt.

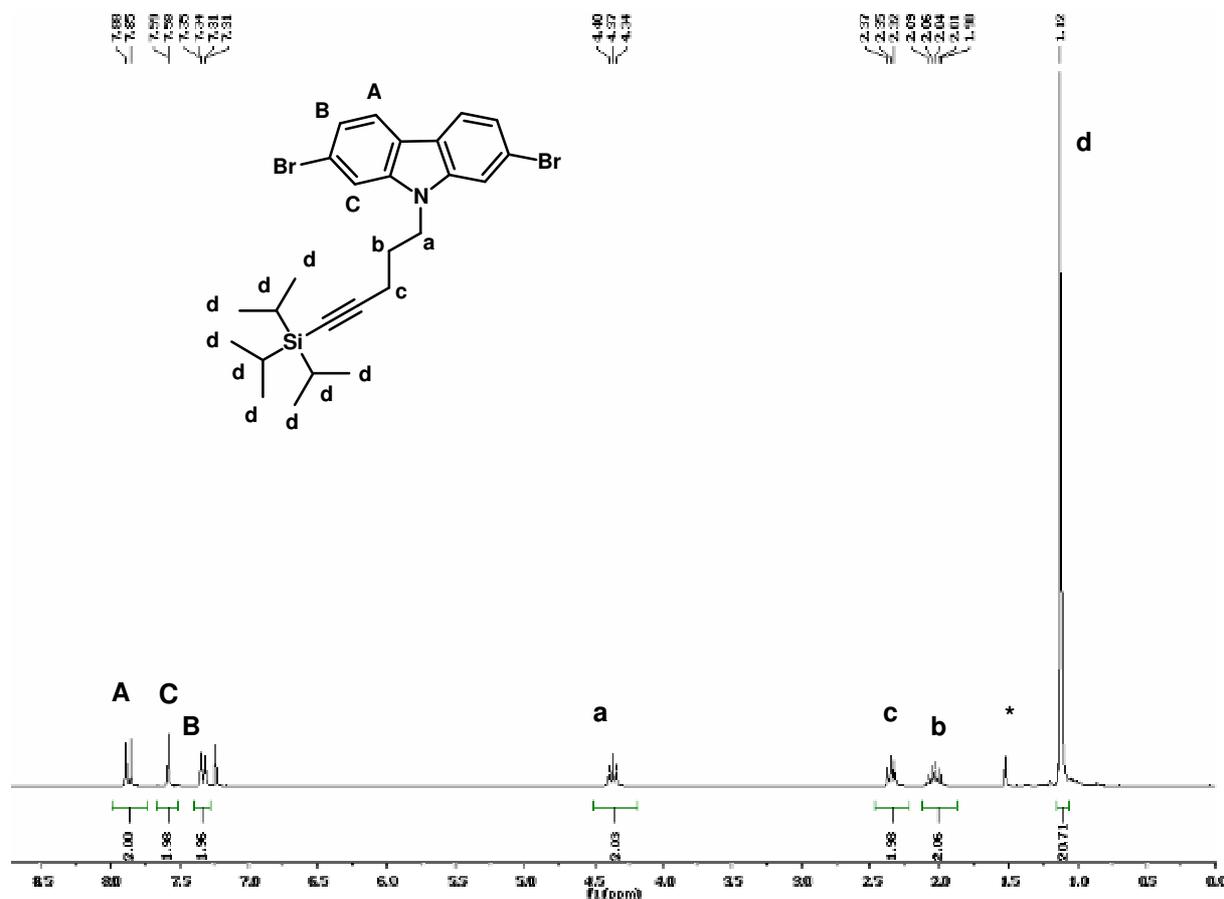


Abbildung 3-6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) des 2,7-Dibromcarbazols mit TIPS-geschützter Pentinkette **11**, der mit * gekennzeichnete Peak ist auf Wasserrückstände zurückzuführen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Carbazolderivates **11** (Abbildung 3-6) weist im Tieffeldbereich deutlich die Peaks für das 2,7-Dibromcarbazolgerüst auf. Darüber hinaus wurden die drei Methylengruppen zwischen dem Carbazol und der Dreifachbindung im Bereich von 2,01 - 4,40 ppm detektiert. Für eine quantitative Einführung der TIPS-Schutzgruppe musste das Verhältnis zwischen den aromatischen Protonen und denen in den Isopropylketten 6 zu 21 betragen. Wie anhand des Spektrums zu erkennen ist, entspricht das Singulett der TIPS-Schutzgruppe bei 1,12 ppm den erwarteten 21 Protonen, so dass auf eine vollständige Umsetzung geschlossen wurde.

3.1.1.3 Synthese der Diboronsäurederivate

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, werden für die Synthese von Kammpolymeren mit streng alternierenden Substituenten AA- und BB-Monomere für die SUZUKI-Polykondensation benötigt. Dabei trägt eines der Monomere zwei Halogen- (Br, I) oder Tosylatgruppen, wobei der andere Kupplungspartner zwei Boronsäure- bzw. Boronsäureesterfunktionalitäten besitzt.

Für die Darstellung aller in dieser Arbeit beschriebenen Boronsäureester wurde *Bis*(pinacolatodiboran) (Bpin) (**12**) verwendet, das in Gegenwart von [1,1'-*Bis*(diphenylphosphino)-ferrocen]-palladiumchlorid ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})$) und Kaliumacetat in abs. 1,4-Dioxan die gewünschten Produkte lieferte.¹⁹

Exemplarisch für die Überführung eines 2,7-Dibromcarbazolderivates in den entsprechenden Boronsäureester wird die Synthese von *N*-{3-[2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-carbazol-9-yl]-propyl}-2-brom-2-methylpropionamid (**13**) hier dargestellt (Abbildung 3-7). Nach der säulenchromatographischen Reinigung (*n*-Hexan:EE 2:1) wurde das Produkt **13** in einer Ausbeute von 77 % erhalten.

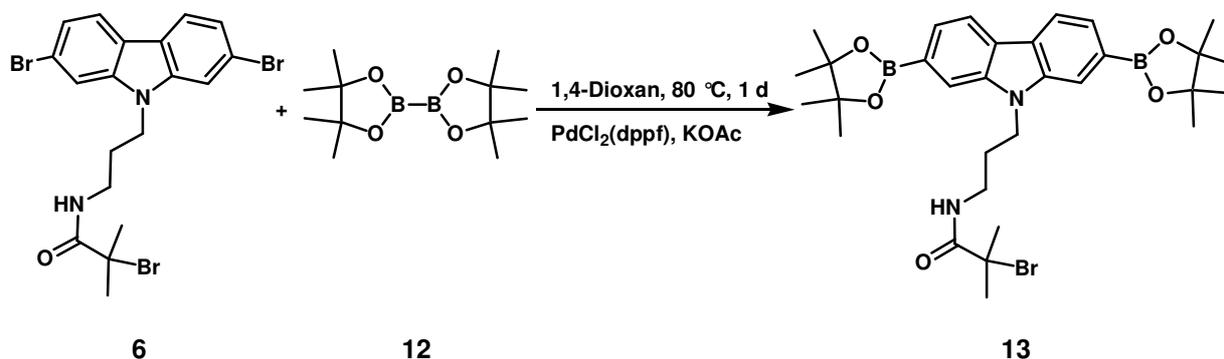


Abbildung 3-7: Synthese von *N*-{3-[2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-carbazol-9-yl]-propyl}-2-brom-2-methylpropionamid (**13**).

Wie bereits anfangs anhand der CAROTHERS-Gleichung (Kapitel 2.3) beschrieben, ist für die Erzielung eines hohen Polymerisationsgrades bei Polykondensationen ein hoher Umsatz Voraussetzung. Um dies zu gewährleisten, müssen bei dem Einsatz von AA- und BB-Monomeren beide Kupplungspartner in äquimolaren Verhältnissen im Reaktionsansatz vorliegen. Dies ist aber nur möglich, wenn beide Monomere defektfrei sind, d.h. zweimal die gleiche reaktive Gruppe tragen und keine Nebenprodukte enthalten, da letztgenannte zu Fehlern bei der Einwaage führen. Aus diesem Grund wurde mittels NMR-Spektroskopie und

FD-Massenspektrometrie die quantitative Umsetzung zum Diboronsäureester und dessen Reinheit untersucht.

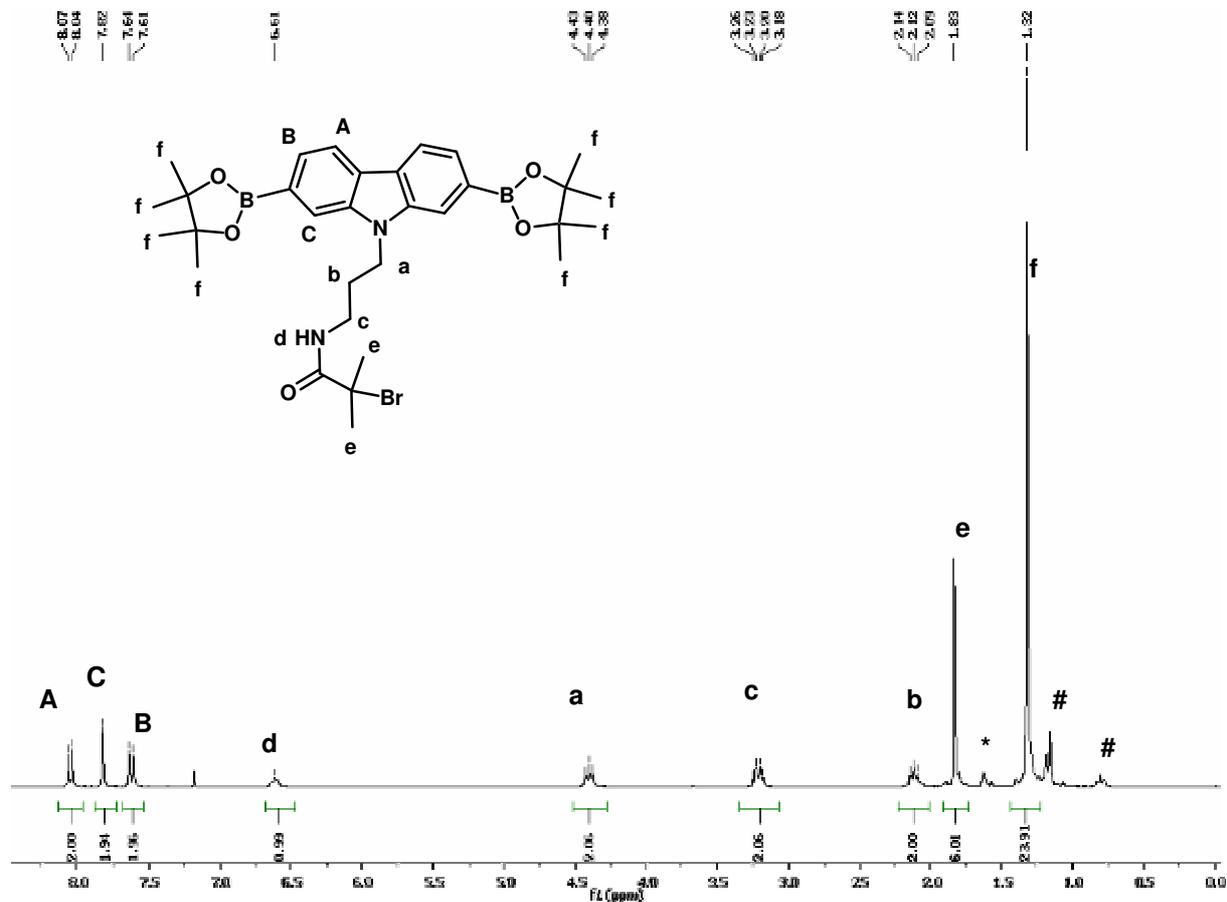


Abbildung 3-8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) des Boronsäureesters 13, der mit * markierte Peak ist auf Wasser- und die mit # markierten Signale sind auf Lösungsmittelrückstände zurückzuführen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 3-8) weist neben den Signalen für die Methylengruppen der Alkylkette im Bereich von 2,09 - 4,43 ppm, bei 6,61 ppm ein breites Singulett für das Amidproton, sowie ein Singulett bei 1,83 ppm für die Methylgruppen am ATRP-Initiator auf. Unter der Annahme, dass eine vollständige Umsetzung der Bromgruppen in den entsprechenden Boronsäureester stattgefunden hat, muss das Verhältnis zwischen den aromatischen Protonen des Carbazolgrundgerüsts zu den Methylprotonen am Ester 6 zu 24 betragen. Es ist zu erkennen, dass das Singulett bei 1,32 ppm 24 Protonen entspricht, so dass von einer quantitativen Einführung des Boronsäureesters ausgegangen wurde. Die mit # gekennzeichneten Peaks sind auf *n*-Hexanreste nach der säulenchromatographischen Reinigung zurückzuführen.

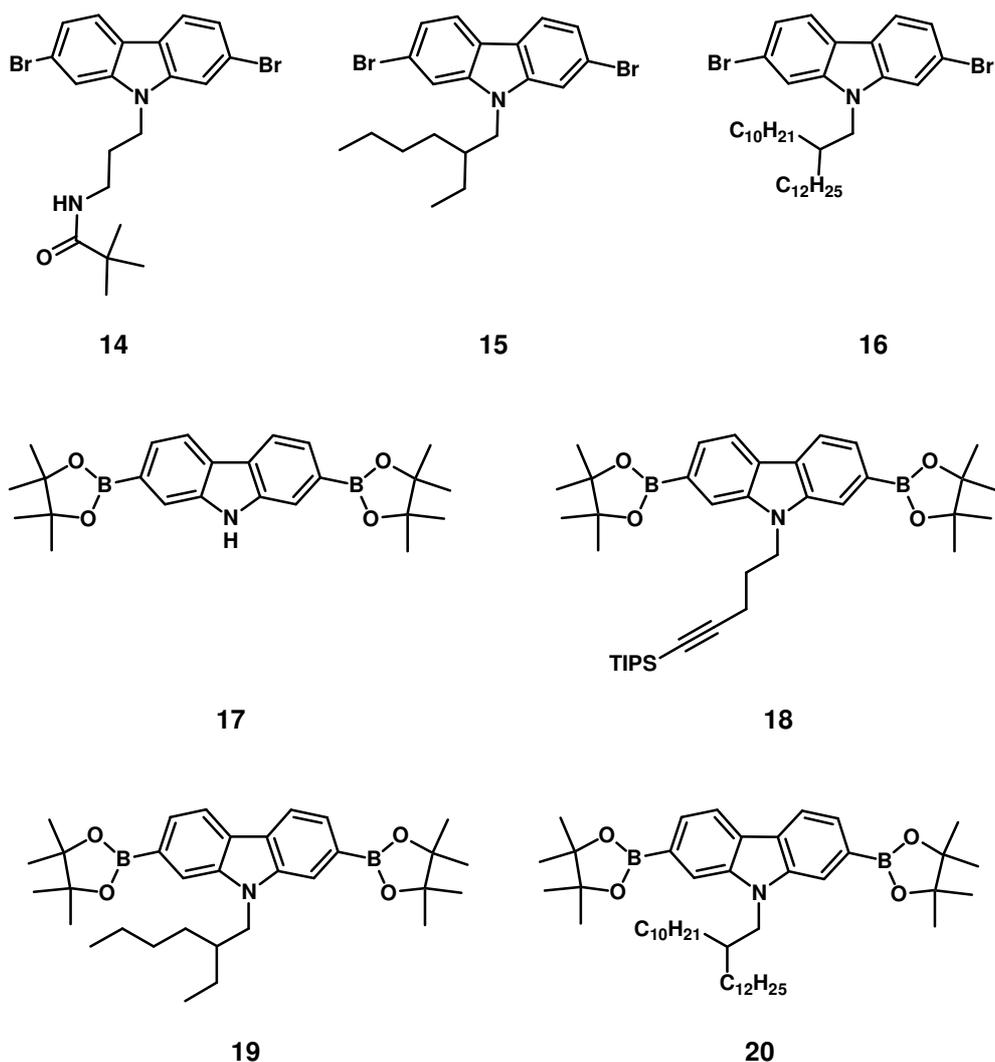


Abbildung 3-9: Weitere Dibrom- bzw. Diboronsäureester-Carbazolderivate mit unterschiedlichen Substituenten in der 9-Position, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

Unter den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Synthesemethoden wurden mehrere Carbazolmonomere (Abbildung 3-9) mit unterschiedlichen Substitutionen in der 9-Position sowohl als 2,7-Dibrom- **14-16** als auch als 2,7-Diboronsäureesterderivat **17-20** in Ausbeuten von 62 - 79 % (Tabelle 3-1) dargestellt.

Tabelle 3-1: Ausbeuten der Carbazolderivate 14-20

Verbindung	14	15	16	17	18	19	20
Ausbeute [%]	67	79	76	76	62	67	72

Da die Darstellungen der Verbindungen **14-20** analog den gezeigten Beispielen verliefen und die Charakterisierung dieser Derivate keine abweichenden Resultate ergab, wurde auf deren Synthese nicht nochmals gesondert eingegangen.

3.1.2 Synthese eines Carbazolkammpolymeres mittels Makromonomerroute

Für den Aufbau von konjugierten Kammstrukturen mittels Makromonomerroute war die Synthese eines Carbazolderivates mit polymerer Seitenkette erforderlich. Dazu wurde das mit einem ATRP-Initiator funktionalisierte 2,7-Dibromcarbazol **6** zur Polymerisation von *tert.*-Butylacrylat (*t*-BA) eingesetzt (Abbildung 3-10), da eine direkte Umsetzung von Acrylsäure nicht zugänglich ist. Es wird angenommen, dass die Carbonsäuregruppen mit den Kupfer(II)-salzen unter Halogenatomaustausch zum Metallcarboxylat reagieren, wodurch eine erneute Terminierung der freien Polymerkette nicht mehr stattfinden kann.²⁰ Zusätzlich ist bei stickstoffhaltigen Liganden eine Protonierung am Stickstoff durch die Carbonsäure möglich, die eine Spaltung der Koordination zum Kupferzentrum und letztendlich einen Kontrollverlust bezüglich des Polymerwachstums bewirkt.²⁰ Infolgedessen erfolgt die ATRP von Polyacrylsäure (PAA) über *tert.*-Butylacrylat mit einer polymeranalogen Abspaltung der *tert.*-Butylschutzgruppe zur freien Säure.⁵

Die Darstellung eines Makromonomers hat im vorliegenden System den Vorteil, dass zunächst an einem Carbazolmonomer untersucht werden konnte, ob eine kontrollierte Polymerisation von *t*-BA mit Hilfe des neu synthetisierten ATRP-Starters **6** möglich ist. Denn die dazu notwendige Bestimmung des erzielten Polymerisationsgrades sowie der Polydispersität ist anhand von Einzelketten gegenüber Kammpolymeren wesentlich erleichtert.

3.1.2.1 ATRP von *tert.*-Butylacrylat mittels Carbazolinitiator

Da bei der Synthese des Makromonomers **21** nicht abzuschätzen war, welchen Einfluss die Carbazoleinheit am ATRP-Initiator **6** auf die Umsetzung der Acrylatmonomere hatte, wurde zunächst in einer Testreaktion die Polymerisierbarkeit von *t*-BA in Gegenwart des Starters **6** untersucht (Abbildung 3-10). Um eine leichtere Beurteilung der Resultate zu ermöglichen, fand die Reaktion analog literaturbekannter Bedingungen statt.²¹

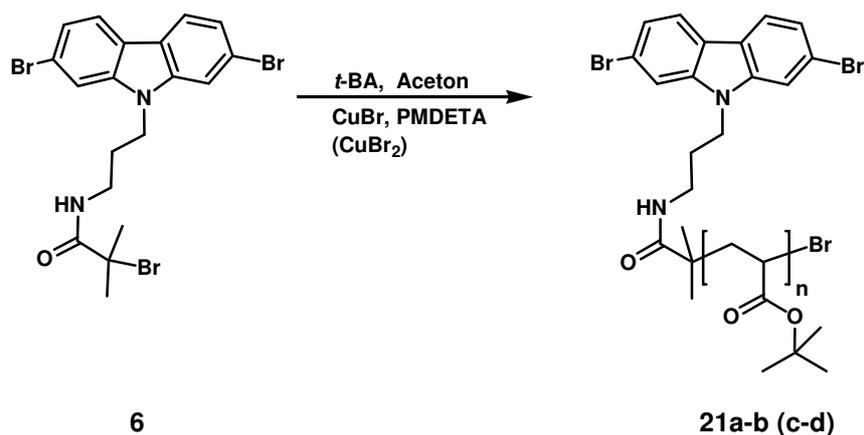


Abbildung 3-10: Polymerisation von *tert*-Butylacrylat mittels Carbazol-ATRP-Initiator **6**.

Nach 18 Stunden (bei Verbindung **21a**) und 24 Stunden (bei Verbindung **21b**) Reaktionszeit unter Verwendung von Kupferbromid, *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) und Aceton als Lösungsmittel bei 60 °C, wurde mittels GPC der Polymerisationsgrad bestimmt (Tabelle 3-2). Bei der Wahl des Standards wurde auf den Einsatz eines Poly(*tert*-butylmethacrylat)-standards verzichtet, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den in der Literatur beschriebenen Molmassenverteilungen zu erlangen.²² Außerdem sollten die Carbazolkampolymere ebenfalls gegen einen Polystyrolstandard kalibriert werden, so dass die Verwendung eines anderen Standards zu einem erschwerten Vergleich zwischen Seitenketten und Kamppolymeren geführt hätte.

Tabelle 3-2: GPC-Ergebnisse der Makromonomere **21a-b** (THF/PS-Standard); Polymerisation von *t*-BA bei 60 °C; 8,5 mL *t*-BA; 6,5 mL Aceton; 47 µL PMDETA; 40 mg Cz-Initiator **6**; 22 mg CuBr

Verbindung	t [h]	M _n (UV) [g/mol]	D	M _n (RI) [g/mol]	D	Ausbeute [%]
21a	18	21400	1,17	23800	1,14	20,2
21b	24	24600	1,17	26700	1,16	46,3

Die detektierten zahlenmittleren Molmassen von 21400 g/mol für **21a** und 24600 g/mol für **21b** deuteten auf Polymerisationsgrade von über 160 *t*-BA-Wiederholungseinheiten und somit auf eine erfolgreiche Reaktion hin. Die ermittelten Polydispersitäten lagen innerhalb des für einen kontrollierten Mechanismus erwarteten Bereichs ($D < 1,50$).²³ Zudem stiegen sowohl der Umsatz als auch die Molmasse mit längerer Umsetzung an. Dabei war jedoch auffällig,

dass trotz langer Reaktionszeit die Ausbeuten mit 20 % für **21a** bzw. 46 % bei **21b** deutlich unter den in der Literatur genannten Werten von über 90 % lagen.²² Auf mögliche Gründe für diese Abweichung wird im Anschluss an die Darstellung der Resultate bei geänderten Reaktionsbedingungen für die Synthese der Makromonomere **21** eingegangen (Tabelle 3-3).

Ein quantitativer Nachweis, ob alle Polymerketten mit einem Carbazolinitiator versehen waren, konnte mittels NMR-Spektroskopie nicht erbracht werden, da die im Tieffeld des ¹H-NMR-Spektrums detektierten Peaks aufgrund der langen P(*t*-BA)-Ketten eine zu geringe Intensität für eine aussagekräftige Integration besaßen. Des Weiteren konnten auch UV-vis-Messungen nicht eingesetzt werden, da die Absorptionsspektren keine Unterscheidung zwischen nicht umgesetzten Anteilen an Initiator **6** sowie am Makromonomer **21a-b** gebundenen Carbazoleinheiten erlaubten. Zudem waren P(*t*-BA)-Ketten ohne aromatische Endgruppe mit dieser Methode nicht detektierbar. Einen Hinweis darauf, ob Polymere mit Carbazoleinheiten gebildet wurden, lieferten die GPC-Messungen. Die mittels UV- und RI-Detektion bestimmten Elutionskurven (Abbildung 3-11) wiesen keine signifikanten Unterschiede oder Bimodalitäten auf. Dies wäre jedoch der Fall gewesen, wenn carbazolhaltiges und reines P(*t*-BA) vorgelegen hätten. Deshalb wurde davon ausgegangen, dass die Polymerisation am Initiator stattgefunden hat.

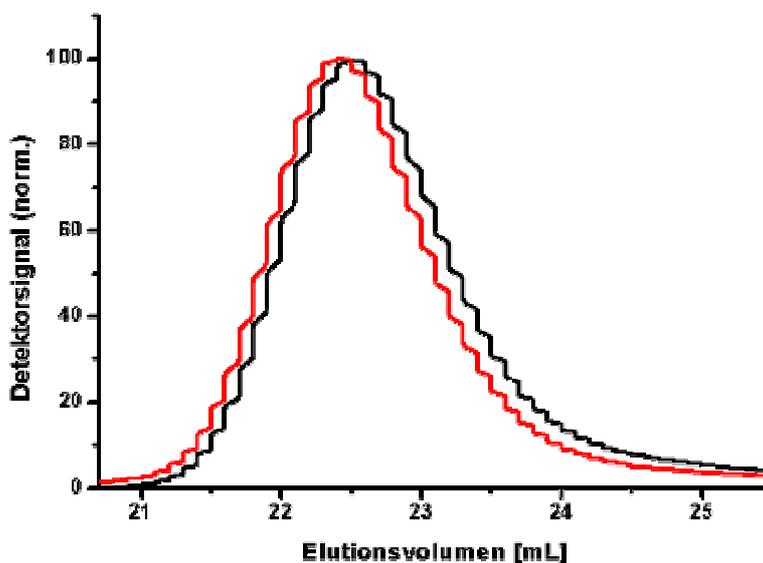


Abbildung 3-11: Elutionskurven (THF) des Makromonomers **21b** (rot: UV-Detektor, schwarz: RI-Detektor).

Eine Bestätigung dieser Annahme sollte mittels MALDI-TOF-Spektrometrie erfolgen. Allerdings konnten keine auswertbaren Spektren aufgenommen werden. Möglicherweise hat

das hohe Molekulargewicht eine zerstörungsfreie Ionisation und Überführung in die gasförmige Phase verhindert.

Für die Umsetzung von Carbazolmakromonomeren **21** in SUZUKI- bzw. YAMAMOTO-Reaktionen sind hohe Molmassen hinderlich. Hauptsächlich können sehr lange Polymerketten am Carbazol aufgrund ihrer knäulförmigen Konformation zu einer Abschirmung der reaktiven Gruppen und somit zu einer Unterdrückung der Reaktionen führen. Aus diesem Grund wurden die oben beschriebenen Reaktionsbedingungen dahingehend geändert, dass kürzere Polymerketten erhalten wurden. Dazu wurde zum einen das Monomer/Initiatorverhältnis verringert und zum anderen durch die Zugabe von Kupfer-(II)-bromid Einfluss auf das Terminierungsgleichgewicht (Abbildung 2-6) und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit genommen.²² Durch die erhöhte Konzentration an Kuper-(II)-salzen trat eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu Gunsten des Terminierungsproduktes und eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Zusätzlich erfolgte eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit.

Tabelle 3-3: GPC-Ergebnisse der Makromonomere 21c-d (THF/PS-Standard); Polymerisation von *t*-BA bei 60 °C; 24 mL *t*-BA; 3 mL Aceton; 360 µL PMDETA; 180 mg Cz-Initiator **6; 240 mg CuBr; 18 mg CuBr₂²²**

Verbindung	t [min]	M _n (UV) [g/mol]	D	M _n (RI) [g/mol]	D	Ausbeute [%]	M _n (theo.) [g/mol]
21c	180	3760	1,60	5200	1,50	4,6	3380
21d	270	4900	1,30	5600	1,30	2,5	2080
21e	320	6400	1,60	8900	1,35	2,4	2020

Nach den Umsetzungen ergaben die GPC-Untersuchungen, dass infolge der geänderten Reaktionsbedingungen gegenüber den zuvor beschriebenen Resultaten (**21a-b** Tabelle 3-2) Polymere (**21c-e** Tabelle 3-3) mit deutlich geringeren zahlenmittleren Molmassen synthetisiert wurden. Allerdings stieg die Polydispersität an. Ein Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen (M_n = 6000 g/mol; 93 %; t = 320 min) zeigte, dass das mit Hilfe des Starters **6** dargestellten Makromonomere **21e** zwar mit einer ähnlichen zahlenmittleren Molmasse, aber in einer wesentlich kleineren Ausbeute erhalten wurde. Eine mögliche Ursache könnte in der Amidstruktur des ATRP-Initiators liegen. In der Literatur werden sowohl erfolgreiche als auch nebenreaktionsbehaftete Polymerisationen mit derartigen

Startern beschrieben.^{24,25} Dabei wurde von geringen Initiatoreffektivitäten, die zu niedrigeren Umsätzen der Monomere und hohen Polydispersitäten der Polymere führten, berichtet.²⁶ Zudem werden in einigen Fällen signifikante Mengen an nicht umgesetzten Initiatoren nach der Polymerisation beschrieben, was durch frühzeitige Terminierungsreaktionen am Starter erklärt wurde. Des Weiteren traten auch Komplexierungen der Amidverbindung an das Kupfersalz auf.²⁷

Da jedoch bei einer längeren Reaktionszeit enger verteilte Makromonomere **21a-b** (Tabelle 3-2) mit einer Polydispersität von 1,17 synthetisiert werden konnten, wurde angenommen, dass kein vollständiger Verlust des kontrollierten radikalischen Mechanismus eintrat. Möglicherweise fand keine gleichzeitige Initiierung des Polymerwachstums an allen ATRP-Startern **6** statt. Dies würde sich besonders bei kurzen Reaktionszeiten, geringen Umsätzen und niedrigen Polymerisationsgraden bemerkbar machen, wohingegen der Einfluss bei den langkettigen Makromonomeren **21a-b** sehr gering wäre. Ebenfalls für eine unvollständige Aktivierung aller Initiatoren sprachen die sehr geringen Ausbeuten. Denn bei einem derartig niedrigen Umsatz konnten bei einer quantitativen Nutzung aller ATRP-Starters lediglich Polymere mit zahlenmittleren Molmassen von etwa 2000 – 3300 g/mol erhalten werden.

Trotz der gegenüber den literaturbeschriebenen Resultaten abweichenden Ausbeuten wurde für den carbazolfunktionalisierten Initiator **6** eine Eignung bezüglich der kontrollierten Polymerisation einhergehend mit einer quantitativen Endfunktionalisierung der P(*t*-BA)-Ketten nachgewiesen. Demzufolge besaßen die erhaltenen Produkte **21**, die für einen Aufbau der konjugierten Hauptkette benötigte Carbazoleinheit, so dass die Darstellung von Kammpolymeren mittels Makromonomerroute untersucht werden konnte.

3.1.2.2 Homopolymerisation eines Carbazolmakromonomers *via* YAMAMOTO-Reaktion

Die Darstellung von Homopolymeren mit einem Carbazolrückgrat und P(*t*-BA)-Seitenketten wurde zunächst mittels YAMAMOTO-Kupplung angestrebt, da diese, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, im Vergleich zur SUZUKI-Reaktion lediglich einen Monomertyp benötigt. Dadurch treten keine Probleme bezüglich der Äquimolarität der Kupplungspartner auf, so dass leichter hochmolekulare Produkte erhalten werden sollten.

Eine Homopolymerisation des Carbazolmakromonomers **21** (Abbildung 3-12) führt zu Kammstrukturen mit einer polymeren Seitenkette pro konjugierter Wiederholungseinheit.

Diese maximale Pfropfdichte resultiert in einem hohen sterischen Anspruch entlang des Rückgrats, woraus eine Hinderung der Polymerisation resultieren kann.

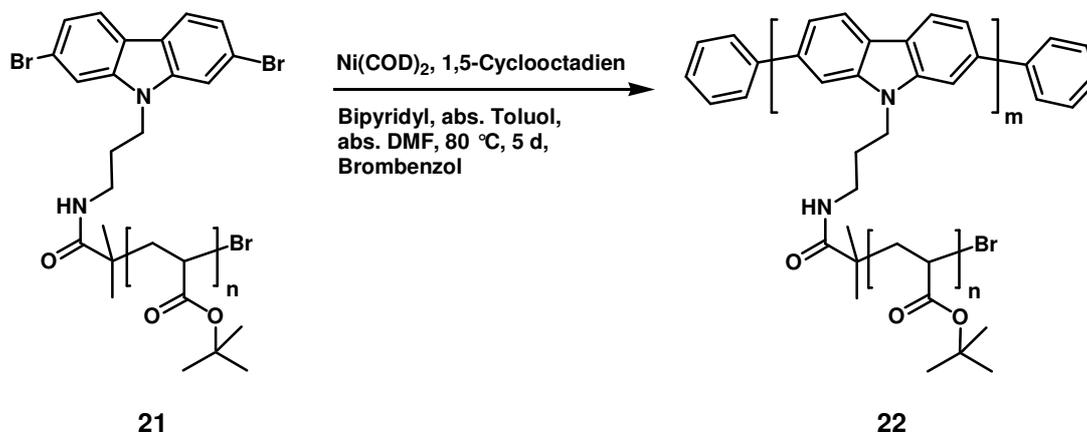


Abbildung 3-12: YAMAMOTO-Reaktion des Carbazolmakromonomers **21e** mit P(*t*-BA)-Kette.

Aufgrund der Wasserempfindlichkeit des Nickelkatalysators wurde das Makromonomer **21e** vor der YAMAMOTO-Reaktion mittels Gefriertrocknung getrocknet.²⁸ Die Umsetzung des Carbazolderivates **21e** erfolgte mit Ni(COD)₂, Cyclooctadien und Bipyridyl (bpy) bei 80 °C.²⁹ Nach fünftägiger Reaktionszeit unter Lichtausschluss wurde die Reaktion beendet. Dazu wurde die Reaktionslösung in ein Methanol/konz. NH₃-Gemisch (1/1) getropft. Es zeigte sich jedoch, dass nahezu keine Polymerfällung auftrat. Die GPC-Messungen der abtrennbaren Feststoffe ergaben zahlenmittleren Molmasse von etwa 11300 g/mol gegen einen Polystyrolstandard. Somit wurden lediglich niedermolekulare Oligomere gebildet. Dieses Ergebnis geht mit den Untersuchungen von Fruth *et al.* konform.⁶ Es wird beschrieben, dass mittels YAMAMOTO-Homopolykondensation von Carbazolmakromonomeren, die über eine Amidbindung mit Poly(L-lysin) funktionalisiert sind, nur Dimere erhalten werden konnten. Als mögliche Ursachen werden Wasserrückstände im Makromonomer oder sterische Abschirmungen der reaktiven Gruppen durch die polymeren Substituenten genannt. Beides kann auch bei dem hier umgesetzten Carbazolmakromonomer **21e**, trotz vorheriger Gefriertrocknung, der Grund für die geringen Polymerisationsgrade sein. Um sowohl die Wasserempfindlichkeit des Nickel-Katalysators als auch eine zu starke sterische Hinderung zu vermeiden, sollte anstelle der YAMAMOTO-Reaktion eine wassertolerierende SUZUKI-Kupplung mit Carbazolmakromonomeren **21** und sterisch weniger anspruchsvollen Comonomeren durchgeführt werden.

3.1.2.3 Copolymerisation eines Carbazolmakromonomers mittels SUZUKI-Reaktion

Wie in Kapitel 3.1.2.2 beschrieben, ist die Synthese eines Carbazolpolymers, das an jeder konjugierten Wiederholungseinheit eine polymere Seitenkette trägt (Abbildung 3-12), nicht mittels YAMAMOTO-Polykondensation gelungen. Daraus wurde geschlossen, dass eine Zerstörung des Nickel-Katalysators oder eine sterische Hinderung aufgrund einer Abschirmung der Kupplungsgruppen an den konjugierten Monomeren vorlag. Aus diesem Grund erfolgte eine Änderung der Synthese dahingehend, dass anstelle einer Homopolymerisation *via* YAMAMOTO-Reaktion eine Copolymerisation unter SUZUKI-Bedingungen durchgeführt wurde. Um eine leichtere Annäherung der Kupplungsgruppen zu erzielen, sollte das zweite Carbazolmonomer eine deutlich kürzere Seitenkette tragen. Da unter YAMAMOTO-Reaktionsbedingungen kein Einfluss auf die Zusammensetzung der Polymere genommen und eine Homopolymerisation des Monomers **19** ohne Einbau von Carbazolmakromonomern **21** nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde eine SUZUKI-Reaktion durchgeführt (Abbildung 3-13). Aufgrund der Verwendung von Dibrom- und Diboronsäureesterverbindungen ist nur ein streng alternierender Einbau beider Monomere möglich.

Die Umsetzung von *N*-(2-Ethylhexyl)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-carbazol (**19**) und Carbazolmakromonomer **21e** erfolgte in DMF unter Verwendung einer wässrigen K₂CO₃-Lösung über sieben Tage bei 80 °C.²⁹ Anschließend wurde die Reaktionslösung zur Polymerfällung in ein MeOH/konz. NH₃-Gemisch (1:1) getropft.

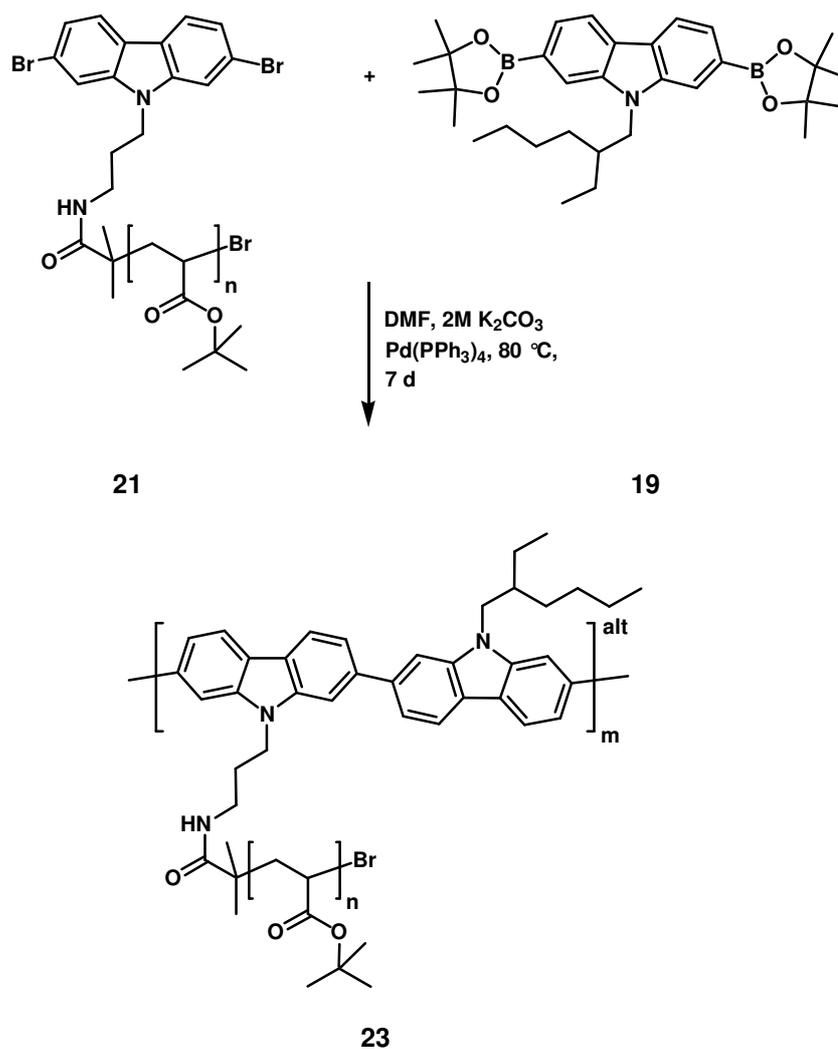


Abbildung 3-13: SUZUKI-Polykondensation von Carbazolmonomeren mit 2-Ethylhexyl- 19 und P(*t*-BA)-Ketten 21.

Der gebildete Niederschlag konnte nach der Filtration nur unvollständig in THF gelöst werden, so dass lediglich der lösliche Anteil mittels GPC untersucht wurde. Gegen einen Polystyrolstandard betrug die zahlenmittlere Molmasse 19600 g/mol. Allerdings war die Polydispersität aufgrund der bimodalen Molmassenverteilung sehr hoch ($D = 13$). Um einheitlichere Polymere zu erlangen, wurde zunächst eine Separierung des Produktes bezüglich der unterschiedlichen Anzahlen an Wiederholungseinheiten in Betracht gezogen. Da jedoch bereits nach der Fällung nur noch ein kleiner Anteil des Niederschlags wieder solvatisiert werden konnte, wurde auf eine Extraktion der löslichen Fraktion verzichtet. Es wurde angenommen, dass der in der Soxhlet-Hülse verbleibende Rückstand eine verschlechterte Löslichkeit besitzen würde, während die Polymerlösung lediglich aus Di- und Trimeren bestünde.

Da auch eine Wiederholung des Versuchs zu keinen hochmolekularen Produkten führte, ist eine Abschirmung der Bromgruppen am konjugierten Monomer durch die P(*t*-BA)-Kette, die eine Annäherung der reaktiven Zentren unterbindet, als Ursache für die ausbleibende Polymerisation denkbar. Allerdings wurden von Fruth *et al.* sowohl Oligomere als auch Polymere mit bis zu 20 konjugierten Wiederholungseinheiten durch die Copolymerisation eines Carbazolmakromonomers mit monodispersen Poly(L-lysin)-substituenten und eines Carbazolmonomers mit 2-Ethylhexylkette *via* SUZUKI-Polykondensation dargestellt.⁶ Somit muss aufgrund der Resultate für das hier vorliegende System davon ausgegangen werden, dass die Verwendung eines polydispersen Makromonomeren für die Umsetzung in SUZUKI-Reaktionen mit AA- und BB-Monomeren problematisch ist, da die Konzentrationen der jeweiligen Kupplungspartner für einen hohen Polymerisationsgrad äquimolar sein müssen (Kapitel 2.3). Nur unter diesen Bedingungen können hochmolekulare Produkte erzielt werden. Aus diesem Grund wurde die Synthesestrategie dahingehend geändert, dass definierte Monomere für den Aufbau des Polymerrückgrats eingesetzt wurden. Die polymeranaloge Einführung der Seitenketten sollte nun über „grafting from“- oder „grafting onto“-Techniken stattfinden.

3.1.3 Synthese von Carbazolkammpolymeren mittels „grafting from“-Technik

Wegen des in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Resultats, dass unter Verwendung eines polydispersen Carbazolmakromonomers **21** weder durch Homopolymerisation mittels YAMAMOTO-Reaktion (Kapitel 3.1.2.2, Abbildung 3-12) noch durch Copolymerisation in SUZUKI-Kupplungen (Kapitel 3.1.2.3, Abbildung 3-13) hochmolekulare Polymere synthetisiert werden konnten, wurde die Anwendbarkeit von „grafting from“-Methoden untersucht. Um eine gute Löslichkeit des Polycarbazols für die anschließende polymeranaloge Umsetzung zu realisieren, wurde als zweite Polymerisationskomponente *N*-(2-Decyltetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (**16**) (Abbildung 3-14) verwendet, dessen langkettige und verzweigte Substituenten löslichkeitsfördernd wirken.³⁰

Problematisch bei der Verwendung des Carbazolinitiators **6** bzw. **13** in einem wässrigen, basischen Medium ist eine mögliche Substitution des Bromatoms am ATRP-Starter, wodurch eine anschließende Polymerisation des *t*-BA nicht mehr möglich wäre. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung zunächst in wasserfreiem DMF mit Cs₂CO₃ als Base durchgeführt.³¹

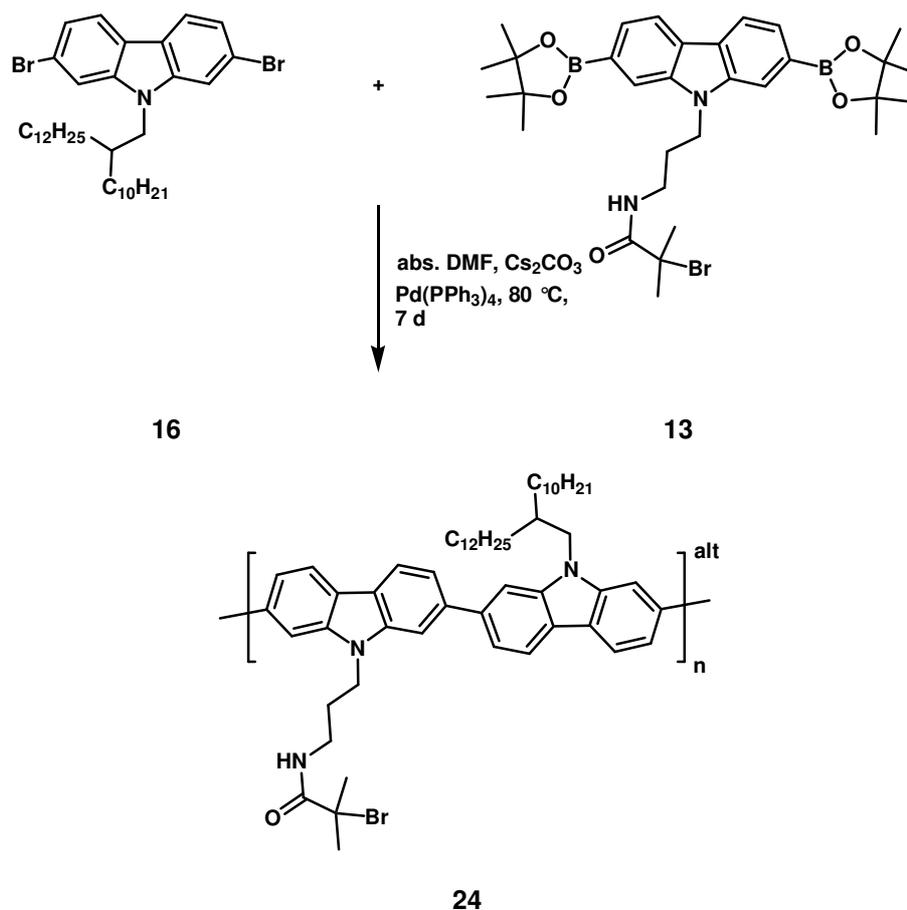


Abbildung 3-14: SUZUKI-Polykondensation des Carbazolinitiators 13 und *N*-(2-Decyltetradecyl)-2,7-dibromcarbazol (16).

Nach sieben Tagen Reaktionszeit bei 80 °C ergaben GPC Untersuchungen eine bimodale Molmassenverteilung von niedermolekularen Verbindungen. Da nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die gewählten Reaktionsbedingungen ungeeignet waren, wurde die Polymerisation trotz möglicher Bromsubstitution unter Verwendung einer wässrigen K₂CO₃-Lösung in THF- sowie in Toluol/1-Butanol-Systemen wiederholt. Des Weiteren wurden die Halogen- und Boronsäureestergruppen an den Monomeren gegeneinander ausgetauscht, um einen Einfluss der Elektronegativität der Monomere auf die SUZUKI-Reaktion zu untersuchen.

Die detektierten Molmassenverteilungen der Produkte aus den Versuchen mit einer K₂CO₃-Lösung waren unabhängig vom eingesetzten Solvens niedermolekular und nicht monomodal. Im Vergleich zum wasserfreien Cs₂CO₃/DMF-System war der Polymerisationsgrad bei Verwendung einer wässrigen Base höher. Durch Extraktion mit Aceton konnte der niedermolekulare Anteil abgetrennt werden. Allerdings war die Molmassenverteilung auch nach der Extraktion noch bimodal und besaß eine hohe Polydispersität, wodurch eine weitere Um-

setzung im Hinblick auf die Synthese eines Kammpolymeren mit P(*t*-BA)-Ketten nicht sinnvoll erschien.

Um Rückschlüsse auf mögliche Nebenreaktionen, wie z. B. Substitutionsreaktionen des Bromids aufgrund der basischen Bedingungen während der SUZUKI-Reaktion, als Ursache für die Uneinheitlichkeit zu erhalten, wurde anstelle von 2-Bromisobuttersäurebromid Pivalinsäurechlorid zur Amidierung verwendet (Abbildung 3-15).

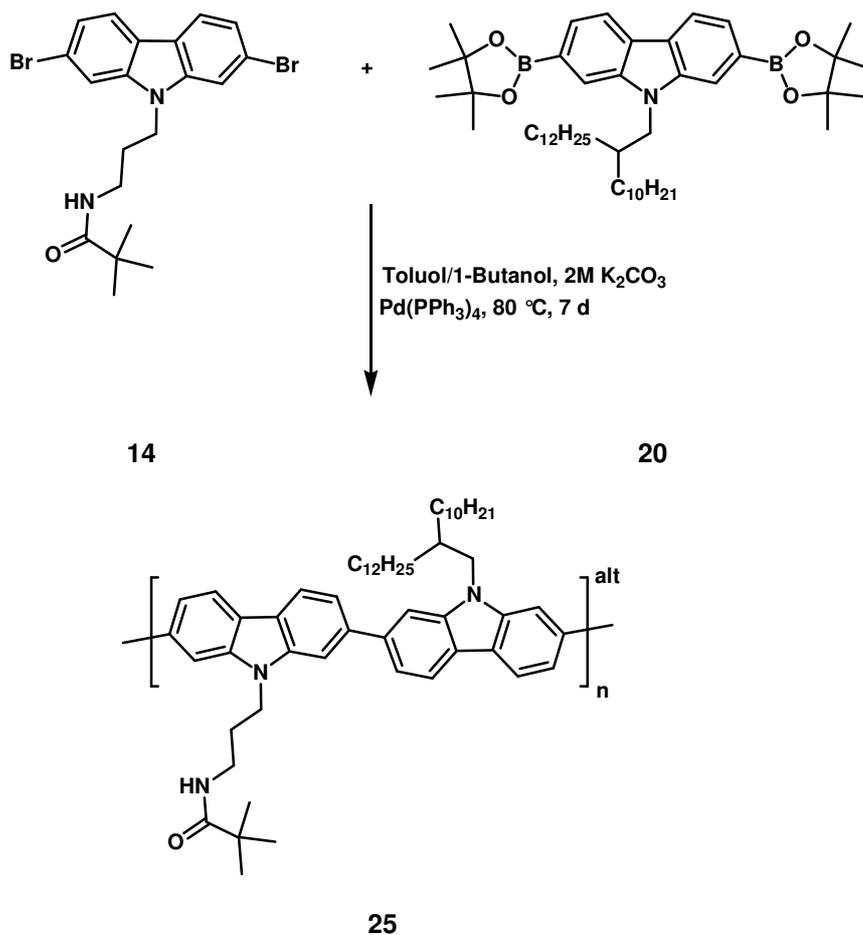


Abbildung 3-15: SUZUKI-Reaktion mit *N*-[3-(2,7-Dibromcarbazol-9-yl)]-2,2-dimethylpropionamid (14).

Das Amid **14** wurde unter denselben Reaktionsbedingungen anstelle des bromfunktionalisierten ATRP-Initiators **6** eingesetzt. Die GPC-Untersuchungen ergaben wiederum eine multimodale Molmassenverteilung. Allerdings konnte durch Extraktion mit Aceton der niedermolekulare Anteil abgetrennt und die Polydispersität von 3,70 auf 2,20 verringert werden. Da jedoch auch ohne Halogensubstituenten keine einheitlichen hochmolekularen Polycarbazole erhalten werden konnten, wurde angenommen, dass die Amidstruktur einen

Einfluss auf die SUZUKI-Reaktion nimmt. Dies war nicht erwartet worden, da in der Literatur amidhaltige Verbindungen erfolgreich umgesetzt werden konnten.³²

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Synthese eines Polycarbazolrückgrats für die „grafting from“-Methode nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurde das Augenmerk auf die „grafting onto“-Technik gelegt.

3.1.4 Synthese eines Polycarbazolkamm polymers *via* „grafting onto“-Technik

Während bei der Verwendung von Makromonomeren **21** (Kapitel 3.1.2.2 - 3.1.2.3) scheinbar eine Abschirmung der reaktiven Zentren durch die langen Seitenketten stattfand, traten bei den Carbazolinitiatoren **6** bzw. **13** (Kapitel 3.1.3) wahrscheinlich Nebenreaktionen am tertiären Bromid oder der Amidbindung auf. Um derartige störende Faktoren zu vermeiden, sollte der Aufbau der Kammstruktur durch „grafting onto“-Techniken untersucht werden.

In diesem Zusammenhang wurde zunächst ein in der 9-Position unsubstituiertes Carbazolmonomer **17** unter SUZUKI-Reaktionsbedingungen umgesetzt (Abbildung 3-16). Nach der Synthese des Polymers sollte, ähnlich der Monomersynthese von **6**, eine Einführung des ATRP-Initiators über einen Alkylspacer an das konjugierte Rückgrat erfolgen, so dass die Kamm polymersynthese in einer abschließenden „grafting from“-Technik stattfinden konnte.

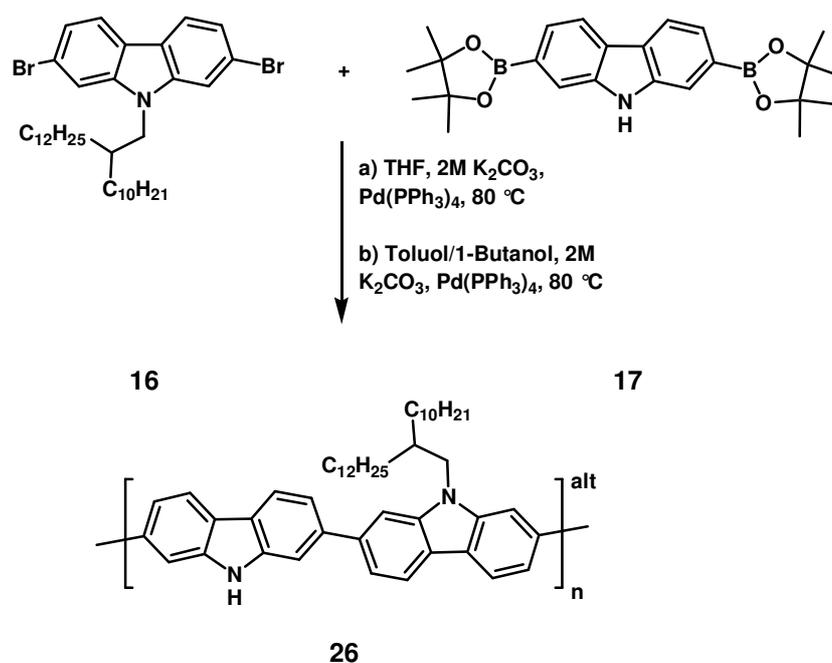


Abbildung 3-16: Synthese eines Polycarbazolrückgrates für die „grafting onto“-Methode.

Die nach der Umsetzung durchgeführten GPC-Untersuchungen wiesen, unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel, multimodale Molmassenverteilungen auf, die auch nach der Extraktion mit Aceton noch vorlagen. Als mögliche Ursache wurde eine zu geringe Löslichkeit des Produktes **26** angenommen, da es während den Reaktionen zu einer Niederschlagsbildung gekommen war. Somit lieferte der in der Literatur²⁹ beschriebene Einsatz von unsubstituierten Carbazolmonomeren während SUZUKI-Reaktionen nicht die gewünschten hochmolekularen, einheitlichen Polycarbazole, die für die weitere Umsetzung zu Kammpolymeren nach der „grafting onto“-Technik benötigt werden. Diese Ergebnisse führten dazu, dass anstelle der Pfropfung direkt an die Hauptkette die Knüpfung eines ATRP-Initiators oder von P(*t*-BA)-Ketten über einen bereits vorliegenden Alkylspacer stattfinden sollte. Es wurde angenommen, dass aufgrund der zusätzlichen Alkylkette die Löslichkeit des Polykondensationsproduktes **27** gegenüber dem Polycarbazol **26** erhöht wird.³⁰ Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, wurde für die Pfropfung die „Click“-Reaktion gewählt. Die Synthese der Hauptkette sollte mittels SUZUKI-Reaktion unter Einsatz eines Carbazolmonomers mit TIPS-geschützter Pentin- **18** sowie mit einer 2-Decyltetradecylkette **16** erfolgen (Abbildung 3-17). Letztere wurde verwendet, um eine möglichst hohe Löslichkeit des Polycarbazols **27** zu erzielen.

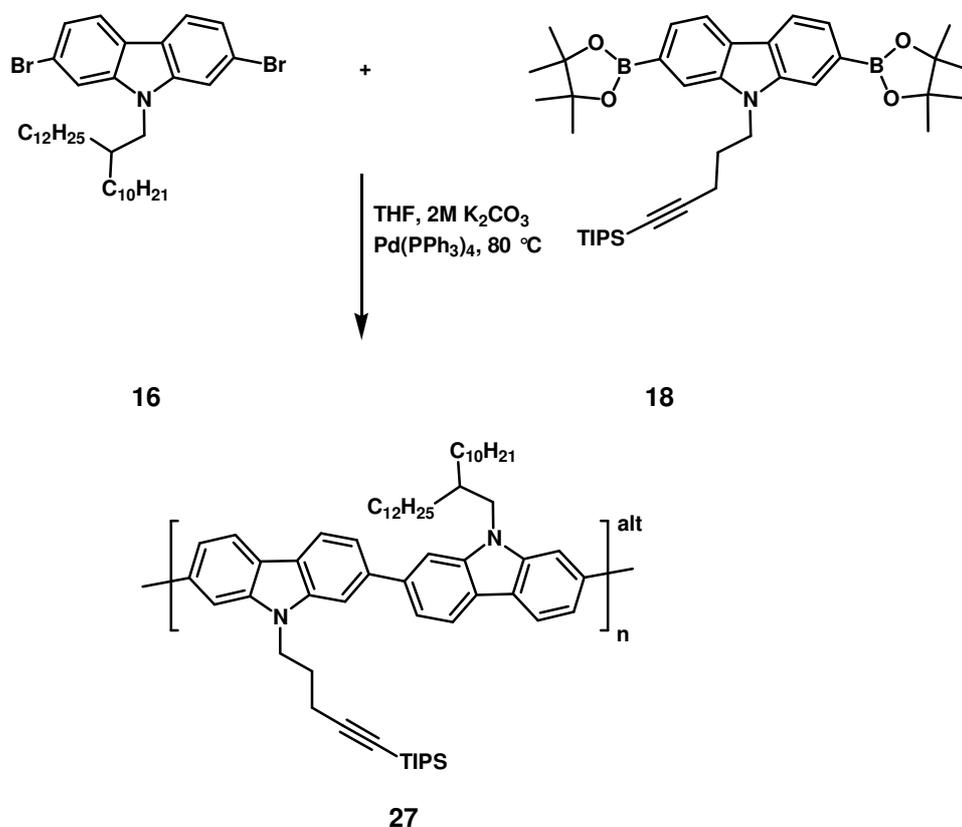


Abbildung 3-17: Synthese eines Polycarbazols für den Aufbau eines Kammpolymeres mittels „Click“-Reaktion.

Es zeigte sich, dass trotz langer Alkylkette nach dreistündiger Umsetzung ein Niederschlag entstanden war. Aus diesem Grund wurde die Polykondensation abgebrochen und die Reaktionslösung zur Polymerfällung in Methanol getropft. Dabei bildete sich nach einiger Zeit ein zäher Feststoff. Die anschließenden GPC-Untersuchungen ergaben, dass eine starke Uneinheitlichkeit und zudem lediglich niedermolekulare Oligomere vorlagen. Somit konnten auch durch diese Variation der Synthesebedingungen keine hochmolekularen, gut löslichen Polycarbazolhauptketten erzielt werden.

Als Folge der Synthesergebnisse von Polycarbazolen für den Aufbau von Kammpolymeren wurde diese Strategie aufgrund der geringen Polymerisationsgrade, die sowohl auf sterische Abschirmungen bei der Makromonomerroute, auf Nebenreaktionen des ATRP-Initiators für „grafting from“-Techniken als auch auf eine geringe Löslichkeit der Polycarbazole für „grafting onto“-Methoden zurückgeführt wurden, verworfen. Stattdessen wurden Carbazol-Fluoren-Copolymere bezüglich verbesserter Eigenschaften gegenüber den hier beschriebenen Systemen untersucht.

3.2 Synthese von Carbazol-Fluoren-Copolymeren mit Polyelektrolytseitenketten

Für die Synthese von konjugierten Polyelektrolytkammpolymeren stehen verschiedene Rückgrate zur Auswahl. Neben dem Einsatz von Homopolycarbazol können auch dessen Copolymere verwendet werden. Um eine zu starke Flexibilität innerhalb der Hauptkette zu unterdrücken, wurde Fluoren als zweites Monomer gewählt, da dieses wie Carbazol aus zwei verbrückten Phenyleneinheiten aufgebaut ist. Im Gegensatz zu den reinen Polycarbazolen, bei denen die Substituenten in einer Ebene liegen, ragen sie bei Carbazol-Fluoren-Copolymeren aus der Ebene heraus. Dies ist auf die sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms in der 9-Position im Fluoren zurückzuführen (Abbildung 2-27). Folglich wird durch die Einführung von zwei solvatisierenden Substituenten pro Fluorenmonomer die Löslichkeit gegenüber dem entsprechenden Polycarbazol erhöht. Jenes ist besonders wichtig für den Aufbau von Kammpolymeren mittels „grafting onto“- und „grafting from“-Techniken, da nur bei löslichen Precursorpolymeren anschließende polymeranalogue Reaktionen durchgeführt werden können.

3.2.1 Darstellung der Monomere für Carbazol-Fluoren-Copolymere

Für die Synthese von Carbazol-Fluoren-Copolymeren wurden unterschiedliche Fluorenmonomere mit polaren und unpolaren Seitenketten dargestellt. Dadurch sollte der Aufbau verschiedener amphiphiler Kammpolymeren ermöglicht werden, deren Verhältnisse zwischen polaren und unpolaren Segmenten variierten. Aufgrund der unterschiedlichen Anordnung von verschiedenen Polaritäten innerhalb der Polymerstruktur, könnte eine Beeinflussung der Selbstorganisation stattfinden.

3.2.1.1 Synthese von polaren und unpolaren Fluorenmonomeren

Im Folgenden wird die Funktionalisierung eines 2,7-Dibromfluorenmonomers mit polaren Substituenten exemplarisch dargestellt. Als Seitenkette wurde eine monodisperse Methoxytetraethylglykolkette (TEG) gewählt. Diese sollte einerseits keine sterische Abschirmung der Kupplungsgruppen während der SUZUKI-Polykondensation verursachen und andererseits eine deutlich höhere Polarität als die zumeist eingesetzten Alkylketten erzeugen. Außerdem verhinderte die Methoxygruppe unerwünschte Nebenreaktionen während der Umsetzung in basischen Medien.

Zunächst wurde 1-{2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethanol (**28**) in das Tosylat **29** überführt.³³ Obwohl auch mit diesem Derivat die Funktionalisierung des Fluorens möglich ist, wurde die Tosylgruppe gegen ein Bromid **30** ausgetauscht (Abbildung 3-18). Denn es hatte sich bei der säulenchromatographischen Reinigung des alkylierten Fluorens **32** gezeigt, dass eine Abtrennung der überschüssigen TEG-Ketten **29** bzw. **30** bei dem aromatenfreien Derivat **30** leichter möglich war.

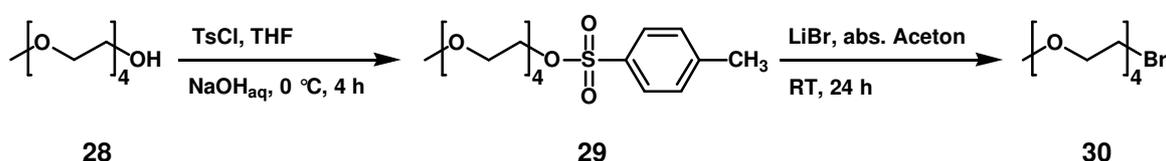


Abbildung 3-18: Synthese eines 1-{2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy-bromethan (**30**).

Die Synthese des 2,7-Dibromfluorens mit TEG-Ketten **32** erfolgte unter den für die Alkylierung mit unpolaren Substituenten beschriebenen Reaktionsbedingungen.³⁴ Dazu wurde das Fluorenmonomer in Toluol vorgelegt und in Gegenwart von Natronlauge und

Tetrabutylammoniumbromid bei 80 °C für 12 Stunden umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wurde ein gelbes Produkt erhalten. Die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie ergab, dass nicht das gewünschte polare Fluorenderivat **32**, sondern 2,7-Dibromfluorenon entstanden ist.

Um die Bildung des Oxidationsproduktes zu vermeiden, wurde die Umsetzung mit LDA in abs. DMF wiederholt. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde zwar kein Fluorenon gebildet, jedoch entstand auch nicht das gewünschte Produkt. Erst unter Einsatz von Natriumhydrid als Base in wasserfreien DMF erfolgte die Substitution bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten von 96 % (Abbildung 3-19).

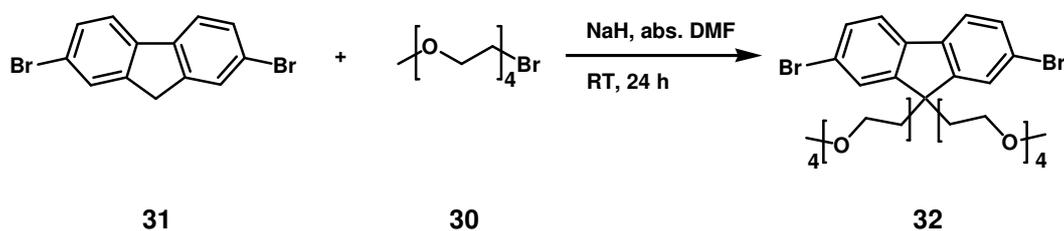


Abbildung 3-19: Synthese eines 2,7-Dibromfluorenderivats mit TEG-Ketten **32**.

Neben polaren Fluorenmonomeren wurden auch unpolare Derivate **33-35** (Abbildung 3-20) dargestellt, deren Synthese analog den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen (Toluol, NaOH, Tetrabutylammoniumbromid) erfolgte.³⁴

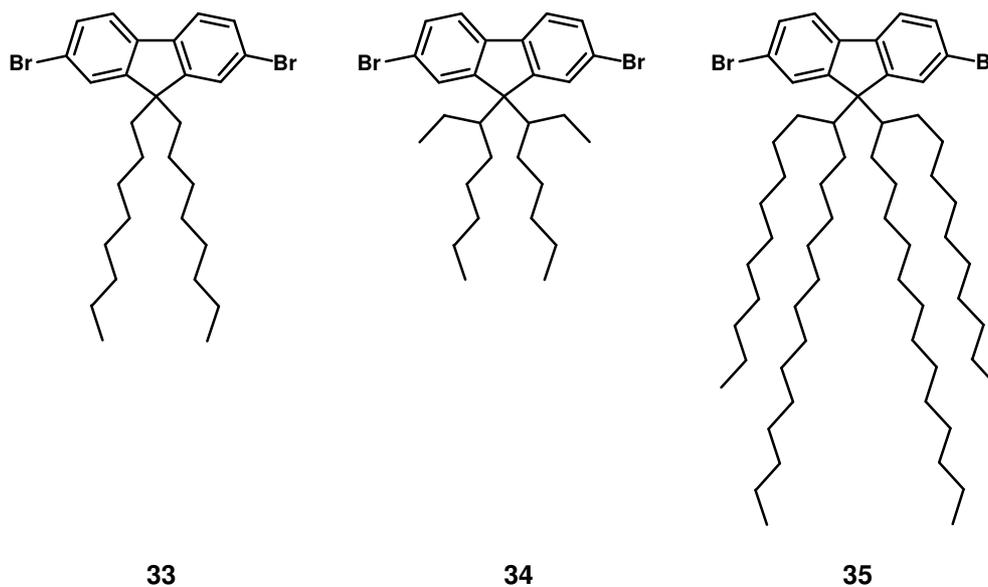


Abbildung 3-20: 2,7-Dibromfluorene mit unterschiedlichen, unpolaren Substituenten.

Durch die unterschiedlichen Alkylkettenlängen und den Einsatz von linearen und verzweigten Substituenten sollte der unpolare Anteil in den resultierenden Polymeren und deren Löslichkeitsverhalten variiert werden.

Tabelle 3-4: Ausbeuten der Fluorenderivate 33-35

Verbindung	33	34	35
Ausbeute [%]	91	67	84

Die erzielten Ausbeuten der Monomere **33-35** lagen zwischen 67 - 91 % (Tabelle 3-4). Diese relativ großen Schwankungen sind darauf zurückzuführen, dass für die Abtrennung der Alkylkette das Fluoren **34** mehrmals säulenchromatographisch gereinigt wurde, wodurch es zu einem erhöhten Substanzverlust gekommen ist. Dennoch waren die Ausbeuten aller Derivate für weitere Umsetzungen ausreichend.

3.2.1.2 Darstellung der Boronsäureesterderivate

Für die Umsetzung in einer SUZUKI-Reaktion wurden neben den Dibrom- auch Diboronsäureesterderivate benötigt. Wie bereits für die Carbazolmonomere in Kapitel 3.1.1.3 beschrieben, erfolgte die Überführung der Halogene unter Einsatz von *Bis*(pinacolatodiboran) (Bpin) (**12**) in Gegenwart von PdCl₂(dppf) und Kaliumacetat in abs. 1,4-Dioxan bei 80 °C.

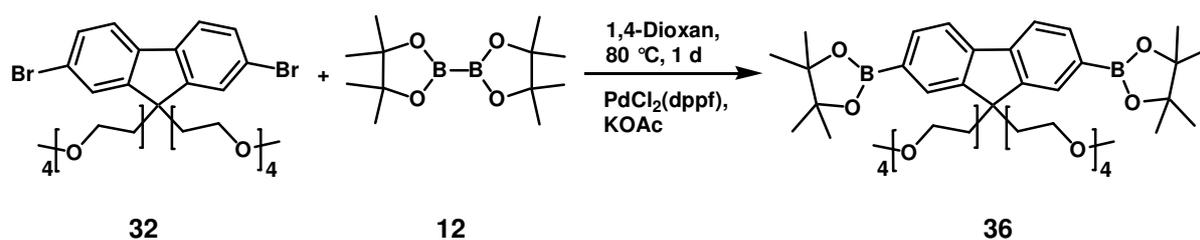


Abbildung 3-21: Überführung des polaren Fluorens **32** in den entsprechenden Boronsäureester **36**.

Nach der säulenchromatographischen Reinigung (*n*-Hexan:EE 5:2) wurde ein farbloser Feststoff **36** in einer Ausbeute von 44 % erhalten. Diese geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, dass bei Verwendung eines polaren Lösungsmittelgemisches als mobile Phase, wie z.B. Dichlormethan-Methanol-Mischungen, keine Abtrennung der Edukte stattfand. Andererseits kam es bei unpolaren Laufmitteln zu Verlusten des Produktes durch

Rückstände auf der stationären Phase. Bei dem Versuch diese nach der Abtrennung von **12** durch ein polares Solvenz vom Kieselgel zu waschen, wurde lediglich ein verunreinigtes Produkt erhalten. Die quantitative Einführung der Boronsäureester konnte, wie bereits in Kapitel 3.1.1.3 für Carbazolmonomere gezeigt, anhand von $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen und FD-massenspektrometrischen Untersuchungen nachgewiesen werden.

Neben dem polaren Fluorenderivat **32** wurden auch die unpolaren Monomere **33-35** unter diesen Reaktionsbedingungen in die entsprechenden Boronsäureester überführt (Abbildung 3-22).

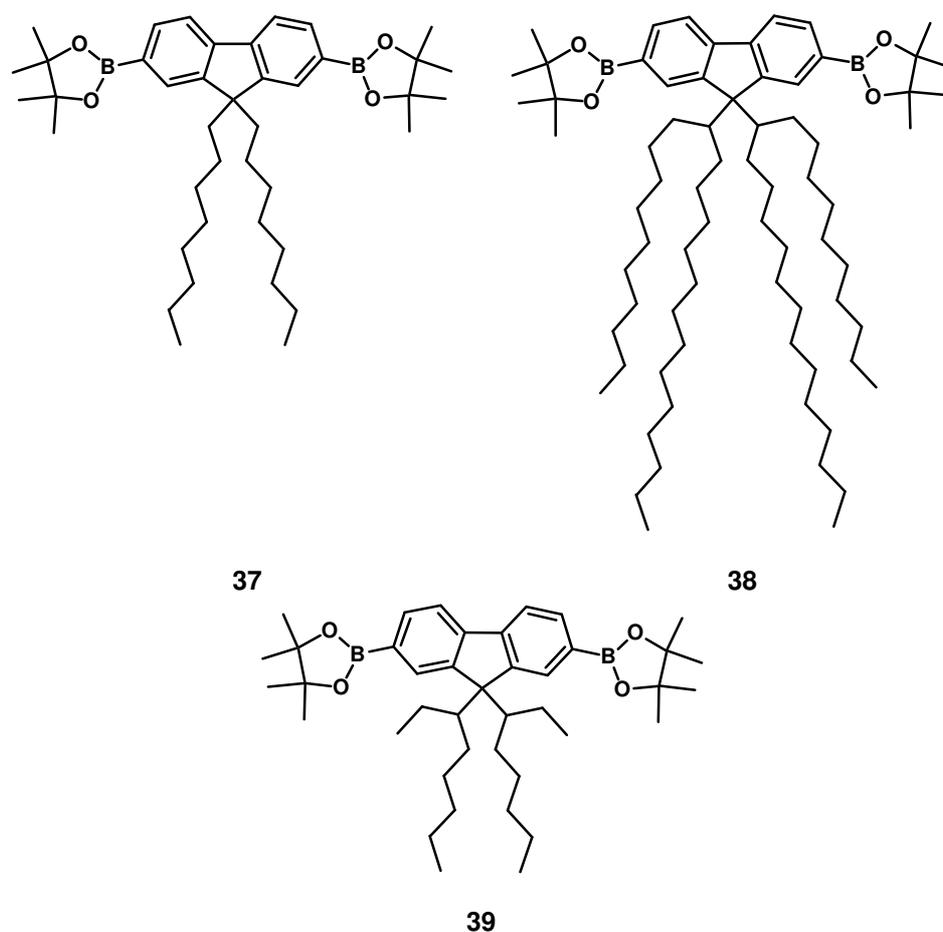


Abbildung 3-22: Unterschiedlich substituierte Fluorenboronsäureester.

Die Charakterisierungen der unpolaren Fluorenderivate erfolgte analog der oben beschriebenen Methoden und ergaben ebenfalls eine vollständige Umsetzung zum Boronsäureester. Aus diesem Grund wurde auf die Synthesen der Verbindungen **37**, **38** und **39** hier nicht gesondert eingegangen.

Tabelle 3-5: Ausbeuten der Fluorenderivate 37-39

Verbindung	37	38	39
Ausbeute [%]	84	31	84

Allerdings zeigt Tabelle 3-5, dass der Boronsäureester **38** nur mit einer Ausbeute von 31 % synthetisiert werden konnte, wohingegen die beiden Derivate **37** und **39** mit 84 % dargestellt wurden. Ursächlich hierfür war eine schlechte Trennung zwischen dem Produkt und dem *Bis*(pinakolatodiboran) (**12**). Trotz mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung wurde neben der reinen Substanz **38** immer eine Mischfraktion erhalten. Letztere war für die Polymerisation unter SUZUKI-Bedingungen ungeeignet, da es dadurch zu nicht äquimolaren Verhältnissen zwischen den Kupplungsgruppen und somit zu niedermolekularen Produkten kommen würde.

3.2.1.3 Darstellung eines Carbazolmakromonomers mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition

Im Gegensatz zu dem im Kapitel 3.1.2 beschriebenen Carbazolmakromonomer **21** wurde in diesem Fall keine „grafting from“-, sondern eine „grafting onto“-Technik eingesetzt. Da bei der Darstellung der Polycarbazolkammpolymere (Kapitel 3.1.3) nicht ausgeschlossen werden konnte, dass die Knüpfung der Seitenkette über eine Amidbindung einen negativen Einfluss auf die SUZUKI-Reaktion besaß, galt es, eine andere Kupplungsgruppe einzusetzen. Aus diesem Grund sollte die Einführung der P(*t*-BA)-Kette durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition an dem in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen pentinfunktionalisierten 2,7-Dibromcarbazol ohne Schutzgruppe **10** erfolgen. Dazu musste nach der ATRP der Seitenkette die Halogenendgruppe gegen eine Azidterminierung ausgetauscht werden.

3.2.1.3.1 Synthese von azidterminiertem Poly(*tert.*-butylacrylat)

Im ersten Reaktionsschritt erfolgte die Synthese von bromterminiertem P(*t*-BA) **42a-b** unter den von Matyjaszewski *et al.* beschriebenen ATRP-Reaktionsbedingungen.²²

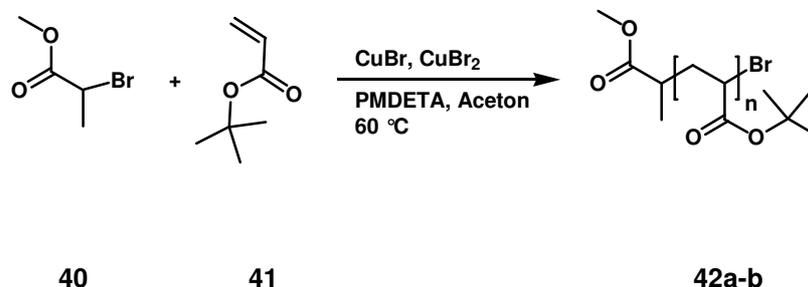


Abbildung 3-23: Polymerisation von *tert.*-Butylacrylat unter ATRP-Bedingungen.

Die synthetisierten P(*t*-BA)-Ketten (Abbildung 3-23) sollten zum einen ein möglichst geringes Molekulargewicht besitzen, damit nach dem Aufbau der Kammpolymere das Polymerrückgrat länger als die Seitenketten ist. Zum anderen durften die Polyacrylate aber keine zu niedrige Anzahl an Wiederholungseinheiten besitzen, da davon ausgegangen wurde, dass der Einfluss der geladenen Strukturen im Polyelektrolytkammpolymer auf die Selbstorganisation ansonsten zu schwach ist.

Von Schmidt *et al.* wurden amphipolare zylindrische Bürstenpolymere aus Poly(*tert.*-butylmethacrylat)makromonomeren dargestellt, deren Polymerisationsgrad laut ¹H-NMR-spektrometrischen Untersuchungen etwa 16 bzw. 31 betrug.³⁵ In Anlehnung an diese Untersuchungen sollten die in dieser Arbeit verwendeten Polyelektrolytseitenketten eine ähnliche Anzahl an Wiederholungseinheiten besitzen. Daher wurde bei der Polymerisation von *t*-BA ein geringes Monomer/Initiatorverhältnis gewählt und durch die Zugabe von Kupfer-(II)-bromid Einfluss auf das Terminierungsgleichgewicht und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit genommen. Des Weiteren fand infolge verschiedener Reaktionszeiten eine Beeinflussung des Polymerisationsgrades statt.

Tabelle 3-6: GPC-Ergebnisse nach der Polymerisation von *t*-BA bei 60 °C; (THF/PS-Standard)

Verbindung	t [min]	M _n (RI) [g/mol]	M _w (RI) [g/mol]	D	P _n	X [%]	M _n (theo.) [g/mol]
42a	280	1700	2100	1,23	13	90	2900
42b	320	5300	6500	1,23	41	95	6080

Tabelle 3-6 zeigt, dass unter den gewählten Polymerisationsbedingungen die gewünschten niedrigen zahlenmittleren Molmassen mit kleinen Polydispersitäten erhalten werden konnten. Zudem entsprachen die Ausbeuten des reinen P(*t*-BA) **42a-b** mit 90 - 95 % im Gegensatz zu den Makromonomeren **21c-e**, die unter Verwendung des Carbazolinitiators **6** polymerisiert wurden, den in der Literatur genannten Werten von etwa 90 %.²² Da die Polymerisation von **21c-e** (Abbildung 3-10) und **42a-b** (Abbildung 3-23) unter denselben Reaktionsbedingungen jedoch mit unterschiedlichen ATRP-Startern erfolgte, ist dies nochmals ein eindeutiger Hinweis auf eine nicht quantitative Aktivierung des carbazolhaltigen Initiators **6** während der Polymerisation.

Die berechneten theoretischen zahlenmittleren Molmassen der P(*t*-BA)-Ketten **42a-b** lagen etwas höher als die tatsächlich erzielten (Tabelle 3-6). Da die Bestimmung der Molmassenverteilung anhand von GPC-Messungen und nicht durch eine Direktmethode erfolgte, wurde zunächst angenommen, dass diese Abweichungen durch Lösungsmittelleffekte auf den hydrodynamischen Radius sowie durch die Wahl des verwendeten Standards (PS-Standard) bedingt wurde. Aus diesem Grund erfolgte ergänzend eine Molmassenermittlung der Polyacrylate **42a-b** mittels MALDI-TOF.

 Tabelle 3-7: Bestimmung der Molmassenverteilung von P(*t*-BA) mittels MALDI-TOF (DHB, Kaliumsalz)

Verbindung	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	P _n	M _n (theo.) [g/mol]
42a	1880	2170	1,15	15	2900
42b	4500	4700	1,04	35	6080

Die Ergebnisse in Tabelle 3-7 zeigen, dass die mittels MALDI-TOF-Spektrometrie erhaltene Molmassenverteilung für die kürzere Polymerkette **42a** sehr gut mit der GPC-Untersuchung

(Tabelle 3-6) übereinstimmte. Daher wurden die zuvor genannten Faktoren nicht als alleinige Ursache für die Abweichungen zwischen den detektierten und theoretisch erwarteten Polymerisationsgraden angesehen. Möglicherweise lag aufgrund der Messungengenauigkeit der eingesetzten Spritze eine höhere Initiatorkonzentration als berechnet vor. Für das zweite Polymer **42b** lag das MALDI-TOF-Resultat unter dem Wert aus der GPC-Bestimmung. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass wegen des höheren Molekulargewichts die zerstörungsfreie Überführung in die Gasphase erschwert war, woraus eine schwache Peakintensität im MALDI-TOF-Spektrum resultierte. Aufgrund des damit einhergehenden schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kann ein falscher Messbereich gewählt worden sein, so dass eine fehlerhafte Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgte. Da die beiden Charakterisierungsmethoden für **42a** nahezu identische Ergebnisse lieferten und bei der spektrometrischen Untersuchung von **42b** Messschwierigkeiten wegen einer zu hohen Molmasse angenommen wurden, lagen bei den folgenden Berechnungen und Vergleichen die GPC-Ergebnisse zu Grunde.

Im nächsten Reaktionsschritt fand der Austausch des Halogens gegen die Azidgruppe statt.³⁶ Hierfür wurde das P(*t*-BA) **42** in DMF gelöst, mit Natriumazid versetzt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 3-24). Anschließend wurde das Polymer **43a-b** in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen, um Salzurückstände zu entfernen.

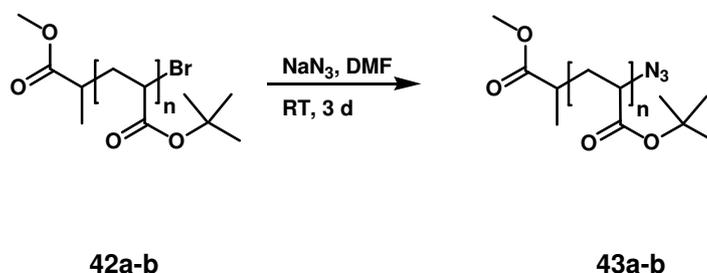


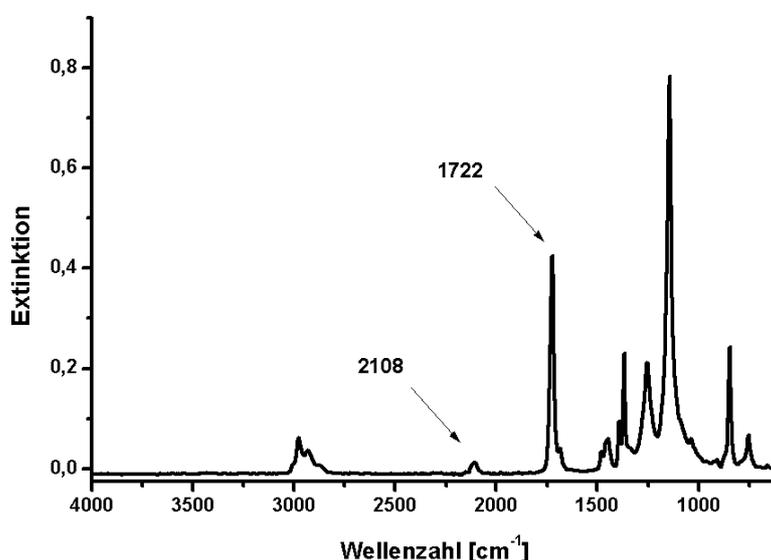
Abbildung 3-24: Halogenaustausch gegen eine Azidengruppe am P(*t*-BA).

Nach der Umsetzung betrugen die Ausbeuten der azidterminierten P(*t*-BA)-Ketten **43a-b** über 85 %. Die mittels GPC bestimmten Molmassenverteilungen (Tabelle 3-8) waren gegenüber den Bromderivaten **42a-b** (Tabelle 3-6) etwas größer. Es wurde angenommen, dass die Zunahme der Molmasse aus der erneuten Polymerfällung, einhergehend mit der Abtrennung des niedermolekularen Anteils, resultierte. Mit dieser Vermutung ging zudem die kleinere Polydispersität von **43a-b** gegenüber **42a-b** konform.

Tabelle 3-8: GPC-Ergebnisse der azidterminierten P(*t*-BA) 43a-b (THF/PS-Standard)

Verbindung	M _n (RI) [g/mol]	M _w (RI) [g/mol]	D	P _n	X [%]
43a	2100	2530	1,20	16	86
43b	6100	7000	1,14	48	98

Zur Bestimmung des Substitutionsgrades erfolgten sowohl IR- und NMR-spektroskopische als auch MALDI-TOF-spektrometrische Analysen, deren Ergebnisse exemplarisch für das kurzketzige Produkt **43a** im Folgenden erläutert werden.


 Abbildung 3-25: IR-Spektrum (ATR-Kristall) eines azidterminierten P(*t*-BA) 43a.

Das IR-Spektrum (Abbildung 3-25) des Polymers **43a** zeigt die Carbonylschwingungsbande bei 1722 cm^{-1} (Lit: 1726 cm^{-1})³⁷ für die *t*-BA-Wiederholungseinheiten und die Valenzschwingungsbande der Azidengruppe bei 2108 cm^{-1} (Lit: 2100 cm^{-1}).^{38,39} Dies ließ darauf schließen, dass ein Austausch der Terminierungsgruppen stattgefunden hat. Allerdings konnte anhand des IR-Spektrums keine Aussage bezüglich der Quantität getroffen werden.

In der Literatur wird der Nachweis für einen Austausch der Endgruppen anhand von ¹H-NMR-Analysen erbracht.⁴⁰ Daher wurden ergänzend NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

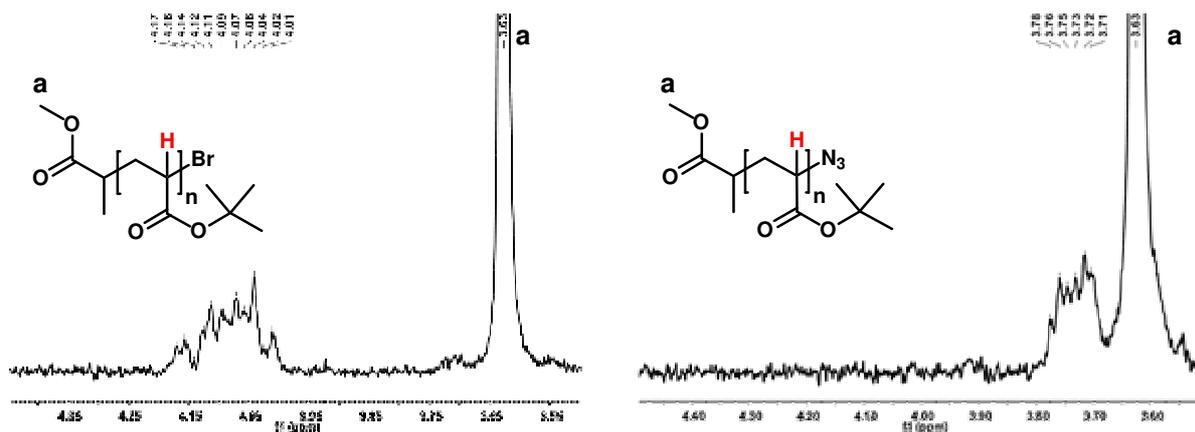


Abbildung 3-26: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, CDCl_3) des bromterminierten **42a** (links) und des azidterminierten P(*t*-BA) **43a** (rechts).

Abbildung 3-26 zeigt links den Spektrenausschnitt des P(*t*-BA) **42a** vor und rechts der Verbindung **43a** nach der Umsetzung mit Natriumazid. Der Peak bei 3,63 ppm wurde den Methylesterprotonen des ATRP-Initiators **40** und das niedrigere Signal dem Proton (rot markiert in Abbildung 3-26) zugeordnet, welches sich an der letzten Acrylatwiederholungseinheit in der Hauptkette direkt neben der Endgruppe befand.⁴⁰ Das Integrationsverhältnis zwischen den Signalen entsprach in beiden ^1H -NMR-Spektren dem erwarteten Wert von 1:3. Da das Signal für das Proton bei der Bromterminierung in Verbindung **42a** tieffeldverschoben ($\sim 4,09$ ppm) gegenüber dem azidterminierten Derivat **43a** ($\sim 3,75$ ppm) detektiert wurde, war eine Differenzierung zwischen den verschiedenen Terminierungsgruppen zugänglich. Da nach der Substitutionsreaktion kein Peak bei 4,09 ppm auftrat, wurde daraus auf eine vollständige Einführung der „Click“-fähigen Gruppe geschlossen.

Tabelle 3-9: Ergebnisse der MALDI-TOF-Untersuchung (DHB, Kaliumsalz) des azidterminierten P(*t*-BA) **43a** (isotopisch)

Verbindung	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet
Starter-P(<i>t</i> -BA) ₁₀ -N ₃	1449 Da	1449 Da
Starter-P(<i>t</i> -BA) ₁₁ -N ₃	1577 Da	1577 Da
Starter-P(<i>t</i> -BA) ₁₂ -N ₃	1705 Da	1705 Da
Starter-P(<i>t</i> -BA) ₁₃ -N ₃	1833 Da	1833 Da

Diese Schlussfolgerung konnte durch MALDI-TOF-Messungen bestätigt werden. Wie anhand der in Tabelle 3-9 aufgeführten Ergebnisse zu erkennen, stimmten die berechneten und detektierten Masse-zu-Ladungszahlen für das azidterminierte Polymer **43a** überein, so dass der Nachweis für die Substitution der Endgruppe durch alle durchgeführten Charakterisierungsmethoden nachgewiesen werden konnte.

3.2.1.3.2 Darstellung von Carbazolmakromonomeren mit Hilfe der „Click“-Reaktion

Nachdem die Synthese von kurzkettigen, azidterminierten P(*t*-BA)-Ketten **43a-b** gelungen war, wurden diese zunächst mit dem Carbazolmonomer **10** in 1,3-dipolaren Cycloadditionen umgesetzt (Abbildung 3-27). Dies hatte zum einen den Vorteil, dass die anschließende Analyse und somit eine Aussage bezüglich der Umsetzung leichter möglich waren, und zum anderen konnten die dargestellten Carbazolmakromonomere **44a-b** für die Synthese von Kammpolymeren genutzt werden.

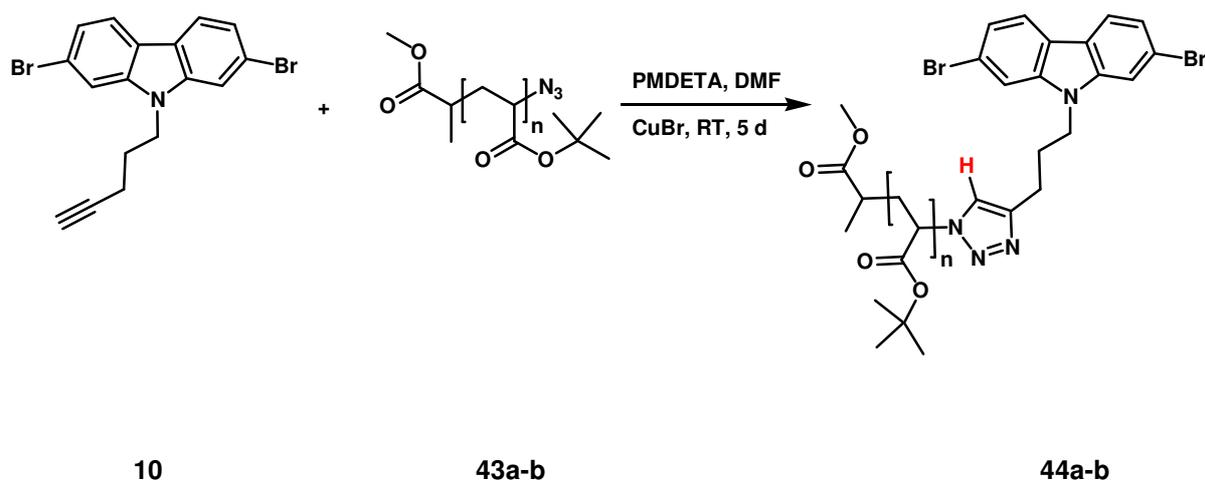


Abbildung 3-27: Synthese eines Carbazolmakromonomers mittels „Click“-Reaktion.

Die Kupplung erfolgte analog einer in der Literatur beschriebenen Methode unter Einsatz von Kupferbromid und PMDETA in DMF bei Raumtemperatur.⁴¹ Nach beendeter Reaktionszeit wurde zur Abtrennung der Kupfersalze die Polymerlösung über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Nach der Polymerfällung in einem Methanol-Wassergemisch (1:1) und der Gefriertrocknung lag das Kupplungsprodukt **44a-b** in sehr guten Ausbeuten von 97 % vor, so dass die anfangs geforderten hohen Umsätze für die Einführung der Seitenketten durch „grafting onto“-Methoden erzielt wurden. Die Bestimmung des Umsatzgrades erfolgte mit Hilfe von MALDI-TOF-spektrometrischen sowie IR- und NMR-spektroskopischen

Messungen. Wie die in Tabelle 3-10 exemplarisch aufgeführten spektrometrischen Resultate der Verbindung **44a** zeigen, entsprachen die für das Makromonomer berechneten Masse-zu-Ladungszahlen den gemessenen Werten, wodurch die Bildung des Additionsproduktes nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 3-10: MALDI-TOF-Ergebnisse (DHB, Kaliumsalz) des Makromonomers 44a (isotopisch)

Verbindung	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet
Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₁₂	2094 Da	2094 Da
Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₁₃	2222 Da	2222 Da
Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₁₄	2350 Da	2350 Da
Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₁₅	2478 Da	2478 Da

Zudem wurde in den IR-Spektren keine Valenzschwingungsbande der Azidgruppen bei 2108 cm⁻¹ sowie keine C-H-Valenzschwingungsbande für endständige Alkylgruppen bei 3244 cm⁻¹ detektiert, so dass eine signifikante Verunreinigung von nicht umgesetzten Edukten ausgeschlossen wurde. Ein weiterer Hinweis für eine erfolgreiche „Click“-Reaktion stellen die GPC-Ergebnisse (Tabelle 3-11) dar. Während bei den reinen P(*t*-BA)-Ketten **42a-b** und **43a-b** die Detektion mittels RI-Detektor erfolgte, wurde bei den Makromonomeren **44a-b** ein UV-Signal detektiert. Die ermittelten Molmassenverteilungen lagen im erwarteten Bereich von etwa 2000 g/mol bzw. 5000 g/mol, woraus der Nachweis des Additionsproduktes mit polymerer Seitenkette und konjugierter Endgruppe folgte.

Tabelle 3-11: Bestimmung der Molmassenverteilung der Makromonomere 44a-b mittels GPC (THF/PS-Standard)

Verbindung	M _n (UV) [g/mol]	M _w (UV) [g/mol]	D	X [%]
44a	2250	2570	1,14	97
44b	5100	6300	1,22	97

Diese Resultate sollten anhand von ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen bestätigt werden, wobei die Bildung des 1,2,3-Triazols durch ein Signal des Protons (Abbildung 3-27) im

Bereich von 7,5 - 8,0 ppm⁴² angezeigt wird. Es stellte sich jedoch heraus, dass eine exakte Integration im Tieffeld aufgrund einer Peaküberlagerung zwischen dem Triazol- und den Carbazolprotonen nicht möglich war. Da aber alle zuvor beschriebenen Analysemethoden auf eine stattgefundene „Click“-Reaktion hindeuteten, wurde eine erfolgreiche Darstellung der Makromonomere **44a-b** angenommen.

3.2.2 Synthese eines Carbazol-Fluoren-Kammpolymeren mittels Makromonomeren

Die Umsetzung der Carbazolmakromonomere **44a-b** erfolgte *via* SUZUKI-Reaktion mit dem Fluorenderivat **36** (Abbildung 3-28). Durch die TEG-Ketten am Fluorenmonomer sollte ein zu großer Polaritätsunterschied, der möglicherweise eine Reaktion verhindern würde, zwischen den beiden Kupplungspartnern vermieden werden. Als Lösungsmittel wurde Toluol und als Base Tetraethylammoniumhydroxid gewählt, da diese in der Literatur für die Umsetzung des polaren Fluorenmonomers **36** beschrieben sind.⁴³

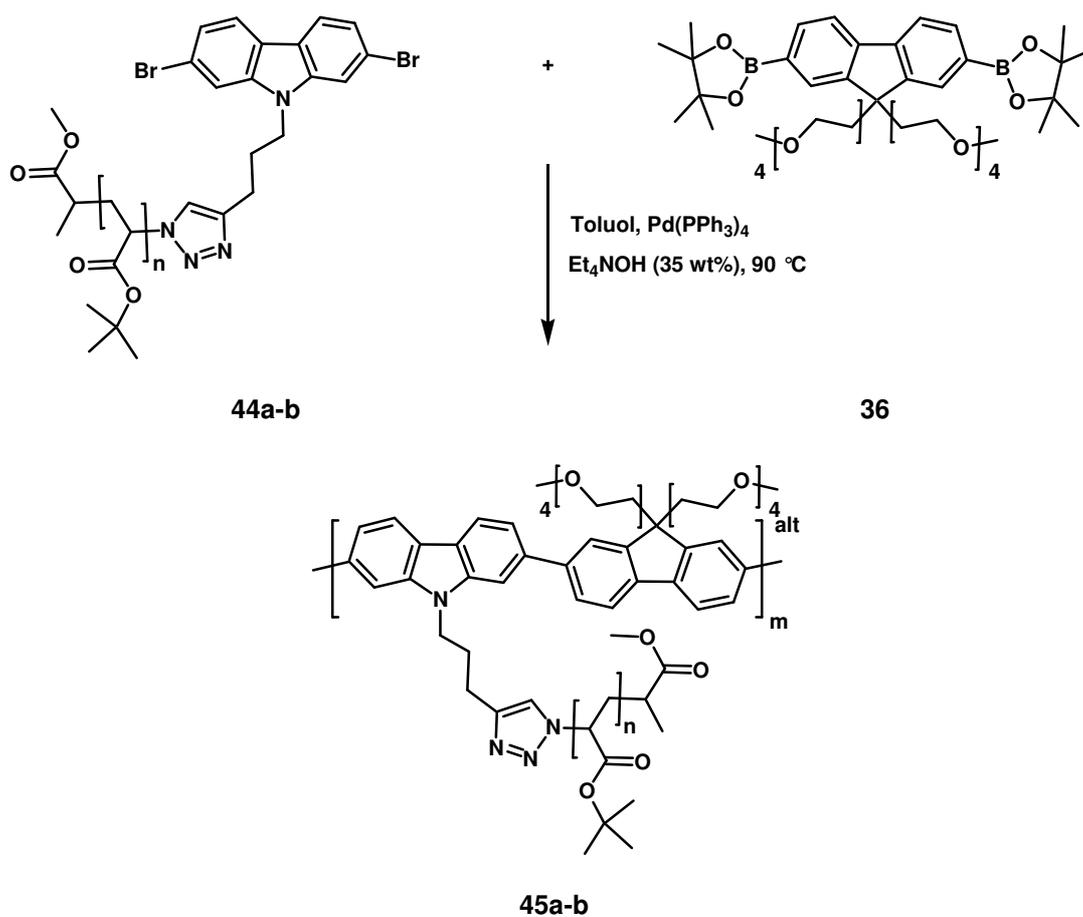


Abbildung 3-28: Syntheschema für die Darstellung eines Carbazol-Fluoren-Kammpolymeren mittels Makromonomerroute.

Nach 6,5 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung zur Fällung des Produktes in Petrolether getropft. Dabei trat jedoch lediglich die Bildung eines Öls auf, das in Benzol aufgenommen und anschließend mittels Gefriertrocknung von Lösungsmittelrückständen befreit wurde. Um den Umsatzgrad der Carbazol-Fluoren-Kammpolymere **45a-b** zu bestimmen wurden GPC-Untersuchungen durchgeführt, deren Resultate in Tabelle 3-12 zusammengefasst sind.

Tabelle 3-12: GPC-Ergebnisse der Polymere 45a-b (THF/PS-Standard)

Verbindung	M_n (UV) [g/mol]	M_w (UV) [g/mol]	D
45a	5300	7000	1,32
45b	13400	23800	1,78

Wie bereits die Bildung eines ölförmigen Produktes erahnen ließ, konnten lediglich geringe zahlenmittlere Molmassen von 5300 g/mol bzw. 13400 g/mol detektiert werden (Tabelle 3-12). Da die eingesetzten Makromonomere **44a-b** bereits eine zahlenmittlere Molmasse von 2100 g/mol bzw. 6100 g/mol besaßen, deuteten die erhaltenen Ergebnisse auf die Bildung von niedermolekularen Oligomeren hin. Somit konnten, wie bereits für die Darstellung von Polycarbazolkammpolymeren (Kapitel 3.1.2) beschrieben, auch durch einen Wechsel des Lösungsmittels, der Base, des Kupplungspartners und unter Vermeidung einer Amidgruppe keine hochmolekularen konjugierten Kammpolymere mittels Makromonomerroute dargestellt werden. Es wurde angenommen, dass neben sterischen Abschirmungen der Kupplungsgruppen aufgrund der langen Seitenketten auch die Polydispersität der Makromonomere problematisch ist. Dadurch war eine Äquimolarität der verschiedenen Monomere nicht gegeben, so dass die für hochmolekulare Polymere benötigten hohen Umsätze (Kapitel 2.3) nicht erzielt werden konnten. Aus diesem Grund schienen die Polymerisation von Makromonomeren für das vorliegende System nicht geeignet und folglich wurde das Augenmerk auf die Darstellung von konjugierten Kammpolymeren nach der „grafting onto“-Methode gelegt.

3.2.3 Synthese eines Carbazol-Fluoren-Copolymers für den Aufbau einer Kammstruktur durch „grafting onto“-Technik

Die Darstellung von Carbazol-Fluoren-Copolymeren für den Aufbau von Kammpolymeren mittels „grafting onto“-Technik erfolgte sowohl mit polaren als auch unpolaren Fluorenmonomeren. Es war angedacht, dass die daraus resultierenden unterschiedlichen Anordnungen der Polaritäten innerhalb des Polymers durch intramolekulare Phasenseparation zu verschiedenen Überstrukturen führten (Abbildung 3-29).



Abbildung 3-29: Unterschiedliche Mizelltypen in Abhängigkeit von der amphiphilen Struktur der Polymere, „Janus-Typ Mizelle“ (links) und „unimolekulare Mizelle“ (rechts).

Für den Fall, dass die Seitenketten hydrophil sind, ist eine Segregation zum hydrophoben Rückgrat möglich, wodurch eine „unimolekulare Mizelle“ ausgebildet werden kann.^{44,45} Im Gegensatz dazu treten bei Kammpolymeren mit alternierenden hydrophilen und hydrophoben Substituenten nicht nur zur Hauptkette, sondern auch zur benachbarten Seitenkette Phasenseparationen auf, die in der Bildung einer „Janus-Typ“-Struktur resultieren.^{44,46}

3.2.3.1 Synthese eines Carbazol-Fluoren-Copolymers mit TEG-Ketten

Für die Copolymerisation des Carbazols **11** mit dem Fluorenderivat **36** wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie für die SUZUKI-Kupplung der Makromonomere **45a-b** verwendet, da auch hier das polare Fluorenmonomer **36** eingesetzt wurde. Aufgrund der TEG-Ketten im Copolymer **46** erfolgte die Fällung in Petrolether.

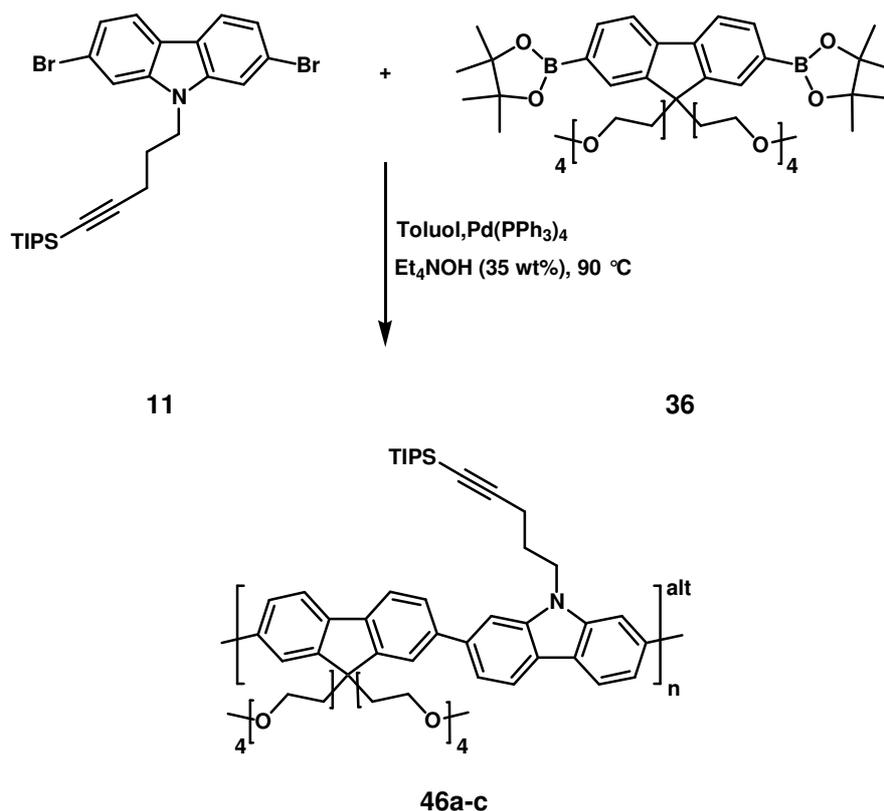


Abbildung 3-30: Darstellung von Carbazol-Fluoren-Copolymeren mit TIPS-geschützten Alkin- und TEG-Gruppen.

Bei der ersten Polykondensation der Monomere **11** und **36** über Nacht wurde ein unlöslicher Feststoff gebildet, so dass bei den folgenden Umsetzungen **46a-c** (Abbildung 3-30) die Reaktion nach der Bildung einer viskosen Lösung (meistens nach 2 - 3,5 Stunden) beendet wurde. Dies war zum einen darauf zurückzuführen, dass sich bei vorangegangenen Polykondensationen gezeigt hatte, dass nur dann höhermolekulare Produkte erzielt wurden, wenn ein deutlicher Viskositätsanstieg der Reaktionslösung eintrat. Zum anderen konnte die Reaktion nicht beliebig lang fortgesetzt werden, da sich sonst, wie oben bereits beschrieben, unlösliche, hochmolekulare Produkte bildeten. Infolgedessen erfolgte kein strikter Abbruch nach einer zuvor festgelegten Reaktionsdauer, sondern bei jeder Polymerisation individuell nach Erreichen einer viskosen Lösung.

Die in Tabelle 3-13 aufgeführten GPC-Ergebnisse der Polymere **46a-c** zeigen, dass die detektierten Molekulargewichte Schwankungen unterlagen, wobei kein direkter Zusammenhang zwischen der Polymerisationsdauer und dem Polymerisationsgrad zu erkennen ist. Während die Synthese von **46a** nach 3,5 Stunden abgebrochen wurde, erfolgte die Umsetzung von **46b-c** in nur zwei Stunden wobei das Copolymer **46b** die höchste

zahlenmittlere Molmasse besaß. Trotz der unterschiedlichen Polymerisationsgrade ist jedoch ersichtlich, dass eine Umsetzung von Fluoren- und Carbazolmonomeren im Gegensatz zur Homocarbazolsynthese die Darstellung von konjugierten Hauptketten für die „grafting onto“-Methode erlaubten. Folglich konnte durch zwei Substituenten in der 9-Position am Fluoren eine verbesserte Löslichkeit der Produkte erzeugt werden, die ein vorzeitiges Ausfallen von Oligomeren in der Reaktionslösung verhinderten.

Tabelle 3-13: GPC-Ergebnisse der Carbazol-Fluoren-Copolymere 46 mit TIPS-geschützten Alkin- und TEG-Gruppen (THF/PS-Standard)

Verbindung	M _n (UV) [g/mol]	M _w (UV) [g/mol]	D	P _n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
46a	18100	64800	3,60	39	94	97
46b	24600	68200	2,80	53	47 [#]	98
46c	10900	19300	1,77	23	63	96

[#] während der Polymerisation ist ein unlösliches Gel entstanden, es wurde nur der lösliche Anteil gefällt

Ein Vergleich der theoretischen Umsätze, die mit der CAROTHERS-Gleichung (Kapitel 2.3) berechnet wurden, und der tatsächlichen Ausbeuten zeigt, dass die berechneten Werte in den meisten Fällen deutlich höher sind. Dies ist einerseits auf die bereits erwähnte Bildung von unlöslichen Anteilen und andererseits durch Verluste bei der Aufarbeitung durch mehrfaches Lösen und Fällen zurückzuführen.

Um Nebenreaktionen, die zum Beispiel durch die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe verursacht werden können, auszuschließen, wurde das Copolymer mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte deutlich, dass es während der SUZUKI-Reaktionen zu keinem Verlust der Schutzgruppe kam. Die Integration wies das erwartete Verhältnis der aromatischen Protonen im Tieffeld zu den Protonen der TIPS-Schutzgruppe bei 1,09 ppm von 12 zu 21 auf. Des Weiteren stimmte auch die Integration der Methylensignale der TEG- und Alkylketten im Bereich von 2,28 - 3,46 ppm gut mit dem erwarteten Wert von 42 Protonen überein. Lediglich das Singulett bei 4,67 ppm, das der Methylengruppe direkt am Carbazolstickstoff entspricht, besaß ein zu geringes Integral. Da alle anderen Ergebnisse für eine defektfreie Polymerisation sprachen, wurde angenommen, dass es aufgrund der geringen Intensität dieses Signals zu Integrationsfehlern gekommen ist,

und für den löslichen Anteil von einer vollständigen TIPS-Terminierung der Alkylgruppen ausgegangen werden konnte.

Nachdem die Synthese eines polaren Carbazol-Fluoren-Copolymers für die Darstellung eines Kammpolymeres nach der „grafting onto“-Technik gelungen war, wurden im Folgenden zur Variation der amphiphilen Kammpolymereigenschaften auch unpolare Fluorenmonomere eingesetzt.

3.2.3.2 Synthese von unpolaren Carbazol-Fluoren-Copolymeren für die Darstellung von Kammpolymeren mittels „grafting onto“-Methode

Da sich bei den polaren Carbazol-Fluoren-Copolymeren **46** teilweise ein unlöslicher Anteil sowohl während der SUZUKI-Reaktion als auch nach der Aufarbeitung gebildet hatte, wurde geschlussfolgert, dass die TEG-Gruppen einen zu geringen löslichkeitsfördernden Effekt im Kammpolymer einbrachten. Aus diesem Grund wurden verzweigte Alkylketten mit unterschiedlicher Länge als Substituenten am Fluorenmonomer eingesetzt. Dadurch sollte untersucht werden, ob bei diesen Systemen durch längere Seitenketten eine Verbesserung der Löslichkeit, jedoch ohne den Verlust von hochmolekularen Copolymeren, erreicht werden konnte.

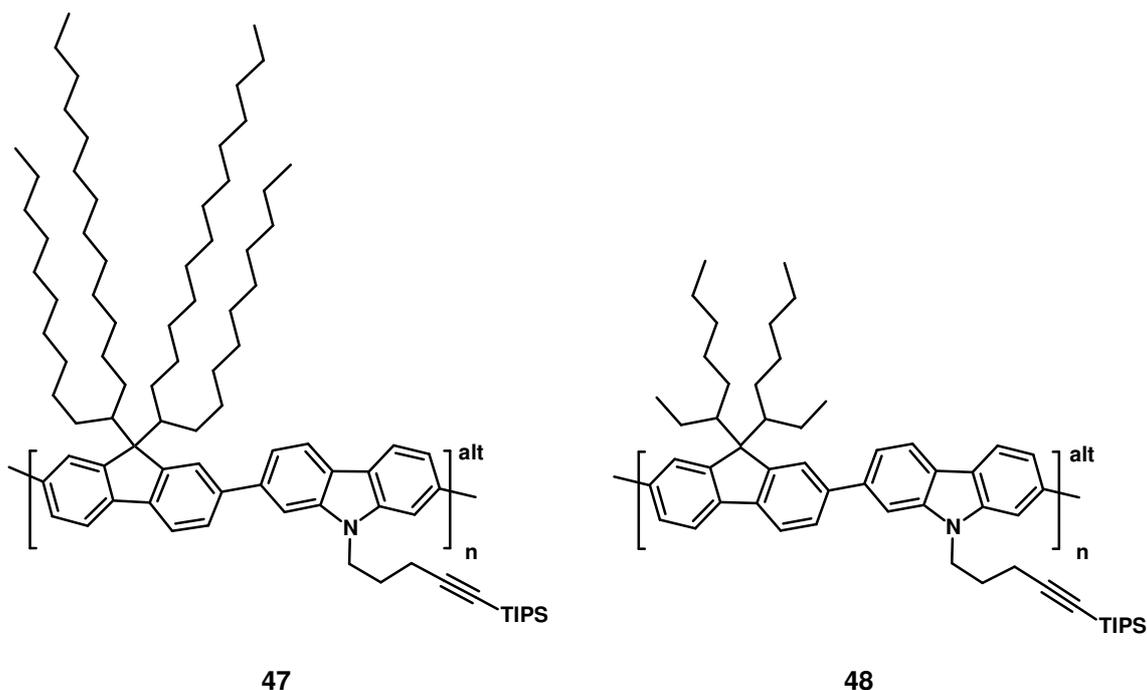


Abbildung 3-31: Unpolare Carbazol-Fluoren-Copolymere **47** und **48** mit 2-Decyltetradecyl- bzw. 2-Ethylhexylsubstitution an der Fluoreneinheit.

Die Polykondensation erfolgte analog den in Kapitel 3.2.3.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen. Wie anhand von Tabelle 3-14 zu erkennen, war die Übertragung des Synthesekonzepts vom polaren Derivat **46** auf die Darstellung unpolarer Carbazol-Fluoren-Copolymere **47** und **48** (Abbildung 3-31) erfolgreich. Zudem wiesen diese Polymere gegenüber den polaren Derivaten **46a-b** eine vollständige Löslichkeit in THF auf. Dennoch waren auch in diesem Fall die theoretischen Umsätze höher als die tatsächlichen Ausbeuten, wobei letztere annähernd im selben Größenordnungsbereich lagen, wie in der Literatur für alternierende Carbazol-Fluoren-Copolymere mit *n*-Octylketten (75 %) beschrieben.⁴⁷ Im Gegensatz zum vorherigen Copolymer **46** waren bei den unpolaren Verbindungen **47** und **48** diese Abweichungen nicht auf unlösliche Anteile zurückzuführen. Es wurde angenommen, dass Verluste während der Aufarbeitung sowie eine Abtrennung von niedermolekularen Oligomeren bei der Fällung ursächlich für diesen Sachverhalt waren.

Tabelle 3-14: GPC-Ergebnisse der Carbazol-Fluoren-Copolymere 47 und 48 mit TIPS-geschützten Alkin- und verzweigten Alkylketten (THF/PS-Standard)

Verbindung	M _n (UV) [g/mol]	M _w (UV) [g/mol]	D	P _n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
47	15100	39100	2,60	24	68	96
48	18600	38100	2,05	42	89	98

Ein Vergleich der erzielten Polymerisationsgrade ergab für das Copolymer mit 2-Ethylhexylketten **48** einen doppelt so hohen Wert wie für das mit 2-Decyltetradecylsubstituenten **47**. Möglicherweise fand aufgrund der langen Alkylketten eine Abschirmung der reaktiven Gruppen statt, woraus eine verlangsamte bzw. gehinderte Umsetzung resultierte. Ob tatsächlich eine Beeinflussung durch die Alkylkette vorlag, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass neben der Darstellung von alternierend aufgebauten Carbazol-Fluoren-Copolymeren mit polaren Fluorensubstituenten **46a-c**, ebenfalls die Synthese von unpolaren Derivaten **47** und **48** für die „grafting onto“-Technik erzielt wurde. Folglich war der erste Schritt zum Aufbau von konjugierten Polyelektrolytkammpolymeren mit alternierenden Hauptkettensetzungen und unterschiedlichen Polaritäten gelungen.

3.2.3.3 Carbazol-Fluoren-Copolymere mit statistischer Verteilung

Damit der Einfluss der definierten Strukturen durch die Verwendung von streng alternierenden Carbazol-Fluoren-Copolymeren **46**, **47** und **48** und somit die gleichmäßige Anordnung der Polyelektrolytketten auf die Ausbildung von geordneten Überstrukturen untersucht werden konnten, wurden zudem statistisch aufgebaute Carbazol-Fluoren-Copolymere dargestellt (Abbildung 3-31). Des Weiteren sollte durch den erhöhten Fluorenanteil eine bessere Löslichkeit der Rückgrate erzielt werden, da sich im besonderen bei den alternierend zusammengesetzten TEG-haltigen Copolymeren **46** eine relativ schlechte Solubilisierbarkeit gezeigt hatte. Wie in Kapitel 4.2 später gezeigt wird, gingen diese geringen Lösungseigenschaften mit der Bildung von Aggregaten einher, so dass auch diese durch einen erhöhten Anteil an Monomeren mit zweifacher Substitution in der 9-Position unterdrückt werden sollte.

Da sich bei den vorangegangenen Synthesen die Verwendung der SUZUKI-Reaktion bewährt hatte, wurde sie ebenfalls für die Darstellung der statistischen Copolymere eingesetzt. Dazu wurden sowohl das Carbazol- als auch ein gewisser Prozentsatz des Fluorenmonomers als Diboronsäureester eingesetzt. Der Anteil an Carbazol wurde in der Reaktionslösung mit 1 zu 6 gegenüber den Fluorenmonomeren gewählt. Dadurch sollte zum einen eine detektierbare Erhöhung des Fluoren- und zum anderen keine zu große Verringerung des Carbazolanteils resultieren, da sonst einerseits keine signifikanten Unterschiede zu den zuvor dargestellten Polymeren und andererseits ein sehr geringer Einfluss der geladenen Seitenketten erwartet wurde.

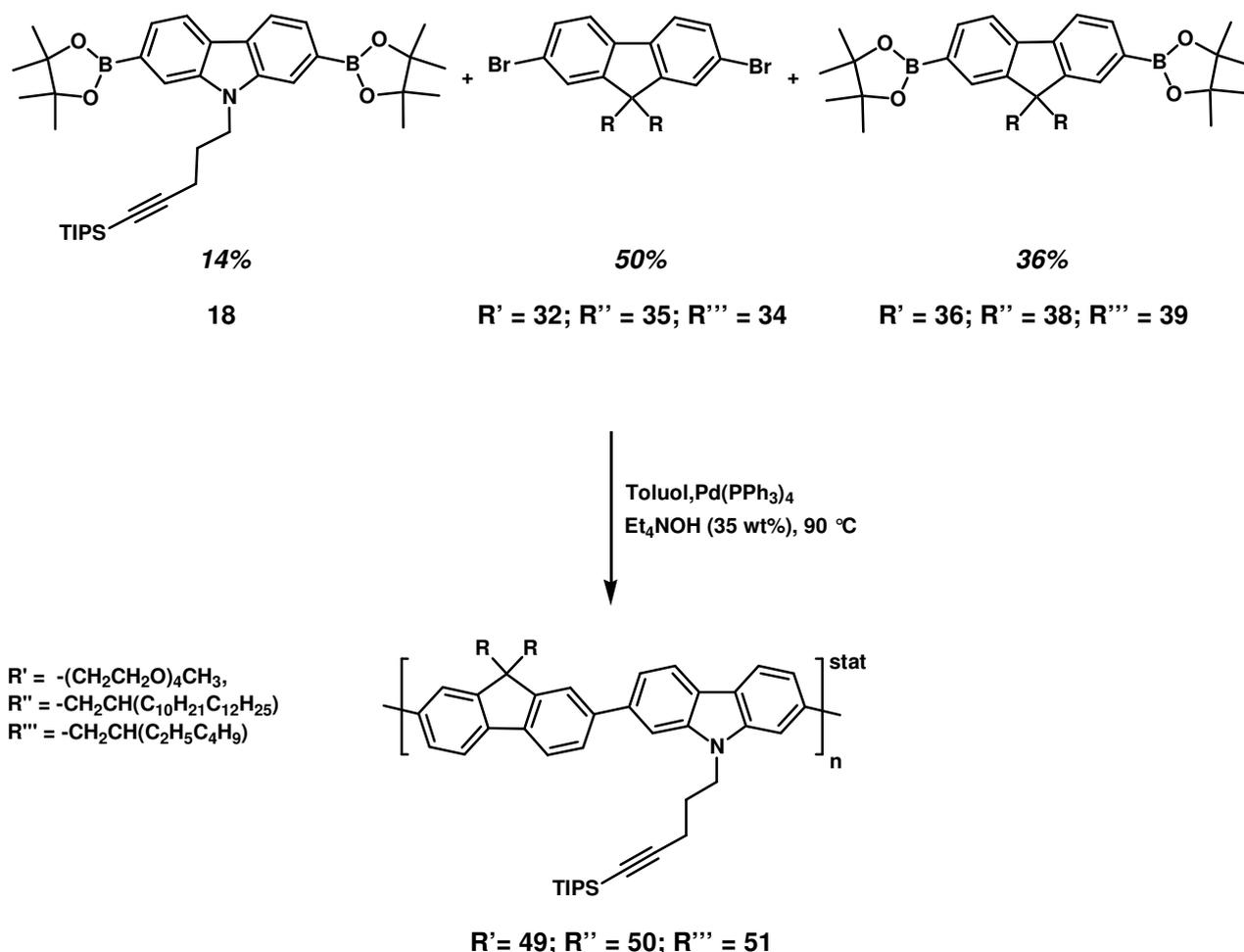


Abbildung 3-32: Synthese von statistischen Carbazol-Fluoren-Copolymeren 49-51 mit unterschiedlichen Fluorensubstituenten *via* SUZUKI-Reaktion für „grafting onto“.

Die Polykondensationen erfolgten unter den zuvor bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen (Abbildung 3-32). In Abhängigkeit der Polymerpolarität fanden die Fällungen der unpolaren Copolymeren **50** und **51** in Methanol und vom polaren Derivat **49** in Hexan statt. Dieses unterschiedliche Fällungsverhalten zeigte eindeutig, dass eine gezielte Beeinflussung der Hauptkettenpolarität durch die variierten Substituenten gelungen war.

Infolge der Verwendung von zwei verschiedenen Boronsäureestermonomeren war unter der oben gezeigten Syntheseroute sowohl die Bildung von reinen Polyfluorenen als auch ein bevorzugter Einbau des Carbazols möglich. Für eine Aussage, ob über die Wahl des Carbazol-Fluoren-Verhältnisses in der Reaktionslösung auch eine Einflussnahme auf die Zusammensetzung im Copolymer genommen werden konnte, wurde der polymerisierte Carbazolanteil mittels Elementaranalyse des Stickstoffgehaltes bestimmt (Tabelle 3-15).

Tabelle 3-15: Ermittlung des Carbazolanteils in den Copolymeren 49-51 durch Bestimmung des Stickstoffanteils mittels Elementaranalyse

Verbindung	Carbazolanteil im Ansatz [%]	Carbazolanteil im Copolymer [%]
49	14	13
50	14	14
51	14	11

Anhand der erhaltenen Elementaranalysenresultate wurde der Carbazolgehalt in den Copolymeren **49-51** auf 13 %, 14 % und 11 % bestimmt. Im Rahmen der Messungenauigkeiten lagen somit sowohl in der Reaktionslösung als auch nach der Polykondensation etwa 14 % des stickstoffhaltigen Monomers vor, so dass eine gezielte Variation der Polymerzusammensetzung über den beschriebenen Syntheseweg möglich war.

Für die Bestimmung der Molmassenverteilungen wurden GPC-Messungen in THF durchgeführt und gegen einen Polystyrolstandard ausgewertet.

Tabelle 3-16: GPC-Ergebnisse der statistischen Carbazol-Fluorencopolymere mit polaren 49 und unpolaren 50-51 Fluorensubstituenten (THF/PS-Standard)

Verbindung	M_n (UV) [g/mol]	M_w (UV) [g/mol]	D	P_n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
49	41400	151800	3,70	76	56	99
50	15200	28200	1,85	18	65	94
51	20000	47100	2,40	52	59	98

Die in Tabelle 3-16 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die erzielten Molekulargewichtsverteilungen denen der alternierend aufgebauten Carbazol-Fluoren-Copolymere **46-48** entsprachen. Die Anzahl an konjugierten Wiederholungseinheiten wurde unter Zugrundelegung der Molmasse des Fluorenmonomers ohne Endgruppen ermittelt. Entgegen den zuvor durchgeführten Berechnungen der Polymerisationsgrade, bei denen die Molmasse einer Carbazol-Fluoren-Dimereinheit eingesetzt werden konnte, war dies aufgrund der statistischen Verteilung der verschiedenen Monomere nicht möglich. Da die hier beschriebenen

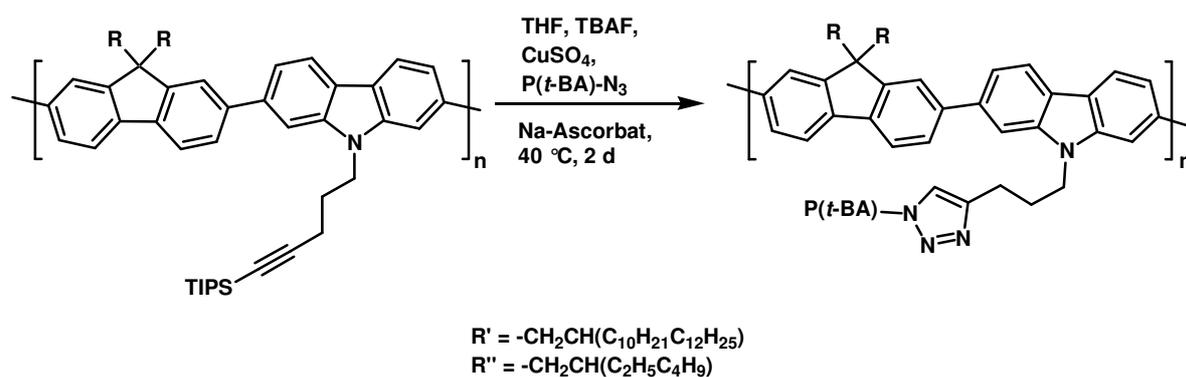
Copolymere einen höheren Fluorenanteil besaßen, wurde diese als Berechnungsgrundlage gewählt.

Wie bereits bei den alternierenden Carbazol-Fluoren-Copolymeren **46-48** lag auch in diesem Fall der Polymerisationsgrad für das Polymer mit 2-Decyltetradecylketten **50** deutlich unter denen mit 2-Ethylhexyl- **51** und TEG-Substituenten **49**. Somit wurde offenbar die bereits genannte Vermutung bestätigt, dass die langkettigen Substituenten einen negativen Einfluss auf die Polykondensation ausübten. Außerdem lagen die theoretischen Umsätze deutlich über den tatsächlichen Ausbeuten. Möglicherweise ist dies durch die oben beschriebene Methode zur Berechnung des Polymerisationsgrades bedingt, die aufgrund der Annahme, dass nur Fluorenmonomere polymerisiert wurden, lediglich einen Anhaltspunkt über die Anzahl an konjugierten Wiederholungseinheiten bietet. Des Weiteren ist, wie bei den zuvor gezeigten Polykondensationen, eine Abtrennung des niedermolekularen Anteils während der Fällung möglich, wodurch niedrigere Ausbeuten erhalten wurden.

Zusammenfassend zeigen die erhaltenen Ergebnisse deutlich, dass neben den streng alternierenden auch statistische Carbazol-Fluoren-Copolymeren für die Synthese von Polyelektrolytkammpolymeren mittels „grafting onto“-Technik dargestellt werden konnten. Darüber hinaus war auch ein gezielter Einbau des Carbazol- und folglich des Kupplungsgruppenanteils unter der gewählten Synthesestrategie realisiert worden. Dadurch wurde die Untersuchungen bezüglich des Einflusses einer definierten Polymerarchitektur auf die Ausbildung von Überstrukturen ermöglicht.

3.2.4 Darstellung der Kammpolymere mittels *in situ* „Click“-Reaktion

Die Einführung der P(*t*-BA)-Seitenketten wurde zunächst mittels *in situ* „Click“-Reaktionen an den unpolaren Carbazol-Fluoren-Copolymeren **47** und **51** untersucht. Dabei fanden die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe und die 1,3-dipolare Cycloaddition in einem Reaktionsansatz statt. Dies hat den Vorteil, dass die durch die Entfernung der Silylgruppe auftretende Verschlechterung der Löslichkeit durch die direkt anschließende Pfropfung der geschützten Polyelektrolyketten kompensiert werden kann.



Alternierend: $\text{R}' = 47$
 Statistisch: $\text{R}'' = 51$

$\text{R}' = 52$;
 $\text{R}'' = 53$

Abbildung 3-33: Einführung der P(*t*-BA)-Seitenketten mittels *in situ* „Click“-Reaktion.

Von Bunz *et al.* wurde eine *in situ* „Click“-Reaktion an Poly(*para*-phenylenethylen) mit Ether-, Alkyl- und Fluorogruppen beschrieben.⁴² Da es sich dabei um ähnliche Strukturen wie in der vorliegenden Arbeit handelte, wurden die genannten Reaktionsbedingungen übernommen. Damit eine Behinderung der langen Alkylketten während der Pfropfungsreaktion für eine möglicherweise nicht stattfindende Funktionalisierung ausgeschlossen werden konnte, wurde sowohl eine Hauptkette mit 2-Decyltetradecyl- **47** als auch mit 2-Ethylhexylketten **51** verwendet, wobei erstere einen alternierenden und letztere einen statistischen Einbau der Carbazol- und Fluorenmonomere besaß (Abbildung 3-33). Für die Umsetzung wurden die Rückgrate und die Seitenketten unter Sauerstoffausschluss in THF gelöst und mit Kupfersulfat, Natriumascorbat und TBAF (1 M in THF mit 5 % Wasser) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 40 °C erwärmt und für 72 Stunden gerührt. Nach der Aufreinigung erfolgte die Polymerfällung in Methanol und die erhaltenen Produkte wurden mittels GPC-, IR- und NMR-Messungen bezüglich des Pfropfungsgrades untersucht.

Tabelle 3-17: GPC-Ergebnisse von **52** und **53** nach der *in situ* „Click“-Reaktion (THF/PS-Standard); statistische Polymere sind grau unterlegt

Verbindung	M_n (UV) [g/mol]	D
47	15100	2,60
52	29200	7,20
51	20000	2,40
53	35100	11,30

Anhand der in Tabelle 3-17 dargestellten Ergebnisse ist zu erkennen, dass sowohl für das alternierend aufgebaute Rückgrat mit 2-Decyltetradecylketten **47** als auch für die statistische Hauptkette mit 2-Ethylhexylsubstituenten **51** eine Zunahme der Molmassenverteilungen detektiert wurde. Aufgrund der kammförmigen Struktur der Copolymere war eine Aussage bezüglich des Pfropfungsgrades anhand von Molmassenzunahmen nur schwer möglich, da sich der hydrodynamische Radius durch die Einführung der polymeren Seitenketten nicht in dem Maße änderte, wie es z.B. bei der Bildung von Blockcopolymeren der Fall ist. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass für das Produkt mit der alternierend aufgebauten Hauptkette **52** lediglich ein Anstieg der zahlenmittleren Molmasse um etwa 14000 g/mol erhalten wurde. Unter der Annahme, dass das Molekulargewicht der P(*t*-BA)-Ketten **42b** etwa 6100 g/mol betrug, würde dies einer Pfropfung an zwei von zwölf Alkinfunktionalitäten pro Hauptkette entsprechen. Eine ähnliche Zunahme der zahlenmittleren Molmasse wurde auch für das statistische Carbazol-Fluoren-Copolymer **53** detektiert, die ebenfalls eine Umsetzung an drei von circa sechs Mehrfachbindungen pro Rückgrat ergab. Die Molmassenverteilungen beider Proben waren nicht monomodal, sondern zeigten Schultern im hochmolekularen Bereich. Dieser starke Anstieg in der Polydispersität ist vermutlich auf unterschiedliche Pfropfungsgrade zurückzuführen. Um eine genauere Aussage bezüglich der umgesetzten Alkingruppen treffen zu können, wurden IR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei beiden Produkten **52** und **53** keine Bande für die TIPS-Schutzgruppe detektiert wurde, so dass das Entschützen unabhängig vom Aufbau der Hauptkette quantitativ stattgefunden hat. Des Weiteren wiesen beide Spektren Carbonylschwingungsbanden auf, wobei diese auch bei einem Gemisch aus Hauptketten und Seitenketten vorliegen würden und somit kein Beweis für die Pfropfreaktion sind. Infolge der Detektion einer schwachen C-H-Valenzschwingungsbande der endständigen Alkingruppen bei 3244 cm⁻¹ für das Produkt mit der 2-Decyltetradecylketten **52** wurde die anhand der GPC-Ergebnisse vermutete unvollständige Umsetzung bestätigt. Für das Kammpolymer mit der statistischen Verteilung der konjugierten Monomere **53** konnte kein Nachweis für freie Alkingruppen erbracht werden. Es wurde jedoch angenommen, dass dies auf eine zu geringe Intensität der Bande, welche als Folge der niedrigen Konzentration an Carbazoleinheiten angesehen wurde, zurückzuführen war.

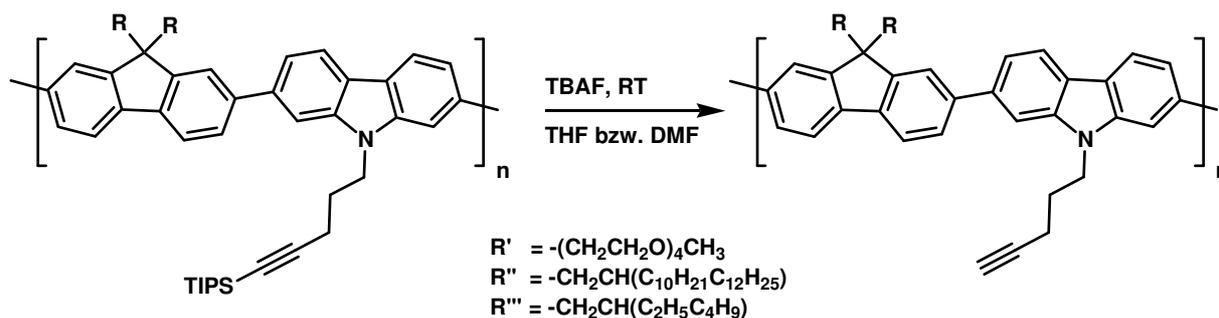
Die ergänzend durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen untermauerten die zuvor erhaltenen Resultate. In den ¹H-NMR-Spektren wurde kein Signal für die TIPS-Schutzgruppe detektiert, so dass eine quantitative Freisetzung der Alkine bestätigt werden konnte. Allerdings war das Integral für die *tert.*-Butylgruppe bei 1,43 ppm gegenüber dem

Integral der aromatischen Protonen viel zu gering für eine vollständige Umsetzung aller Dreifachbindungen.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde untersucht, ob durch eine zweistufige Reaktionsführung, bei der zunächst die TIPS-Schutzgruppe abgespalten und in einer zweiten Umsetzung die polymere Seitenkette geknüpft werden sollte, ein höherer Pfropfungsgrad erreicht werden konnte.

3.2.5 Einführung der P(*t*-BA)-Ketten durch eine zweistufige Reaktionsführung

Zur Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe wurden die konjugierten Copolymere **47-51** in THF und das schlechtlösliche Rückgrat **46** in DMF gelöst, mit einer 1 M Tetrabutylammoniumfluoridlösung (TBAF) versetzt und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 3-34).^{48,49}



Alternierend: R' = 46, R'' = 47; R''' = 48
Statistisch: R' = 49; R'' = 50; R''' = 51

R' = 54, R'' = 55; R''' = 56
 R' = 57, R'' = 58; R''' = 59

Abbildung 3-34: Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe mittels TBAF.

Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Fällungen erfolgten in Abhängigkeit der Polymerpolarität entweder in Methanol (**55, 56, 58, 59**) oder in Hexan (**54, 57**).

Die vollständige Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe konnte für alle Hauptketten sowohl anhand von ¹H-NMR-Spektren als auch mittels IR-spektroskopischen Analysen nachgewiesen werden. Zum einen wurde das Singulett der Schutzgruppe bei 1,09 ppm nicht detektiert, zum anderen traten eine Schwingungsbande bei etwa 3240 cm⁻¹ für endständige Alkine (Lit: 3257 cm⁻¹)⁵⁰ und keine Schwingungsbande für Silylgruppen bei 2170 cm⁻¹ auf.

Für die Umsetzung in den anschließenden Pfropfreaktionen sollten die Molmassenverteilung der Polymerrückgrate bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden GPC-Messungen (Tabelle 3-18) durchgeführt, wobei das Carbazol-Fluoren-Copolymer **54** wegen der schlechten Löslichkeit nach der Abspaltung der Schutzgruppe nicht wie die Verbindungen **55-59** in THF, sondern in DMF gegen einen Polystyrolstandard gemessen werden musste. Unter der Annahme, dass sich der hydrodynamische Radius durch die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe nicht signifikant ändert, wurde keine deutliche Veränderung der Molmassenverteilung erwartet.

Tabelle 3-18: Ergebnisse der GPC-Messungen nach der Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe (THF/PS-Standard); (*DMF/PS-Standard), statistische Polymere sind grau unterlegt

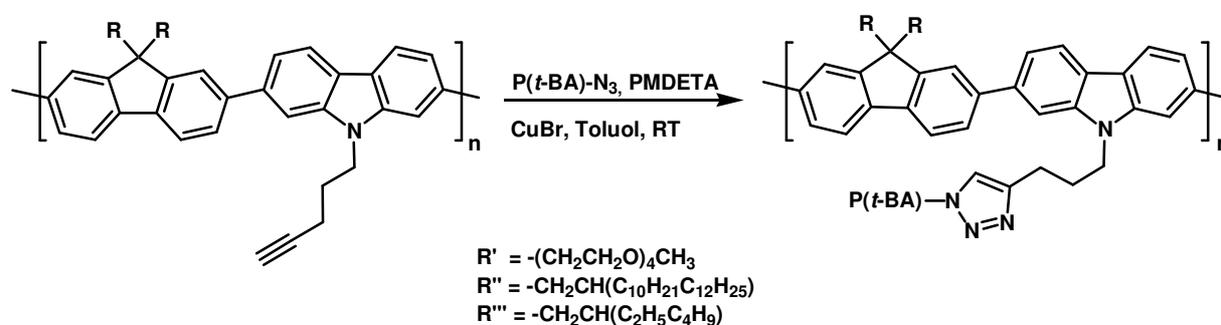
Verbindung	M_n [g/mol]	D	P_n	Ausbeute [%]
54	13900*	1,88*	36	69
55	16400	3,60	31	88
56	21500	2,90	62	64
57	39200	3,65	72	89
58	12800	1,84	15	95
59	21600	4,50	47	94

Die in Tabelle 3-18 aufgeführten GPC-Ergebnisse zeigen, dass die entschützten Polymere **54-59** annähernd dieselben zahlenmittleren Molmassen aufwiesen wie die entsprechenden TIPS-geschützten Derivate **46-51** (Tabelle 3-13 bis Tabelle 3-15). In den meisten Fällen trat eine leichte Zunahme der Molmassen auf, welche durch eine Abtrennung der niedermolekularen Fraktionen aufgrund der erneuten Polymerfällung bedingt worden sein konnte. Beim statistischen Copolymer **57** hingegen sank die Molmassenverteilung um etwa 2000 g/mol. Dies wurde auf den hohen Polymerisationsgrad der TIPS-geschützten Verbindung **51** zurückgeführt, der nach der Abspaltung der Schutzgruppe zu einem hochmolekularen, schlechtlöslichen Anteil führte, so dass dieser vor der GPC-Messung durch Filtration abgetrennt wurde. Für die Verringerung der Molmasse von Copolymer **58** um circa 2000 g/mol konnte keine Erklärung gefunden werden, da sowohl vor als auch nach der Abspaltung der Silylgruppe eine gute Löslichkeit vorlag und eine direkt messbare Abnahme des hydrodynamischen Radius mittels GPC ausgeschlossen wurde.

Da für alle Copolymere **54-59** eine quantitative Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen und monomodale Molmassenverteilungen ohne signifikante Abweichungen zu den GPC-Resultaten der geschützten Derivate **46-51** detektiert wurden, ist die Darstellung verschiedener konjugierter Polymerrückgrate mit unterschiedlichen Polaritäten für die „grafting onto“-Methode gelungen.

3.2.5.1 Einführung der P(*t*-BA)-Ketten mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition

Der Aufbau der geschützten konjugierten Polyelektrolytkammpolymere erfolgte durch „Click“-Reaktionen der azidterminierten P(*t*-BA)-Kette **43b** an die freien Alkylgruppen entlang der Hauptketten **54-59** (Abbildung 3-35). Aufgrund der später in Kapitel 4.2 erläuterten Resultate bezüglich der dynamischen Lichtstreuung an den konjugierten Rückgraten **46-51** wurde als Solvens für die 1,3-dipolare Cycloaddition Toluol eingesetzt. Lediglich für das Copolymer **54** musste wegen der geringen Löslichkeit in Toluol als Alternativlösungsmittel DMF verwendet werden. Des Weiteren wurde, ähnlich wie bei der Darstellung des Makromonomers **44**, CuBr und PMDETA eingesetzt und die Reaktion bei Raumtemperatur für fünf Tage durchgeführt.



Alternierend: R' = 54, R'' = 55; R''' = 56

Statistisch: R' = 57; R'' = 58; R''' = 59

R' = 60, R'' = 61; R''' = 62

R' = 63, R'' = 64; R''' = 65

Abbildung 3-35: „Grafting onto“ von P(*t*-BA)-Seitenketten **43** durch 1,3-dipolare Cycloaddition.

Nach beendeter Reaktionszeit wurde zur Abtrennung der Kupfersalze die Reaktionslösung über neutrales Aluminiumoxid filtriert und anschließend in Methanol (**61**, **62**, **64**, **65**) bzw. in Hexan (**60**, **63**) gefällt. Nach der Umsetzung zeigten die erhaltenen Produkte **60-65** (Abbildung 3-35) eine verbesserte Löslichkeit gegenüber den reinen Hauptketten **54-59**. Dies wurde als erster Hinweis für eine erfolgreiche Addition der Seitenketten gesehen. Zur

Bestimmung des Pfropfungsgrades wurden GPC-, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Messungen durchgeführt.

Tabelle 3-19: Ergebnisse der GPC-Messungen nach der „Click“-Reaktion (THF/PS-Standard); (*DMF/PS-Standard); statistische Kammpolymere sind grau unterlegt

Verbindung	M_n [g/mol]	D	Ausbeute [mg]
60	103800 [#]	3,05	560
61	47900	2,80	108
62	66000	10,40	112
63	74100	3,10	221
64	15300	2,30	78
65	41000	1,70	15

[#] Molmassenverteilung des Kammpolymers ist bimodal

Die GPC-Messungen (Tabelle 3-19) der Kammpolymere **60-64** zeigten nach der Umsetzung gegenüber den Rückgraten **54-58** (Tabelle 3-18) eine deutliche Zunahme der Molmasse. Für die alternierend aufgebauten Polymere **60-62** lag der Anstieg bei 30000 g/mol und höher, wobei für das Kammpolymer mit den TEG-Ketten **60** eine bimodale Molmassenverteilung und für die Verbindung mit den 2-Ethylhexylketten **62** trotz monomodaler Verteilung eine sehr hohe Polydispersität detektiert wurde. Dies ließ zum einen auf eine erfolgreiche Pfropfreaktion, jedoch ohne eine Aussage bezüglich des Umsatzgrades, und zum anderen auf die Bildung von nicht einheitlichen Produkten oder Aggregaten schließen. Welche Ursache diesem Sachverhalt zugrunde lag, sollte durch ergänzende Analysen, die im Folgenden und in Kapitel 4 beschrieben sind, untersucht werden. Bei den statistischen Copolymeren **63-64** betrug die Molmassenzunahme 20000 g/mol und mehr. Dieser etwas kleinere Anstieg gegenüber den alternierend aufgebauten Derivaten wurde auf den geringeren Anteil an kupplungsfähigen Gruppen pro Polymer zurückgeführt. Entgegen diesen deutlichen Erhöhungen der zahlenmittleren Molmassen nach der „Click“-Reaktion betrug die Zunahme für das Pfropfpolymer mit den statistisch eingebauten 2-Decyltetradecylketten **64** lediglich 3000 g/mol. Als Grund hierfür wurde der geringe Polymerisationsgrad der Hauptkette von etwa 15 konjugierten Wiederholungseinheiten angesehen. Unter der Annahme, dass der mittels Elementaranalyse bestimmte Anteil an Carbazoleinheiten bei 14 % lag, entsprach dies

etwa zwei Alkylgruppen pro Rückgrat. Somit war ein deutlicher Molmassenanstieg selbst bei einer quantitativen Umsetzung nicht zu erwarten. Prinzipiell muss bei den hier gezogenen Molmassenvergleichen beachtet werden, dass die Resultate für Kammpolymere nur als Richtwerte angesehen werden können. Da die verwendeten Standards aus linearen Polymeren bestanden, kann die Beeinflussung des hydrodynamischen Radius durch die Einführung von polymeren Seitenketten nicht exakt vorherbestimmt werden. Aus diesem Grund wurden anhand der GPC-Ergebnisse keine Berechnung über die Anzahl an umgesetzten Alkylgruppen durchgeführt. Stattdessen sollten zur Bestimmung des Pfropfungsgrades $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopische Untersuchungen erfolgen.

Die Umsetzung der freien Alkylgruppen zu 1,2,3-Triazolen kann anhand von IR-Spektren durch das Verschwinden der charakteristischen C-H-Valenzschwingungsbande für endständige Alkine (Lit: 3257 cm^{-1})⁵⁰ einhergehend mit der Detektion der Carbonylschwingungsbande (Lit: 1726 cm^{-1})³⁷ erfolgen. Letztere ist jedoch nur bei gleichzeitiger Abwesenheit der Alkylschwingungsbande ein Nachweis für die erfolgreiche „Click“-Reaktion, da diese auch bei einem Gemisch aus konjugiertem Rückgrat und nicht gepfropfter P(*t*-BA)-Kette auftreten würde.

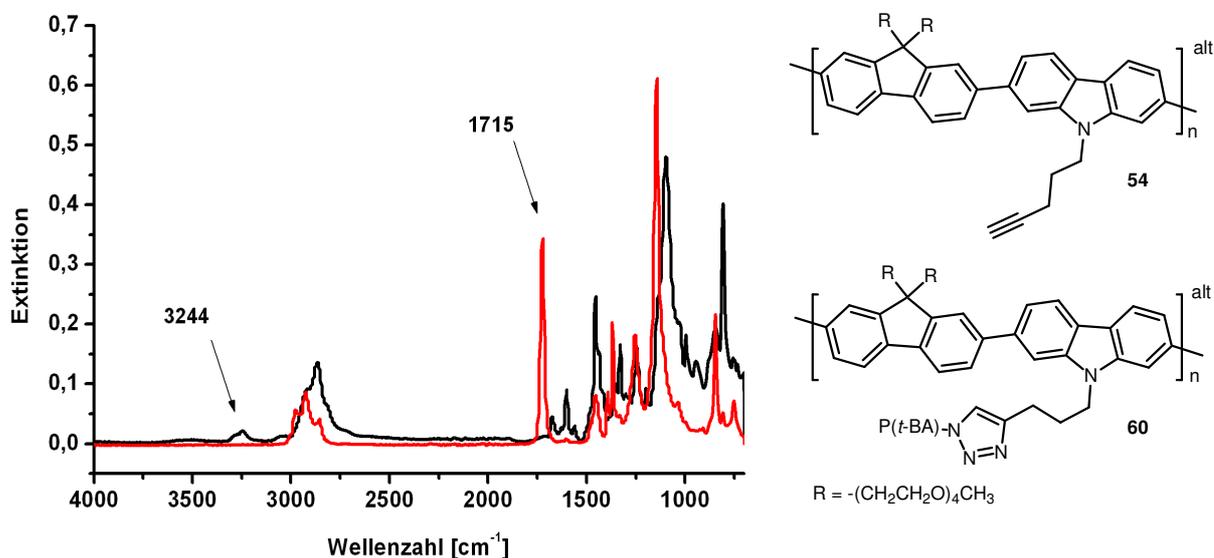


Abbildung 3-36: IR-Spektren des Carbazol-Fluoren-Copolymers vor der „Click“-Reaktion **54** (schwarz) und mit P(*t*-BA)-Seitenketten (M_n (P(*t*-BA)) = 6100 g/mol) nach der „Click“-Reaktion **60** (rot) (ATR-Kristall).

In Abbildung 3-36 sind exemplarisch die IR-Spektren der entschützten Hauptkette **54** und des geschützten Polyelektrolytkammpolymers **60** gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die

charakteristische C-H-Valenzschwingungsbande für endständige Alkylgruppen bei 3244 cm^{-1} am Polymerrückgrat (schwarz) nach der „Click“-Reaktion (rot) nicht mehr detektiert wurde. Des Weiteren wird die Einführung der P(*t*-BA)-Ketten durch die Carbonylschwingungsbande bei 1723 cm^{-1} deutlich, so dass aufgrund dieser Ergebnisse von einer quantitativen Umsetzung aller Kupplungsgruppen an der Hauptkette ausgegangen wurde. Darüber hinaus sind keine signifikanten Verunreinigungen durch die im Überschuss zugesetzten Seitenketten zu erkennen, da ansonsten eine Valenzschwingungsbande der Azidgruppe bei etwa 2100 cm^{-1} detektiert werden würde. Neben dem hier gezeigten Beispiel wurden auch für die Kammpolymere **61-65** Pfropfreaktionen an allen Kupplungsgruppen ohne Rückstände der Azidkomponente nachgewiesen.

Dieses Ergebnis sollte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen untermauert werden. Dabei kann die Einführung der P(*t*-BA)-Ketten im ^1H -NMR-Spektrum durch die Detektion neuer Signale bei $1,4\text{ ppm}^{22}$ für die *tert.*-Butylgruppen und im Bereich von $7,5 - 8,0\text{ ppm}^{42}$ für das 1,2,3-Triazolproton (Abbildung 3-37) sowie durch die Abwesenheit des Signals für terminale Alkine bei $2,1\text{ ppm}$ bestätigt werden kann. Allerdings ist das Auftreten des Singulets für die *tert.*-Butylschutzgruppen allein kein Beweis, da dies auch bei einem Substanzgemisch aus Haupt- und Seitenketten detektiert wird. Daher sollte zur Bestimmung des Pfropfungsgrades das Proton am 1,2,3-Triazol betrachtet werden, wobei das Intensitätsverhältnis bei einer quantitativen „Click“-Reaktion zwischen dem Proton des Triazols und der Protonen am alternierend aufgebauten Rückgrat 1 zu 12 betragen muss.

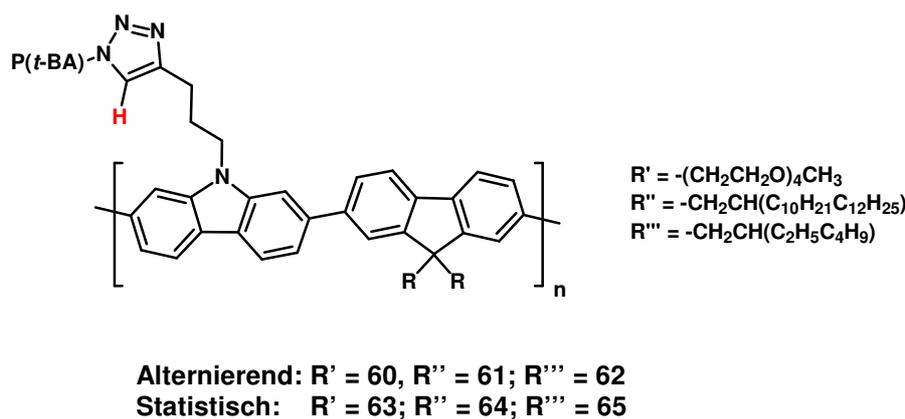


Abbildung 3-37: Proton des 1,2,3-Triazols für die Bestimmung des Umsatzgrades der 1,3-dipolaren Cycloaddition.

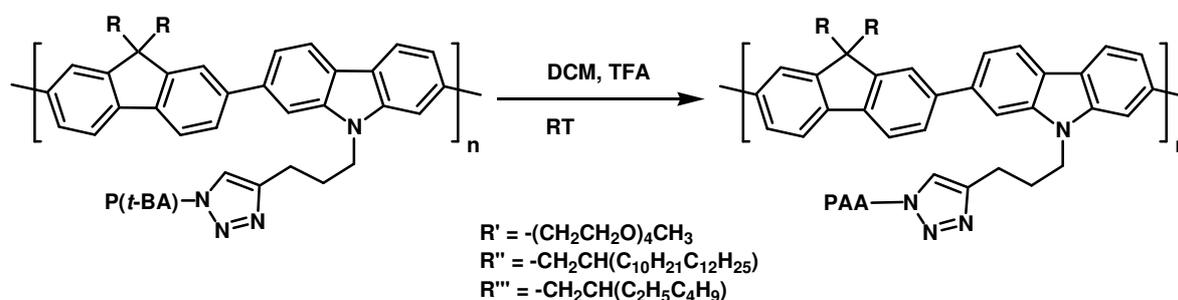
Es zeigte sich jedoch, dass eine genaue Zuordnung der Signale im Aromatenbereich aufgrund von Peaküberlagerungen mit den Signalen des Carbazol-Fluoren-Copolymers sowie einer

schwachen Intensität gegenüber dem *tert.*-Butylpeak nicht möglich war. Auch die Abwesenheit des Peaks für endständige Alkine konnte wegen des geringen Anteils an Dreifachbindungen im Kammpolymer nicht als eindeutiger Beweis für eine quantitative Pfropfreaktion angesehen werden.

Somit war anhand der IR-Spektren eine vollständige Umsetzung aller kupplungsfähigen Gruppen am Polymerrückgrat nachweisbar, die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lediglich durch die Detektion des Signals für *tert.*-Butylgruppen bestätigt werden konnte.

3.2.6 Abspaltung der *tert.*-Butylschutzgruppe unter Bildung einer Polyelektrolytkammstruktur

Nachdem die Darstellung geschützter, konjugierter Polyelektrolytkammpolymere mit unterschiedlichen polaren Substituenten und alternierendem bzw. statistischem Substitutionsmuster gelungen war, mussten diese in die entsprechenden geladenen Derivate überführt werden. Dazu wurden die neutralen Precursorpolymere **60-65** in Dichlormethan gelöst, mit Trifluoressigsäure (TFA) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 3-38).⁵¹ Diese lange Reaktionszeit wurde gewählt, um eine vollständige Entfernung der *t*-BA-Gruppen zu gewährleisten.⁵²



Alternierend: $\text{R}' = 60$, $\text{R}'' = 61$; $\text{R}''' = 62$
 Statistisch: $\text{R}' = 63$; $\text{R}'' = 64$; $\text{R}''' = 65$

$\text{R}' = 66$; $\text{R}'' = 67$; $\text{R}''' = 68$
 $\text{R}' = 69$; $\text{R}'' = 70$; $\text{R}''' = 71$

Abbildung 3-38: Abspaltung der *t*-BA-Schutzgruppen mittels TFA unter Bildung der Polyelektrolytkammpolymere 66-71.

Die Freisetzung der Polyacrylsäure konnte mittels IR-spektroskopischen Untersuchung, wie in Abbildung 3-39 zu erkennen, durch eine deutliche Schwingungsbande im Bereich von $3680 - 2220 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt werden. Diese Beobachtung, einhergehend mit einer Verbreiterung

der Bande bei 1723 cm^{-1} (Lit: 1730 cm^{-1}) gingen mit den in der Literatur beschriebenen Resultaten konform.²¹

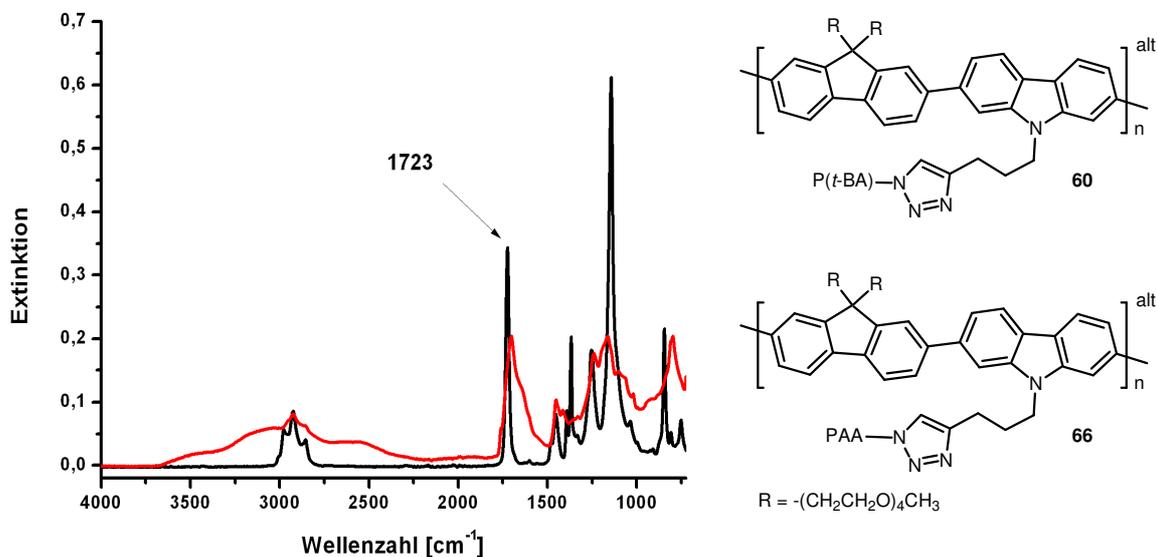


Abbildung 3-39: IR-Spektren des Carbazol-Fluoren-Copolymers mit geschützten Polyelektrolytseitenketten **60** (schwarz) und des Kammpolymers mit PAA-Seitenketten **66** (rot).

Allerdings ergaben ¹H-NMR-Messungen, dass für alle Kammpolymere schwache Signale bei 1,4 ppm für die *t*-BA-Gruppen vorlagen. Um eine Abschätzung über den Hydrolysegrad zu erhalten, wurde das Integrationsverhältnis zwischen den Methylestergruppen am ATRP-Starter zu den Methylgruppen in der Schutzgruppe ermittelt. Während für die geschützten Precursorverbindungen **60-65** ein Verhältnis von 3:~148 (-COOCH₃:-COOC(CH₃)₃) detektiert wurde, lag jenes nach der Abspaltung lediglich bei 3:2. Folglich wurde von einer nahezu quantitativen Freisetzung der Polyacrylsäureseitenketten ausgegangen, so dass die Darstellung von amphiphilen Polyelektrolytkammpolymeren mit variierender Zusammensetzung der Haupt- und Seitenketten erzielt werden konnte.

3.3 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel 3 wurde die Darstellung von verschieden aufgebauten Polyacrylsäurekammpolymeren beschrieben, die sowohl unterschiedlich polare, flexible Seitenketten als auch eine steife, unpolare π -konjugierte Hauptkette aus Carbazol- und Fluoreneinheiten besaßen. Dabei wurden sowohl „grafting onto“- , „grafting from“- und die

Makromonomermethode bezüglich ihrer Eignung für die Synthese von hochmolekularen, einheitlichen Kammpolymeren untersucht. Um eine Kontrolle über die Kettenlänge der Polyacrylsäure zu erzielen, erfolgte deren Polymerisation unter ATRP-Bedingungen. Dies hatte zur Folge, dass die indirekte Syntheseroute für die Polyelektrolyte gewählt werden musste, da eine direkte Umsetzung in Gegenwart der Kupfersalze nicht möglich ist.

Im ersten Schritt galt es konjugierte Monomere zu synthetisieren, die entweder die Polymerisation von *tert.*-Butylacrylat oder die Pfropfung der polymeren Seitenketten ermöglichten. Ersteres konnte durch die Darstellung eines neuartigen ATRP-Initiators mit einer 2,7-Diboronsäureester- bzw. 2,7-Dibromcarbazoleinheit realisiert werden, der zu Makromonomeren umgesetzt werden konnte. Für die Einführung der P(*t*-BA)-Ketten wurde ein Carbazolmonomer mit einem Pentinsubstituenten synthetisiert, das ebenfalls mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition zu Makromonomeren aufgebaut werden konnte. Außerdem wurden sowohl Carbazol- als auch Fluorenmonomere mit verzweigten Alkyl- sowie Tetraethylenglykolmonomethyletherketten dargestellt, welche die Bildung von unterschiedlichen amphiphilen Strukturen ermöglichten.

Nach den erfolgreichen Monomersynthesen wurde zunächst der Aufbau von Polycarbazolkammpolymeren unter YAMAMOTO- und SUZUKI-Reaktionsbedingungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit keiner der oben genannten Strategien für die Kammpolymerdarstellung hochmolekulare Produkte erhalten wurden. Als Ursache bei der „grafting onto“-Technik wurde eine zu geringe Löslichkeit der Polycarbazole trotz langer und verzweigter 2-Decyltetradecylsubstituenten angenommen. Die für die „grafting from“-Methode durchgeführten Polykondensationen mit dem Carbazolinitiator führten zu uneinheitlichen Oligomeren. Als Gründe wurden zum einen eine Nebenreaktion des Bromatoms im Starter und zum anderen eine Beeinflussung der Amidstruktur auf die SUZUKI-Reaktion vermutet. Da jedoch sowohl unter wasserfreien Bedingungen als auch mit einem halogenfreien Derivat keine einheitlichen hochmolekularen Polymere erhalten wurden, konnte für diese Annahme kein Beweis erbracht werden. Zudem wird in der Literatur die Umsetzung von Amidien *via* SUZUKI-Reaktion beschrieben, so dass möglicherweise die bereits genannte geringe Löslichkeit von Polycarbazolen als Ursache angesehen werden muss. Im Gegensatz dazu wurde für das Ausbleiben der Polykondensation mittels Makromonomerroute sowohl unter SUZUKI- als auch YAMAMOTO-Reaktionsbedingungen eine Abschirmung der Kupplungsgruppen durch die polymeren Substituenten in Betracht gezogen. Aufgrund dieser Resultate erfolgte eine Änderung der Synthesestrategie dahingehend, dass zur Erhöhung der Polymer-

löslichkeit Carbazol-Fluoren-Copolymere dargestellt und Amidbindungen in den Monomeren vermieden wurden.

Dies gelang durch die Umsetzung von Carbazolmakromonomeren mit Fluorenmonomeren, wobei erstere nicht mit Hilfe des Carbazolinitiators, sondern durch „Click“-Reaktion dargestellt wurden. Des Weiteren erfolgte ein Wechsel der Polarität des Kupplungspartners, der Base sowie des Lösungsmittels. Es zeigte sich jedoch, dass auch unter diesen Reaktionsbedingungen und trotz des Einsatzes eines amidfreien Makromonomers lediglich niedermolekulare Oligomere erzielt wurden. Infolgedessen waren die bereits vermutete Abschirmung sowie die möglicherweise nicht vorliegende Äquimolarität der Kupplungspartner aufgrund der polydispersen Makromonomere als Ursache für die niedermolekularen Produkte anzusehen.

Im Gegensatz dazu konnten unter SUZUKI-Bedingungen unterschiedlich substituierte Fluorenmonomere mit einem pentinfunktionalisierten Carbazol sowohl zu alternierend als auch statistisch aufgebauten Copolymeren für die „grafting onto“-Methode erhalten werden. Dabei zeigte sich, dass durch die Wahl des Fluoren-zu-Carbazol-Verhältnisses im Reaktionsansatz gezielt Einfluss auf die Zusammensetzung im Copolymer genommen werden konnte. Für die Pfropfung der azidterminierten P(*t*-BA)-Ketten hat sich eine zweistufige Reaktionsführung, bei der die TIPS-Abspaltung an der Alkylgruppe gesondert von der 1,3-dipolaren Cycloaddition stattfindet, gegenüber einer *in situ* „Click“-Reaktion durch einen höheren Umsatz ausgezeichnet. Allerdings konnte lediglich anhand von IR-spektroskopischen Untersuchungen ein quantitativer Pfropfungsgrad nachgewiesen werden. Eine Bestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie war aufgrund von Peaküberlagerungen nicht möglich. Abschließend erfolgte durch Abspaltung der *tert.*-Butylgruppen die Überführung der neutralen Precursorpolymere in die entsprechenden Polyelektrolytkammpolymere. Es wurde angenommen, dass die innen liegenden *t*-BA-Monomere abgeschirmt wurden und folglich keine quantitative Entschützung resultierte. Dennoch ist die Darstellung von verschieden aufgebauten Polyelektrolytkammpolymeren gelungen, die aufgrund variierender Substituenten am Fluoren, wie TEG-, 2-Ethylhexyl- und 2-Decyltetradecylketten, unterschiedliche amphiphile Strukturen besaßen. Letztgenanntes war besonders für die Untersuchung eines Zusammenhangs zwischen der Anordnung von geladenen zu neutralen sowie von polaren zu unpolaren Segmenten im Kammpolymer und der Ausbildung von geordneten Überstrukturen in der flüssigen Phase und an Oberflächen von Interesse.

3.4 Literaturverzeichnis

- 1 Brunner, E.; Jutz, C. *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl,
2 Bd. E6a/1, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York **1994**, 922.
- 3 Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Synthesis* **2003**, 16, 2470.
- 4 Freeman, A. W.; Urvoy, M.; Criswell, M. E. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5014.
- 5 Cadogan, J. I. G.; Cameron-Wood, M.; MacKie, R. K.; Searle, R. J. G. *J. Chem. Soc.*
6 **1965**, 4831.
- 7 Müller, A.H.E.; Cheng, G.; Böker, A.; Krausch, G. *Polymer Materials: Science &*
8 *Engineering* **2001**, 84, 91.
- 9 Fruth, A. *Dissertation* Universität Mainz **2009**.
- 10 Pieters, R. J.; Huc, I.; Rebek Jr., J. *Tetrahedron* **1995**, 51, 485.
- 11 Glaser, H. *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band 11/1,
12 G. Thieme Verlag, Stuttgart **1957**, S. 80.
- 13 Raffa, C. *Dissertation* TU Clausthal **2002**.
- 14 Huisgen, R. *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, A. Padwa, Ed.; Wiley & Sons,
15 Inc., New York **1984**, S. 1.
- 16 Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004.
- 17 Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discovery Today* **2003**, 8, 1128.
- 18 Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Chemistry*, 3. Aufl.,
19 Wiley & Sons, Inc., New-York **1999**, S. 655.
- 20 Okamoto, T.; Bao, Z. *J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10308.
- 21 Becker, H. G. O. *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 552.
- 22 Balczewski, P.; Szadowiak, A.; Bodzioch, A.; Bilas, T.; Wieczorek, W. M. Szyrej,
23 S. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 997.
- 24 Finkelstein, H. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1910**, 43, 1528.
- 25 Brandsma, L. *Preparativ Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam,
26 **1992**, S. 25-26, S. 122.
- 27 Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508.
- 28 Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 337.
- 29 Treat, N. D.; Ayres, N.; Boyes, S. G.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2006**, 39, 26.
- 30 Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, 33, 4039.
- 31 Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 895.
- 32 Rettig, H.; Krause, E.; Börner, H. G. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1251.
- 33 Venkataraman, S.; Wooley, K. L. *Macromolecules* **2006**, 39, 9661.
- 34 Adams, D. J.; Young I. J. *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.* **2008**, 46, 6082.
- 35 Senoo, M.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, 32,
36 8005.
- Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102,
1359.
- Dierschke, F. *Dissertation* Universität Mainz **2005**.
- Iraqi, A.; Wataru, I. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 442.
- Burmester, C. *Dissertation* TU Clausthal **2004**.
- Schlüter, A. D. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1533.
- Snow, A. W.; Foos, E. E. *Synthesis* **2003**, 4, 509.
- Xia, C.; Advincula, R. C. *Macromolecules* **2001**, 34, 5854.
- Stephan, T. *Dissertation* Universität Mainz **2002**.
- Golas, P. L.; Tsarevsky, N. V.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*
2006, 39, 6451.

- 37 Parrish, B.; Breitenkamp, R. B.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7404.
38 Kluger, C.; Binder, W. H. *J. Poly. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 485.
39 Agut, W.; Taton, D.; Lecommandoux S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5653.
40 Lutz, J.-F.; Börner, H. G.; Weichenhan, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*,
514.
41 Vogt, A. P.; Sumerlin, B. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5286.
42 Englert, B. C.; Bakbak, S.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5868.
43 Haque, S. A.; Park, T.; Xu, C.; Koops, S.; Schulte, N.; Potter, R. J.; Holmes, A. B.;
Durrant, J. R. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 435.
44 Zhang, M.; Müller, A. H. E. *J. Poly. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3461.
45 Nijkang, G.; Gauthien, M.; Li, J. *Polymer* **2008**, *49*, 1276.
46 Schlüter, A. D.; Rabe, J. P. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860.
47 Morin, J. F.; Lecerlc, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680.
48 Okamoto, T.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10308.
49 Bauer, R. E.; Clark, C. G.; Müllen, K. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1275.
50 Qin, A.; Jim, C. K. W.; Lu, W.; Lam, J. W. Y.; Häussler, M.; Dong, Y.; Sung, H. H.
Y.; Williams, I. D.; Wong, G. K. L.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2308.
51 Zhang, M.; Breiner, T.; Mori, H.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2003**, *44*, 1449.
52 Ma, Q.; Wooley, K. L. *J. Poly. Sci.: Part. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4805.

4 Untersuchungen konjugierter Polyelektrolytkampolymere in Lösung und an Oberflächen

In der Literatur wird für Polyelektrolyte im Hinblick auf ihr Verhalten in Lösung eine deutliche Veränderung gegenüber neutralen Polymeren beschrieben.¹ Ursächlich hierfür sind zum einen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Verbindungen und dem umgebenden Solvens und zum anderen elektrostatische Interaktionen zwischen den mehrfachgeladenen Strukturen und ihren Gegenionen oder weiteren Polyelektrolyten.^{2,3} Letztere können zur Ausbildung von dynamischen, Cluster-artigen Zusammenlagerungen, den sogenannten Domänen, führen.⁴ Diese resultieren in einem gegenüber neutralen Polymeren geänderten Diffusionsverhalten, welches mit Hilfe von dynamischen Lichtstreuexperimenten untersucht werden kann. Neben dem schnellen Diffusionsprozess von separierten Polymeren und ihren Gegenionen, der auch als „fast mode“ bezeichnet wird, werden Zusammenlagerungen zwischen mehreren Polyionen durch eine langsamere Diffusion, dem „slow mode“, angezeigt. Findet bei der Änderung der Ionenstärke des Lösungsmittels keine Unterdrückung des „slow mode“ statt, handelt es sich nicht um dynamische, sondern statische Aggregate, die nicht getrennt werden können.

Unter Verwendung eines konjugierten Rückgrates in Polyelektrolytstrukturen können bei der Ausbildung von Domänen oder Aggregaten nicht nur elektrostatische Wechselwirkungen infolge der geladenen Seitenketten auftreten, sondern auch π - π -Interaktionen zwischen den konjugierten Struktureinheiten resultieren. Letztere haben zur Folge, dass kettensteife Polymere eine Selbstorganisation zu definierten, zylindrischen Überstrukturen eingehen und eine Beeinflussung der optischen Eigenschaften bedingen können. Ersteres wurde beispielsweise für sulfonierte Poly(*para*-phenylene) von Wegner *et al.*⁵ und zweitgenanntes für carboxylatfunktionalisierte Fluoren-Phenylene-Copolymere von Bazan *et al.*⁶ beschrieben.

Elektrostatische Wechselwirkungen haben jedoch nicht ausschließlich eine Auswirkung auf intermolekulare Phänomene, sondern beeinflussen auch intramolekulare Prozesse. Während von flexiblen Polyelektrolyten eine starke Beeinflussung der Konformation durch elektrostatische Repulsionen bekannt ist, sind derartige Abstoßungseffekte bei gestreckten konjugierten Hauptketten minimal.⁷ Dennoch wurde für Poly(*para*-phenylene) mit Sulfonsäuregruppen ein semi-flexibles Verhalten beschrieben.^{7,8} Dies bedeutet, dass zwar keine signifikante Streckung des Rückgrates, aber ein Ausrichtungswechsel der konjugierten Monomere zueinander stattfindet. Diese Änderung zwischen den einzelnen

Wiederholungseinheiten kann eine verringerte Coplanarität und folglich eine Abnahme der Konjugation verursachen.^{9,10,11} Somit besteht bei konjugierten Polyelektrolyten die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen der effektiven Konjugationslänge und den Wechselwirkungen von geladenen Gruppen, die am Polymer gebunden sind.

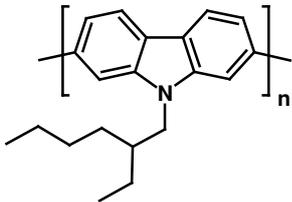
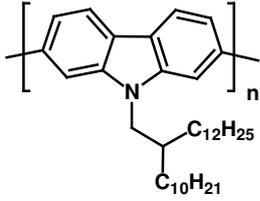
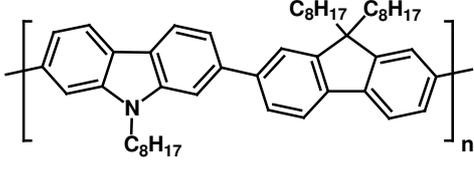
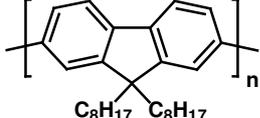
Neben den bisher aufgeführten Unterschieden in Lösung kann auch die Anordnung von geladenen und neutralen Polymeren auf Oberflächen variieren. Eine wichtige Einflussgröße stellt dabei die elektrostatische COULOMB-Wechselwirkung dar, die hauptsächlich von der Polymerladung, der Oberflächenladungsdichte sowie der Salzkonzentration in der Lösung abhängig ist.^{12,13} Des Weiteren haben auch die Molekülstruktur, die Wahl des Solvens und die Polyelektrolytart Auswirkung auf die Anlagerung.^{14,15} So kann durch den Einsatz von kettensteifen Polymeren gegenüber flexiblen Verbindungen eine geänderte Anordnung auf der Oberfläche bedingt werden. Denn anders als bei nicht starren Polymerketten ändern kettensteife Polymere ihre Konformation bei der Anlagerung nicht. Folglich ist eine parallele oder senkrechte Anordnung zur Oberfläche bei stäbchenförmigen Polymeren denkbar. Anhand von Modellrechnungen konnte Matsuyama *et al.* zeigen, dass die resultierende Orientierung eine Abhängigkeit gegenüber den vorliegenden Wechselwirkungen besitzt.¹⁶ Bei einer starken Attraktion zwischen Substrat und Polymer findet eine parallel Anordnung der stäbchenförmigen Verbindungen statt. Ein derartiges Phänomen wurde von Engelking *et al.* für Poly(*para*-phenylene) beschrieben.¹⁷ Ist jedoch die Anziehung nur gering, ordnen sich die Polymere bevorzugt senkrecht zur Oberfläche an, um einen möglichst geringen Kontakt zu erzielen.

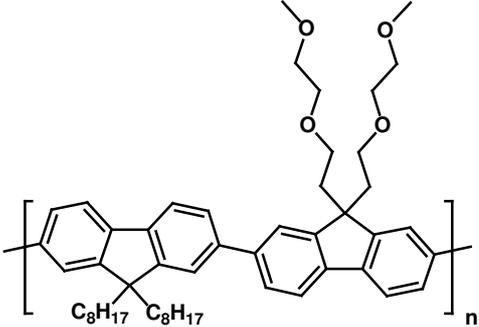
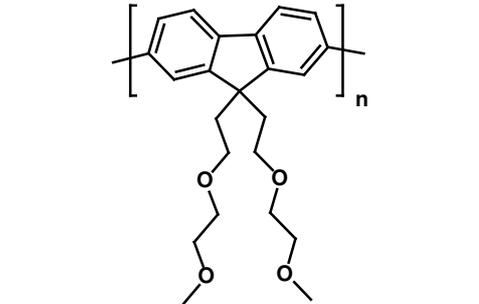
Nach der Darstellung der konjugierten Polyelektrolytkammpolymere **66-71** (Kapitel 3) sollten diese auf ihre optischen und selbstorganisierenden Eigenschaften untersucht werden. In diesem Zusammenhang galt es zu überprüfen, ob die möglicherweise stattfindende Ausbildung von geordneten Überstrukturen eine Abhängigkeit vom Aufbau der amphiphilen Kammstruktur zeigte. Zudem sollte eine gezielte Einflussnahme auf die Aggregationstendenz der hier beschriebenen Polyelektrolytkammpolymere durch einen Wechsel zwischen geladenen und neutralen Substituenten an der Carbazoleinheit untersucht werden.

4.1 UV-vis- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an konjugierten Polymeren

Zur Analyse von selbstorganisierenden Eigenschaften der Polyelektrolytkampolymere in Lösung wurden aufgrund des konjugierten Rückgrats sowohl UV-vis- als auch photolumineszenzspektroskopische Verfahren (PL) eingesetzt. Da keine Referenzwerte für die in dieser Arbeit synthetisierten Polyionen **66-71** sowie deren Precursorverbindungen **60-65** vorlagen, wurden unterschiedlich substituierte literaturbekannte Polycarbazole, Polyfluorene und Carbazol-Fluoren-Copolymere (Tabelle 4-1) zur Einordnung der erhaltenen Resultate eingesetzt. Es ist anhand der in Tabelle 4-1 aufgeführten Beispiele ersichtlich, dass die Lage der Absorptions- ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) und Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$) von der Art der polymerisierten Monomere und deren Substituenten abhängig ist.

Tabelle 4-1: Übersicht einiger in der Literatur beschriebener Absorptions- und Emissionsmaxima in Lösung für unterschiedlich substituierte Carbazol- und Fluoren-(co)-polymere

Strukturformel	Polymerbezeichnung	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm]
	Poly(<i>N</i> -(2-ethylhexyl)-2,7-carbazol) (PEHC) ¹⁸	381 CHCl ₃	416
	Poly(<i>N</i> -(2-decyltetradecyl)-2,7-carbazol) (PDTC) ¹⁹	393 THF	421
	Poly(<i>N</i> -(octyl-2,7-carbazol)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren)) (PCF) ²⁰	381 CHCl ₃	417
	Poly(9,9-dioctylfluoren) (PDOF) ²¹	389 THF	417

 <p>The structure shows an alternating copolymer chain. One repeat unit is a fluorene ring with two octyl groups (C₈H₁₇) at the 9,9-positions. The other repeat unit is a fluorene ring with two 3,6-dioxaheptyl chains at the 9,9-positions. The units are connected at their 2,7-positions. The entire chain is enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>	Poly((9,9-dioctyl-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-(3,6-dioxaheptyl)-2,7-fluoren)) ²²	393 Toluol	415
 <p>The structure shows a homopolymer chain of fluorene units. Each fluorene unit has two 3,6-dioxaheptyl chains attached at the 9,9-positions. The units are connected at their 2,7-positions. The entire chain is enclosed in brackets with a subscript 'n'.</p>	Poly(9,9- <i>bis</i> (3,6-dioxaheptyl)-2,7-fluoren) (BDOH-PF) ²³	385 THF	430

Neben der Beeinflussung von optischen Eigenschaften aufgrund unterschiedlicher Substitutionsmuster innerhalb der konjugierten Kammpolymere galt es zu untersuchen, ob eine Variation der Selbstanordnung infolge von elektrostatischen Wechselwirkungen vorlag. Dabei kann bei π -konjugierten Polymeren die Bildung von Aggregaten unter Beteiligung von π - π -Wechselwirkungen in veränderten optischen Eigenschaften resultieren.²⁴ Folglich eignen sich derartige Messungen für die Bestimmung des Aggregationsverhaltens von konjugierten Polyelektrolytkammpolymeren.

4.1.1 UV-vis- und Photolumineszenzuntersuchungen der konjugierten Polymerhauptketten und (un-)geladenen Polyelektrolytkammpolymere

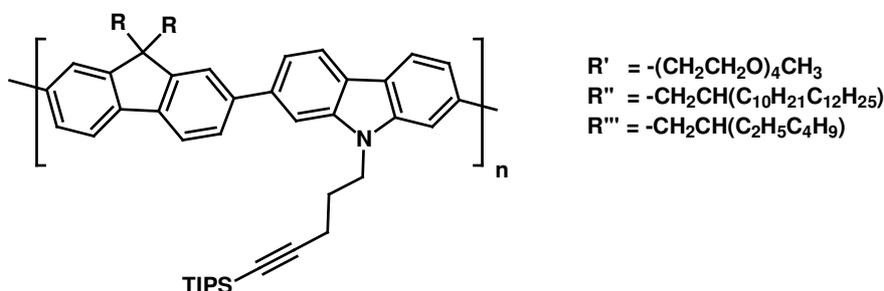
Bevor die Polyelektrolytkammpolymere **66-71** auf ihre optischen Eigenschaften untersucht wurden, erfolgten zunächst die Charakterisierungen der reinen Rückgrate **46-51** und anschließend die der Precursorverbindungen **60-65**. Ursache hierfür waren folgende Gründe: Erstens lagen für die in dieser Arbeit dargestellten Carbazol-Fluoren-Copolymere keine Referenzwerte vor, da in der Literatur lediglich strukturähnliche Polymere beschrieben werden (Tabelle 4-1). Zweitens galt es zunächst unabhängig von den Polyelektrolytseitenketten eine Beeinflussung der unterschiedlich polaren Substituenten an den Fluoreneinheiten auf die optischen Eigenschaften des konjugierten Systems zu untersuchen. Drittens sollten nach der Pfropfung der geschützten Polyelektrolytketten mögliche konformative Änderungen

entlang des Rückgrates ermittelt werden. Die Charakterisierung der geschützten Polyelektrolytkampolymere stellte sicher, dass Konformationsänderungen durch sterische und elektrostatische Wechselwirkungen getrennt voneinander betrachtet werden konnten.

4.1.2 Konzentrationsabhängige UV-vis- und PL-Messungen der Hauptketten 46-51

Die Bildung von Aggregaten, unter Beteiligung von π - π -Wechselwirkungen, kann anhand optischer Untersuchungen nachgewiesen werden. In den UV-vis- und Fluoreszenzspektren wird dies durch eine Abflachung und Verbreiterung der Banden angezeigt.¹⁹ Des Weiteren findet eine Verschiebung der Bandenmaxima gegenüber isolierten Polymeren statt,²⁵ wobei für H-Aggregate (parallele Orientierung der Moleküle) eine Blau-Verschiebung des Absorptionsmaximums beschrieben und für J-Aggregate („head-to-tail“ Orientierung) eine bathochrome Veränderung beobachtet wird.²⁴ Um derartige Änderungen nachweisen zu können, werden konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt, da die ggf. auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen mit steigender Konzentration zunehmen. Tritt bei einer Verringerung der Polymerkonzentration im PL-Spektrum eine Verschiebung des Bandenmaximums auf und nimmt die Ausbildung von Vibrationsfeinstrukturen zu, liegen aggregierte Polymere vor.

Die Absorptions- und Emissionsmessungen der Hauptkette **46-51** (Abbildung 4-1) wurden in dem von Leclerc *et al.* beschriebenen Konzentrationsbereich ($c \sim 10^{-6}$ M) durchgeführt.²⁴ Damit eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Spektren vorlag, musste ein Lösungsmittel gewählt werden, in dem alle Copolymere **46-51** solvatisiert werden konnten. Aus diesem Grund wurde THF verwendet.



Alternierend: $R' = 46$, $R'' = 47$; $R''' = 48$

Statistisch: $R' = 49$; $R'' = 50$; $R''' = 51$

Abbildung 4-1: Alternierend und statistisch aufgebaute Carbazol-Fluoren-Copolymere mit unterschiedlichen Substituenten am Fluorenbaustein.

Nach den Messungen (Tabelle 4-2) zeigte sich, dass die Absorptionsmaxima, welche auf einen π - π^* -Übergang zurückzuführen sind, bei 381-393 nm und die Emissionsmaxima im Bereich von 417-422 nm detektiert wurden. Somit lagen die erhaltenen Messwerte im selben Absorptions- und Emissionsbereich wie die in Tabelle 4-1 aufgeführten Referenzpolymere. Dies wurde für die Verbindungen **46-51** als Hinweis auf die in der Literatur für Polycarbazole, -fluorene und Carbazol-Fluoren-Copolymere beschriebene gestreckte Konformation gewertet.

Tabelle 4-2: Konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsmaxima [nm] der Carbazol-Fluoren-Rückgrate 46-51 in THF; statistische Copolymere sind grau unterlegt

Polymer c [mol/L]	46	47	48	49	50	51
$2,0 \cdot 10^{-6}$	<u>392</u>	<u>391</u>	<u>389</u>	<u>393</u>	<u>382</u>	<u>386</u>
	422	419	420	422	418	419
$1,0 \cdot 10^{-6}$	<u>392</u>	<u>389</u>	<u>390</u>	<u>393</u>	<u>381</u>	<u>386</u>
	421	419	419	421	418	418
$0,5 \cdot 10^{-6}$	<u>391</u>	<u>390</u>	<u>390</u>	<u>393</u>	<u>381</u>	<u>386</u>
	421	420	419	421	417	417

In Abbildung 4-2 sind die Absorptions- und Emissionsspektren des alternierenden Carbazol-Fluoren-Copolymers mit 2-Decyltetradecylketten **47** dargestellt. Die Absorptionsspektren zeigten je eine strukturlose Bande, die darauf schließen ließen, dass das Polymer im Grundzustand (S_0) relativ flexibel und nicht planar war.²⁴

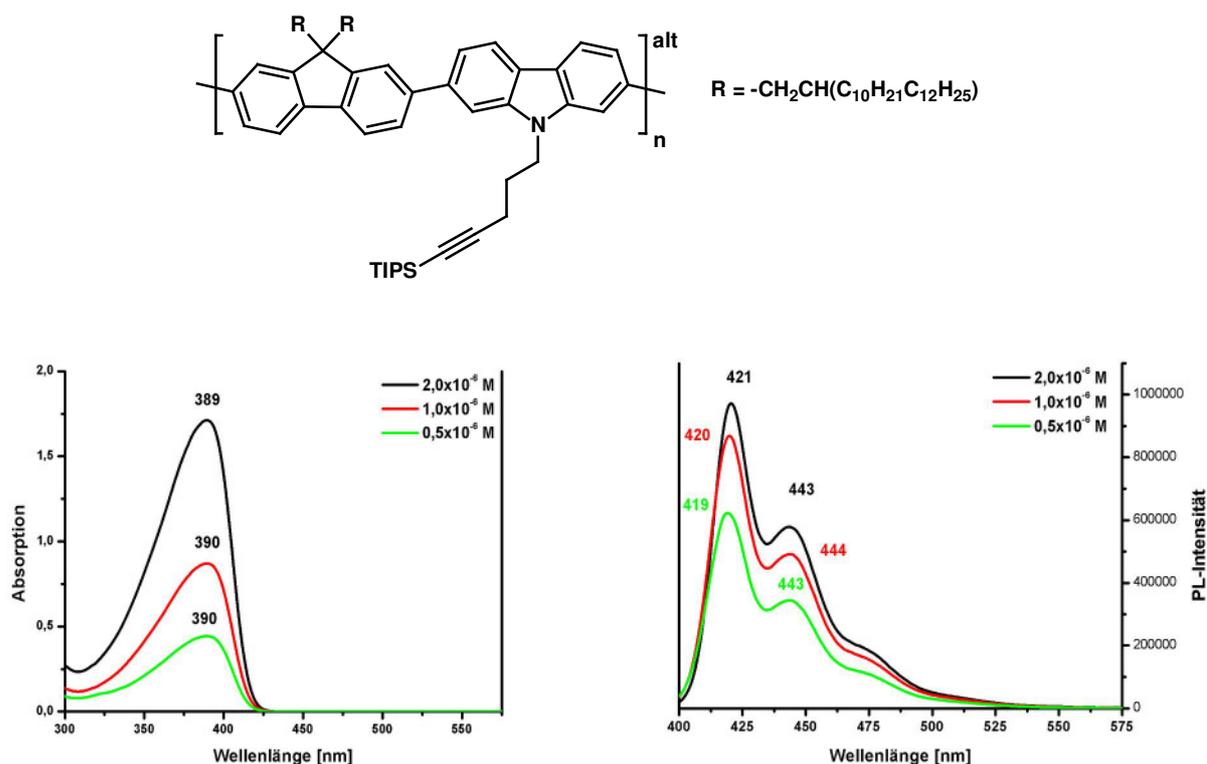


Abbildung 4-2: Konzentrationsabhängige Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) des alternierenden Carbazol-Fluoren-Copolymers mit 2-Decyltetradecylketten **47** in THF.

Im Gegensatz dazu wiesen die Fluoreszenzspektren (Abbildung 4-2) vibronische Feinstrukturen auf, wodurch von einer höheren Coplanarität für den ersten angeregten Zustand (S_1) ausgegangen wurde.²⁴ Infolge der konzentrationsunabhängigen Lage aller Maxima sowie der Vibrationsstrukturen in den Emissionsspektren wurde angenommen, dass keine Aggregate aufgrund von π - π -Wechselwirkungen vorlagen. Die hier gezeigten Spektrenverläufe entsprachen denen für die Copolymere mit TEG-Ketten **46** und **49** sowie für das statistisch aufgebaute Polymerrückgrat mit 2-Decyltetradecylsubstituenten **50**.

Abweichend zu diesen Ergebnissen besaßen die Hauptketten mit 2-Ethylhexylsubstituenten **48** und **51** zwar ähnliche Absorptionseigenschaften und Emissionsspektren mit vibronischer Feinstruktur, jedoch waren die Emissionsintensitäten nicht proportional zur Konzentration (Abbildung 4-3).

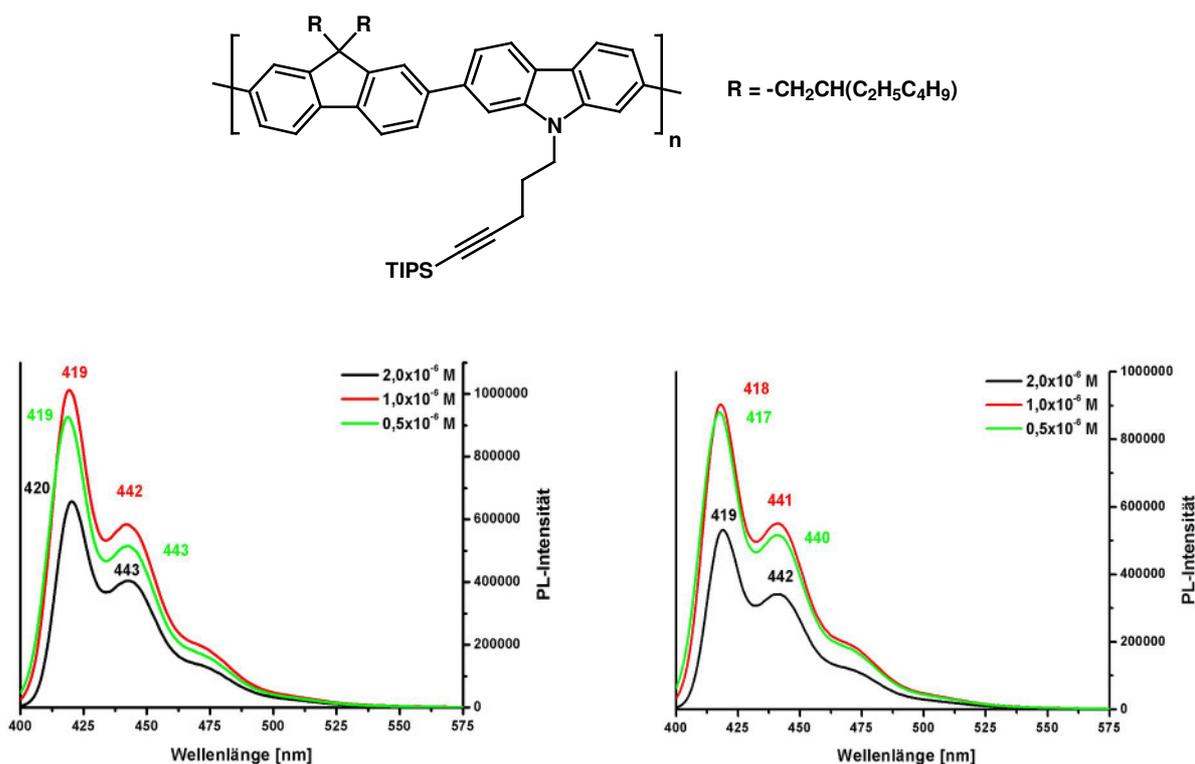


Abbildung 4-3: Konzentrationsabhängige Emissionsspektren des alternierend aufgebauten Copolymer **48** (links) und des statistischen Copolymer **51** (rechts) mit 2-Ethylhexylketten.

Wie in Abbildung 4-3 zu erkennen, war die Intensität für die höchste Konzentration ($c = 2,0 \cdot 10^{-6}$ M) sowohl für die alternierend aufgebaute Verbindung **48** als auch für das statistische Copolymer **51** am geringsten. Unterhalb dieser Konzentration bestand ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Emissionsintensität. Dieser Sachverhalt wies auf die Bildung von Excimeren hin, die im Gegensatz zur Grundzustandsaggregation nicht durch Wechselwirkungen zwischen Polymeren im elektronischen Grundzustand, sondern durch Interaktionen zwischen einem angeregten und einem benachbarten nicht angeregten Molekül entstehen. Derartige Interaktionen haben vermehrt strahlungslose Deaktivierungen zur Folge, die in einer geringeren Fluoreszenzintensität resultieren.

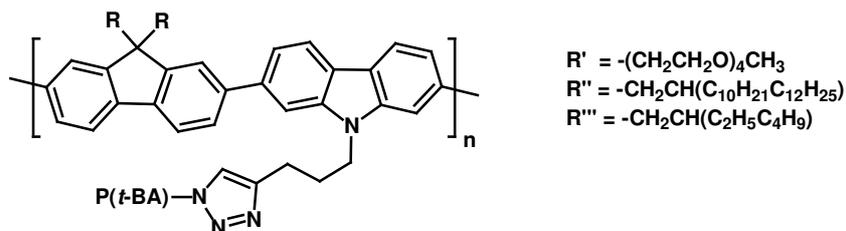
Ein Vergleich der Maximalagen (Tabelle 4-2) in Abhängigkeit des Fluorensubstituenten zeigte, dass die Absorptionsspektren für die Copolymere mit TEG-Ketten **46** und **49** bathochrom (1-11 nm) gegenüber den Derivaten mit Alkylketten **47**, **48**, **50** und **51** verschoben sind. Da, wie zuvor erläutert, für die etherhaltigen Verbindungen **46** und **49** eine konzentrationsunabhängige Lage der Bandenmaxima sowie vibronische Strukturen in den Emissionsspektren vorlagen, wurde keine Aggregation infolge von π - π -Wechselwirkungen

angenommen. Stattdessen war möglicherweise eine veränderte Konformation die Folge von Abstoßungseffekten aufgrund der unterschiedlich polaren Substituenten innerhalb der Copolymere **46** und **48**. Diese Vermutung geht mit den in Tabelle 4-1 aufgeführten UV-vis-Eigenschaften verschiedener konjugierter Polymere konform. So wird für das Polyfluoren mit alternierenden *n*-Octyl- und Etherketten eine bathochrome Absorptionsverschiebung gegenüber BDOH-PF und Poly(9,9-dioctylfluoren) beschrieben.^{21,23} Darüber hinaus könnten aber auch Aggregate, die nicht auf „ π - π -stacking“, sondern auf Amphiphilie beruhen, vorgelegen haben. Ob letztgenanntes zutreffend ist, wird in Kapitel 4.2.1 näher erläutert.

Neben dem Einfluss der Substituentenpolarität sollte ebenfalls eine Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Anordnung der konjugierten Monomere entlang der Hauptkette untersucht werden. Während die Differenzen zwischen den Emissionsmaxima maximal 3 nm betragen, traten bei den UV-vis-Spektren Unterschiede bis 9 nm auf. Dies ließ darauf schließen, dass der Einfluss der Seitenkettenanordnung im Grundzustand größer als im angeregten Zustand war. Die größte Abweichung zwischen den alternierenden und statistischen Derivaten lag bei den Copolymeren mit 2-Decyltetradecylketten **47** und **50** vor. Eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima der Verbindung **50** gegenüber dem Rückgrat **47** war nicht erwartet worden. Anhand der in Tabelle 4-1 aufgeführten Beispiele kann entnommen werden, dass das Maximum im UV-vis-Spektrum von Poly(9,9-dioctylfluoren) gegenüber dem des alternierenden Carbazol-Fluoren-Derivats (PCF) bathochrom verschoben ist. Somit hätte durch den höheren Fluorenanteil im statistischen Copolymer ebenfalls eine Rotverschiebung der Bandenlage detektiert werden müssen. Als Ursache für die entgegengesetzte Änderung wurde der geringere Polymerisationsgrad für die Hauptkette **50** gegenüber **47** angenommen. Im Gegensatz dazu trat beim statistischen polaren Copolymer **49** keine hypsochrome Verschiebung im Vergleich mit dem alternierenden Derivat **46** auf. Dies war ein weiterer Hinweis dafür, dass die bei den etherhaltigen Verbindungen **46** und **49** vorliegenden Polaritätsunterschiede einen höheren Einfluss auf die Aggregationstendenz und Konformation besaßen als sterische Wechselwirkungen. Nähere Untersuchungen zu variierenden Eigenschaften der Hauptketten **46-51** infolge des unterschiedlichen Substitutionsmuster entlang des Polymerrückgrates werden in Kapitel 4.2 diskutiert.

4.1.3 Konzentrationsabhängige UV-vis- und PL-Messungen der geschützten Polyelektrolytkampolymere 60-65

Nachdem der Einfluss der unterschiedlich polaren Fluorensubstituenten und deren Anordnung in der konjugierten Hauptkette auf die optischen Eigenschaften der Copolymere untersucht worden war, erfolgte die Charakterisierung der geschützten Polyelektrolytkampolymere **60-65** (Abbildung 4-4).



Alternierend: $R' = 60$, $R'' = 61$; $R''' = 62$

Statistisch: $R' = 63$, $R'' = 64$; $R''' = 65$

Abbildung 4-4: Geschützte Polyelektrolytkampolymere mit alternierender oder statistischer Carbazol-Fluoren-Hauptkette.

Aufgrund der Pfropfung von polymeren Seitenketten wurde eine erhöhte sterische Abstoßung entlang der Kammstruktur nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition erwartet. Dabei wurde angenommen, dass die sterischen Wechselwirkungen in den alternierend aufgebauten Rückgraten **60-62** wegen des geringeren Abstands zwischen den Carbazoleinheiten stärker ausgeprägt sind als in den statistischen Derivaten **63-65**.

Eine Gegenüberstellung zwischen den Ergebnissen der Hauptketten **46-51** (Tabelle 4-2) mit den Pfropfungsprodukten **60-65** (Tabelle 4-3) ergab, dass bei allen Kampolymeren durch die Einführung der P(*t*-BA)-Ketten eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima eintrat. Dies konnte auf eine geringfügig geänderte Ausrichtung zwischen den konjugierten Monomeren hindeuten, die eine Erhöhung der Konjugation und Coplanarität der konjugierten Monomere bewirkte.²⁶ Allerdings waren alle detektierten Absorptionsmaxima (378-395 nm) gegenüber denen für konjugierte Leiterpolymere beschriebenen Werte von $\lambda_{\max}^{\text{abs}} > 446$ nm hypsochrom verschoben, so dass aufgrund der in den Kampolymeren **60-65** vorliegenden sterischen Wechselwirkungen keine vollständige Planarität der Hauptketten erzielt wurde.²⁷

Tabelle 4-3: Konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsmaxima [nm] der geschützten Polyelektrolytkampmpolymeren 60-65 in THF; statistische Kampmpolymeren sind grau unterlegt, in Klammern die Differenz zu den jeweiligen Werten der Hauptketten

Polymer c [mol/L]	60	61	62	63	64	65
$2,0 \cdot 10^{-6}$	<u>395 (+3)</u>	<u>395 (+4)</u>	<u>393 (+4)</u>	<u>394 (+1)</u>	<u>379 (+3)</u>	<u>387 (+1)</u>
	424 (+2)	423 (+4)	420 (+0)	422 (+0)	418 (+0)	419 (+0)
$1,0 \cdot 10^{-6}$	<u>395 (+3)</u>	<u>394 (+5)</u>	<u>392 (+2)</u>	<u>394 (+1)</u>	<u>378 (+3)</u>	<u>387 (+1)</u>
	423 (+2)	422 (+3)	421 (+1)	421 (+0)	418 (+0)	418 (+0)
$0,5 \cdot 10^{-6}$	<u>395 (+4)</u>	<u>394 (+4)</u>	<u>393 (+3)</u>	<u>394 (+1)</u>	<u>378 (+3)</u>	<u>387 (+1)</u>
	422 (+1)	422 (+2)	420 (+1)	421 (+0)	417 (+0)	418 (+1)

Die Differenzen der Absorptionsmaxima zwischen den reinen Rückgraten **46-51** und den geschützten Kampmpolymeren **60-65** betragen in THF 1-5 nm. Bei den alternierenden Kampmpolymeren **60**, **62** und **64** trat eine Rotverschiebung um 3-5 nm auf. Beispielhaft seien an dieser Stelle die konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren des neutralen Kampmpolymeren **61** mit alternierendem Einbau von 2-Decyltetradecylketten in Abbildung 4-5 dargestellt.

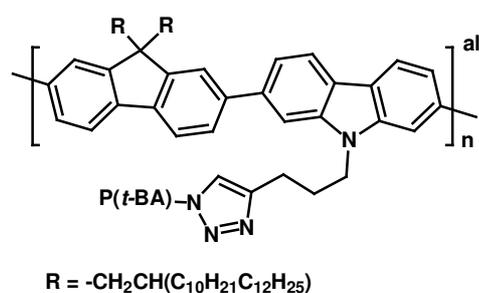
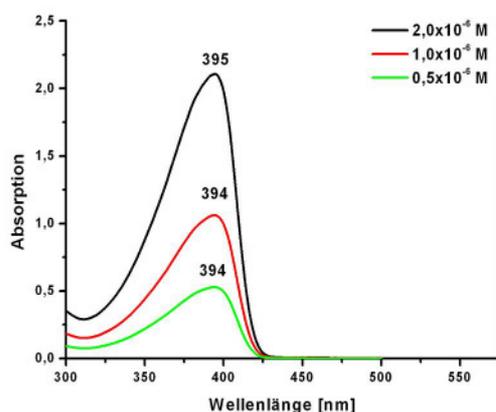


Abbildung 4-5: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren in THF des geschützten Polyelektrolytkampmpolymeren 61.

Ein Vergleich der Absorptionsspektren des Rückgrats **47** und des neutralen Kampmpolymeren **61** zeigte, dass nach der Einführung der geschützten Seitenketten die Bandenmaxima der Verbindung **61** gegenüber denen der Hauptkette **47** um 4-5 nm bathochrom verschoben waren. Eine derartige Beobachtung bei Polyfluorenen wurde von Reynolds *et al.* mit einer

geänderten Konformation des konjugierten Rückgrates einhergehend mit einer Erhöhung des effektiven Konjugationslänge erklärt.²⁸ Als Ursache sind einerseits erhöhte intramolekulare sterische Abstoßungen zwischen den Seitenketten und andererseits intermolekulare Wechselwirkungen, die zur Ausbildung von Aggregaten führen, möglich. Welche der genannten Möglichkeiten zutrifft, wird in Kapitel 4.2.2 anhand der Resultate aus den Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung erläutert.

Die schwächsten Änderungen (1 nm) des Absorptionsverhalten traten bei den statistischen Kampfpolymeren mit TEG- **63** und 2-Ethylhexylkette **65** auf. Dies wurde wegen des niedrigen Carbazol- und folglich des geringen kupplungsfähigen Alkinanteils im Copolymer erwartet. Neben der kleineren Anzahl an gepfropften Substituenten konnte auch der Abstand zwischen den polymeren Seitenketten größer sein als bei einem streng alternierenden Einbau. Folglich fanden keine signifikanten Konformationsänderungen aufgrund sterischer Repulsionen in den Precursorpolymeren **63** bzw. **65** gegenüber den reinen Hauptketten **49** bzw. **51** statt.

Bei der Lage der Emissionsmaxima traten für die Pfropfpolymerer **60-65** gegenüber den reinen Rückgraten **46-51** keine Verschiebungen bzw. nur sehr geringe bathochrome Änderungen um 1-5 nm auf. Exemplarisch sind an dieser Stelle die konzentrationsabhängigen Emissionsspektren des neutralen Kampfpolymeren **61** mit alternierendem Einbau von 2-Decyltetradecylketten in Abbildung 4-6 dargestellt.

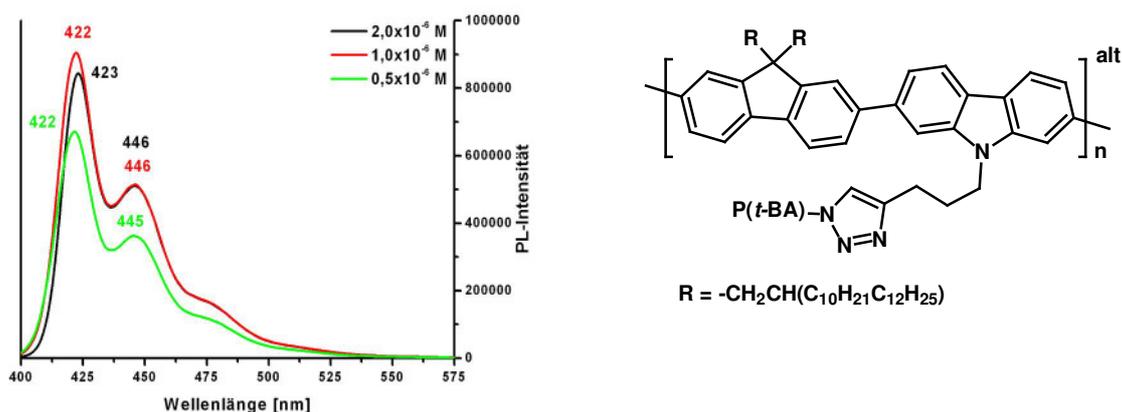


Abbildung 4-6: Konzentrationsabhängige Emissionsspektren in THF des geschützten Polyelektrolytkampfpolymeren **61**.

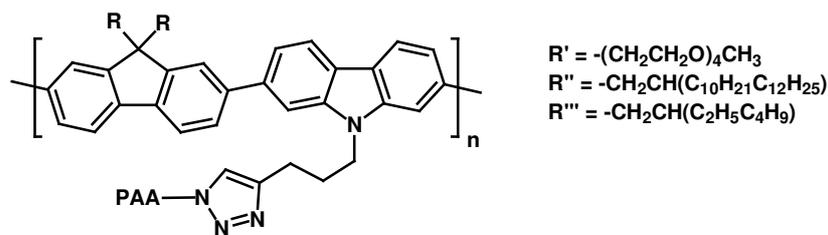
Die Photolumineszenzspektren wiesen neben dem Hauptmaximum bei 422 nm zwei vibronische Banden bei 445 nm und ~ 475 nm auf. Dies entspricht den Emissionsspektren vieler Polyfluorene, deren Maxima bei 415-420 nm liegen, begleitet von Vibrationsbanden

bei 438-445 nm und 470-475 nm.²⁹ Die Stokes-Verschiebung betrug 27 nm und ging mit den für Polyfluorene beschriebenen Wert von etwa 30 nm konform.²⁹ Außerdem zeigten die konzentrationsabhängigen Fluoreszenzmessungen, dass die Emissionsspektren für die untersuchten Konzentrationen identisch waren und keine signifikante Verschiebung der Maxima auftrat. Allerdings fand im Gegensatz zu den Photolumineszenzspektren der Kammpolymere **60** und **62-65** beim Konzentrationswechsel eine leichte Veränderung des Intensitätsverhältnis ($I_{0,1}/I_{0,0}$) zwischen dem Haupt- und Nebenmaximum statt. Von Schubert *et al.* wurde ein derartiger Effekt in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge an PPE-PPV-Copolymeren beobachtet und auf eine Änderung des Torsionswinkels zwischen den Monomeren entlang der Hauptkette zurückgeführt.³⁰ Dieses Ergebnis stimmte mit der Erwartung überein, dass die sterischen Wechselwirkungen nach der Seitenkettenpfropfung für das Kammpolymer **61** infolge des alternierenden Aufbaus sowie der sterisch anspruchsvollsten Substituenten an den Fluoreneinheiten am größten war.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die Einführung der polymeren Seitenketten eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima für alle Kammpolymere **60-65** detektiert wurde. Im Hinblick auf einen allgemein gültigen Einfluss der Seitenkettenpolaritäten sowie der Anordnung der Comonomere innerhalb der Hauptkette auf die optischen Eigenschaften der Pfropfpolymere **60-65** hatte es den Anschein, dass sterische Wechselwirkungen einen größeren Einfluss als Polaritätsunterschiede besaßen. Ob jedoch die Rotverschiebung eine Folge von intramolekularen sterischen Wechselwirkungen oder auf die Ausbildung von Aggregation zurückzuführen war, konnte erst mittels den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Lichtstreuexperimenten näher untersucht werden.

4.1.4 Konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsuntersuchungen der Poly-elektrolytkammpolymere 66-71

Nachdem die Einführung der P(*t*-BA)-Ketten nur minimale Veränderung der optischen Eigenschaften für die neutralen Kammpolymere **60-65** gegenüber den reinen Rückgraten **46-51** ergeben hatten (Kapitel 4.1.3), sollten durch die Abspaltung der *t*-BA-Schutzgruppen mögliche elektrostatische Wechselwirkungen untersucht werden.



Alternierend: $R' = 66$; $R'' = 67$; $R''' = 68$

Statistisch: $R' = 69$; $R'' = 70$; $R''' = 71$

Abbildung 4-7: Polyacrylsäurekampolymere mit statistischen und alternierenden Carbazol-Fluoren-Hauptketten und unterschiedlichen Fluorensubstituenten.

Dabei zeigte sich, dass nach der Überführung in die Polyelektrolytform nicht mehr für alle Polymere **66-71** eine Löslichkeit in THF vorlag. Aus diesem Grund wurden die UV-vis- und PL-Messungen in DMF durchgeführt. Lediglich für die Verbindung **71** mit statistischem Einbau von 2-Ethylhexylketten konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, welches eine Solvatisierung dieses Kampolymers ermöglichte. Jenes war aufgrund des hohen Fluoren- und somit neutralen Alkylanteils innerhalb des Pfropfpolymers nicht erwartet worden. Der als mögliche Ursache in Frage kommende hohe Polymerisationsgrad ist nicht plausibel, da dieser auch bei dem Precursorpolymer **65** vorlag, so dass keine Erklärung für diesen Sachverhalt gefunden werden konnte.

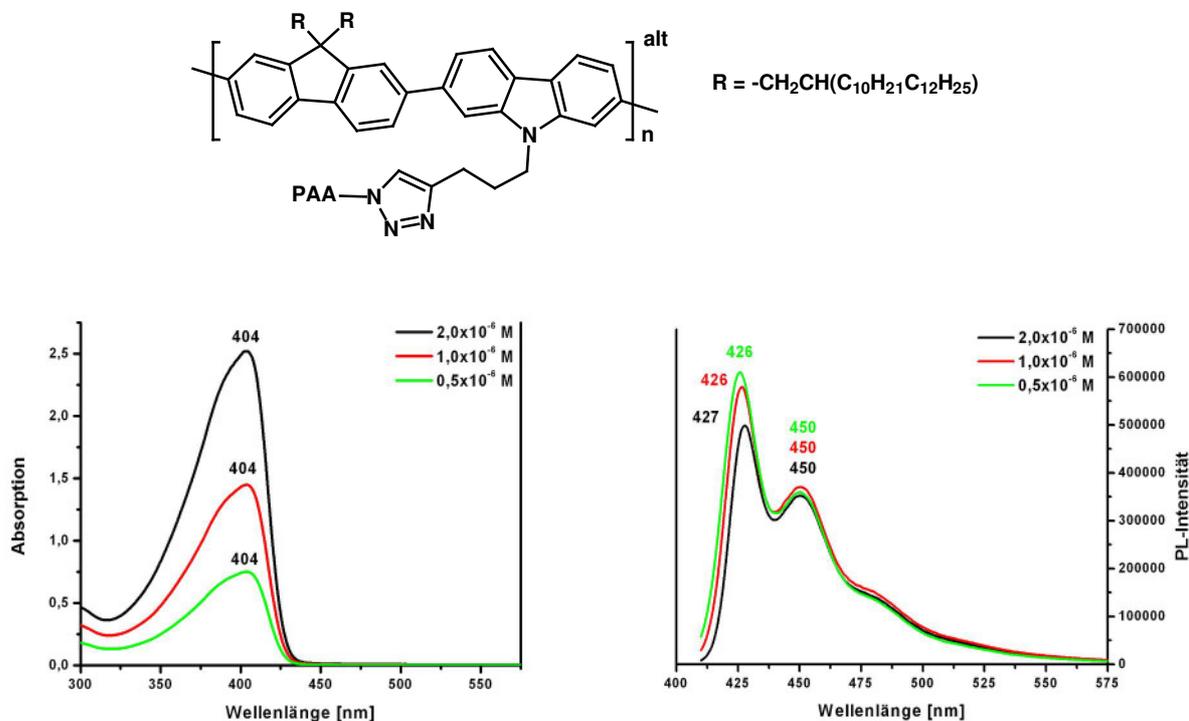


Abbildung 4-8: Konzentrationsabhängige Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) in DMF des Polyelektrolytkampolymers **67**.

Exemplarisch für die detektierten Absorption- und Emissionsspektren der untersuchten Polyelektrolytkammppolymere **66-70** sind an dieser Stelle die Ergebnisse für die Verbindung **67** (Abbildung 4-8) dargestellt. Da für alle charakterisierten Polyelektrolytkammppolymere ähnliche optische Eigenschaften detektiert wurden, erfolgte keine gesonderte Darstellung jedes Spektrums. In Abbildung 4-8 ist zu erkennen, dass keine signifikante Verschiebung der Bandenlage in Abhängigkeit der Konzentration auftrat. Allerdings nahm das Intensitätsverhältnis ($I_{0,1}/I_{0,0}$) der Fluoreszenzbanden mit steigender Konzentration der Polyelektrolytkammppolymere zu. Dieses Phänomen wurde, wie in Kapitel 4.1.3 erwähnt, von Schubert *et al.* für PPE-PPV-Copolymere mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen als Hinweis für eine Änderung des Torsionswinkels zwischen den Monomeren entlang der Hauptkette gedeutet.³⁰ Da bei den hier gezeigten Spektren jedoch keine Änderungen der polymeren Substituentenlängen, sondern nur der Konzentration vorlagen, wurde eine derartige Ursache ausgeschlossen. Infolge der Intensitätsabnahme des Hauptmaximums mit steigendem Polyelektrolytgehalt wurde als möglicher Grund die Bildung von Aggregaten angenommen.³¹ Diese Vermutung sollte mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten (Kapitel 4.2) bestätigt werden.

Tabelle 4-4: Konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsmaxima [nm] der Polyelektrolytkammppolymere 66-71 in DMF sowie die molaren Extinktionskoeffizienten [L/mol·cm] bei $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ für $c = 0,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L; * aufgrund einer zu starken Absorption wurden Lösungen mit den Konzentrationen $0,5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $0,25 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $0,13 \cdot 10^{-6}$ mol/L gemessen; statistische Kammppolymere sind grau unterlegt, in Klammern die Differenz zu den jeweiligen Werten der Precursorverbindungen

Polymer ϵ c [mol/L]	66	67	68	69*	70	71
	2062·10³	1502·10³	1170·10³	3988·10³	122·10³	
2,0·10⁻⁶	<u>402 (+7)</u> 429 (+5)	<u>404 (+9)</u> 427 (+4)	<u>397 (+4)</u> 426 (+6)	<u>404 (+10)</u> 428 (+6)	<u>380 (+1)</u> 423 (+5)	unlöslich
1,0·10⁻⁶	<u>401 (+6)</u> 428 (+5)	<u>404 (+10)</u> 426 (+4)	<u>398 (+6)</u> 425 (+4)	<u>405 (+11)</u> 427 (+6)	<u>380 (+2)</u> 421 (+3)	unlöslich
0,5·10⁻⁶	<u>401 (+6)</u> 427 (+5)	<u>404 (+10)</u> 426 (+4)	<u>398 (+5)</u> 424 (+4)	<u>405 (+11)</u> 426 (+5)	<u>381 (+3)</u> 421 (+4)	unlöslich

Wie anhand der in Tabelle 4-4 aufgeführten molaren Extinktionskoeffizienten ersichtlich, betragen die berechneten Werte 122000-3988000 L/mol·cm. Folglich überstiegen jene Resultate den von Nothofer *et al.* für Polyfluorene mit 2-Ethylhexylsubstituenten ermittelten Koeffizienten von 38000 L/mol·cm.²⁹ Als mögliche Ursache wird, wie bereits in Kapitel 3.2.5.1 erläutert, eine Verfälschung der detektierten Molmassenverteilungen mittels GPC-

Messungen vermutet. Infolge der Verwendung von linearen Polystyrolstandards können die erhaltenen Molmassen nur als Richtwerte angesehen werden. Somit ist die zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten eingesetzte Konzentration ebenfalls Abweichungen unterlegen. Aus diesem Grund werden diese Resultate nicht eingehender diskutiert. Die detektierten Absorptionsmaxima lagen zwischen 380-405 nm und die Emissionsmaxima im Bereich von 421-429 nm. Im Vergleich zu den geschützten Precursorverbindungen **60-65** waren die für die geladenen Strukturen **66-70** erhaltenen Absorptionsmaxima um 1-11 nm und die Emissionsmaxima um 4-6 nm bathochrom verschoben. Wegen des erforderlichen Lösungsmittelwechsels konnte nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Rotverschiebung nur eine Folge der Ladungsfreisetzung war oder auch zu gewissen Anteilen durch Solvatochromie verursacht wurde.³¹ Da jedoch nicht alle Vorstufen der Polyelektrolytkammpolymere in DMF gelöst werden konnte, war es nicht möglich, einen Lösungsmittelwechsel innerhalb der UV-vis- und Fluoreszenzmessreihen zu umgehen.

Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Resultaten wurden von Fruth *et al.* für Polycarbazole mit Polylysinketten und von Huang *et al.* nach der Quarternisierung von Poly(*para*-phenylenethynylenen) mit zwei endständigen Aminogruppen an jeder zweiten Phyleneinheit eine hypsochrome Verschiebung der UV-vis-Spektren beobachtet.^{32,33} Diese Änderung wurde auf eine Erhöhung des Torsionswinkels als Folge von elektrostatischen Wechselwirkungen und somit auf eine Abnahme der Konjugationslänge zurückgeführt.^{32,33} Demnach schien bei den in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolytstrukturen **66-70** keine signifikante Beeinflussung bezüglich der Anordnung der konjugierten Wiederholungseinheit gegeneinander als Folge von intramolekularen elektrostatischen Repulsionen stattzufinden. Das Auftreten einer bathochromen Absorptionsverschiebung wird in der Literatur bei konjugierten Polyelektrolyten während eines Wechsels der Lösungsmittelzusammensetzung beschrieben.³⁴ Als Ursache werden lamellare Aggregate genannt, die sowohl gute π - π - als auch hydrophobe Interaktionen ermöglichen und so in einer größeren strukturellen Ordnung der Wiederholungseinheiten im Rückgrat resultieren.³⁴ Zur Klärung, ob eine derartige Bildung von Überstrukturen dem beobachteten Phänomen zugrunde lag, wurden ergänzend Lichtstreuexperimente durchgeführt. Diese Resultate werden in Abschnitt 4.2.3 näher erläutert.

4.1.4.1 pH-abhängige UV-vis- und PL-Messungen des Polyelektrolytkammpolymers 66

Die Verwendung von schwachen Polyelektrolytseitenketten erlaubte eine reversible Schaltung zwischen geladenen und ungeladenen Strukturen (Kapitel 1.3). Aus diesem Grund sollte untersucht werden, ob eine Veränderung der Hauptkettenkonformation sowie der Überstrukturbildung infolge eines pH-Wert induzierten Einflusses auf das Dissoziationsgleichgewicht vorlag. Dazu sollten wässrige Lösungen der Polyelektrolytkammpolymere **66-71** hergestellt werden. Es zeigte sich jedoch, dass die Polarität bei keiner der untersuchten Verbindungen ausreichend hoch war, um in Wasser solvatisiert zu werden. Ebenso gelang es nicht eine verbesserte Löslichkeit durch den Einsatz eines sauren bzw. basischen Mediums oder durch Erwärmen des Lösungsmittels zu erzielen. Lediglich das Polyelektrolytkammpolymer **66** (Abbildung 4-9) mit alternierenden TEG- und Polyacrylsäureketten konnte in einem Wasser-DMF-Gemisch (1:1) gelöst werden. Diese Verbindung besaß innerhalb der in dieser Arbeit untersuchten Kammpolymere die höchste Polarität infolge der Polyetherseitenketten an den Fluorenmonomeren sowie durch die geladenen Substituenten an jeder zweiten konjugierten Wiederholungseinheit. Eine derartige Beobachtung, dass Oligo(ethylenoxid)gruppen für eine gute Löslichkeit von kationischen Fluoren-Phenylen-Copolymeren in Wasser benötigt werden und diese nicht bei alkylierten Derivaten gegeben ist, wurde auch von Bazan *et al.* beschrieben.³⁵ Im Gegensatz dazu konnten die von Fruth *et al.* untersuchten alternierend aufgebauten Polycarbazole mit Polylysinketten und PEO- bzw. Alkylketten in Wasser gelöst werden.³² Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass durch die Verwendung von alkylierten Fluorenbausteinen, die zwei unpolare Gruppen pro konjugierter Wiederholungseinheit tragen, der hydrophobe Anteil im Kammpolymer gegenüber den monosubstituierten Carbazolmonomeren erhöht ist.

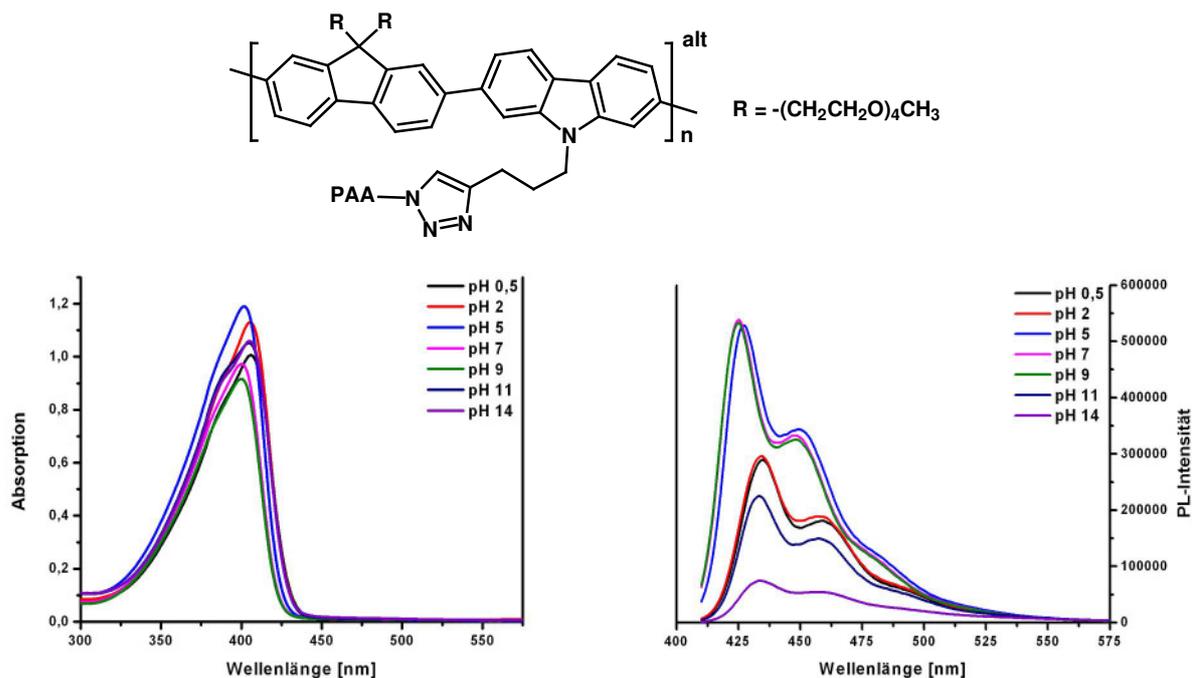


Abbildung 4-9: pH-abhängige UV-vis- (links) und PL-Messungen (rechts) des Polyelektrolytkammpolymers **66** ($c = 0,5 \cdot 10^{-6}$ M) in einem DMF-Wasser-Gemisch (1:1).

Abbildung 4-9 zeigt die pH-abhängigen UV-vis- und PL-Messungen des Polyelektrolytkammpolymers **66** in einem Wasser-DMF-Gemisch (1:1). Wie aus Tabelle 4-5 zu entnehmen, lagen die Absorptionsmaxima im stark sauren bzw. basischen Medium bei 405-406 nm und im pH-neutralen Bereich bei 400 nm. Somit war der letztgenannte Wert im Vergleich zu dem in reinem DMF erhaltenen Spektrum (Tabelle 4-4) nur um 1 nm blau-verschoben, so dass von keiner signifikanten Beeinflussung der Konformation oder Aggregationstendenz infolge des Wassergehalts ausgegangen wurde. Dies deutete darauf hin, dass der Anteil an organischem Lösungsmittel im Vergleich zum Wasser noch hoch genug war, wodurch nicht die literaturbeschriebene erhöhte Aggregationsneigung in wasserreichen Medien, einhergehend mit einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums, detektiert wurde.^{28,34}

Tabelle 4-5: Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima in Abhängigkeit des pH-Wertes in einem Wasser-DMF-Gemisch (1:1) des Polyelektrolytkampompolymers 66

pH-Wert	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm]
0,5	406	435
2	405	434
5	402	427
7	400	425
9	400	425
11	405	433
14	405	433

Im Gegensatz zu den unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der Verbindung **66** im sauren und basischen Bereich gegenüber den Ergebnissen im Neutralen wurde von Fruth *et al.* für die Polycarbazole mit Polylysinketten keine Verschiebung der Maximalage in Abhängigkeit des pH-Wertes beobachtet.³² Dies wurde darauf zurückgeführt, dass keine Veränderung der Konjugation infolge eines variierenden Torsionswinkels zwischen den Carbazoleinheiten bei geänderten pH-Werten auftrat.

Allerdings entspricht die in dieser Arbeit detektierte bathochrome Bandenverschiebung nach dem Wechsel vom neutralen in den sauren pH-Bereich den von Bazan *et al.* beschriebenen Untersuchungen an konjugierten Polyelektrolyten aus Fluoren- und *para*-Phenyleneinheiten (Abbildung 1-18).⁶ Dabei waren beide konjugierten Monomerarten mit Triethylenoxiddketten funktionalisiert, wobei die zwei Substituenten an den Phenyleneinheiten je eine endständige Carbonsäuregruppe trugen. Die Rotverschiebung wurde von Bazan *et al.* auf die Bildung von Aggregaten zurückgeführt. Während in pH-neutralen und basischen Medien die Carbonsäuregruppen dissoziiert vorlagen, fand mit sinkendem pH-Wert eine Protonierung der Carboxylgruppen einhergehend mit der Ausbildung einer ungeladenen Struktur statt. Folglich trat eine Verringerung der elektrostatischen Repulsion zwischen den Polymeren ein, wodurch Aggregationen begünstigt werden.³⁶ Für die von Bazan *et al.* eingesetzten Substituenten mit endständigen Carbonsäuren wurde ein pK_a -Wert von 3,7 mittels Potentiometrie bestimmt.⁶ Somit liegt der Hauptanteil dieser Polyelektrolyte in Medien mit pH-Werten höher als 3,7 deprotoniert vor. Dieses Ergebnis geht mit den Beobachtungen von Bunz *et al.* für Poly(*para*-phenylenethynylene) mit maximal vier Carboxylatgruppen pro konjugierter Wiederholungs-

einheit sowie mit den in dieser Arbeit erhaltenen Resultate konform.³⁷ Allerdings wurde von Bunz *et al.* keine Änderung der Absorptionseigenschaften beim Wechsel vom pH-neutralen in den basischen Bereich beobachtet. Dies wurde als Folge einer maximalen Verdrillung der Hauptkette in beiden pH-Bereichen angesehen, wodurch die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Carboxylatgruppen minimiert wurden. Als Erklärung für die bathochrome Bandenverschiebung des Polyelektrolyten **66** im basischen Medium kam die geänderte Ionenstärke des Lösungsmittels bei einem Anstieg des pH-Wertes in Betracht. Wie in Kapitel 1.3.1 beschrieben, können Ladungen entlang eines Polymers mit zunehmender Ionenstärke abgeschirmt werden, woraus bei flexiblen Ketten ein Wechsel von expandierten zu knäulartigen Strukturen resultiert. Bei Übertragung dieses Konzeptes auf die hier untersuchten steifen Polymere bedeutet dies eine geringe Repulsion zwischen den Polyelektrolytseitenketten ohne einen direkten signifikanten Wechsel innerhalb der Hauptkettenkonformation. Zudem würde die Abschirmung der Ladungen durch Gegenionen eine Annäherung der einzelnen Polymere und letztendlich eine Aggregation begünstigen, die durch eine Rotverschiebung im Absorptionsspektrum angezeigt wird. Dabei blieb jedoch das veränderte Verhalten gegenüber dem von Bunz *et al.* untersuchten System ungeklärt, da auch bei einer geringeren Anzahl an Carbonsäuregruppen dieser Effekt auftreten könnte.

Die PL-Spektren (Abbildung 4-9) des Polyelektrolyten **66** unterlagen einer Bandenverschiebung von maximal 10 nm im untersuchten pH-Bereich und zeigten die höchste Emissionsintensität im neutralen Medium. Diese geringe Änderung ging mit den in der Literatur beschriebenen Werten von < 20 nm für wässrige Polyelektrolytlösungen (pH 4 – pH 14) mit konjugierten Hauptketten konform.³¹ Mit sinkendem pH-Wert trat eine Rotverschiebung des Maximums von 425 nm auf 435 nm sowie eine Abflachung der Bande auf. Wie bereits bei den Absorptionsuntersuchungen, stimmte dieses Ergebnis mit den Beobachtungen von Bazan *et al.* und Bunz *et al.* überein.^{6,37} Als Grund für die Intensitätsabnahme wurde die Bildung von Aggregaten genannt. Letztere ist bei kleinen pH-Werten durch die Protonierung der Carboxylatgruppen und somit aufgrund fehlender elektrostatischer Repulsion begünstigt. Die zudem auftretende bathochrome Verschiebung wurde auf eine zusätzliche Delokalisierung zwischen den Polymerketten zurückgeführt.³⁸ Folglich entsprachen die Ergebnisse aus den Absorptions- sowie Emissionsmessungen der Verbindung **66** im sauren und neutralen pH-Bereich den in der Literatur beschriebenen Resultaten. Allerdings galt dies, in Analogie zu den UV-vis-Resultaten, nicht für die Untersuchungen im basischen Medium. Die deutliche Abflachung der PL-Bande bei steigendem pH-Wert (Abbildung 4-9) wurde von Bunz *et al.* nicht detektiert.³⁷ Obwohl auch

bei den Fluoreszenzuntersuchungen des Polyelektrolyten **66** Abweichungen zum literaturbekannten Verhalten aufgetreten sind, stimmten die Ergebnisse aus den Absorptions- und Emissionsversuchen der Verbindung **66** untereinander überein. Denn auch die bei den UV-vis-Messungen vermutete Abschirmung der Ladungen durch Gegenionen mit steigender Ionenstärke des Lösungsmittels und der daraus möglichen Polymeraggregation könnten ursächlich für die Beobachtungen während der PL-Untersuchungen sein.

Zusammenfassend konnte anhand der durchgeführten Absorptions- und Emissionsuntersuchungen gezeigt werden, dass durch die Pfropfung von schwachen Polyelektrolytseitenketten an konjugierte Hauptketten eine Beeinflussung der optischen Eigenschaften in Lösung möglich war. Infolge der Schaltbarkeit zwischen geladenen und ungeladenen Strukturen mittels pH-Wertänderungen, einhergehend mit Variationen der Ionenstärke des Solvens, wurde Einfluss auf das Aggregationsverhalten des Polymers **66** genommen. Dabei fand entgegen den in der Literatur beschriebenen Polyelektrolytsystemen auch ein verändertes Verhalten bei hohen pH-Werten statt, welches, wie die bathochrome Verschiebung und Abflachung der PL-Bande, auf die Ausbildung von Aggregaten zurückgeführt wurde. Ob tatsächlich Aggregationen oder intramolekulare Wechselwirkungen vorlagen, sollte anhand von Lichtstreuexperimenten (Kapitel 4.2) näher betrachtet werden.

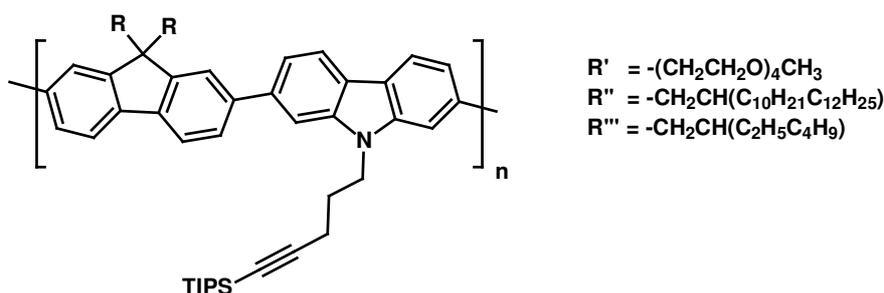
4.2 Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Verbindungen 46-70 mittels Lichtstreuung

Bereits die in Kapitel 4.1 beschriebenen Ergebnisse aus den Absorptions- und Emissionsuntersuchungen zeigten, dass die unterschiedlich polaren Substituenten und deren Anordnung entlang der Hauptkette sowie die Polyelektrolytseitenketten einen detektierbaren Einfluss auf die optischen Eigenschaften besaßen. Allerdings konnten die zum Teil auftretenden Bandenverschiebungen nicht eindeutig intramolekularen Wechselwirkungen und/oder Aggregationen zugeordnet werden. Um die Bildung von Zusammenlagerungen nachweisen zu können, wurden ergänzend Lichtstreuexperimente durchgeführt.

4.2.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die Aggregation der Rückgrate 46-51

In der Literatur werden unterschiedliche Aggregationstendenzen für konjugierte Polyelektrolyte in Abhängigkeit des Lösungsmittels bzw. -gemisches beschrieben. Wie in Kapitel 4.1.4.1 erläutert, kann beispielsweise durch die Erhöhung des Wassergehaltes im Medium eine gesteigerte Aggregationsneigung hervorgerufen werden.^{28,34} Darüber hinaus ist auch eine Beeinflussung der Aggregatform über das Solvens möglich.^{39,40} Diese Effekte sind auf Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer zurückzuführen. Lösungsmittel, die eine starke Interaktion zum Polymer ermöglichen, werden als gute Lösungsmittel bezeichnet, wobei in schlechten Solventien Polymer-Polymer-Wechselwirkungen bevorzugt auftreten. Sind die Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und dem Lösungsmittel energetisch identisch, handelt es sich um ein Theta-Lösungsmittel.⁴¹

Entsprechend den UV-vis- und PL-Messungen für die konjugierten Rückgrate **46-51** erfolgten die ersten Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung in THF.



Alternierend: R' = 46, R'' = 47; R''' = 48

Statistisch: R' = 49; R'' = 50; R''' = 51

Abbildung 4-10: Alternierend und statistisch aufgebaute Carbazol-Fluoren-Copolymere mit unterschiedlichen Substituenten am Fluorenbaustein.

Um sicherzustellen, dass infolge der Probenvorbereitung keine ungewollte Beeinflussung der Proben durch eine Abtrennung von möglichen Aggregaten stattfand, wurde ein Spritzenfilter mit 5 µm Porengröße verwendet.

Tabelle 4-6: Hydrodynamische Radien der Carbazol-Fluoren-Rückgrate 46-51 in unterschiedlichen Lösungsmitteln; statistische Copolymere sind grau unterlegt, c = 1 mg/mL; 5 µm Spritzenfilter; * Autokorrelation infolge einer zu geringen Streuintensität nicht möglich

Polymer \ R _h [nm]	46	47	48	49	50	51
In THF	~ 50 ~ 230	4,2 ~ 246	4,8 ~ 100	~ 20 ~ 310	4,5 ~ 85	5,3 ~ 180
In Toluol	Unlöslich	5,9	*	*	*	6,5

Wie anhand der in Tabelle 4-6 aufgeführten Ergebnisse zu erkennen, traten bei allen Hauptketten **46-51** in THF zwei unterschiedliche Diffusionsprozesse auf, wobei der für die unpolaren Derivate **47, 48, 50** und **51** beobachtete „fast mode“ auf separierte Polymere zurückgeführt wurde. Da die untersuchten Verbindungen noch keine freie Polyelektrolytstruktur aufwiesen, wurde die Anwesenheit von Domänen ausgeschlossen und der detektierte „slow mode“ der Bildung von Aggregaten zugeschrieben, wobei für letztere infolge einer starken Winkelabhängigkeit der hydrodynamischen Radien lediglich Näherungswerte angegeben werden konnten. Die Zusammenlagerung ließ darauf schließen, dass in THF Polymer-Polymer-Wechselwirkungen begünstigt waren und somit eine Aggregation der Verbindungen **46-51** nicht verhindert wurde. Die Streuintensitäten der Teilchen mit kleinen hydrodynamischen Radien (< 10 nm) lagen bei bis zu 70 %, so dass der Anteil an Aggregaten bei den unpolaren Derivaten **47, 48, 50** und **51** geringer war als bei den polaren Hauptketten **46** und **49**. Folglich wurden die gegenüber den alkylierten Derivaten beschriebenen bathochromen Absorptionsverschiebungen (Kapitel 4.2.1) für die Verbindungen mit TEG-Ketten **46** und **49** auf eine verstärkte Aggregation infolge der amphiphilen Struktur zurückgeführt. Diese Annahme ging mit den Untersuchungsergebnissen der Polyfluorene **86-87** (Kapitel 6) mit statistisch verteilten TEG- und Alkylsubstituenten konform. Analysen mittels dynamischer Lichtstreuung haben ergeben, dass mit zunehmendem TEG- und somit mit steigendem hydrophilen Anteil (5 % - 15 %) bereits eine deutliche Tendenzsteigerung zur Aggregatbildung vorlag. Als mögliche Ursache dafür, dass bei den Untersuchungen der optischen Eigenschaften an den unpolaren Hauptketten **47, 48, 50** und **51** keine signifikante Aggregation nachgewiesen wurden, kam der gegenüber den UV-vis- und PL-Messungen höhere Konzentrationsbereich für die Streuexperimenten in Betracht. Während bei den Absorptions- und Emissionsversuchen Lösungen mit Konzentrationen von etwa 0,02 mg/mL eingesetzt wurden, lag die Konzentration bei der Lichtstreuung bei 1 mg/mL. Dies ließ vermuten, dass erst beim Überschreiten einer Überlappungskonzentration

Aggregate gebildet werden. Ein Beweis für diese Annahme konnte jedoch nicht erbracht werden, da bei Konzentrationen von 1 mg/mL die Absorptions- und Emissionsintensitäten zu hoch und bei Konzentrationen von 0,02 mg/mL die Streuintensitäten zu gering waren. Somit war eine Aussage, ob π - π - oder amphiphile Wechselwirkungen zu Aggregaten führen, nicht möglich.

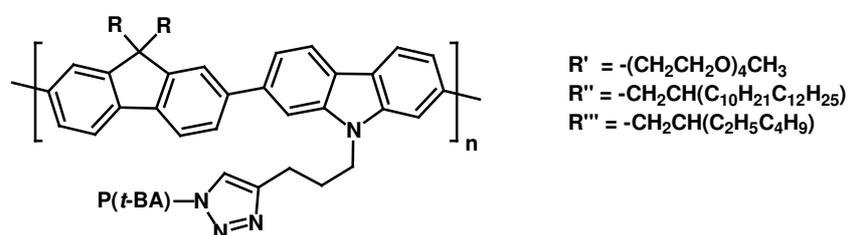
Aus diesem Grund erfolgte ein Lösungsmittelwechsel. Es bestand die Vermutung, dass durch den Einsatz eines aromatischen Solvens eine Aggregation über das π -System verhindert werden kann. Problematisch dabei war, dass die TEG-haltigen Verbindungen **46** und **49** sowie das hochmolekulare alternierende Copolymer mit 2-Ethylhexylketten **48** nicht in ausreichender Konzentration (1 mg/mL) in Toluol gelöst werden konnte. Bei geringer konzentrierten Lösungen wiesen die Proben eine zu niedrige Streuintensität auf, wodurch eine Auswertung mittels Autokorrelation der Messergebnisse nicht mehr möglich war. Dies war trotz einer Konzentration von 1 mg/mL auch für das statistische Copolymer mit 2-Decyltetradecylketten **49** der Fall. Eine Ursache hierfür kann nicht exakt benannt werden. Demzufolge konnte die oben genannte Vermutung lediglich für die Proben **47** und **51** überprüft werden. Die hydrodynamischen Radien der untersuchten Verbindungen lagen in Toluol bei etwa 6 nm (Tabelle 4-6). Diese geringe Größe deutete darauf hin, dass die konjugierten Rückgrate in Toluol als separierte Ketten vorlagen. Jenes Ergebnis konnte anhand von Fluss-Feldfluss-Fraktionierungs-Messungen, die von Sergej Noskov (AK PD Michael Maskos, Universität Mainz) in Toluol durchgeführt wurden, bestätigt werden. Infolgedessen wurde daraus geschlossen, dass die in THF detektierte Aggregation auf Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Rückgraten zurückzuführen waren. Zum anderen wurde angenommen, dass die Konzentrationen bei den UV-vis- und PL-Messungen unterhalb der Überlappungskonzentration lagen, wodurch keine Aggregate im Grundzustand detektiert wurden.

Nachdem bei den Hauptketten eine starke lösungsmittelabhängige Aggregationsneigung festgestellt worden war, galt es die Beeinflussung der geschützten Polyelektrolytketten nach der Pfropfung zu untersuchen. Dies sollte, wie auch bei den Absorptions- und Emissionsversuchen, gewährleisten, dass elektrostatische Wechselwirkungen innerhalb der entschützten Polyelektrolytkammpolymere separat betrachtet werden konnten.

4.2.2 Untersuchungen der Precursorverbindungen 60-65 mittels Lichtstreuung

In Anlehnung an die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Ergebnisse erfolgten nach der TIPS-Schutzgruppenabspaltung die 1,3-dipolaren Cycloadditionen der P(*t*-BA)-Ketten in Toluol. Es wurde angenommen, dass in diesem Lösungsmittel eine geringere Aggregationstendenz der konjugierten Polymere vorlag. Lediglich für die Umsetzung des alternierenden Copolymers mit TEG-Substituenten **54** musste wegen der Unlöslichkeit in Toluol als Solvens DMF verwendet werden.

Nach der Pfropfung der geschützten Polyelektrolytseitenketten zeigten die Lichtstreuexperimente für alle Kammpolymere **60-65** mehrere nicht basisliniengetrennte Prozesse.



Alternierend: $R' = 60$, $R'' = 61$; $R''' = 62$

Statistisch: $R' = 63$, $R'' = 64$; $R''' = 65$

Abbildung 4-11: Geschützte Polyelektrolytkammpolymere mit alternierender oder statistischer Carbazol-Fluoren-Hauptkette.

Eine Auswertung über die Peakmaxima wurde lediglich als Abschätzung für die Anwesenheit von separierten Polymeren oder Aggregaten durchgeführt, da die detektierten Diffusionsprozesse eine sehr starke Winkelabhängigkeiten aufwiesen. Prinzipiell ergaben die Untersuchungen, dass in allen Pfropfpolymeren **60-65** große Teilchen mit Radien von bis zu 280 nm vorlagen. Somit wurde durch die Wahl des Lösungsmittels nicht die erhoffte Separierung in einzelne Kammpolymere erzielt. Folglich ist die gegenüber den reinen Rückgraten **46-51** verbesserte Löslichkeit der „Click“-Produkte **60-65** nicht auf das Aufbrechen von Aggregaten, sondern auf das Pfropfen ebendieser zurückzuführen. Exemplarisch wurde für das Kammpolymer mit alternierend eingebauten TEG-Ketten der Lösungsmiteinfluss untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass weder in DMF, THF, Chlorbenzol noch Toluol eine Trennung der Aggregate erreicht wurde. Aus diesem Grund fanden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Fischer (AK Prof. Manfred Schmidt, Universität Mainz) Untersuchungen bezüglich einer Abtrennbarkeit bzw. Separierung der Aggregate durch Filtration statt. Auf diese Weise sollte geklärt werden, ob es sich um statische oder dynamische Zusammenlagerungen handelte. Alle dynamischen Lichtstreuexperimente

erfolgten bei 90 ° mit einer Polymerlösung deren Konzentration 1 mg/mL in DMF betrug. Bei der ersten Untersuchung erfolgte die Filtration mit Hilfe eines Filters, der eine Porenweite von 0,45 µm besaß. Die Auswertung der Messergebnisse ergab die bereits in vorherigen Experimenten detektierte Bimodalität aus Aggregaten und separierten Polymerketten. Innerhalb der Messreihe wurde die Porengröße der Spritzenfilter sukzessive verkleinert, um so zu überprüfen, ob die vorliegenden Aggregate entweder abgetrennt oder durch die bei der Filtration auftretende Scherung aufgebrochen werden konnten. Für den Fall einer möglichen Separierung hätte dies die Untersuchung der einzelnen Kammpolymere erlaubt.

Tabelle 4-7: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung des Kammpolymers mit alternierenden TEG-Ketten (1 mg/mL DMF) in Abhängigkeit des verwendeten Filters

Porengröße [µm]	Winkel [°]	Intensität [kHz]	R_h [nm]
0,45	90	109	92
0,20	90	98	61
0,10	90	58	43
0,02	90	-	-

Die in Tabelle 4-7 aufgeführten hydrodynamischen Radien zeigten zwar die erwartete Abnahme mit sinkendem Filterporendurchmessern, jedoch wiesen alle Proben eine polydisperse Größenverteilung auf. Dies ließ darauf schließen, dass die vorliegenden Aggregate nicht durch die bei der Filtration auftretende Scherung aufgebrochen werden konnten. Ebenso schlug der Versuch fehl, den Anteil mit einem hydrodynamischen Radius über 100 nm durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 20 nm abzutrennen. Infolge der kleinen Poren wurden diese durch das Polymer verstopft, so dass keine Filtration möglich war. Ein weiterer Hinweis für eine nicht stattfindende Aggregatspaltung war die mit einer Porenverkleinerung einhergehende Intensitätsabnahme der Streuung. Dies war ein klares Indiz für eine Abtrennung von großen Aggregaten.

Da die bei der Filtration auftretende Scherung nicht ausreichte, um eine Auftrennung der Aggregate zu erzielen, wurde der Einfluss von Ultraschall auf die Größenverteilung der Kammpolymere untersucht. Dazu wurde dasselbe Polymer wie für die Messreihe mit unterschiedlichen Filterporengrößen verwendet (1 mg/mL DMF). Der Ultraschalleintrag mit 70 Watt erfolgte 30 Minuten. Anschließend wurden 2 mL Lösung abgenommen, filtriert (0,45 µm) und mittels dynamischer Lichtstreuung bei einem Winkel von 90° vermessen.

Unterdessen wurde die verbliebene Polymerlösung erneut für 30 Minuten beschallt. Danach fand eine weitere Probenentnahme für die Analyse statt. Dieser Zyklus wiederholte sich, bis die Gesamtzeit des Ultraschalleintrags bei der letzten Probe zwei Stunden betrug. Zudem wurde das Kammpolymer vor und nach der kompletten Beschallungszeit mittels GPC charakterisiert.

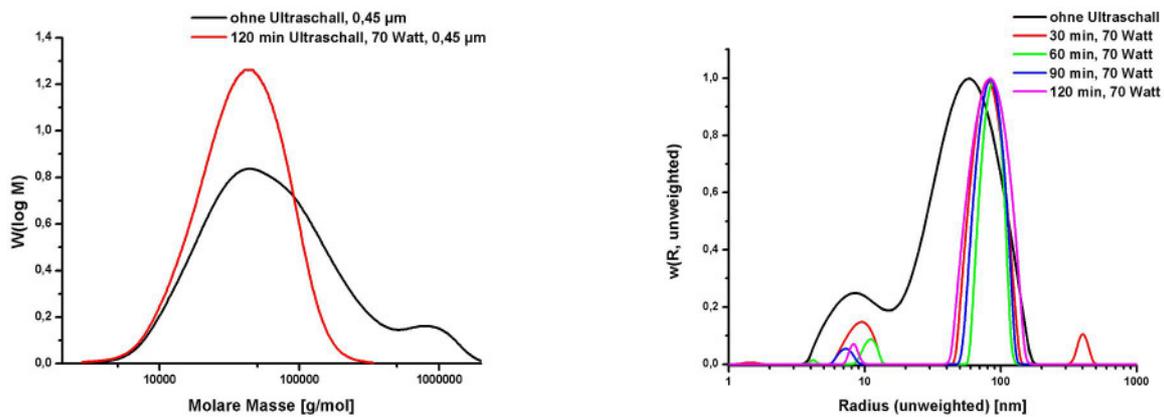
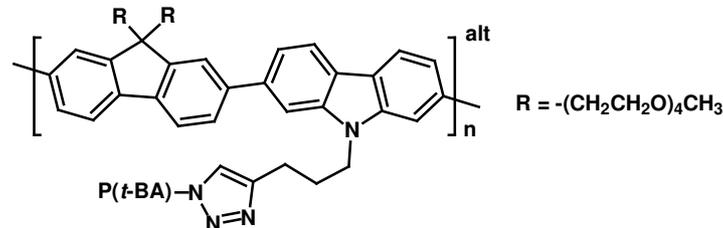


Abbildung 4-12: Ergebnisse der GPC-Messungen (links) und der dynamischen Lichtstreuung (rechts) des Kammpolymeres mit alternierend eingebauten TEG- und P(*t*-BA)-Ketten vor und nach dem Ultraschalleintrag.

Abbildung 4-12 (links) zeigt die Molmassenverteilung vor dem Ultraschalleintrag (schwarze Kurve) und danach (rote Kurve), wobei erstere bimodal ist und einen zweiten Peak im hochmolekularen Bereich aufweist. Letztgenannter wurde als Hinweis für Aggregate gewertet. Ein Vergleich der beiden GPC-Kurven machte deutlich, dass sich durch den Energieeintrag der gesamte hochmolekulare Anteil (schwarze Kurve) zu kleineren Molmassenbereichen verschoben hat. Die deutlichsten Veränderungen zeigten sowohl die gewichtsmittlere Molmasse (Tabelle 4-8), die von 143600 g/mol auf 48400 g/mol gesunken war als auch die Polydispersität mit einer Abnahme von 3,80 auf 1,64. Dabei ist ein wichtiger Aspekt, dass sich das Peakmaximum nicht zu kleineren Molmassen verschoben hat, so dass anhand dieser Ergebnisse auch bei längerer Beschallung von keiner Zerstörung der Polymerketten ausgegangen wurde.

Tabelle 4-8: GPC-Ergebnisse vor und nach der Ultraschalleinwirkung auf das Kamppolymer mit alternierend eingebauten TEG- und P(*t*-BA)-Ketten (DMF/PS-Standard)

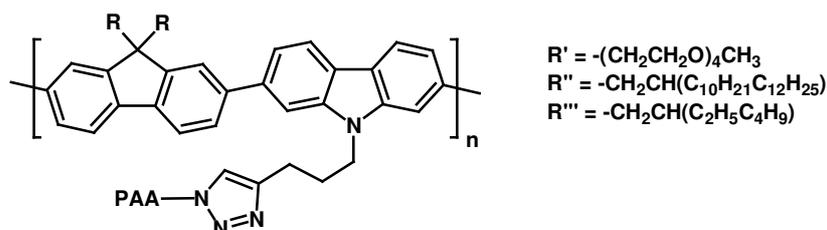
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	M_p [g/mol]
Ohne Ultraschall	37900	143600	3,80	42200
Mit Ultraschall	29500	48400	1,64	43800

Zu den Resultaten aus den GPC-Messungen stehen die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung im Gegensatz. Abbildung 4-12 (rechts) zeigt die gemessenen Radian der Probe vor (schwarze Kurve) und nach dem Ultraschalleintrag. Da die Messergebnisse nicht gewichtet wurden, um so eine Verfälschung durch getroffene Annahmen bezüglich der Teilchenform zu vermeiden, ließen die Peakflächen keine Rückschlüsse auf den prozentualen Anteil der Aggregate zu. Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass durch die Beschallung keine Monomodalität erzielt werden konnte. Des Weiteren ist erkennbar, dass sich der Peak für die Aggregate zu höheren Teilchendurchmessern verschoben hat und der Peak für die separierten Polymerketten abnahm. Dies widersprach den Erwartungen und stimmte nicht mit den GPC-Untersuchungen überein. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt konnte nicht gefunden werden. Allerdings zeigten diese Ergebnisse, dass durch Ultraschalleintrag keine Aufspaltung der Aggregate in einzelne Kampolymere erreicht werden konnte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch die untersuchten Lösungsmittel keine Trennung der aggregierten Polymere möglich war. Auch die Pfropfung der P(*t*-BA)-Ketten führte nicht infolge einer erhöhten Löslichkeit zur Separierung. Ebenso schlugen die Trennungsversuche durch Scherung während der Filtration sowie mittels Ultraschall fehl. Somit wurde von statischen Aggregaten ausgegangen, die nach ihrer Bildung nicht mehr getrennt werden konnten. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den nicht aggregierten Precursorverbindungen von Fruth *et al.*³² Als mögliche Ursache wurde die Darstellung der Kampolymere mit Hilfe der Makromonomerroute angesehen. Infolge der löslichkeitsfördernden Substituenten während der Polykondensation wurde die Aggregationsneigung der Polycarbazole möglicherweise minimiert. Zudem lag die Anzahl an konjugierten Wiederholungseinheiten zum Teil unter den in dieser Arbeit untersuchten Kampolymeren, so dass auch dies einen Einfluss auf die Aggregationstendenz gehabt haben kann.

4.2.3 Ergebnisse der Lichtstreuexperimente an konjugierten Polyelektrolytkamm- polymeren

Nachdem für die Precursorpolymere **60-65** mittels dynamischer Lichtstreuung eine statische Aggregation detektiert worden war, sollte abschließend untersucht werden, ob die Freisetzung der Seitenkettenladungen in den Polymeren **66-71** einen Einfluss auf die Aggregate, wie z.B. deren Aufspaltung, besaß.



Alternierend: $R' = 66$; $R'' = 67$; $R''' = 68$

Statistisch: $R' = 69$; $R'' = 70$; $R''' = 71$

Abbildung 4-13: Polyacrylsäurekammpolymere mit statistischen und alternierenden Carbazol-Fluoren-Hauptketten und unterschiedlichen Fluorensustituenten.

Infolge der bereits für die Absorptions- und Emissionsmessungen (Kapitel 4.1.4) beschriebenen Unlöslichkeit in THF oder Toluol mussten die dynamischen Lichtstreuungen in DMF durchgeführt werden. Eine Untersuchung bei unterschiedlichen pH-Werten, wie für die Absorptions- und Emissionseigenschaften in Kapitel 4.1.4.1 beschrieben, war infolge der geringen Löslichkeit ($< 1 \text{ mg/mL}$) des Polymers **66** in einem DMF-Wasser-Gemisch sowie der zu schwachen Streuintensität bei niedrigeren Konzentrationen nicht möglich.

Wie auch bei den geschützten Kammpolymeren **60-65** zeigte die Autokorrelation bei manchen Polymeren zwei oder mehrere nicht basisliniengetrennte Prozesse. Aus diesem Grund erfolgte die Auswertung nach den Peakmaxima. Somit können trotz der Angabe eines hydrodynamischen Radius diesem mehrere Diffusionsprozesse zugrunde gelegen haben. Des Weiteren traten für die hydrodynamischen Radii zum Teil starke Winkelabhängigkeiten auf. Dieses Phänomen ist für große Teilchen und Polyelektrolyte charakteristisch. Die in Tabelle 4-1 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass neben großen hydrodynamischen Radien von 42-107 nm auch kleine Teilchen im Bereich von etwa 4 nm detektiert wurden. Allerdings lagen zum Teil sehr breite Verteilungskurven vor, die darauf zurückgeführt wurden, dass mehrere Diffusionsprozesse unterschiedlich großer Teilchen überlagert wurden. Ein derartiger Effekt wird auf eine Beeinflussung des Diffusionsverhaltens von kleinen Teilchen aufgrund der großen Aggregate zurückgeführt. Dies führt zu einer starken Streuung der detektierten

hydrodynamischen Radien bei unterschiedlichen Winkeln und letztlich zu einer breiten Verteilung. Außerdem ist die Streuintensität bei Aggregaten wegen ihrer mehreren Streuzentren gegenüber kleinen Teilchen überproportional.

Tabelle 4-9: Hydrodynamische Radien der Polyelektrolytkampolymere 66-71; statistische Copolymere sind grau unterlegt, c = 1 mg/mL; 5 µm Spritzenfilter; * Autokorrelation infolge einer zu geringen Streuintensität nicht möglich. # weiterer sehr stark winkelabhängiger Prozess

Polymer R _h [nm]	66	67	68	69	70	71
In DMF	78	61	3,7 15 87	4,8 23 107	*	unlöslich
+ LiBr (2 mmol/L)	72	54	# 42	13 105	*	unlöslich

Neben der Bildung von Aggregaten werden für Polyelektrolytstrukturen auch Domänen beschrieben.^{4,42} Letztere sind, im Gegensatz zu Aggregaten, Cluster-ähnliche, dynamische Zusammenlagerungen, deren Bildung ausschließlich auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Polyionen und ihren Gegenionen sowie anderen Polyionen beruht. Diese unterschiedlichen Wechselwirkungen können mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht werden, wobei der gekoppelte Diffusionsprozess zwischen Polyionen und Gegenionen als „fast mode“ und der zwischen mehreren Polyionen als „slow mode“ bezeichnet wird.⁴² Eine Beeinflussung dieser Prozesse kann über eine Änderung der Ionenstärke innerhalb der Lösung genommen werden. Zur Überprüfung, ob bei den in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolytkampolymere statische oder dynamische Zusammenlagerungen auftraten, wurde die Salzkonzentration des Solvens durch die Zugabe von Lithiumbromid erhöht. Infolge einer Anlagerung der zusätzlichen Ionen entlang der Polyelektrolyte konnten mögliche elektrostatische Kopplungseffekte zwischen mehreren Polymerketten unterdrückt werden, was als Folge des Aufbrechens der Domänen zum Absinken der hydrodynamischen Radien führen würde. Wie anhand der in Tabelle 4-9 zusammengefassten Resultate ersichtlich, trat keine signifikante Verkleinerung der Teilchengrößen auf. Somit schien der Einfluss von elektrostatischen Wechselwirkungen bei den untersuchten Polyelektrolytkampolymeren **66-69** sehr gering, so dass die detektierten großen Teilchen auf Aggregaten basierten. Dies war aufgrund der Untersuchungsergebnisse der Precursorverbindungen **60-65** mittels dynamischer Lichtstreuung (Kapitel 4.2.2) erwartet

worden. Denn es hatte sich gezeigt, dass bereits bei den neutralen Kammpolymeren statische Aggregate vorlagen, die weder durch Scherung noch durch Ultraschalleintrag aufgebrochen werden konnten. Folglich war eine Analyse bezüglich der Beeinflussung der mehrfachgeladenen Seitenketten auf die Ausbildung von geordneten Überstrukturen basierend auf elektrostatischen Interaktionen nicht zugänglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die bereits bei den Untersuchungen der UV-vis- und PL-Eigenschaften vermutete Ausbildung von Aggregaten mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestätigt wurde. Des Weiteren konnte keine elektrostatisch gesteuerte Bildung von geordneten Überstrukturen der Polyelektrolytkammpolymere untersucht werden, da bereits bei den Vorstufen statische Aggregate vorlagen, die weder durch Scherung noch durch Ultraschall separiert werden konnten.

4.3 Untersuchungen zur Selbstorganisation an Oberflächen mittels AFM

4.3.1 Beeinflussung der Morphologie von konjugierten Polyelektrolyten

Die Anordnung von Polymeren auf Oberflächen kann durch mehrere Faktoren stark beeinflusst werden. Zu ihnen zählen unter anderem die Wahl des Lösungsmittels und des Substrates sowie die Molekülstruktur und –zusammensetzung. So konnte beispielsweise für Blockcopolymere aus Poly(*para*-phenylen) und Polyethylenoxid als Folge einer Phasensegregation in polaren Solventien kugelförmige Aggregate mittels AFM nachgewiesen werden, während in einem guten Lösungsmittel für beide Polymersegmente Fibrillen ausgebildet wurden.⁴³ Da die resultierende Morphologie einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Polymerfilms im Hinblick auf den Energie- und Ladungstransport sowie die Lumineszenz aufweist, ist eine gezielte Kontrolle von Selbstorganisationsprozessen von Interesse.^{43,44,45} Für konjugierte Polymere wurde eine starke Abhängigkeit der supra-molekularen Ordnung von der Molekülstruktur beschrieben.⁴⁶ Des Weiteren haben auch die Substituenten entlang der Hauptkette eine Auswirkung auf den Selbstorganisationsprozess. Beispielsweise ist von Polyfluorenen bekannt, dass bei der Anwesenheit von kurzen Alkylketten faserartige Strukturen ausgebildet werden, wohingegen Derivate mit sterisch anspruchsvollen Gruppen, wie verzweigte oder aromatische Substituenten, lediglich unstrukturierte Filme ergeben.⁴⁷ Die Bildung von Fibrillen wird dabei auf π - π -Wechselwirkungen zwischen parallel angeordneten konjugierten Rückgraten zurückgeführt.⁴⁶ Zusätzlich zu den genannten sterischen Interaktionen wird die Morphologie bei geladenen

konjugierten Verbindungen zudem durch die Größe und Anzahl der ionischen Gruppen beeinflusst.⁴⁸ Dabei findet mit steigendem ionischen Anteil ein Verlust von langreichweitigen Überstrukturen statt, wodurch anstelle von fibrillaren Netzwerken homogene unstrukturierte Filme gebildet werden.⁴⁸ Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die für eine supramolekulare Anordnung verantwortlichen π - π -Wechselwirkungen sowohl durch sterische als auch elektrostatische Interaktionen gestört werden können.

4.3.2 Wahl der Präparationsmethode sowie des Substrates für AFM-Messungen

Aufgrund des amphiphilen Charakters der Polyelektrolytkampolymere **66-71** bestand die Möglichkeit, dass diese Verbindungen die Fähigkeit zur Ausbildung von langreichweitigen Orientierungen als Folge einer Phasenseparation zwischen hydrophoben und hydrophilen Segmenten besaßen. Daher sollten neben der Charakterisierung der konjugierten Polyelektrolytkampolymere in Lösung ebenfalls Untersuchungen bezüglich selbstorganisierender Eigenschaften an Oberflächen durchgeführt werden. Dabei waren nicht nur Interaktionen zwischen den Polymeren untereinander sowie mit dem Lösungsmittel, sondern auch mit dem Substrat möglich. In Anlehnung an die Untersuchungen von Müller *et al.*⁴⁹ und Schmidt *et al.*⁵⁰ für amphipolare zylindrische Bürstenpolymere mit Polyacrylsäureeinheiten, wurde als Substrat Glimmer (engl.: Mica) eingesetzt. Zudem fanden analog der AFM-Untersuchungen an fluorenbasierenden Copolymeren von Lazzaroni *et al.* zunächst toluolhaltige Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,05 - 0,1 mg/mL Anwendung.⁴⁷ Zur Probenvorbereitung wurden sowohl „spin coating“- oder „drop casting“-Techniken in der Literatur beschrieben, wodurch über die Verdampfungsgeschwindigkeit des Solvens eine Beeinflussung der Organisation vorgenommen werden konnte.⁵¹ Aus diesem Grund wurden vorab AFM-Messungen an neutralen Precursorpolymeren mit alternierendem Einbau von TEG- und P(*t*-BA)-Ketten durchgeführt, deren Probenpräparation sowohl mit Hilfe von „spin coating“ als auch „drop casting“ erfolgte. Dadurch sollte untersucht werden, welche der genannten Methoden am besten Selbstorganisationsprozesse der Polyelektrolytkampolymere ermöglichte.

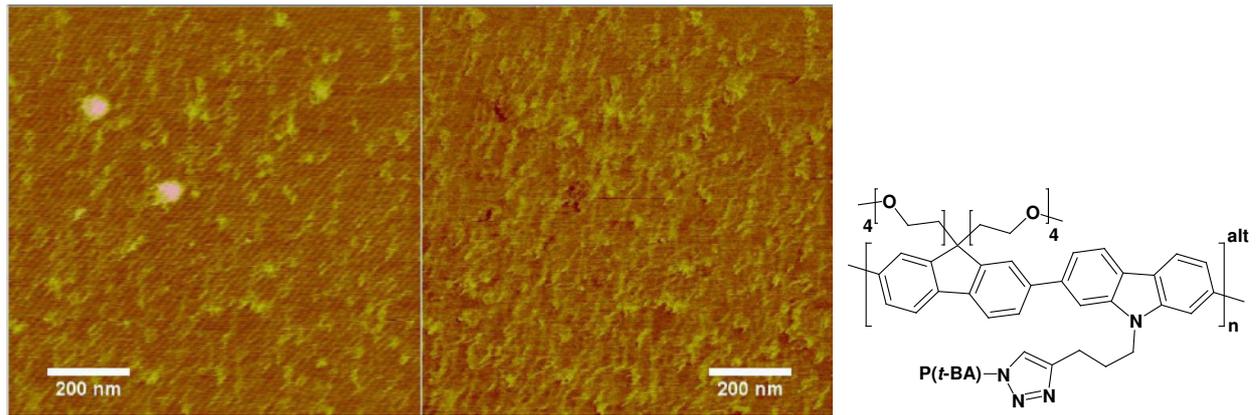


Abbildung 4-14: AFM-Messung des geschützten Polyelektrolytkampolymer 60 auf Glimmer; Probenvorbereitung durch „spin coating“ für 60 s bei 2000 rpm; $c = 0,2 \cdot 10^{-3}$ mg/mL Toluol; links: Höhenbild 3 nm, rechts: Phasenbild 10° . Scangröße $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

In Abbildung 4-14 sind die AFM-Bilder der mittels „spin coating“ präparierten Probe dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass keine geordneten Strukturen oder Aggregate ausgebildet wurden. Dies ließ vermuten, dass infolge des einminütigen Schleudervorgangs die Polymere keine ausreichende Zeit für Selbstorganisationsprozesse besaßen. Da zudem unter den beschriebenen Präparationsbedingungen ebenfalls nach mehrfacher Verdünnung der Polymerlösung keine Separierung der einzelnen Kampolymere erzielt werden konnte, die beispielsweise eine bessere Analyse der Wechselwirkungen⁵² zwischen Substrat und Polymer ermöglicht hätten, wurde für die nachfolgenden AFM-Messungen auf „spin coating“ während der Probenpräparation verzichtet.

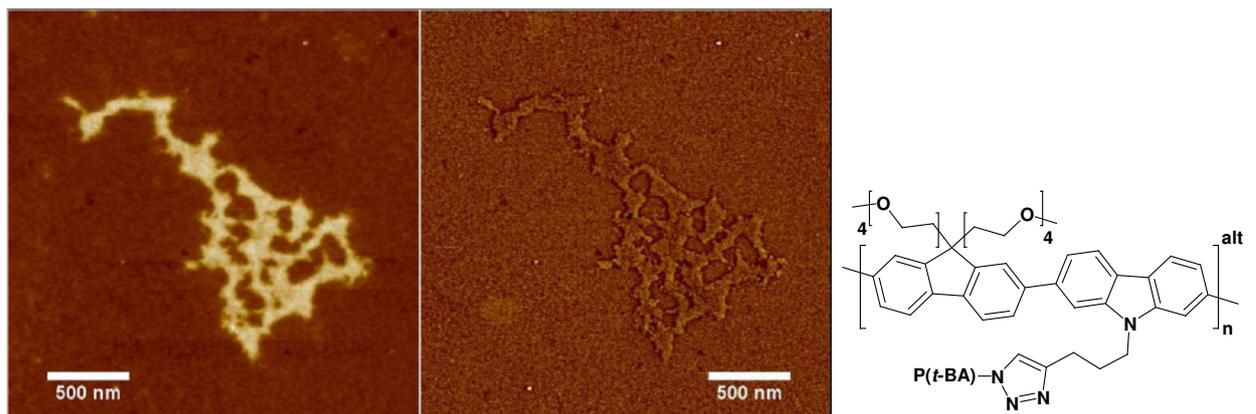


Abbildung 4-15: AFM-Messung des geschützten Polyelektrolytkampolymer 60 auf Glimmer; Verdampfung des Lösungsmittels in gesättigter Atmosphäre nach „drop casting“; $c = 0,2 \cdot 10^{-3}$ mg/mL Toluol; links: Höhenbild 3 nm, rechts: Phasenbild 10° . Scangröße $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$.

Damit eine ausreichend hohe Zeit zur Selbstorganisation auf der Oberfläche vorlag, erfolgte bei der Präparation mittels „drop casting“ die Lösungsmittelverdampfung in einer gesättigten

Atmosphäre.⁴⁶ Dadurch sollten eine langsamere Evaporation und folglich eine Verlängerung des Orientierungsprozesses erzielt werden. Wie anhand der in Abbildung 4-15 gezeigten AFM-Aufnahmen ersichtlich, führte die geänderte Probenvorbereitung zwar nicht zu langreichweitigen Anordnung, jedoch wurde die Aggregation der Polymere ermöglicht. Aus diesem Grund erschien die Verwendung der „drop casting“-Methode für das vorliegende Systeme und zur Untersuchung von Selbstorganisationen gut geeignet zu sein. Um eine Vergleichbarkeit der Resultate zu erlangen, wurden die Präparationsbedingungen bei allen Proben konstant gehalten.

4.3.2.1 Morphologieuntersuchungen der ungeladenen Kammpolymere

Wie bereits bei den Analysen zu den optischen Eigenschaften sowie zum Diffusionsverhalten von konjugierten Polyelektrolytkammpolymeren in Lösung (Kapitel 4.1-4.2) sollten auch bei den Untersuchungen bezüglich von Organisationsprozessen an Oberflächen zunächst die neutralen Kammpolymere untersucht werden. Dadurch sollte wiederum sichergestellt werden, dass der Einfluss der geladenen Segmente auf die Selbstorganisation gesondert bestimmt werden konnte. Im Folgenden werden die AFM-Ergebnisse des Polyelektrolytkammpolymers **66** mit alternierenden TEG-Ketten sowie dessen Vorstufe **60** dargestellt. Dies liegt darin begründet, dass sich bei den UV-vis- und PL-Messungen (Kapitel 4.1) lediglich für Polymer **66** eine Löslichkeit in einem DMF-Wasser-Gemisch (1:1) gezeigt hatte und somit nur bei dieser Verbindung eine pH-Abhängigkeit der Selbstorganisation untersucht werden konnte.

Infolge der amphiphilen Struktur und der konjugierten Hauptkette der Verbindung **60** konnten sowohl hydrophil/hydrophobe Wechselwirkungen als auch π - π -Interaktionen zur Ausbildung von geordneten Überstrukturen führen. Abbildung 4-16 zeigt die Resultate nach der AFM-Messung des Precursorpolymers **60**. Es ist zu erkennen, dass, wie bereits bei den Untersuchungen für die geeignetste Probenpräparation (Kapitel 4.3.2), keine langreichweitige Organisation der Polymere auftrat. Zwar lagerten sich mehrere Polymere zu Aggregaten mit Höhen von 3,5 nm - 4,5 nm, Längen von mehreren hundert Nanometern und Breiten von etwa 100 nm zusammen, jedoch war keine gezielte Ausrichtung vorangegangen.

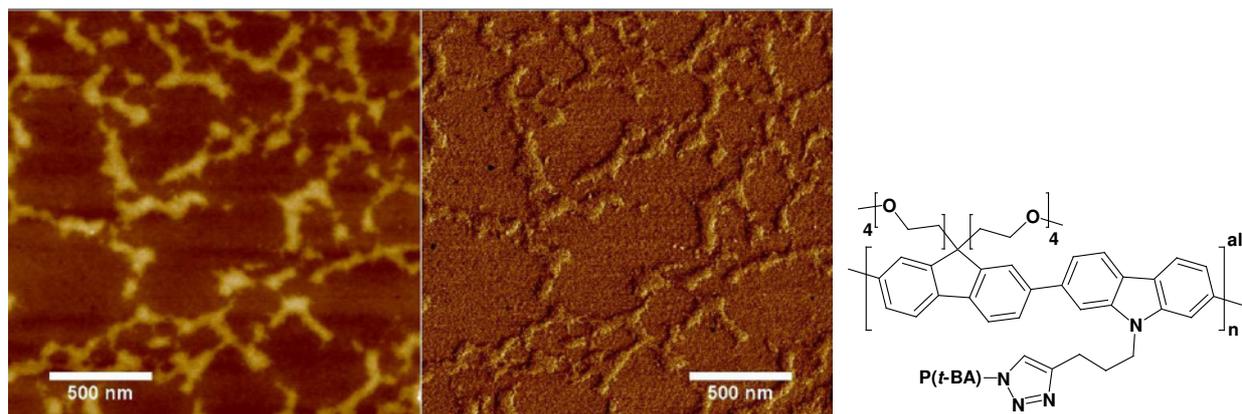


Abbildung 4-16: AFM-Messung des geschützten Polyelektrolytkampolymer **60** auf Glimmer; Verdampfung des Lösungsmittels in gesättigter Atmosphäre; $c = 0,1 \text{ mg/mL}$ Toluol; links: Höhenbild 10 nm, rechts: Phasenbild. Scangröße $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

Ähnliche Strukturbildungen wurden von Leclère *et al.* für statistische Fluorencopolymere beobachtet, die Hexyl- und Triphenylamingruppen im Verhältnis von 4:1 trugen.⁴⁷ Während die linearen Alkylketten eine dichte Packung mehrerer konjugierter Ketten und somit ein „ π - π -stacking“ ermöglichten, wirkten die aromatischen Substituenten durch sterische Hinderung dieser Anordnung entgegen. Daraus wurde geschlussfolgert, dass eine gezielte Organisation nur über kurze Polymersegmente mit Hexylgruppen stattfand, wodurch eine langreichweitige Organisation in Fibrillen verhindert wurde. Bei einem Austausch der linearen Alkylketten gegen 2-Ethylhexylsubstituenten wurden vollständig unstrukturierte Polymerfilme detektiert. Dieses Phänomen wurde, wie in Kapitel 4.3.1 erwähnt, auf einen zu großen Abstand zwischen den einzelnen konjugierten Ketten aufgrund der verzweigten Alkylketten zurückgeführt, so dass keine π - π -Wechselwirkungen möglich waren.

Analoge Beobachtungen bezüglich Morphologieänderungen durch sterische Hinderungen wurden von Fruth *et al.* für Polycarbazolkampolymere mit geschützten Poly(L-lysin)-Ketten beschrieben.³² Während unter Einsatz von 10 Lysineinheiten in der Seitenkette zum Teil Fibrillen beobachtet wurden, kam es mit steigender Anzahl (15 und 20) an geschützten Wiederholungseinheiten in den Substituenten ebenfalls zu einem Verlust der strukturierten Anordnung.

Unter Zugrundelegung der genannten Ergebnisse musste für das Precursorpolymer **60** mit P(*t*-BA)-Substituenten, die aus durchschnittlich 40 Wiederholungseinheiten bestanden, ebenfalls von einer sterischen Abschirmung zwischen den einzelnen Polymerketten ausgegangen werden, die eine Annäherung der konjugierten Rückgrate und letztendlich die Ausbildung von fibrillenartigen Überstrukturbildung verhinderte. Da entgegen den

Untersuchungen von Leclère *et al.* ein alternierend aufgebautes Copolymer vorlag, konnte als Ursache für die detektierte Strukturbildung keine Organisation entlang Polymersegmente mit kurzkettigen Substituenten angenommen werden. Möglicherweise war die geringfügige Organisation eine Folge der amphiphilen Struktur. Zur Überprüfung, ob die im Precursorpolymer **60** enthaltenen TEG-Ketten die Ausbildung von Fibrillen auch bei einem alternierenden Einbau ermöglichten, wurden in Zusammenarbeit mit Philippe Leclère (Universität Mons) Polyfluorene mit alternierenden *n*-Octyl- und TEG-Substituenten unter Beibehaltung der Probenpräparationsbedingungen mittels AFM untersucht.

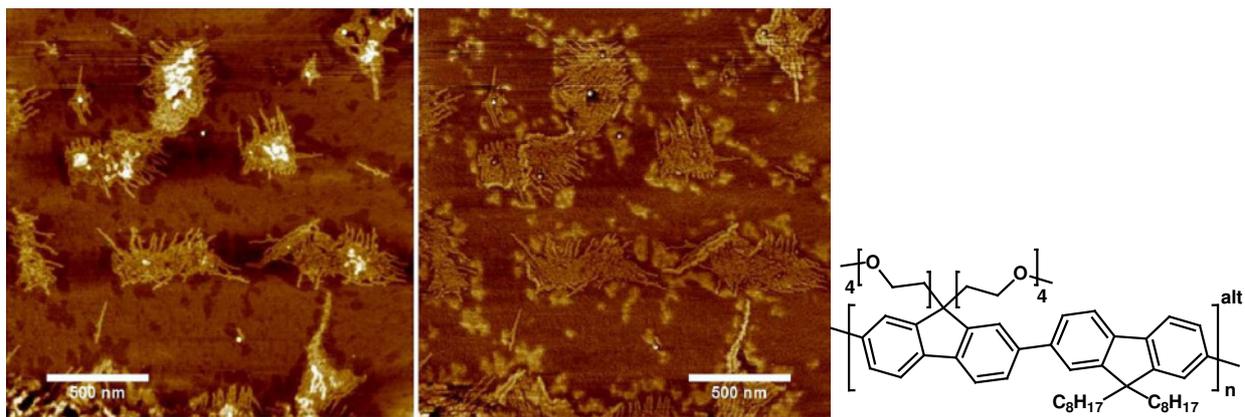


Abbildung 4-17: AFM-Messung eines alternierend aufgebauten Fluorencopolymers mit *n*-Octyl- und TEG-Ketten auf Glimmer; Verdampfung des Lösungsmittels in gesättigter Atmosphäre; $c = 0,1 \text{ mg/mL}$ Toluol; links: Höhenbild 5 nm, rechts: Phasenbild 15°. Scangröße 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$. (Messergebnisse Leclère *et al.*)

Die in Abbildung 4-17 dargestellten AFM-Aufnahmen zeigen, dass sich das alternierend aufgebaute amphiphile Polyfluoren mit TEG- und *n*-Octylketten zu Fibrillen mit einer Länge von etwa 100 nm und einer Breite von 10-12 nm zusammenlagerte, die wiederum unstrukturierte Aggregate von mehreren hundert Nanometern Länge bildeten. Von Leclère *et al.* wurden für Poly(9,9-dioctylfluoren) stäbchenförmige Strukturen mit einer Breite von etwa 8 nm und einer Längsausdehnung von mehreren hundert Nanometern beschrieben, die jedoch keine Tendenz zur weiteren Zusammenlagerung aufwies.⁴⁷ Die detektierte Breite der Aggregate entsprach annähernd der Polymerlänge bei vollständiger Extension, so dass eine auf π - π -Wechselwirkungen basierende planare und parallele Anordnung mehrerer Polyfluorene zueinander angenommen wurde, wobei diese Packungsrichtung parallel zur Substratoberfläche und die Substituenten senkrecht zur ihr angeordnet waren. Da das in dieser Arbeit untersuchte amphiphile Polyfluoren ähnliche Strukturen bei den AFM-Untersuchungen aufwies, wurde keine Hinderung von π - π -Interaktionen infolge des alternierenden Aufbaus oder der polaren Seitenketten angenommen.

Aus den vorliegenden Resultaten wurde geschlussfolgert, dass der im Polymer **60** fehlenden langreichweitigen Selbstorganisation eine Abschirmung von π - π -Interaktionen durch sterische Repulsionen der polymeren Seitenkette zugrunde lag. Eine negative Beeinflussung infolge des alternierenden Aufbaus des Copolymers **60** sowie dessen Amphiphilie konnte ausgeschlossen werden. Ebenso war eine Anordnung aufgrund einer Phasenseparation zwischen den polaren Substituenten und dem hydrophoben Rückgrat nicht nachweisbar. Somit würden alle für die Polyelektrolytkampolymere detektierbaren Selbstorganisationsprozesse auf elektrostatische Interaktionen beruhen.

4.3.2.2 Morphologieuntersuchungen der Polyelektrolytkampolymere

Um eine veränderte Beeinflussung des Lösungsmittels auf selbstorganisierende Eigenschaften des Polyelektrolytkampolymers **66** gegenüber der neutralen Vorstufe **60** ausschließen zu können, erfolgte die Probenpräparation zunächst ebenfalls aus Toluol. Unter der Verwendung derselben Konzentration wie für den Precursor **60**, wurde für die geladene Verbindung **66** eine vollständige Beladung der Mica-Oberfläche detektiert. Daher wurde die toluolhaltige Lösung um den Faktor 1:1000 verdünnt und erneut unter ansonsten konstantgehaltenen Probenvorbereitungsbedingungen vermessen.

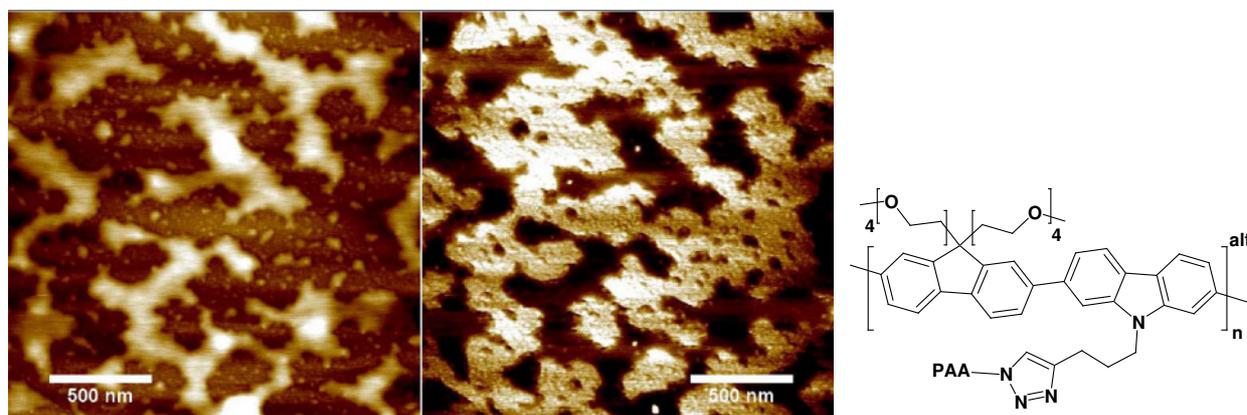


Abbildung 4-18: AFM-Messung des Polyelektrolytkampolymer **66** auf Glimmer; Verdampfung des Lösungsmittels in gesättigter Atmosphäre; $c = 0,1 \cdot 10^{-3}$ mg/mL Toluol; links: Höhenbild 10 nm, rechts: Phasenbild 30°. Scangröße 2 μ m x 2 μ m.

Die in Abbildung 4-18 dargestellten Ergebnisse der AFM-Messungen zeigen, dass auch nach der Abspaltung der Schutzgruppe und folglich nach der Bildung eines mehrfachgeladenen Polyelektrolytkampolymers **66** keine geordnete Überstruktur ausgebildet wurde. Die detektierten Zusammenlagerungen wiesen ähnliche Formen auf wie die neutrale Vorstufe **60**

(Abbildung 4-16). Des Weiteren konnten auch für die alternierend aufgebauten Polyelektrolytkampfpolymerer mit 2-Decyltetradecyl- **67** und 2-Ethylhexylsubstituenten **68** lediglich unstrukturierte Polymerfilme nachgewiesen werden (Ergebnisse nicht gesondert dargestellt), die in etwa den in Abbildung 4-19 dargestellten AFM-Aufnahmen für das statistische Copolymer mit TEG- und PAA-Ketten **69** entsprachen.

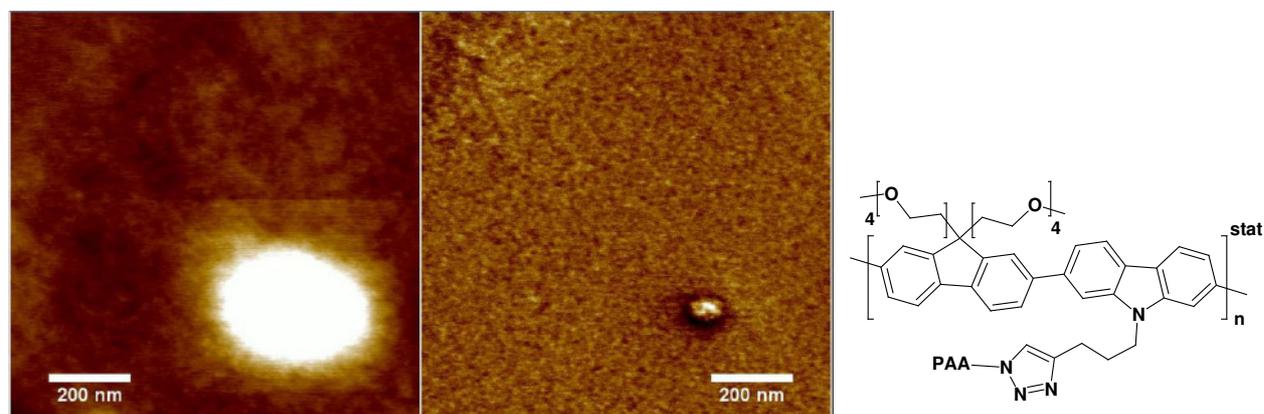


Abbildung 4-19: AFM-Messung des Polyelektrolytkampfpolymer **69** auf Glimmer; Verdampfung des Lösungsmittels in gesättigter Atmosphäre; $c = 0,1 \cdot 10^{-3}$ mg/mL Toluol; links: Höhenbild 10 nm, rechts: Phasenbild 10°. Scangröße 1 μm x 1 μm ; Höhe der kugelförmigen Struktur beträgt etwa 39 nm.

Für die nicht stattfindende langreichweitige Selbstorganisation wurde, wie für die Precursorverbindung **60**, eine sterische Hinderung von π - π -Wechselwirkungen infolge der langen Polyelektrolytgruppen angenommen.⁴⁶ Diese Vermutung ging mit den Beobachtungen aus den UV-vis- und PL-Messungen konform (Kapitel 4.1), da auch unter Zugrundelegung der erhaltenen Spektren kein signifikanter Nachweis für die Ausbildung von π - π -basierenden Grundzustandsaggregaten erbracht wurde. Die für die TEG-haltigen Derivate detektierten Aggregate wurden der erhöhten Amphiphilie zugeschrieben. Des Weiteren ergaben die dynamischen Lichtstreuexperimente (Kapitel 4.2) an den Precursorverbindungen **60-65** die Ausbildung von statischen Aggregaten, so dass durch die Freisetzung der Ladungen in den Polyelektrolyten **66-71** nur noch eine sehr minimale Beeinflussung der Polymeranordnung infolge elektrostatischer Interaktionen möglich war.

Allerdings legten die Resultate prinzipiell nahe, dass die Tendenz zur Ausbildung von geordneten Aggregaten sowohl durch alternierende Copolymerhauptketten, welche eine höhere Ordnung der Substituenten in den Kampfpolymeren bewirkten, als auch durch eine höhere Amphiphilie infolge zusätzlicher polarer Seitenketten begünstigt wurde.

4.3.2.3 Morphologieuntersuchungen der Polyelektrolytkammpolymere in Abhängigkeit des pH-Wertes

Zur Überprüfung, ob die Filmbildung des Polyelektrolytkammpolymeres **66** eine ähnliche pH-Wertabhängigkeit wie dessen Photolumineszenzeigenschaften (Kapitel 4.1.4.1) aufwies, erfolgte die Probenvorbereitung mittels „drop casting“ aus einem DMF-Wasser-Gemisch (1:1) bei pH-Wert 1, pH-Wert 7 und pH-Wert 14. Dadurch sollte die Beeinflussung der Selbstorganisation durch das Lösungsmittel und die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Polymer analysiert werden. Infolge des schwachen Polyelektrolyten lag die Kammstruktur mit PAA-Ketten im sauren Bereich vollständig protoniert vor, wohingegen im Neutralen und Alkalischen von einer quantitativen Dissoziation ausgegangen wurde. Folglich sollten bei pH-Wert 1 elektrostatische Repulsionen zwischen der negativ geladenen Mica-Oberfläche und der Polyacrylsäure vermindert sein.

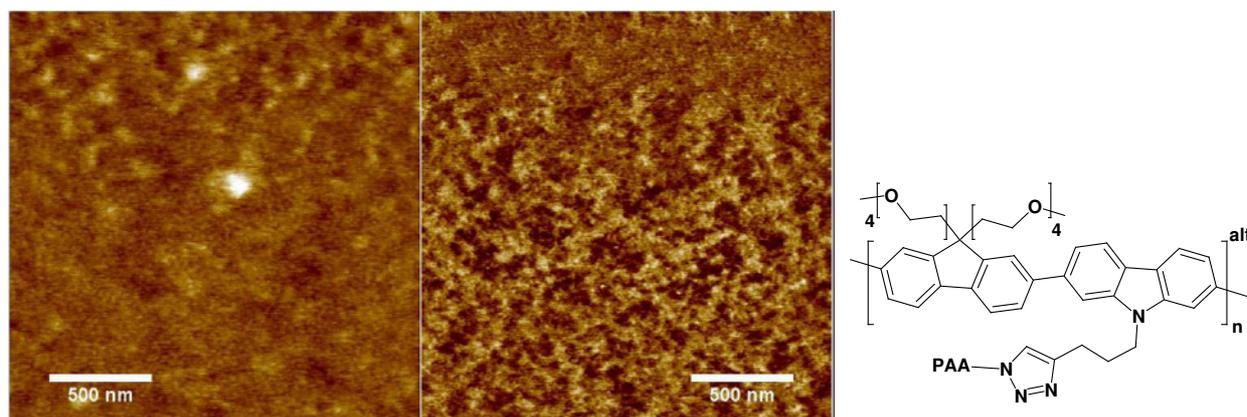


Abbildung 4-20: AFM-Messung des Polyelektrolytkammpolymer **66** auf Glimmer; Verdampfung des Lösungsmittels in gesättigter Atmosphäre; $c = 0,1 \cdot 10^{-3}$ mg/mL Wasser-DMF-Gemisch (1:1) bei pH-Wert 1; links: Höhenbild 10 nm, rechts: Phasenbild 20°. Scangröße 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

Die in Abbildung 4-20 gezeigten AFM-Aufnahmen wiesen entgegen den Ergebnissen aus der toluolhaltigen Lösung (Abbildung 4-18) keine abgegrenzten Zusammenlagerungen, sondern eine vollständige Beladung des Substrates (etwa 8 nm Höhe) ohne definierte Ordnung auf. Des Weiteren war ein deutlicher Unterschied zu den Resultaten der Precursorverbindung **60** (Abbildung 4-16) zu erkennen. Folglich wurde von einer Beeinflussung der Filmbildungseigenschaften sowohl durch die *tert.*-Butylschutzgruppe als auch durch das Solvens ausgegangen. Eine Lösungsmittelabhängigkeit der Morphologie wurde von Leclère *et al.* an unterschiedlichen Blockcopolymerzusammensetzungen untersucht.⁴³ Dabei zeigte sich, dass nur bei einem guten Solvens für beide Blocksegmente nach der Evaporation Fibrillen vorlagen. Aufgrund der Tatsache, dass für das Polyelektrolytkammpolymer **66** ein DMF-

Wasser-Gemisch eingesetzt wurde, kam es, in Analogie zu den Beobachtungen von Leclère *et al.*, möglicherweise aufgrund der Wasserunlöslichkeit der konjugierten Hauptkette zu keiner Ausbildung von fibrillaren Strukturen. Dieses Ergebnis geht mit den Resultaten für Polycarbazolkampolymere mit Poly(L-lysin)-Ketten von Fruth *et al.* konform.³² Während unter Verwendung von DMF als Lösungsmittel für die geschützten Precursorverbindungen zum Teil Fibrillen detektiert wurden, traten bei den entschützten Polyelektrolyten nach der Probenpräparation mit wässrigen Lösungen vollständig strukturlose Filme auf. Dies wurde, neben der sterischen Abschirmung zwischen den konjugierten Hauptketten durch die langen Poly(L-Lysin)-Seitenketten, ebenfalls auf den Einsatz von Wasser als Solvens zurückgeführt. Denn auch bei diesen Kampolymeren lag lediglich für die Polyelektrolytsegmente eine gute Wasserlöslichkeit vor, wohingegen das Rückgrat und die Alkylketten wasserunlöslich waren.

Folglich führte der für eine pH-Wert abhängige Untersuchung erforderliche Einsatz einer wässrigen Phase beim protonierten Polyelektrolytkampolymer **66** zu verschlechterten Selbstorganisationsprozessen. Zur Analyse, ob die bei einer Erhöhung des pH-Wertes stattfindende Deprotonierung entlang der PAA-Ketten und die daraus resultierenden elektrostatischen Wechselwirkungen zu geänderten Morphologien führten, erfolgte eine Probenpräparation mittels pH-neutraler DMF-Wasser-Mischung (1:1).

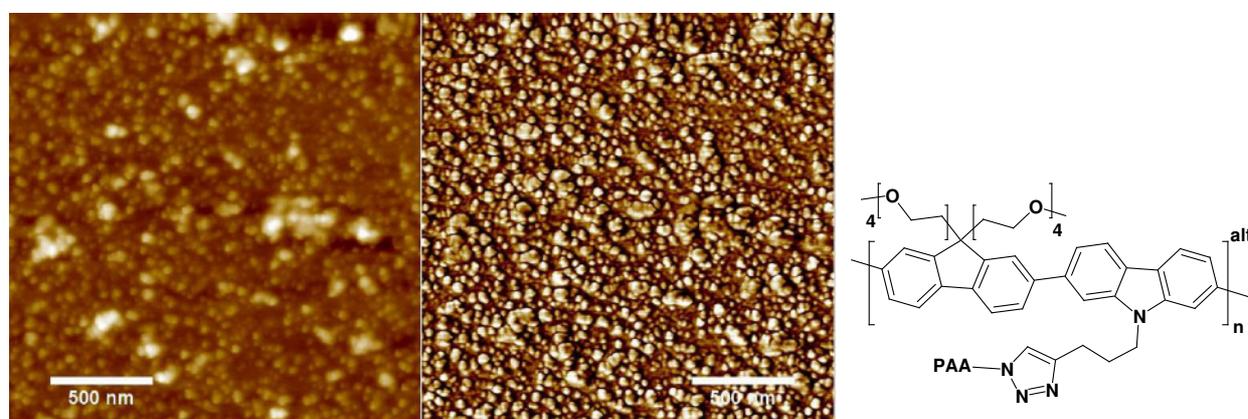


Abbildung 4-21: AFM-Messung des Polyelektrolytkampolymer **66** auf Glimmer; Verdampfung des Lösungsmittels in gesättigter Atmosphäre; $c = 0,1 \cdot 10^{-3}$ mg/mL Wasser-DMF-Gemisch (1:1) bei pH-Wert 7; links: Höhenbild 50 nm, rechts: Phasenbild 50°. Scangröße 2 µm x 2 µm.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen im sauren pH-Bereich wurden im Neutralen kugelförmige Strukturen mit Höhen von bis zu 40 nm und stark variierenden Durchmessern von 20 nm – 150 nm ausgebildet (Abbildung 4-21). Da das Polyelektrolytkampolymer **66** unter diesen Bedingungen deprotoniert vorlag, konnte dies sowohl eine Folge von elektrostatischen Interaktionen zwischen den einzelnen Polymeren als auch mit der Mica-

Oberfläche sein. Von Sheiko *et al.* wurden geänderte Konformationen von Kammpolymeren auf Oberflächen als Folge eines variierenden Verhältnisses zwischen der Anzahl an adsorbierten Seitenketten auf dem Substrat und der Gesamtanzahl an Substituenten beschrieben.⁵² Während bei einer energetisch begünstigten stäbchenförmigen Anordnung nahezu alle Seitenketten adsorbiert vorliegen, ist eine kugelförmige Konformation entropisch bevorzugt, da nur eine geringe Anzahl an Seitenketten adsorbiert ist, während die übrigen Gruppen von der Oberfläche wegweisen. Dabei tritt jedoch eine starke Krümmung der Hauptkette auf, die letztendlich zur Ausbildung der kugelförmigen Struktur führt. Da die in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolytkammpolymere jedoch konjugierte Rückgrate besaßen, war eine derart starke Krümmung nicht möglich. Des Weiteren wies die Größe der detektierten Strukturen auf eine Bildung von Aggregaten und nicht auf separierte Polymerketten hin. Somit ist ersichtlich, dass die Deprotonierung der Säuregruppen gegenüber der protonierten Form zu geänderten Selbstorganisationstendenzen führte. Als Ursache werden elektrostatische Wechselwirkungen angesehen, wobei das Verhältnis von Polymer-Polymer-Interaktionen und Repulsionen zwischen dem Substrat und den Polymeren nicht benannt werden konnte.

Die AFM-Messungen des Polyelektrolyten **66**, der aus einem DMF-Wasser-Gemisch (1:1) mit pH-Wert 14 auf Mica aufgebracht wurde, konnten nicht durchgeführt werden. Die sehr stark schwankende Topographie verhinderte die Annäherung des AFM-Tip. Ob Salzablagerungen für diesen Sachverhalt ursächlich waren oder sehr große Aggregate gebildet wurden, konnten nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Tendenziell ergaben die Untersuchungen bei variierendem pH-Wert, dass durch Protonierung und Deprotonierung der Polyacrylsäuregruppen innerhalb des Kammpolymers **66** geänderte Aggregationstendenzen erzeugt wurden, die auf das Fehlen bzw. Vorliegen von elektrostatischen Repulsionen beruhten. Allerdings konnten auch unter diesen Bedingungen keine langreichweitigen Selbstorganisationsprozesse mit einer hohen einheitlichen Orientierung nachgewiesen werden. Als Ursache hierfür wurden zum einen die sterische Hinderung eines „ π - π -stacking“ durch die PAA-Ketten und zum anderen die mittels dynamischer Lichtstreuung detektierten statischen Aggregaten angesehen.

4.4 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Kapitel 4 wurden die selbstorganisierenden Eigenschaften der in dieser Arbeit synthetisierten konjugierten Polyelektrolytkammpolymere **66-71** in Lösung und auf Oberflächen untersucht. Dabei wurde ein Augenmerk auf den Einfluss der unterschiedlichen Anordnung von polaren und unpolaren Segmenten infolge eines statistischen und alternierenden Aufbaus sowie durch die Funktionalisierung der Fluoreneinheiten mit TEG- oder Alkylketten gelegt. Um mögliche sterische und elektrostatische Wechselwirkungen getrennt voneinander betrachten zu können, wurden neben den geladenen Strukturen **66-71** auch die Rückgrate **46-51** und Precursorverbindungen **60-65** charakterisiert.

Die an den Hauptketten **46-51** durchgeführten Absorptions- und Emissionsmessungen zeigten keine signifikanten Beweise für eine Grundzustandsaggregation basierend auf π - π -Wechselwirkungen. Allerdings wurde für die Rückgrate mit 2-Ethylhexylketten **48** und **51** die Bildung von Excimeren angenommen. Entgegen diesen Resultaten wiesen die dynamischen Lichtstreuexperimente für alle Hauptketten Aggregate auf. Als Ursache für die abweichenden Ergebnisse wurde der unterschiedliche Konzentrationsbereich bei den Streu- und UV-vis-Messungen angenommen. Folglich wurde davon ausgegangen, dass in den Lösungen für die Untersuchungen der optischen Eigenschaften noch nicht die Überlappungskonzentration überschritten wurde.

Die Experimente mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung ergaben zudem, dass das Aggregationsverhalten der Hauptketten **47** und **51** durch einen Lösungsmittelwechsel beeinflusst werden konnten. Während in THF Aggregate detektiert wurden, konnten in Toluol separierte Polymerketten nachgewiesen werden. Infolge einer zu geringen Löslichkeit der Rückgrate **46** und **48-50** in Toluol war eine Analyse, ob die zuvor beschriebene solvensabhängige Aggregationsneigung ebenfalls für letztgenannte Verbindungen Gültigkeit besaß, nicht zugänglich. Aufgrund dessen konnte nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die Hauptketten während der 1,3-dipolaren Cycloaddition separiert oder aggregiert vorlagen.

Nach der Einführung der P(*t*-BA)-Ketten wurde untersucht, inwiefern die optischen Eigenschaften durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten beeinflusst wurden. Eine weitere Fragestellung bestand darin, ob die bessere Löslichkeit der Kammpolymere **60-65** gegenüber den Hauptketten **46-51** auf separierte Polymerketten als Folge der solubilisierenden, polymeren Seitenketten zurückzuführen war. Anhand der durchgeführten UV-vis- und PL-Messungen wurde nachgewiesen, dass die Pfropfung der P(*t*-BA)-Ketten zu geringen,

bathochromen Absorptionsverschiebungen von 1-5 nm gegenüber den Rückgraten **46-51** führte. Eine Einschätzung, ob diese Änderung dem Vorliegen von Aggregaten zuzuschreiben war, lieferten die Untersuchungen mittels dynamischer Lichtreuung. Die Resultate zeigten für alle Kammpolymere **60-65** mehrere nicht basisliniengetrennte Prozesse. Aufgrund der detektierten hydrodynamischen Radien konnte erkannt werden, dass eine Separierung der aggregierten Rückgrate **46-51** durch die Pfropfung von solubilisierenden Seitenketten nicht möglich war. Folglich war die erhöhte Löslichkeit der Produkte nach der 1,3-dipolaren Cycloaddition auf eine Pfropfung der Aggregate zurückzuführen. Die Versuche, eine Separierung in einzelne Polymerketten durch Lösungsmittelwechsel sowie durch Scherung oder Ultraschalleintrag zu erzielen, führten nicht zum erwünschten Ziel. Somit lagen keine dynamischen, sondern statische Aggregate vor.

Die Freisetzung der Ladungen durch die Abspaltung der *t*-BA-Schutzgruppe führte sowohl bei den Absorptions- als auch Emissionsspektren zu bathochromen Verschiebungen im Vergleich zu den neutralen Precursorverbindungen **60-65**. Allerdings konnte aufgrund des erforderlichen Lösungsmittelwechsels nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob diese Änderung nur eine Folge von elektrostatischen oder auch von Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen war. Während in der Literatur eine hypsochrome Verschiebungen der UV-vis- und PL-Maxima als Folge von Abstoßungseffekten zwischen den geladenen Segmenten entlang der Hauptkette beschrieben werden, wurde in dieser Arbeit ein gegenteiliger Effekt beobachtet. Es wurde angenommen, dass dies auf die bereits bei den Hauptketten **46-51** und den neutralen Precursorverbindungen **60-65** vorliegenden Aggregate zurückzuführen war. Die durchgeführten dynamischen Lichtstreuexperimente zeigten mehrere zumeist nicht basisliniengetrennte Prozesse, so dass ein Vergleich der hydrodynamischen Radien vor und nach der Freisetzung der Ladungen nicht möglich war. Der Versuch durch die Erhöhung der Ionenstärke des Solvens Rückschlüsse auf die Bildung von Domänen zu erlangen ergab, dass keine signifikante Beeinflussung durch elektrostatische Wechselwirkungen vorlag. Folglich dominierte die Bildung von statischen Aggregaten bereits bei den Precursorpolymeren **60-65**, wodurch dynamische Selbstorganisationen, die ausschließlich auf elektrostatische Wechselwirkungen der Polyelektrolytkammpolymere **66-71** beruhten, nicht mehr möglich waren. Dennoch konnte die Anwesenheit elektrostatischer Interaktionen anhand von pH-Wert abhängigen Absorptions- und Emissionseigenschaften für das Polymer **66** bewiesen werden.

Zusammenfassend ergaben die AFM-Messungen bezüglich der Selbstorganisationstendenz des Precursorpolymers **60** mit alternierenden TEG- und P(*t*-BA)-Ketten sowie des Poly-

elektrolyten **66**, dass eine langreichweitige Organisation in Fibrillen, wie sie für Polyfluorene mit linearen Alkylketten bekannt ist, aufgrund von sterischen Abschirmungen durch die polymeren Seitenketten nicht auftrat. Das dafür benötigte „ π - π -stacking“ konnte infolge einer unzureichenden Annäherung der konjugierten Hauptketten nicht stattfinden. Eine negative Beeinflussung wegen des alternierenden Aufbaus konnte anhand von Untersuchungen eines Polyfluorens mit TEG- und *n*-Octylketten ausgeschlossen werden, da diese Aggregate aus Fibrillen bildeten. Die AFM-Aufnahmen (Toluol) der entschützten Polyelektrolytkampolymere **66-69** gaben ebenfalls keine Hinweise für Selbstorganisationsprozesse, was wie bei dem Precursor auf sterische Abschirmungen zurückgeführt wurde. Diese Resultate gingen mit den Ergebnissen aus den UV-vis- und PL-Messungen konform, bei denen ebenfalls keine Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Rückgraten im Grundzustand nachgewiesen werden konnten. Allerdings schien die Ausbildung von geordneten Überstrukturen bei den in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen durch eine alternierend aufgebaute Hauptkette und polaren TEG-Ketten geringfügig begünstigt. Die pH-Wert abhängigen Analysen unter Verwendung eines DMF-Wasser-Gemisches (1:1) zeigten für die protonierten PAA-Ketten bei pH-Wert 1 einen strukturlosen Polymerfilm. Dies wurde, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Leclère *et al.*, auf den Einsatz von Wasser als Lösungsmittel zurückgeführt, da nur dann Fibrillen ausgebildet werden, wenn das Solvens für alle Polymersegmente gute Lösungseigenschaften besitzt.⁴³ Da die konjugierte Hauptkette des Polyelektrolyten **66** wasserunlöslich war, konnte eine derartige Überstrukturbildung nicht stattfinden. Es war jedoch ersichtlich, dass eine Erhöhung des pH-Wertes, die eine Deprotonierung innerhalb der Acrylsäuregruppen hervorrief, zu geänderten Überstrukturen führte. Die kugelförmigen Aggregate wurden als eine Folge von elektrostatischen Repulsionen angesehen, wobei eine Trennung hinsichtlich der Beeinflussung durch Polymer-Polymer- sowie Polymer-Substrat-Wechselwirkungen nicht möglich war. Prinzipiell wurde jedoch für keine der untersuchten Verbindungen eine langreichweitige Anordnung mit einer hohen einheitlichen Orientierung detektiert. Dies wurde auf die sterische Hinderung von „ π - π -stacking“ infolge der polymeren Seitenketten und die Ausbildung von statischen Aggregaten bereits bei den Precursorverbindungen zurückgeführt.

4.5 Literaturverzeichnis

- ¹ Rice S. A. In *Polyelectrolyte Solutions, A Theoretical Introduction* Academic Press, New York, **1961**.
- ² Mandel, M. In *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, I. J. Kroschwitz, Eds.; Wiley, New York, **1990**, 788.
- ³ Armstrong, R. W.; Strauss, U. P. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Mark, H. F.; Gaylord, N. G.; Bikles, N. M. Eds.; Wiley, New York, **1985**, 10, 781.
- ⁴ Matsuoka, H.; Ogura, Y.; Yamaoka, H. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6125.
- ⁵ Rulkens, R.; Wegner, G.; Thurn-Abrecht, T. *Langmuir* **1999**, 15, 4022.
- ⁶ Wang, F.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15786.
- ⁷ Brodowski, G.; Horvath, A.; Ballauff, M.; Rehahn, M. *Macromolecules* **1996**, 29, 6962.
- ⁸ Rulkens, R.; Wegner, G.; Enkelmann, V.; Schulze, M. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 707.
- ⁹ Liu, B.; Yu, W.-L.; Lai, Y.-H.; Huang, W. *Macromolecules* **2002**, 35, 4975.
- ¹⁰ Balanda, P.; Ramsey, M. B.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **1999**, 32, 3970.
- ¹¹ Moliton, A.; Hiorns, R. C. *Polym. Int.* **2004**, 53, 1397.
- ¹² Netz, R.; Joanny, J. F. *Macromolecules* **1999**, 32, 9013.
- ¹³ Dobrynin, A. V.; Deshkovski, A.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **2001**, 34, 3421.
- ¹⁴ Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **2002**, 35, 2754.
- ¹⁵ Stoll, S.; Chodanowski, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 9556.
- ¹⁶ Matsuyama, A.; Kishimoto, R.; Kato, T. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 6744.
- ¹⁷ Engelking, J. *Dissertation* Universität Hannover **2000**.
- ¹⁸ Morin, J.-F.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2002**, 35, 8413.
- ¹⁹ Dierschke, F. *Dissertation* Universität Mainz **2005**.
- ²⁰ Morin, J.-F.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Lévesque, I.; D'Iorio, M. *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 341.
- ²¹ Xia, C.; Advincula, R. C. *Macromolecules* **2001**, 34, 5854.
- ²² Li, A.-Y.; Chang, J.-Y.; Wang, K.-Q.; Lu, L.-D. *Adv. Mat. Res.* **2006**, 11-12, 371.
- ²³ Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7416.
- ²⁴ Belletête, M.; Bouchard, J.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Macromolecules* **2005**, 38, 880.
- ²⁵ Tu, G.; Li, H.; Forster, M.; Heiderhoff, R.; Balk, L. J.; Sigel, R.; Scherf, U. *Small* **2007**, 6, 1001.
- ²⁶ Stern, R.; Ballauff, M.; Lieser, G.; Wegner, G. *Polymer* **1991**, 32, 2096.
- ²⁷ Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 1147.
- ²⁸ Brookins, R. N.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2007**, 40, 3524.
- ²⁹ Nothofer, H.-G. *Dissertation* Universität Mainz **2001**.
- ³⁰ Tekin, E.; Egbe, D. A. M.; Kranenburg, J. M.; Ulbricht, C.; Rathgeber, S.; Birckner, E.; Rehmann, N.; Meerholz, K.; Schubert, U. S. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2727.
- ³¹ Gao, Y.; Wang, C.-C.; Wang, L.; Wang, H.-L. *Langmuir* **2007**, 23, 7760.
- ³² Fruth, A. *Dissertation* Universität Mainz **2009**.
- ³³ Fan, Q.-L.; Zhou, Y.; Lu, X.-M.; Hou, X.-Y.; Huang, W. *Macromolecules* **2005**, 38, 2927.
- ³⁴ Pinto, M. R.; Schanze, K. S. *Synthesis* **2002**, 9, 1293.
- ³⁵ Stork, M.; Gaylord, B. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 361.
- ³⁶ Pinto, M. R.; Kristal, B. M.; Schanze, K. S. *Langmuir* **2003**, 19, 6523.

- 37 Kim, I.-B.; Philips, R.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5290.
- 38 Nguyen, T.-Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J. *J. Chem. Phys. B* **2000**, *194*, 237.
- 39 Wang, S.; Bazan, G. C. *Chem. Commun.* **2004**, 2508.
- 40 Tu, G.; Li, H.; Forster, M.; Heiderhoff, R.; Balk, L. J.; Sigel, R.; Scherf, U. *small* **2007**, *3*, 1001.
- 41 Cowie, J. M. G. In *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*; Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden **1997**, 214.
- 42 Förster, S.; Schmidt, M. *Adv. Polym. Sci.* **1995**, *120*, 51.
- 43 Leclère, P.; Hennebicq, E.; Calderone, A.; Brocorens, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 55.
- 44 Chen, P.; Yang, G.; Liu, T.; Li, T.; Wang, M. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 473.
- 45 Scherf, U.; List, E. W. J. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
- 46 Surin, M.; Sonar, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Lazzaroni, R.; Leclère, P. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1426.
- 47 Surin, M.; Hennebicq, E.; Ego, C.; Marsitzky, D.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Brédas, J.-L.; Lazzaroni, R.; Lèclere, P. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 994.
- 48 Yang, R.; Garcia, A.; Korystov, D.; Mkhailovsky, A.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6532.
- 49 Zhang, M.; Müller, A. H. E. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3461.
- 50 Stephan, T. *Dissertation* Universität Mainz **2002**.
- 51 Roïter, Y.; Jaeger, W.; Minko, S. *Polymer* **2006**, *47*, 2493.
- 52 Boyce, J. R.; Sun, F. C.; Sheiko, S. S. In *Responsive Polymer Materials*; Blackwell Publishing **2006**, 1.

5 Synthese von polaren Fluoren-(co)-polymeren für den Aufbau von Mehrschichtsystemen

Neben den Untersuchungen bezüglich der selbstorganisierenden Eigenschaften von geladenen amphiphilen Carbazol-Fluoren-Copolymeren in Lösung und an Oberflächen (Kapitel 4) sollte die Verwendung von neutralen fluorenhaltigen Homo- und Copolymeren zum nass-chemischen Aufbau von definierten polymeren Mehrschichtsystemen genutzt werden. Dabei galt es, ein Durchmischen der einzelnen Schichten während des sukzessiven Aufschleuderns der Polymerlösungen zu verhindern. Um dies zu ermöglichen, bestand die Strategie darin, Polymere einzusetzen, die ein orthogonales Löslichkeitsverhalten aufwiesen. Jenes sollte mit Hilfe von unterschiedlich polaren Substituenten an den konjugierten Hauptketten erzielt werden. Die Darstellbarkeit eines derartigen mehrschichtiges System aus konjugierten Polymeren mit defektfreien Grenzflächen ist im besonderen für eine optoelektronische Anwendung von Interesse.

Da die im folgenden beschriebenen Fluoren-(co)-polymere in Zusammenarbeit mit Prof. List (TU Graz) auf ihre Eignung zur Herstellung von mehrschichtigen, blauemittierenden Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs) untersucht wurden, erfolgt zunächst eine kurze Beschreibung des Aufbaus sowie der Funktionsweise dieser Systeme.

5.1 Entwicklung und Funktionsweise von OLEDs

Organische Elektronik ist seit mehr als 50 Jahren ein stetig wachsender Bereich in der physikalischen und chemischen Forschung. Dabei ist die grundlegende Voraussetzung für den Einsatz von organischen Substanzen in OLEDs (organic light emitting diode) deren Elektrolumineszenz.¹ Die Vorteile gegenüber anorganischen Systemen bestehen in der Modifizierbarkeit von organischen Strukturen und somit in einer direkten Einflussnahme auf Materialeigenschaften.²

Bereits in den fünfziger Jahren wurde von Bernanose *et al.* die Emission von Licht durch das Anlegen einer Spannung an eine organische Schicht (Carbazol) beobachtet.³ Das große Interesse für diesen Forschungsbereich wurde in den 60er Jahren von Helfrich, Schneider und Pope *et al.* durch die beschriebene Elektrolumineszenz an einem Kristall des Anthracens geweckt,⁴ obgleich die mechanische Empfindlichkeit der Kristalle und die sehr hohe

Spannung (einige 100-1000 V)⁵ für eine industrielle Anwendung ungeeignet waren. Erst Ende der 80er Jahre gelang Tang und van Slyke bei Kodak der Durchbruch mit dem Aufbau einer Dünnschichtleuchtdiode aus niedermolekularen Verbindungen (Alq3 als Elektronentransport- und Emitterschicht mit Triphenylaminderivat als Lochleiter, Abbildung 5-1).⁶

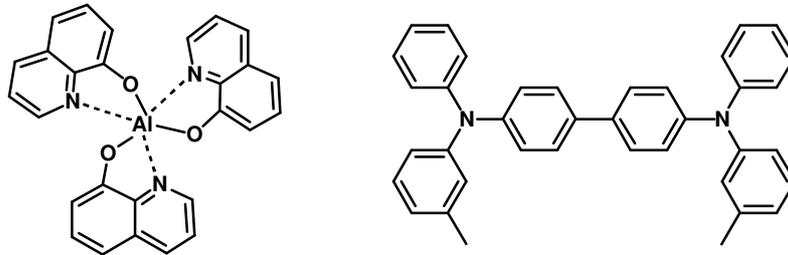


Abbildung 5-1: Niedermolekulare Verbindungen für OLEDs; Aluminiumhydroxyquinolin Alq3 (links) und *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin TPD (rechts).⁷

Entgegen den vorangegangenen Ergebnissen zeichnete sich diese Diode durch eine effiziente Lichtemission auch bei geringen Betriebsspannungen aus. Obwohl die Leistung nicht zufriedenstellend genug war, um die existierende Technologie zu ersetzen, bewirkte diese Entwicklung eine verstärkte Forschungstätigkeit im Bereich der Leuchtdioden, die zu den heutigen marktfähigen, langlebigen Farbdisplays führte.

5.1.1 Aufbau von Einschicht-OLEDs

Im einfachsten Fall besteht eine OLED aus einer einzelnen emittierenden Schicht, einem transparenten Substrat, einer Anode und einer Kathode (Abbildung 5-2).

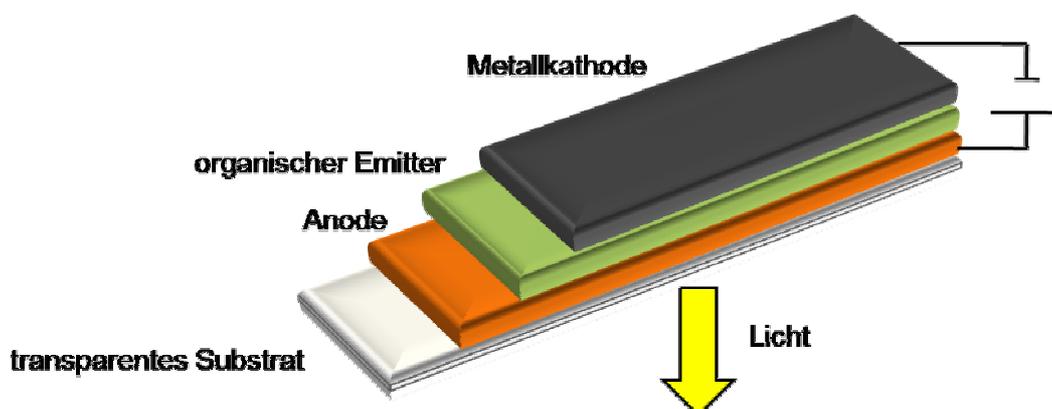


Abbildung 5-2: Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED.

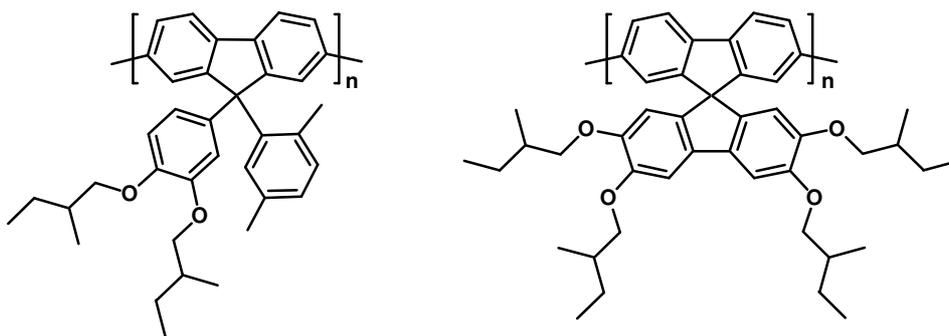
Als Substrat kann Glas oder ein durchsichtiges Polymer eingesetzt werden, welches mit Indium-Zinnoxid (ITO) als Anode beschichtet ist. ITO eignet sich als Elektrodenmaterial aufgrund seiner Transparenz und seiner hohen Austrittsarbeit. Denn für den Fall, dass die Elektronenaffinität der Anode der Energie des HOMOs (oder Valenzbandes) der organischen Schicht entspricht, wird eine effiziente Ladungsträgerinjektion ermöglicht.⁸

Bei den Small Molecule Organic Light Emitting Diodes (SMOLEDs) besteht die emittierende Schicht aus niedermolekularen Verbindungen (konjugierte Dendrimere oder Organometallchelate wie z.B. Aluminiumhydroxychinolin Alq₃, Abbildung 5-1), die im Vakuum auf die Anode aufgedampft werden.^{9,10,11} Diese Applikationsmethode ist jedoch aufwendig und kostenintensiv. Des Weiteren sind die Materialien und die Größe der Substrate limitiert. Nach dem Aufbringen der Emitterschicht erfolgt das Aufdampfen einer dünnen Metallschicht als Gegenelektrode. Als Kathodenmaterial eignen sich Metalle, deren Ionisierungspotentiale möglichst der Energie des LUMOs (oder Leitungsbandes) der organischen Schicht entsprechen und somit eine effektive Ladungsinjektion ermöglichen.⁸ Daher werden zumeist Metalle mit einer geringen Austrittsarbeit, wie zum Beispiel Aluminium, Magnesium, Kalzium oder Lithiumfluorid gewählt.

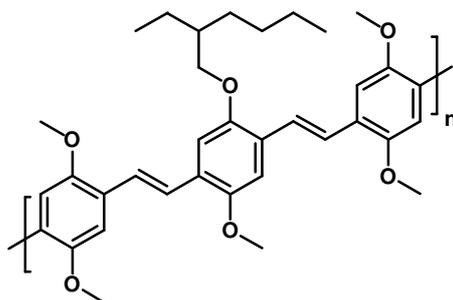
5.1.2 Polymere Materialien für OLEDs

Neben den niedermolekularen Verbindungen werden heute auch Polymere als Materialien für optoelektronische Bauteile untersucht. Im Gegensatz zu den niedermolekularen Verbindungen erlaubt die Verwendung eines lichtemittierenden Polymers (z.B. Poly-*para*-phenylenvinylen oder Polyfluoren) das Aufbringen aus einer Lösung mittels „inkjet printing“ oder „spin-coating“ ohne Vakuum.^{12,13,14,15} Dadurch ist die Applikation bei den PLEDs sowohl kostengünstiger als auch auf flexiblen Oberflächen realisierbar. Zusätzlich ermöglichen Variationen der Seitenketten am Polymerrückgrat und Copolymerisationen eine Beeinflussung der Emissionsfarbe, der Stabilität sowie der Löslichkeit des Polymers und letztendlich der Leistung und Produktionsweise der Dioden.^{5,16}

Blau-Emitter mit einem Polyfluorengrundgerüst:



Grün-Emitter mit einem Poly(*para*-phenylenvinyl)-Grundgerüst:



Rot-Emitter mit einem Polybenzothiadiazolgrundgerüst:

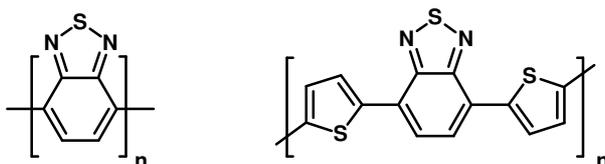


Abbildung 5-3: Beispiele für blau-, rot- und grün-emittierende (Co)-Polymere.^{5,17,18}

So werden beispielsweise als Blau-Emitter Polyfluoren-, als Grün-Emitter Poly(*para*-phenylenvinyl)- und als Rot-Emitter Polybenzothiadiazolderivate eingesetzt (Abbildung 5-3). Die Synthese von farbstabilen blauemittierenden Polymeren stellt dabei eine große Herausforderung dar. Eine Ursache hierfür besteht in dem hohen energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO, der für eine Emission im blauen Spektralbereich nötig ist. Da sowohl die Löcher als auch die Elektronen auf Niveaus angeregt und transportiert werden müssen, die sehr reaktiv sind, finden leichter unerwünschten Nebenreaktionen, wie die Bildung von Fluorenon, statt. Dies resultiert in einer Verschiebung der Emissionsfarbe vom blauen in den grünen Bereich.

5.1.3 Funktionsweise von PLEDs

Zur Lichterzeugung wird an die Leuchtdiode eine Spannung angelegt. Dadurch werden einerseits Löcher (Defektelektronen) vom ITO in das Leitungsband unter Bildung eines positiven Polarons (Radikalkation) und andererseits Elektronen aus dem Metall in das Valenzband der organischen Schicht unter Entstehung eines negativ geladenen Polarons (Radikalanion) injiziert (Abbildung 5-4). Diese Radikalionen müssen durch die organische Schicht auf einander zu diffundieren, um unter Bildung eines angeregten Zustandes (Frenkel-Excitonen) zu rekombinieren.¹⁹ Da π -konjugierte Polymere im allgemeinen nur eine geringe intrinsische Ladungsträgerkonzentration und eine geringe Leitfähigkeit besitzen (10^{-10} S/cm),⁵ ist für den Ladungsträgertransport ein hohes elektrisches Feld ($> 10^5$ V/cm) erforderlich.^{14,4} Für eine hohe Elektrolumineszenzausbeute ist eine große Anzahl an angeregten Zuständen essentiell. Dazu sind neben einer hohen Konzentration an Elektronen und Löchern auch eine ausgeglichene Bilanz der Ladungsträger sowie eine große Rekombinationskonstante Voraussetzung. Ohne Rekombination würde der Ladungstransport zur Entladung der Löcher an der Kathode sowie der Elektronen an der Anode führen.

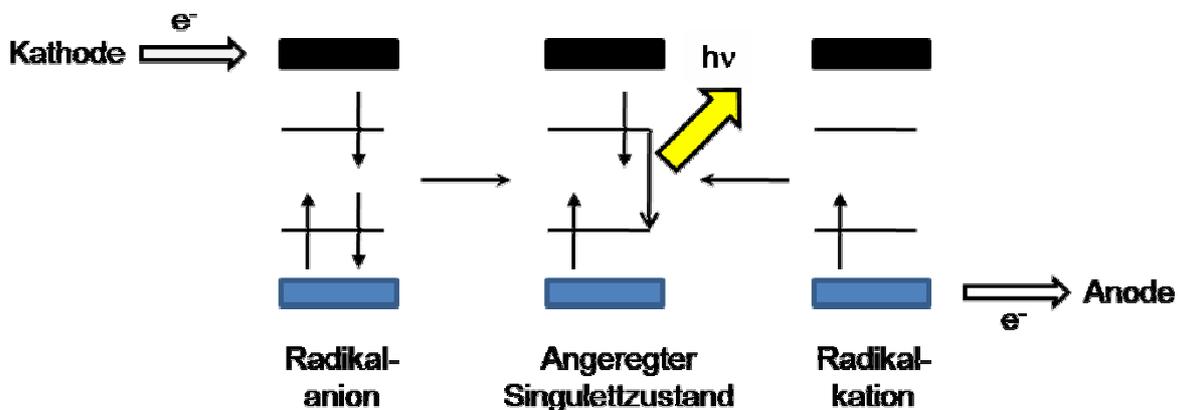


Abbildung 5-4: Bildung eines Singulettzustandes innerhalb einer Einschicht-LED.

Der Zerfall der optisch erzeugten Excitonen kann sowohl unter Elektrolumineszenz über den Singulett-Zustand oder strahlungslos über den Triplett-Zustand erfolgen. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist charakteristisch für das eingesetzte Polymer. Aufgrund der Häufigkeit der Zustandskombinationen von zwei Elektronenspins (ein Singulett-Zustand und drei Triplett-Zustände) entspricht die maximale interne Elektrolumineszenzausbeute 25 %. Hinzu kommt, dass aufgrund des PLED-Aufbaus aus Materialien mit unterschiedlichen

Brechungsindizes nur etwa 20 % des erzeugten Lichtes senkrecht zu den Schichten und somit für die Anwendung relevante Richtung emittiert werden.²⁰

Zu den charakteristischen Kenngrößen der OLEDs zählen die Einsatzspannung, die Leuchtdichte, die Effizienz und die Lebensdauer.^{1,21} Dabei beschreibt die Einsatzspannung die Höhe der angelegten Spannung, bei der Stromfluss und Lichtemission der OLED einsetzen. Ab dieser Spannung steigt der Strom exponentiell an. Für die Anwendung in Displays sollte diese möglichst gering sein ($< 5 \text{ V}$).⁵ Die Leuchtdichte wird in Candela (cd) pro Fläche angegeben und ist proportional zum Strom. Durch die photometrische Größe Candela wird die unterschiedliche Empfindlichkeit des menschlichen Auges in Abhängigkeit der Lichtfrequenz berücksichtigt. Der Quotient aus Leuchtdichte (cd/m^2) und Stromdichte (A/m^2) gibt die Effizienz (cd/A) an. Um diese zu vergrößern, wird neben neuen emittierenden Polymeren auch nach verbesserten Aufbaustrategien gesucht. Eine Möglichkeit diesbezüglich besteht in einem Mehrschichtsystem aus verschiedenen Ladungstransportmaterialien.

5.1.4 Aufbau und Eigenschaften von mehrschichtigen PLED-Systemen

Der Aufbau von mehrschichtigen konjugierten Polymersystemen ist von besonderem Interesse im Bereich der LED-Technik, obgleich Einschicht-PLEDs leichter hergestellt werden können. Dies liegt darin begründet, dass die Effizienz letzterer meistens gering ist. In der Regel wird eine der Ladungsträgerarten (Löcher oder Elektronen) bevorzugt injiziert, wodurch keine ausgeglichene Ladungsträgerkonzentration erzielt wird.²² Außerdem findet ein ungleichmäßiger Transport der Ladungsträger innerhalb der Polymerschicht statt. So entfernen sich z.B. die an der Kathode injizierten Elektronen kaum von der Elektrode, während die an der Anode injizierten Löcher gut durch die organische Schicht transportiert werden. Daraus folgt, dass es zu einer heterogenen Verteilung der Ladungsträger in der Transportschicht kommt, wodurch verschiedene Probleme resultieren.²³ Einerseits entsteht ein Ohmscher Widerstand, der zur Erwärmung der Diode jedoch nicht zur Lichtemission führt, und andererseits findet die Rekombination und somit die Bildung der Excitonen in der Nähe der Kathode statt. Ein geringer Abstand zur Metallelektrode hat den Nachteil, dass durch Energietransfer ein strahlungsloser Zerfall der Excitonen begünstigt wird und es somit zu einer Verringerung der LED-Effizienz kommt.^{24,25,26} Diese Problematik soll durch die Verwendung von mehrschichtigen PLED-Systemen, die sowohl eine Schicht mit guten Elektronentransporteigenschaften als auch eine effiziente Lochleiterschicht besitzen,

umgangen werden.²² Ein derartiger Aufbau hat den Vorteil, dass beide Ladungsträger gut von den jeweiligen Elektroden abtransportiert werden und somit die Excitonenbildung im Grenzflächenbereich der Transportschichten und nicht in der Nähe der Metallkathode stattfindet. Allerdings ist der Aufbau mehrerer Polymerschichten mit Hilfe von „spin coating“- oder „inkjet printing“-Verfahren nicht ohne Probleme anwendbar. In der Regel treten bei dem Aufbringen der zweiten Verbindung unerwünschte Durchmischungen durch Anlösen oder Quellung der unteren Polymerschichten auf.

Um dies zu unterbinden, wurden verschiedenste Fabrikationsmethoden entwickelt. So wird in der Literatur der Einsatz einer viskosen Pufferschicht (1,2-Propylenglykol) beschrieben, die auf die untere Polymerlage aufgetragen wird bevor weitere Schichten aufgebaut werden.²⁷ Aufgrund der hohen Viskosität der Zwischenschicht findet keine Vermischung mit der Polymerlösung statt, sondern es kommt zur Ausbildung einer Polymerschicht auf der Pufferschicht. Abschließend wird letztere unter Bildung von reinen Polymerschichtsystemen durch Trocknung entfernt.

Andere Lösungsstrategien beinhalten Vernetzungsreaktionen der einzelnen Polymerlagen nach dem „spin coating“.²⁸ Dazu wurden Lochtransportschichten, beispielsweise auf Basis von Triphenylamin und Fluoren, mit Oxetangruppen funktionalisiert, die eine kationische Polymerisation zum Vernetzungsprodukt ermöglichen (Abbildung 5-5).⁵ Ein weiterer Vorteil für den Einsatz von Oxetangruppen ist die Stabilität gegenüber basischen Reaktionsbedingungen, da dies die Synthese der Polymere mittels SUZUKI- und YAMAMOTO-Reaktion ermöglicht. Außerdem weisen die gebildeten Netzwerke nur eine geringe Schrumpfung auf,²⁹ so dass diese Strategie den sukzessiven Aufbau von mehreren Polymerschichten erlaubt.

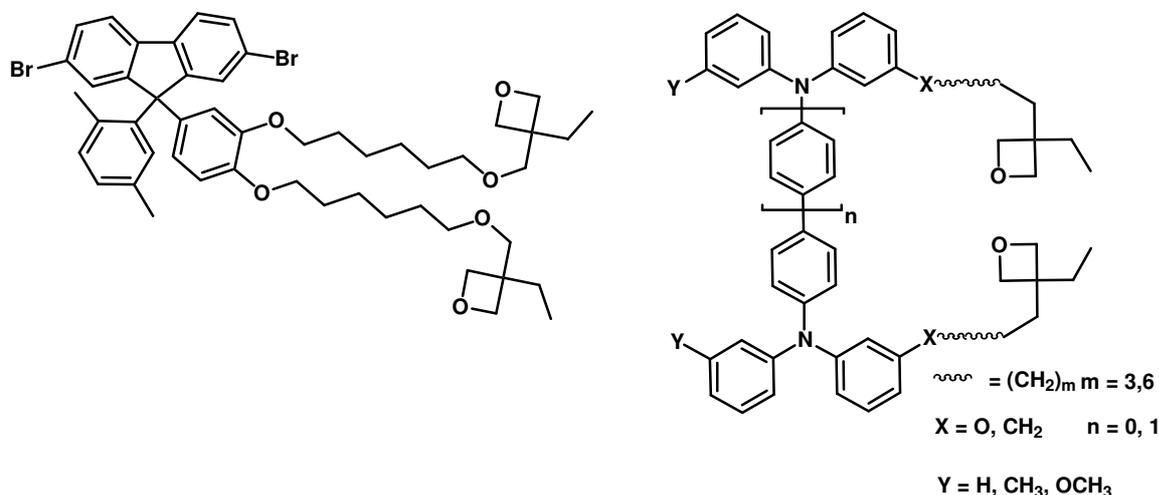


Abbildung 5-5: Vernetzbares Fluoren²⁸ und Triphenylamin³ mit Oxetangruppen.

Eine weitere Methode für den Aufbau von mehreren Schichten ist die Verwendung von Substanzen, die ein orthogonales Löslichkeitsverhalten aufweisen. Als bekanntes Beispiel sei an dieser Stelle auf positiv-dotiertes PEDOT (Poly(3,4-ethyldioxythiophen)) verwiesen, das mit PSSH (Poly(styrolsulfonsäure)) als polymeres Gegenanion aus einem wässrigen Medium mittels „spin coating“ zur Bildung einer Lochtransportschicht aufgebracht werden kann.³⁰ Bei der anschließenden Beschichtung mit dem lichtemittierenden Material aus organischen Lösungsmitteln bleibt die PEDOT-Schicht vollständig erhalten.

Diese Strategie ist jedoch nicht nur auf PEDOT beschränkt, sondern fand auch für andere ionische Elektronentransportpolymere Anwendung. In einer Zusammenarbeit zwischen Brandly, Friend, Kraft, Greenham, Brown, Burroughes, Burn und Holmes *et al.* wurden für die letztgenannte Methode Sulfoniumcopolymer-Vorstufen eingesetzt.³¹ Während das Precursorpolymer für das Poly(*para*-phenylenvinyl) in Chloroform gelöst wurde, erfolgte die Solvatisierung der geladenen Vorstufe des MEH-PPV-Copolymers in Methanol (Abbildung 5-6). Dieses Verfahren ermöglichte das Aufbringen der polymeren Schichten auf ITO mittels „spin-coating“ ohne Durchmischungen. Abschließend fand die thermische Überführung der Vorstufenpolymere (220 - 300 °C, Vakuum, 12 Stunden) in die entsprechenden konjugierten Polymere statt.³¹

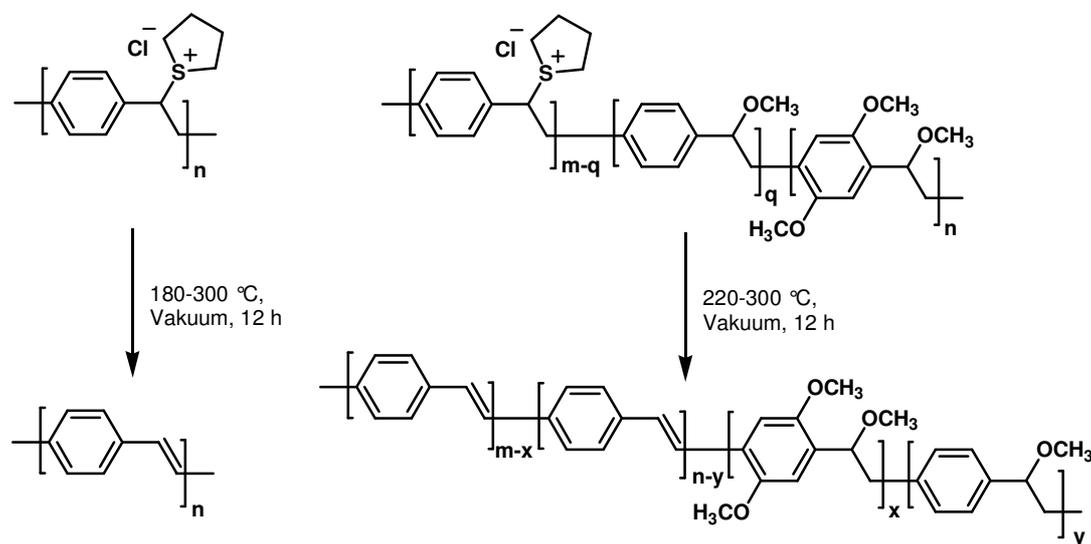


Abbildung 5-6: Thermische Überführung der Sulfoniumvorstufen in die entsprechenden Poly(*para*-phenylen)-Derivate.

Nachteilig bei dieser Strategie ist die Möglichkeit einer unvollständigen Konjugation für das MEH-PPV. Zwar werden die Sulfoniumionen quantitativ abgespalten, aber bei den Methoxygruppen wird oftmals nur eine Teileliminierung erreicht. Nach dem Aufdampfen der Kalzium-Elektrode wurde für die Mehrschicht-PLED eine Emission im Bereich von 490 - 800 nm detektiert. Aufgrund des orangefarbenen Emissionslichtes wurde davon ausgegangen, dass sowohl in der MEH-PPV- (Rot-Emitter) als auch in der PPV-Schicht (Gelbgrün-Emitter) Elektrolumineszenz stattfindet. Diese gleichzeitige Lichtemission kann lediglich dann auftreten, wenn zwischen den Polymerschichten keine diskrete Änderung der Energielücke auftritt. Nur unter dieser Voraussetzung wird keine Raumladung aufgebaut.²² Diese Ergebnisse führten zu Weiterentwicklungen unterschiedlicher Mehrschicht-PLEDs, deren Emissionsfarbe je nach Polung zwischen den jeweiligen Emissionsfarben der eingesetzten Polymere geschaltet werden können oder bei Wechselspannung die Emission beider Materialien aufweisen.^{32,33}

Um eine nicht quantitative Konjugation zu vermeiden und dennoch einen nasschemischen Aufbau unter Zuhilfenahme von orthogonalen Lösungsmitteln zu ermöglichen, wurden von Ma *et al.* geladene konjugierte Polymere mit Fluoren- und *para*-Phenyleneinheiten (Abbildung 5-7) synthetisiert.²⁶ Jene konnten in Wasser bzw. Methanol gelöst werden. Der Aufbau der mehrschichtigen Systeme erfolgte unter Verwendung eines unpolaren, organischen Lösungsmittels für das ungeladene (MEH-PPV) und einer methanolischen Lösung für das geladene Polymer. Die resultierende mehrschichtige PLED wies gegenüber einer Einschicht-Diode eine erhöhte Effizienz infolge eines ausgeglicheneren Loch- und Elektronentransportes auf.

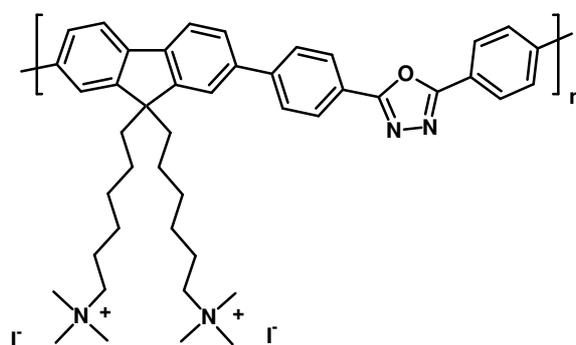


Abbildung 5-7: Wasser- bzw. methanollösliches konjugiertes Copolymer als Elektronentransportschicht für PLEDs.²⁶

In der vorliegenden Arbeit sollte, wie eingangs erwähnt, untersucht werden, ob ein direkter Mehrschichtaufbau mittels Polymerlösungen ohne Vernetzungsreaktionen, das Aufbringen von Pufferschichten und die Einführung von Ladungen möglich ist. Damit orthogonale Lösungsmittel eingesetzt werden konnten, sollten sowohl neuartige polare Polyfluorene als auch fluorenbasierende Copolymere synthetisiert werden, die zwar in polaren aber nicht in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind.

5.2 Darstellung von polaren Fluorenmonomeren

Aufgrund des unpolaren Fluorengrundkörpers kann die Polarität der Polyfluorene lediglich durch die Substituenten variiert werden. Um geladene Strukturen zu vermeiden, wurden Etherverbindungen mit variierenden Kettenlängen zur Funktionalisierung verwendet. Dadurch sollte Einfluss auf das Verhältnis zwischen polaren und unpolaren Segmenten im Polymer genommen werden. Da sich bei der Synthese der konjugierten Rückgrate für Polyelektrolytkampolymere (Kapitel 3.1.2) gezeigt hatte, dass polydisperse Makromonomere die Darstellung von hochmolekularen Produkten erschweren können, sollten sowohl monodisperse als auch polydisperse Monomere mit sehr geringer Polydispersität eingesetzt werden. Als monodisperser polarer Baustein wurde das bereits in Kapitel 3 beschriebene Fluoren mit Methoxytetraethylenglykol (TEG) **32** bzw. **36** gewählt.

Für die Darstellung eines Fluorenderivates mit höherem polaren Anteil wurden die TEG-Ketten gegen Polyethylenoxidmonomethyletherketten (PEO) **72** ausgetauscht. Die Wahl der Seitenkettenlänge sollte dabei einen möglichst großen polaren Anteil im Polyfluoren erzeugen ohne jedoch eine Abschirmung der reaktiven Gruppen an den konjugierten Monomeren während der Polykondensation zu bewirken. Aus diesem Grund wurde ein PEO-Derivat verwendet, dessen gewichtsmittlere Molmasse vom Hersteller (RAPP Polymere) mit 750 g/mol angegeben wurde. Dies entspricht etwa 17 Ethylenoxidwiederholungseinheiten. Allerdings zeigten durchgeführte MALDI-TOF-spektrometrische sowie ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass in Abhängigkeit der analysierten Chargen die Anzahl an Wiederholungseinheiten variierte. Durch die Bestimmungen des Integrationsverhältnisses zwischen Methyl- und Methylenprotonen wurden 16 - 23 Ethylenoxidgruppen ermittelt. Eine ergänzend durchgeführte massenspektrometrische Analyse ergab eine zahlenmittlere Molmasse von 1100 Da, eine gewichtsmittlere Molmasse von 1160 Da und eine Polydispersität von 1,05. Folglich lagen bei der untersuchten Charge etwa 23 Ethylenoxid-

wiederholungseinheiten vor. Aufgrund der bei den käuflich erworbenen PEO-Chargen detektierten Polymerisationsgradschwankungen wurde ein Mittelwert aus den Analyseergebnissen gebildet. Daher kann die im Folgenden angegebene Anzahl an Etherwiederholungseinheiten lediglich als eine ungefähre Größenordnung angesehen werden. Dennoch lag unabhängig vom genauen Molekulargewicht der PEO-Ketten eine deutlich Erhöhung des polaren Anteils gegenüber den TEG-Ketten vor.

5.2.1 Synthese von Fluorenderivaten mit PEO-Ketten am C9-Atom

Im ersten Reaktionsschritt erfolgte die Anknüpfung der polaren Seitenketten am C9-Atom des 2,7-Dibromfluorens (**31**). Dazu wurde die bereits für die Einführung der kurzkettingen TEG-Substituenten etablierte Verwendung eines bromterminierten Alkylierungsreagenzes in Gegenwart von abs. DMF und NaH übernommen (Kapitel 3.2.1.1). Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM:MeOH 9:1) wurde bei beiden durchgeführten Umsetzungen (a und b), die sich lediglich aufgrund der Verwendung von unterschiedlichen PEO-Ketten Chargen unterschieden, das Produkt **73a-b** in sehr guten Ausbeuten von 90 % erhalten.

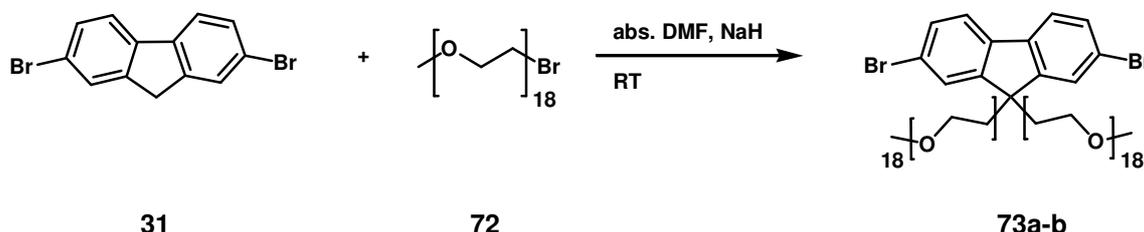


Abbildung 5-8: Einführung von Polyethylenglykolsubstituenten am 2,7-Dibromfluoren.

Die Vollständigkeit der Substitution am C9-Atom im Fluoren wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Dazu sollte das Integrationsverhältnis der Methoxygruppen an den PEO-Ketten zu den aromatischen Protonen bestimmt werden. Es zeigte sich jedoch, dass eine Überlagerung der CH_3O - und CH_2 -Signale auftritt, so dass dies nicht möglich war. Zudem war eine Bestimmung über die Anzahl an Methylengruppen durch die Bestimmung des Integrationsverhältnisses zwischen den aromatischen und aliphatischen Protonen aufgrund der polydispersen Polyethylenoxidkette ebenfalls nicht zugänglich.

Aus diesem Grund wurden zusätzlich $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Messungen durchgeführt. Das exemplarisch gezeigte $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Makromonomers **73a** (Abbildung 5-9) zeigt deutlich, die sechs Peaks im Bereich von 121,65 - 151,53 ppm für die Kohlenstoffatome

der Fluorenphenylringe. Außerdem sind das Signal der Methoxygruppe bei 58,95 ppm und der Peak für das quarternisierte C9-Kohlenstoffatom bei 52,34 ppm zu erkennen. Alle weiteren Signale sind den Methylengruppen zuzuordnen. Somit wurde kein Signal für das unsubstituierte Brückenkopfatom im Fluoren ($\delta \sim 37$ ppm) detektiert.

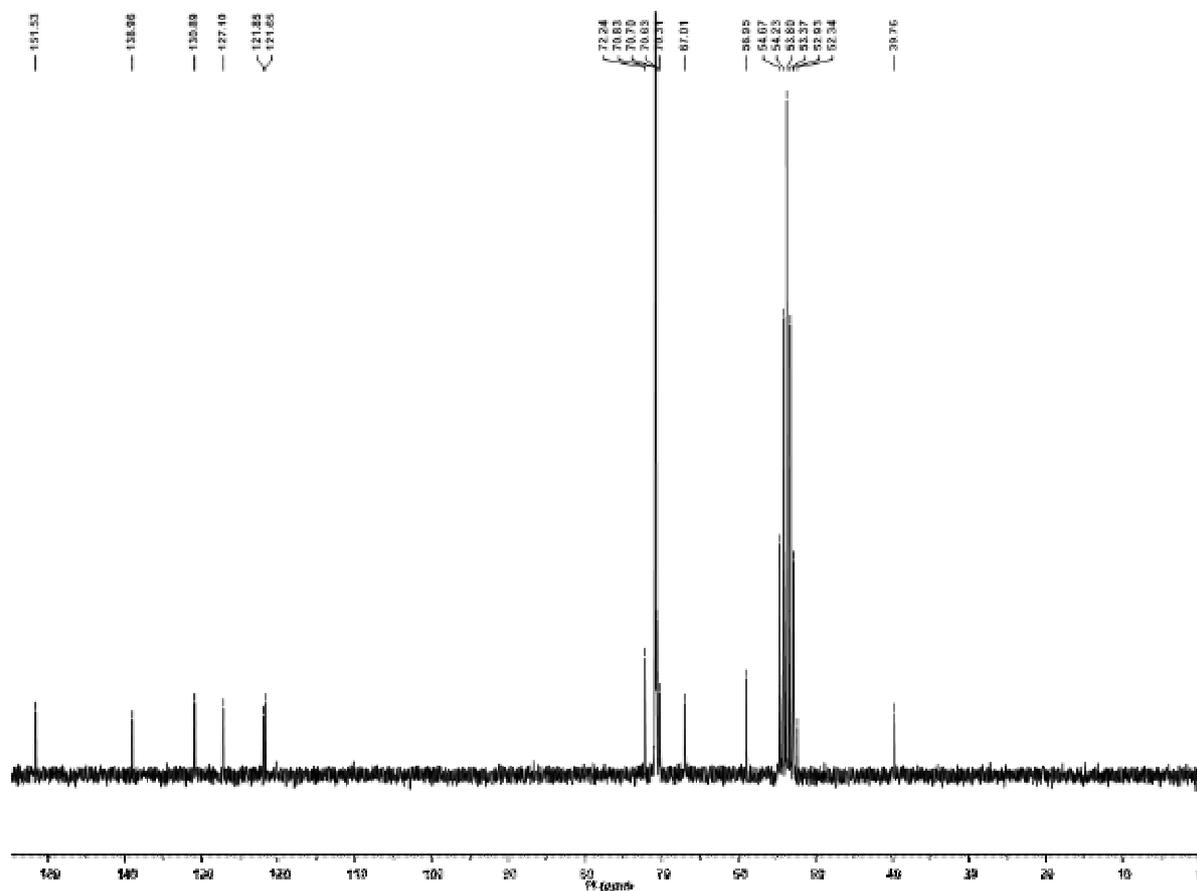


Abbildung 5-9: ^{13}C -NMR-Spektrum (63 MHz, CD_2Cl_2) des 2,7-Dibromfluorens mit Polyethylenoxidketten **73a**.

Ergänzend zu den NMR-spektroskopischen Analysen erfolgten MALDI-TOF-spektrometrische Charakterisierungen, die eine Bestimmung der Molmassenverteilung sowie der Polydispersität der Fluorenmakromonomere **73a-b** ermöglichen sollten.

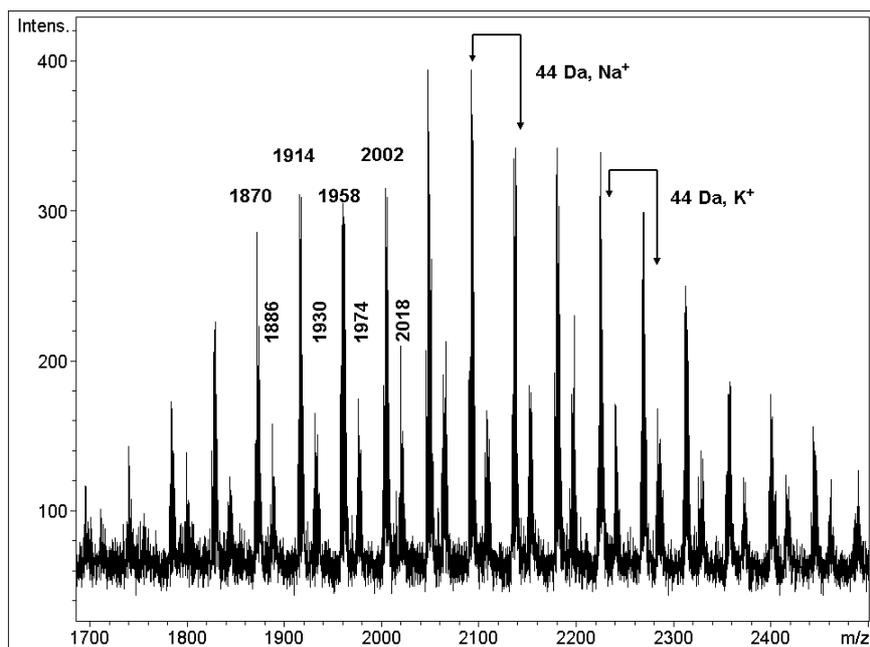


Abbildung 5-10: MALDI-TOF-Spektrum des Fluorens mit PEO-Ketten 73a (Dithranol, ohne Fremdsalzzugabe); Natrium- (hohe Peakintensität) und Kaliumaddukte (niedrige Peakintensität).

Im Gegensatz zu den definierten Tetraethylglykolketten lag bei den länger-kettigen Polyethern eine Molmassenverteilung vor, so dass Peakserien detektiert wurden. Das in Abbildung 5-10 dargestellte exemplarische Spektrum der Verbindung **73a** zeigt zwei Serien mit unterschiedlichen Intensitäten, die gegeneinander um 16 Dalton verschoben sind. Diese Differenz entspricht dem Massenunterschied zwischen Natrium- und Kaliumaddukten, wobei erstere eine höhere Peakintensität besitzen.

Die Peakabstände innerhalb der Serien betragen 44 Dalton und entsprechen genau einer Ethylenoxidwiederholungseinheit. Dies könnte zunächst eine Monosubstitution am C9-Atom des Fluorens vermuten lassen. Allerdings müsste dann die Peakserie zu kleineren Masse-zu-Ladungszahlen verschoben sein. Daher ist eine Substitution mit zwei unterschiedlich langen PEO-Ketten, die entweder zu einer geraden bzw. ungeraden Gesamtanzahl an Ethylenoxidwiederholungseinheiten führten, als Grund für den Peakabstand von einer Wiederholungseinheit anzusehen. Um die Uneinheitlichkeit der eingesetzten PEO-Ketten bei der Berechnung der Masse-zu-Ladungszahlen zu berücksichtigen (Tabelle 5-1), wurden daher sowohl symmetrische als auch asymmetrische Substitutionsmuster angenommen. Dabei kann die Anzahl an Ethylenoxidwiederholungseinheiten für beide Seitenketten lediglich als Mittelwert angesehen werden, da eine tatsächliche Bestimmung der Ethergruppenverteilung innerhalb der Substituenten nicht möglich war.

Tabelle 5-1: Ergebnisse der MALDI-TOF-Untersuchung (Dithranol, keine Fremdsalzzugabe) des Fluorenderivates 73a (isotopisch)

Substitutionsmuster	Na-Addukt gemessen	Na-Addukt berechnet	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet
Fl-PEO ₁₇ /PEO ₁₇	1870 Da	1870 Da	1886 Da	1886 Da
Fl-PEO ₁₇ /PEO ₁₈	1914 Da	1914 Da	1930 Da	1930 Da
Fl-PEO ₁₈ /PEO ₁₈	1958 Da	1958 Da	1974 Da	1974 Da
Fl-PEO ₁₈ /PEO ₁₉	2002 Da	2002 Da	2018 Da	2018 Da

Aus Tabelle 5-1 ist zu entnehmen, dass die für das erwartete PEO-funktionalisierte Fluorenderivat **73a** die berechneten Peaks als Natrium- und Kaliumaddukte genau den gemessenen Serien entsprachen. Des Weiteren wurden innerhalb der Nachweisgrenzen keine Serien detektiert, die auf monofunktionalisierte 2,7-Dibromfluorene hindeuteten. Somit konnte eindeutig gezeigt werden, dass eine Umsetzung zum gewünschten PEO-funktionalisierten 2,7-Dibromfluoren **73a** stattgefunden hat. Diese Ergebnisse wurden auch für die Verbindung **73b** erhalten, so dass nicht gesondert darauf eingegangen wird.

Unter der Voraussetzung, dass die Desorptionswahrscheinlichkeit von Makromonomeren mit verschiedenen Molekulargewichten identisch ist, ist eine Bestimmung der Molmassenverteilung und der daraus resultierenden Polydispersität mittels MALDI-TOF-Spektrometrie möglich. Dies wurde für PEO-Makromomere deren Verteilung nicht zu breit und deren Molmasse nicht höher als 5000 g/mol liegt von Krüger *et al.*³⁴ und Spickermann *et al.*³⁵ nachgewiesen. Die Bestimmung der Molmassenverteilung von Verbindung **73a** anhand des MALDI-TOF-Spektrums ergab für die zahlenmittlere Molmasse 2190 g/mol und für die gewichtsmittlere Molmasse 2250 g/mol. Die daraus resultierende Polydispersität betrug 1,02. Diese hohe Einheitlichkeit war besonders für die stöchiometrische Einwaage der Dibrom- und Diboronsäureesterkomponenten und somit für einen hohen Polymerisationsgrad während der SUZUKI-Reaktion von entscheidender Relevanz.

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Molmassenbestimmungen mittels MALDI-TOF-Spektrometrie von PEO-funktionalisierten 2,7-Dibromfluorenen 73a-b (a und b aufgrund unterschiedlicher Chargen der PEO-Ketten)

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
73a	2190	2250	1,02
73b	1910	1950	1,02

Die Reproduzierbarkeit dieser Funktionalisierung sowie die hohe Einheitlichkeit des PEO-funktionalisierten Dibromfluorens **73a** konnte in einem weiteren Versuch **73b** bestätigt werden (Tabelle 5-2). Die leicht unterschiedlichen Molmassen der Produkte **73a** und **73b** kamen einerseits durch eine schwankende Anzahl an Ethylenoxidwiederholungseinheiten innerhalb der verschiedenen kommerziell erworbenen PEO-Ketten und andererseits durch die subjektive Wahl der Berechnungsgrenzen im MALDI-TOF-Spektrum zustande.

Für die Polymerisation der polaren Fluorenmonomere mittels SUZUKI-Reaktion wurde das 2,7-Dibromfluorenderivat **73a-b** unter den bereits in Kapitel 3.1.1.3 beschriebenen Reaktionsbedingungen in den entsprechenden Boronsäureester **74a-b** überführt (Abbildung 5-11).

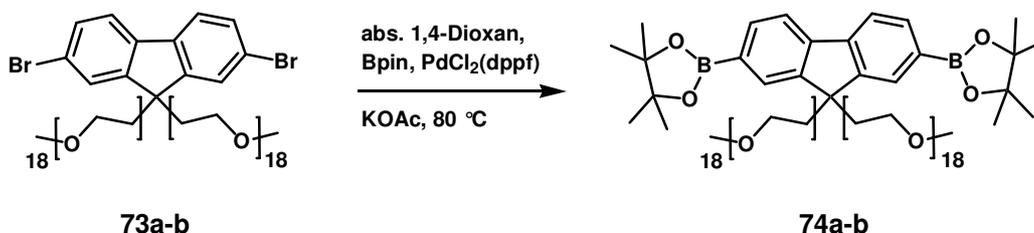


Abbildung 5-11: Darstellung des Boronsäurederivates 74a,b (a und b aufgrund unterschiedlicher Chargen der PEO-Ketten).

Die Charakterisierung des Boronsäureesters **74a-b** erfolgte, wie für das Dibromderivat **73a-b**, zunächst mittels NMR-Spektroskopie. Das beispielhafte ^1H -Spektrum der Verbindung **74a** (Abbildung 5-12) zeigt deutlich den für die Methylgruppen des Boronsäureesters erwarteten Peak bei 1,37 ppm (gelb unterlegt). Zudem beträgt das Intensitätsverhältnis von Fluoren- (blau unterlegt) zu Boronsäureesterprotonen 6 zu 24 und entspricht somit dem erwarteten Wert für eine quantitative Umsetzung.

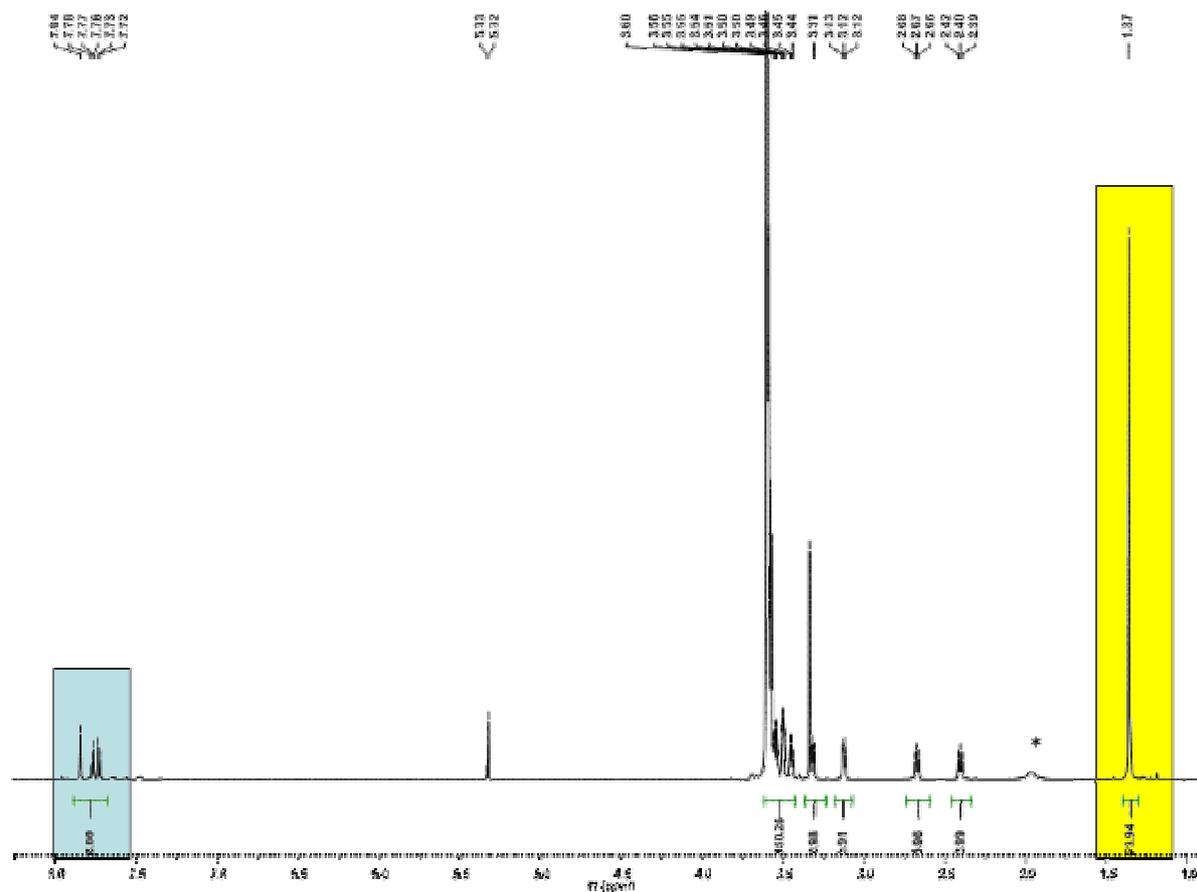


Abbildung 5-12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (700 MHz, CD_2Cl_2) des Boronsäureesters **74a**; der mit * gekennzeichnete Peak ist auf Wasserrückstände zurückzuführen.

Dieses Ergebnis sollte anhand von MALDI-TOF-Untersuchungen bestätigt werden. Wie bei dem 2,7-Dibromderivat **73** weist das exemplarisch gezeigte MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 5-13) des Boronsäureesters **74a** ebenfalls zwei Serien mit unterschiedlichen Intensitäten auf. Der Peakabstand innerhalb einer Serie beträgt die erwarteten 44 Dalton, die einer Ethylenoxidwiederholungseinheit entsprechen. Des Weiteren ließ die Differenz der Peakserien von 16 Dalton wieder auf Natrium- und Kaliumaddukte schließen.

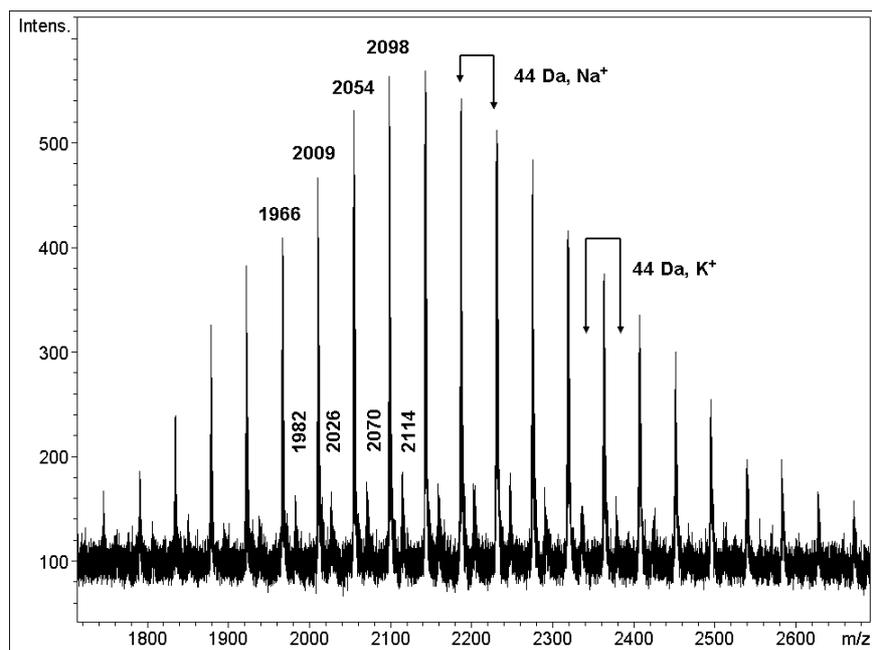


Abbildung 5-13: MALDI-TOF-Spektrum (Dithranol, keine Fremdsalzzugabe) des Boronsäureesters **74a**.

Aus Tabelle 5-3 ist ersichtlich, dass die Serie mit hoher Intensität auf das Natriumaddukt des Fluorenmonomers **74a** zurückzuführen ist. Die zweite detektierte Serie mit niedriger Intensität entspricht dem Kaliumaddukt. Die Tatsache, dass nur zwei Serien detektiert wurden, weist darauf hin, dass kein Gemisch aus Dibrom- **73**, Diboronsäureester- **74** oder monosubstituierten Fluorenmonomeren vorlag. Da für die Verbindung **74b** dieselben Resultate wie für das Makromonomer **74a** erzielt wurden, sind sie nicht gesondert aufgeführt.

Tabelle 5-3: Ergebnisse der MALDI-TOF-Untersuchungen (Dithranol, ohne Fremdsalzzugabe) von Fluorenderivat **74a** (isotopisch)

Substitutionsmuster	Na-Addukt gemessen	Na-Addukt berechnet	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet
B-FI-PEO ₁₇ /PEO ₁₇	1966 Da	1966 Da	1982 Da	1982 Da
B-FI-PEO ₁₇ /PEO ₁₈	2009 Da	2010 Da	2026 Da	2026 Da
B-FI-PEO ₁₈ /PEO ₁₈	2054 Da	2054 Da	2070 Da	2070 Da
B-FI-PEO ₁₈ /PEO ₁₉	2098 Da	2098 Da	2114 Da	2114 Da

Die Bestimmung der zahlen- und gewichtsmittleren Molmasse der Makromonomere **74a-b** anhand der MALDI-TOF-Spektren ergab die erwartete Molmassenzunahme aufgrund der Substitution der Brom- gegen die Boronsäureestergruppen.

Tabelle 5-4: Ergebnisse der Molmassenbestimmung des Fluorenderivates 74a-b mittels MALDI-TOF-Spektrometrie (a und b aufgrund unterschiedlicher Chargen der PEO-Ketten)

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
74a	2260	2320	1,02
74b	1970	2020	1,02

Demzufolge konnten ergänzend zu den bereits in Kapitel 3.2.1.1 und 3.2.1.2 beschriebenen Fluorenmonomeren mit TEG-Ketten auch Derivate mit PEO-Ketten für einen größeren polaren Anteil im resultierenden Polyfluoren dargestellt werden.

5.2.2 Synthese von PEO-funktionalisierten Fluorenderivaten mit einem Arylspacer

Neben der direkten Knüpfung der polaren Substituenten am C9-Atom im Fluoren konnte die Anbindung auch über einen zuvor eingeführten Arylspacer erfolgen. Dies hat den Vorteil, dass die Zwischenstufe monodispers war und folglich eine definierte Molmasse besaß. Daraus resultierte eine leichtere Charakterisierung und Bestimmung des Substitutionsgrades am Brückenkopfatom.

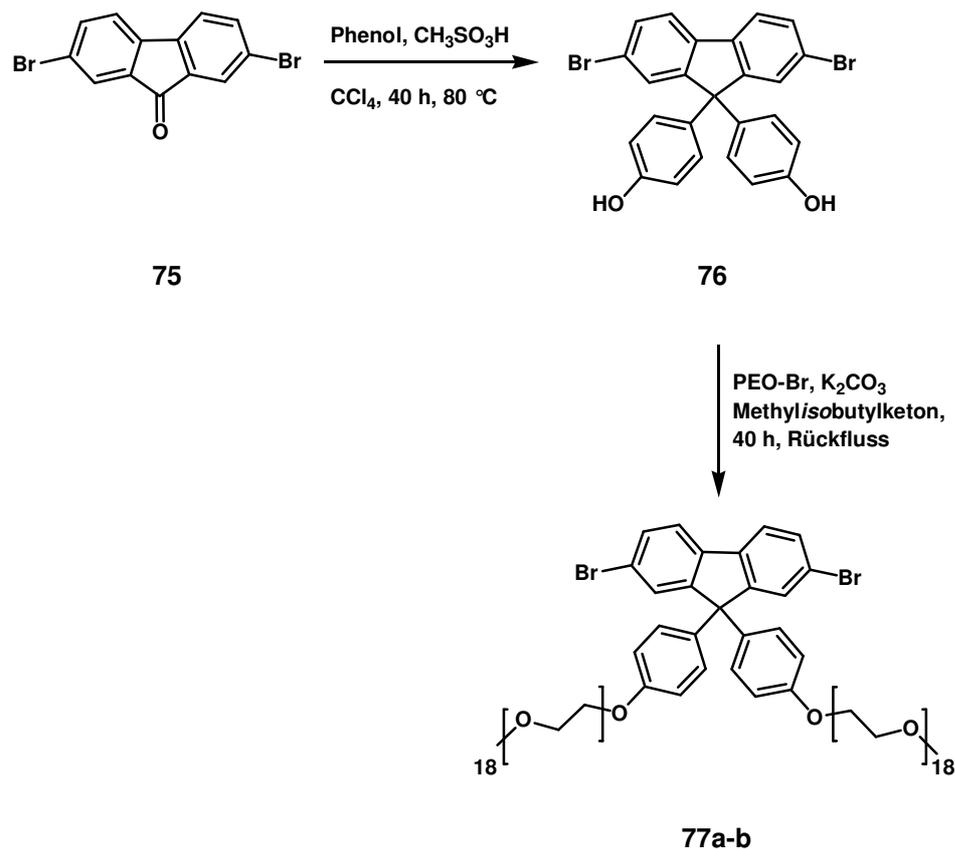


Abbildung 5-14: Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-bis(4-hydroxyphenyl)-fluoren (**76**) und Einführung der PEO-Ketten am Arylspace **77a,b** (a und b aufgrund unterschiedlicher Chargen der PEO-Ketten).

Die Darstellung des 2,7-Dibrom-9,9-bis(4-hydroxyphenyl)-fluorens (**76**) erfolgte analog einer Literaturvorschrift (Abbildung 5-14).³⁶ Mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie (FD-Masse berechnet: 508,20 g/mol; gemessen: 507,8 g/mol) konnte innerhalb der Nachweisgrenzen eine vollständige Substitution des C9-Atoms detektiert werden.

Diese Zwischenstufe **76** wurde in Methylisobutylketon gelöst und mit der Br-PEO-Kette **72** sowie Kaliumcarbonat versetzt (Abbildung 5-14). Nach 40 Stunden unter Rückfluss wurde die Reaktion abgebrochen. Das Rohprodukt **77a-b** (a und b aufgrund unterschiedlicher Chargen der PEO-Ketten) wurde mittels Säulenchromatographie (DCM:MeOH 9:1) gereinigt und in beiden durchgeführten Synthesen mit Ausbeuten von über 90 % erhalten. Die Knüpfung der Polyetherkette wurde, wie im nachfolgenden gezeigt, mit Hilfe von FT-IR- und NMR-Spektroskopie sowie MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen.

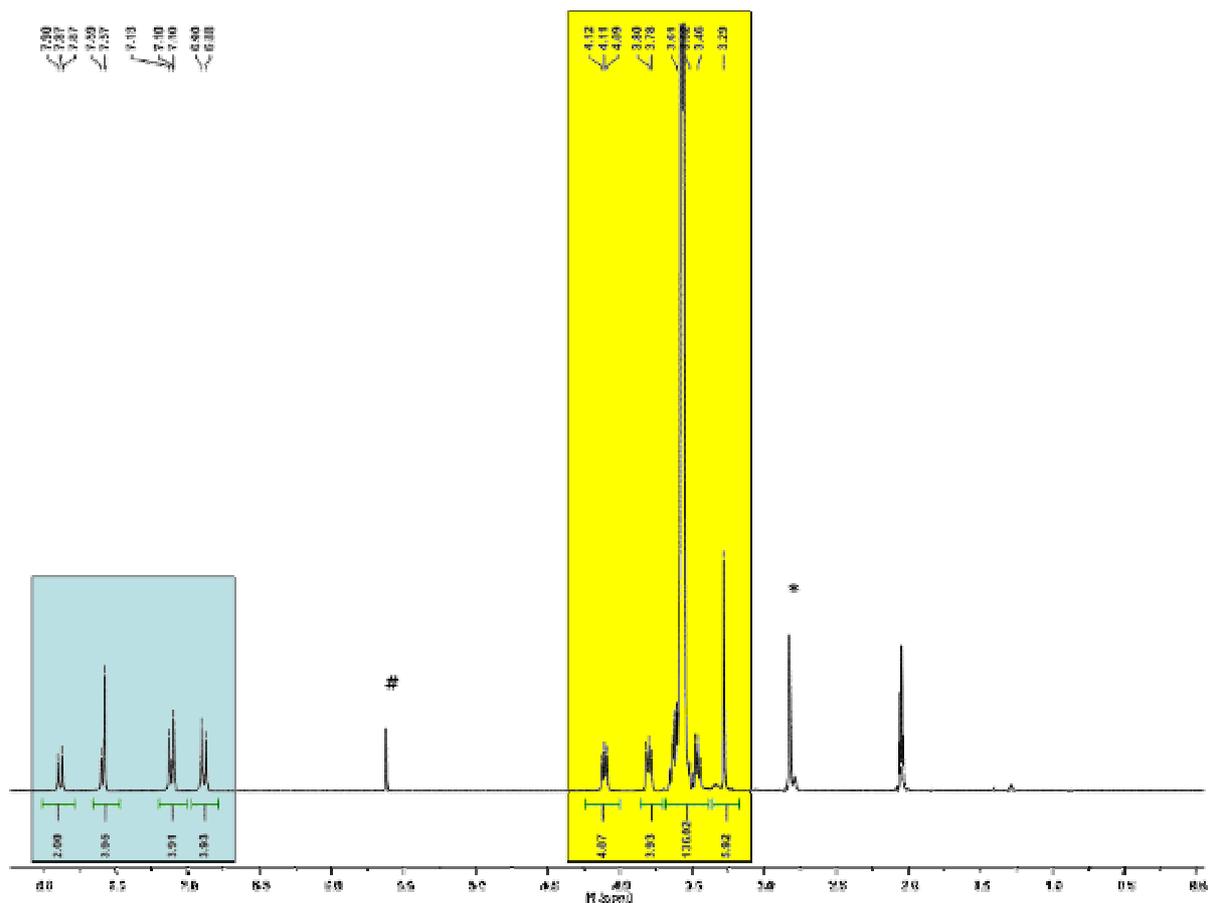


Abbildung 5-15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, Aceton-d_6) der Verbindung **77a**, der mit # markierte Peak ist auf Dichlormethan- und das mit * gekennzeichnete Signal ist auf Wasserrückstände zurückzuführen.

Das für die Verbindung **77a-b** repräsentative $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Makromonomers **77a** (Abbildung 5-15) zeigt sowohl die aromatischen Protonen des Fluorens (blau unterlegt) als auch des Arylspacers im Bereich von 6,87 - 7,90 ppm. Des Weiteren ist zu erkennen, dass das Integrationsverhältnis zwischen den aromatischen und aliphatischen Protonen (gelb unterlegt) von 14 zu 150 dem erwarteten Wert für eine zweifache Substitution entspricht, so dass von einer quantitativen Umsetzung aller Hydroxylgruppen am Fluorenderivat **77a** ausgegangen wurde.

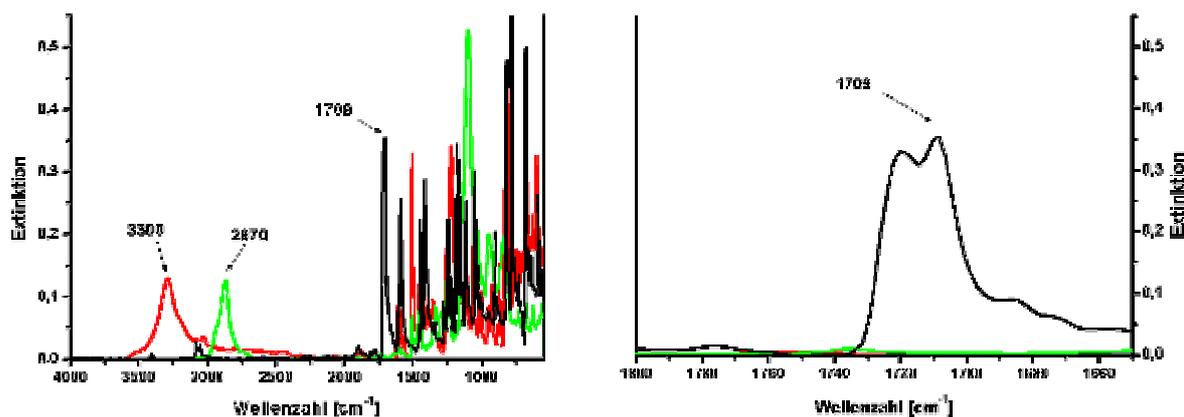


Abbildung 5-16: FT-IR-Spektren (ATR-Kristall) des 2,7-Dibromfluorenon 75 (schwarz), des Hydroxyphenylfluorens 76 (rot) und des PEO-funktionalisierten Derivates 77a (grün); links: Ausschnitt.

Ein Vergleich der FT-IR-Spektren (Abbildung 5-16) des 2,7-Dibromfluorenon 75 mit dem des Hydroxyphenylfluorens 76 zeigte, dass nach der Umsetzung keine Carbonylschwingungsbande bei 1709 cm^{-1} , dafür aber die charakteristische Schwingungsbande für OH-Gruppen bei etwa 3300 cm^{-1} detektiert wurde. Dies sprach für die Synthese eines Keto-freien Produktes ohne Rückstände des Eduktes. Nach der Einführung der PEO-Ketten 77a-b wurde die Alkoholbande nicht detektiert, sondern es wurde die erwartete CH-Schwingungsbande für Ether bei etwa 2870 cm^{-1} gemessen. Somit konnte anhand der FT-IR-Spektren von einer vollständigen Substitution ausgegangen werden. Dieses Ergebnis sollte mittels MALDI-TOF-Spektrometrie bestätigt werden.

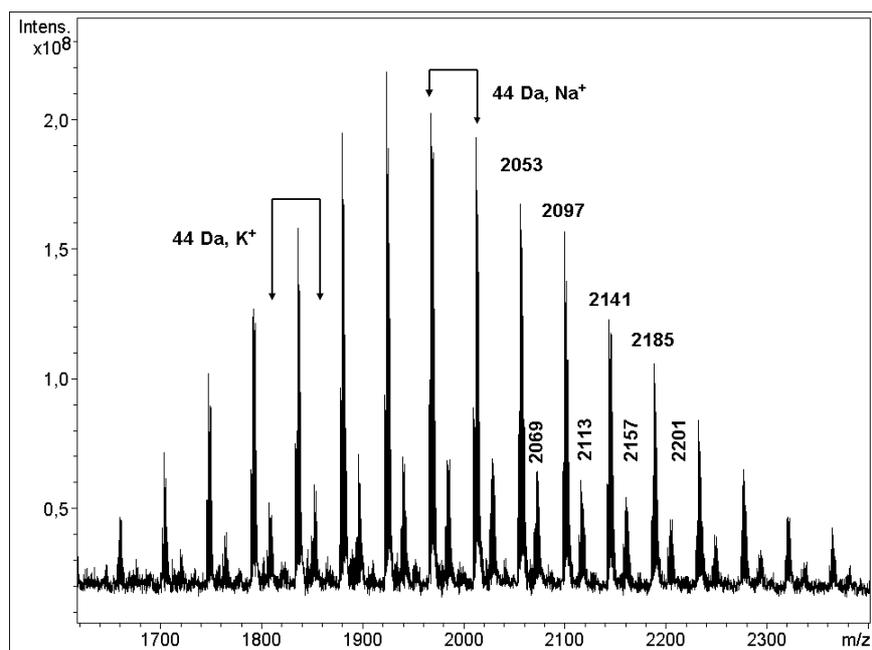


Abbildung 5-17: MALDI-TOF-Spektrum des PEO-funktionalisierten Fluorens mit Arylspacer **77a** (Dithranol, keine Fremdsalzzugabe).

Abbildung 5-17 zeigt exemplarisch das MALDI-TOF-Spektrum der Verbindung **77a**. Es wurden zwei Serien, die gegeneinander um 16 Dalton verschoben waren und deren Peakabstand innerhalb einer Serie 44 Dalton betrug, detektiert. Wie bereits in den vorangegangenen MALDI-TOF-Untersuchungen, handelt es sich um das Natrium-beziehungsweise Kaliumaddukt der Verbindung **77a**. Die gemessenen Werte entsprechen in guter Übereinstimmung den berechneten Serien (Tabelle 5-5), so dass die Anknüpfung der PEO-Ketten bestätigt werden konnte.

Tabelle 5-5: Ergebnisse der MALDI-TOF-Untersuchung des Fluorenderivates **77a** (Dithranol, keine Fremdsalzzugabe, isotopisch)

Substitutionsmuster	Na-Addukt gemessen	Na-Addukt berechnet	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet
Fl-Ar-PEO ₁₇ /PEO ₁₇	2053 Da	2054 Da	2069 Da	2070 Da
Fl-Ar-PEO ₁₇ /PEO ₁₈	2097 Da	2098 Da	2113 Da	2114 Da
Fl-Ar-PEO ₁₈ /PEO ₁₈	2141 Da	2142 Da	2157 Da	2158 Da
Fl-Ar-PEO ₁₈ /PEO ₁₉	2185 Da	2186 Da	2201 Da	2202 Da

Darüber hinaus wurde keine Serie, die auf eine Monosubstitution der Hydroxylgruppen hinwies, gemessen. Somit deuteten alle durchgeführten Analysenmethoden auf eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Produkt **77a** hin. Die Ermittlung der

Molmassenverteilungen anhand der MALDI-TOF-Messungen sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Wie bereits bei den vorangegangenen Fluorenderivaten, zeichneten sich die PEO-funktionalisierten Makromonomere **77a-b** durch eine hohe Einheitlichkeit mit Polydispersitäten von 1,02 aus. Dies war, wie bereits erwähnt, besonders für eine stöchiometrische Einwaage der Kupplungskomponenten wichtig, da nur dann hohe Umsätze während der SUZUKI-Polykondensation erreicht werden konnten.

Tabelle 5-6: Ergebnisse der Molmassenbestimmung des Fluorenderivates 77a-b mittels MALDI-TOF-Spektrometrie (a und b aufgrund unterschiedlicher Chargen der PEO-Ketten)

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
77a	2040	2090	1,02
77b	2060	2100	1,02

Neben den Fluorenmakromonomeren **77a-b**, deren PEO-Ketten eine Molmasse von etwa 750 g/mol besaßen, wurde über dieselbe Syntheseroute (Abbildung 5-14) ein Derivat mit Polyethergruppen **78** dargestellt, dessen Molmasse etwa 2000 g/mol betrug (Abbildung 5-18). Dadurch sollte der polare Anteil nochmals deutlich gegenüber den zuvor beschriebenen Monomeren erhöht werden.

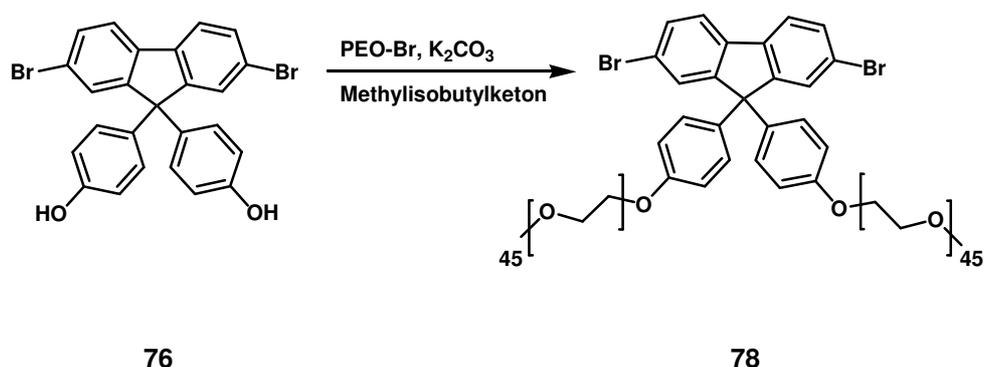


Abbildung 5-18: Synthese eines Fluorenmakromonomers mit PEO-Substituenten, deren Molmasse 2000 g/mol betrug.

Es zeigte sich, dass die Synthese leicht, aber die Abtrennung der überschüssigen PEO-Ketten nur schwer, möglich war. Mittels säulenchromatographischer Reinigung und Waschen mit Wasser wurde keine vollständige Isolierung des Produktes **78** erzielt. Erst durch die Verwendung einer manuellen GPC-Säule konnte eine Teilfraktion (~ 30 %) des Produktes laut MALDI-TOF-Untersuchungen sauber erhalten werden. Eine Aussage über das

Integrationsverhältnis zwischen aromatischen und aliphatischen Protonen mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie war wegen der hohen Peakintensität der Methylengruppen gegenüber den anderen Signalen nicht möglich.

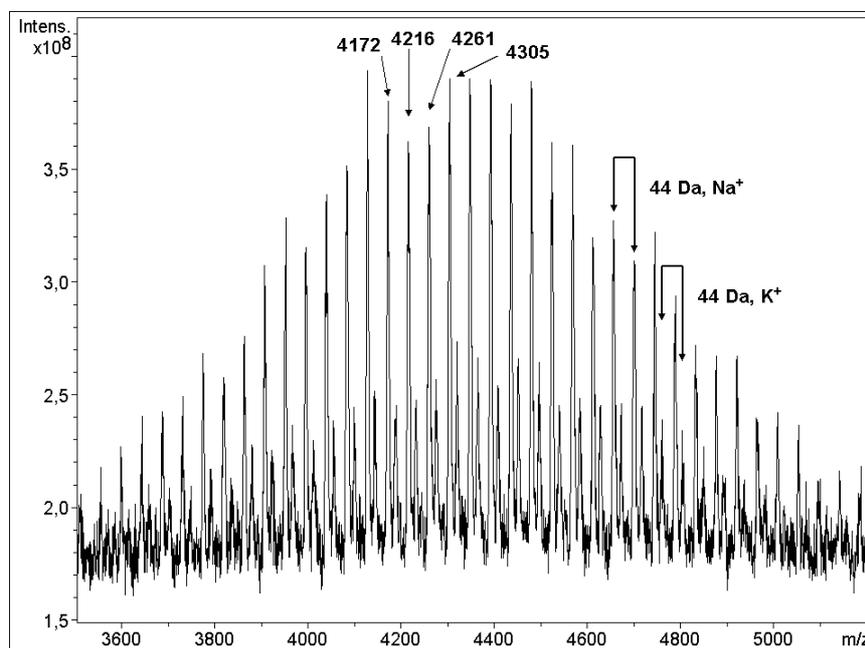


Abbildung 5-19: MALDI-TOF-Spektrum des Fluorenmakromonomers **78** (Dithranol, keine Fremdsalzzugabe).

Das MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 5-19) des Fluorenmakromonomers **78** zeigt, wie bei den zuvor synthetisierten Fluorenen mit Polyetherketten, zwei Serien, die einen Abstand von 16 Dalton besitzen. Die Differenz zwischen den Peaks innerhalb einer Serie beträgt durchschnittlich 44 Dalton und entspricht somit einer Ethylenoxidwiederholungseinheit. Des Weiteren ist deutlich die Verschiebung zu höheren Masse-zu-Ladungszahlen im Vergleich zum Fluorenderivat **77** zu erkennen. Die Berechnungen (Tabelle 5-7) ergaben, dass die Serie mit der höheren Intensität Natrium- und die schwächere Serie Kaliumaddukten zugeordnet werden konnte.

Tabelle 5-7: Ergebnisse der MALDI-TOF-Untersuchung des Fluorenderivates **78** (Dithranol, keine Fremdsalzzugabe, nicht isotopisch)

Substitutionsmuster	Na-Addukt gemessen	Na-Addukt berechnet	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet
Fl-Ar-PEO ₄₁ /PEO ₄₁	4172 Da	4172 Da	4188 Da	4188 Da
Fl-Ar-PEO ₄₁ /PEO ₄₂	4216 Da	4216 Da	4232 Da	4232 Da
Fl-Ar-PEO ₄₂ /PEO ₄₂	4261 Da	4260 Da	4276 Da	4276 Da
Fl-Ar-PEO ₄₂ /PEO ₄₃	4305 Da	4304 Da	4321 Da	4320 Da

Die anhand des MALDI-TOF-Spektrums ermittelte Molmassenverteilungen betragen für die zahlenmittlere Molmasse 4530 g/mol und für die gewichtsmittlere Molmasse 4620 g/mol mit einer daraus resultierenden Polydispersität von 1,02.

Tabelle 5-8: Ergebnisse der Molmassenbestimmung des Fluorenderivates 78 mittels MALDI-TOF-Spektrometrie

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
78	4530	4620	1,02

Aus diesen Ergebnissen ging hervor, dass nicht nur durch eine direkte Knüpfung der PEO-Ketten an das C9-Atom der Fluorenmonomere, sondern auch über einen Arylspacer polare Makromonomere mit einem quantitativen Substitutionsmuster dargestellt werden konnten. Darüber hinaus betrug die Polydispersität aller Derivate lediglich 1,02, wodurch eine äquimolare Konzentration der SUZUKI-Kupplungspartner realisierbar war.

5.3 Polykondensation und Bestimmung der optischen Eigenschaften von polaren Fluoren-(co)-polymeren

Nachdem die Synthese der verschiedenen polaren Fluorenmonomere **32**, **36**, **73**, **74**, **77** und **78** gelungen war, sollten diese zu unterschiedlichen Homo- und Copolymeren umgesetzt werden. In der Regel findet der Aufbau von Homopolymeren unter YAMAMOTO-Reaktionsbedingungen statt. Dies hat, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, den Vorteil, dass lediglich die Darstellung einer polymerisierbaren Monomerspezies erforderlich ist. Außerdem treten keine geringen Umsätze und somit niedermolekularen Produkte durch nicht-stöchiometrische Verhältnisse der AA- und BB-Kupplungspartner auf. Dennoch wurde für die Synthese der polaren Polyfluorene auf die Nickel-katalysierte Polykondensation verzichtet, da aufgrund der Ethergruppen mit Wasserrückständen in den Monomeren gerechnet wurde. Aus diesem Grund wurde stattdessen die wassertolerierende SUZUKI-Kupplung gewählt.

5.3.1 Synthese und Bestimmung der Absorptions- und Emissionseigenschaften von Polyfluorenen mit Methoxytetraethylglykolketten

Für die erste Synthese eines methanollöslichen Polyfluorens mit polaren Substituenten wurden die Monomere **32** und **36** gewählt, da diese monodispers und ihre Polymerisierbarkeit bereits für die Darstellung von Carbazol-Fluoren-Copolymeren (Kapitel 3.2) nachgewiesen war. Dadurch wurde angenommen, dass zum einen eine Äquimolarität der beiden Kupplungspartner gewährleistet werden konnte und zum anderen keine sterischen Abschirmungen der reaktiven Gruppen auftraten.

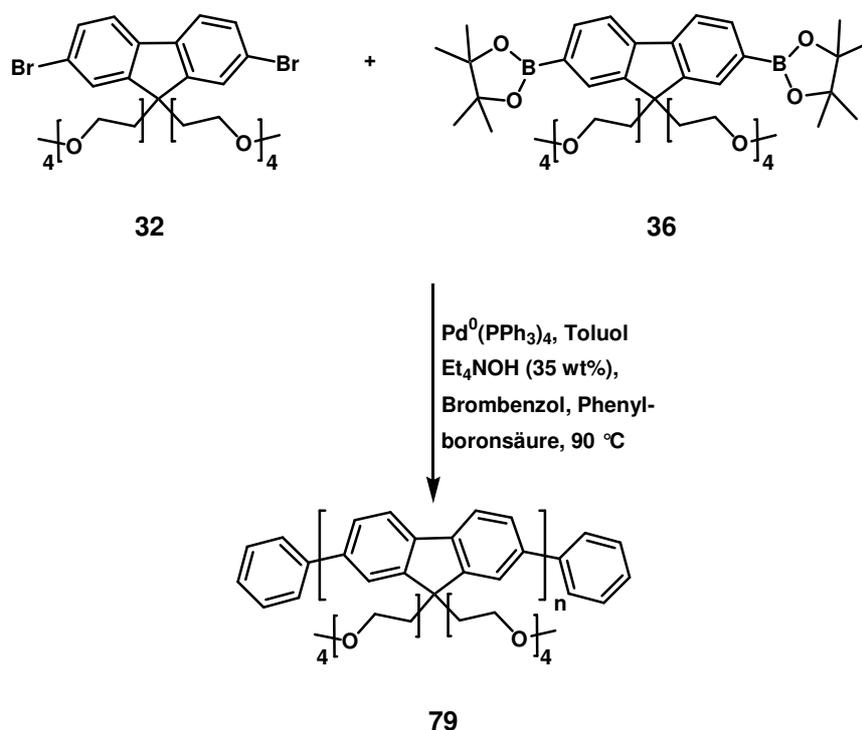


Abbildung 5-20: Synthese eines Polyfluorens mit Tetraethylglykolseitenketten *via* SUZUKI-Polykondensation.

Die Umsetzung des Boronsäureesters **36** und der Dibromkomponente **32** (Abbildung 5-20) erfolgte unter denselben Reaktionsbedingungen wie für die Polykondensation der Carbazol-Fluoren-Copolymere (Kapitel 3.2). Nach einstündiger Reaktionszeit war die Viskosität der Reaktionslösung deutlich angestiegen, so dass zum Abbruch der Polykondensation sowie zum Terminieren der Endgruppen zunächst Brombenzol und nach weiteren 30 Minuten Phenylboronsäure zugegeben wurden. Anschließend wurde die Reaktionslösung eine halbe Stunde bei 90 °C gerührt, bevor durch Zugabe von THF eine Verdünnung der viskosen

Polymerlösung erfolgte. Abschließend wurde das Polyfluoren **79** in Petrolether gefällt, getrocknet und mittels GPC bezüglich der erhaltenen Molmasse untersucht.

Tabelle 5-9: GPC-Ergebnisse des Polyfluorens 79 (THF/PS-Standard)

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
79	22300	77650	3,50	41	75	98

Tabelle 5-9 zeigt, dass die Polymerisation mittels SUZUKI-Reaktion zu hohen Polymerisationsgraden von etwa 40 Fluorenwiederholungseinheiten geführt hat. Allerdings lag der theoretische Umsatz, wie auch bei den Carbazol-Fluoren-Copolymeren (Kapitel 3.2), über der erzielten Ausbeute. Hierfür kommen sowohl eine Fraktionierung bei der Polymerfällung als auch der amphiphile Charakter des Polymers als Ursache in Betracht. Letztgenanntes kann zu Wechselwirkungen mit dem GPC-Säulenmaterial geführt haben, woraus eine verfälschte Molmasse resultierte. Da die Polydispersität über drei lag, sollte durch Extraktion mit Aceton der niedermolekulare Anteil abgetrennt werden. Dabei stellte sich heraus, dass das Polyfluoren **79** unabhängig von der molaren Masse vollständig in Aceton gelöst werden konnte, so dass eine Fraktionierung nicht möglich war. Obwohl auch nach der zweiten Fällung die Polydispersität nicht abnahm, wurde aufgrund der monomodalen Molmassenverteilung von weiteren Separierungsversuchen abgesehen.

Die Bestimmung der Polymerendgruppen erfolgte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Abbildung 5-21). Dabei wurde zum einen kein Peak für die Methylgruppen des Boronsäureesters bei 25,16 ppm detektiert, was auf eine Terminierung dieser reaktiven Gruppen schließen ließ. Zum anderen konnte anhand einer Spinecho-Messung (nicht gesondert dargestellt) gezeigt werden, dass das Signal eines bromsubstituierten C-Atomes im Fluoren ($\delta = 121,91$ ppm) nach der Polykondensation nicht vorlag und folglich auch die zweite SUZUKI-Kupplungsgruppe vollständig umgesetzt worden war. Darüber hinaus deuteten die Signale bei 127,45 ppm und 129,14 ppm ebenfalls auf die Anwesenheit von Benzoleinheiten hin. Dies ließ darauf schließen, dass die Einführung von Benzolendgruppen quantitativ stattgefunden hatte.

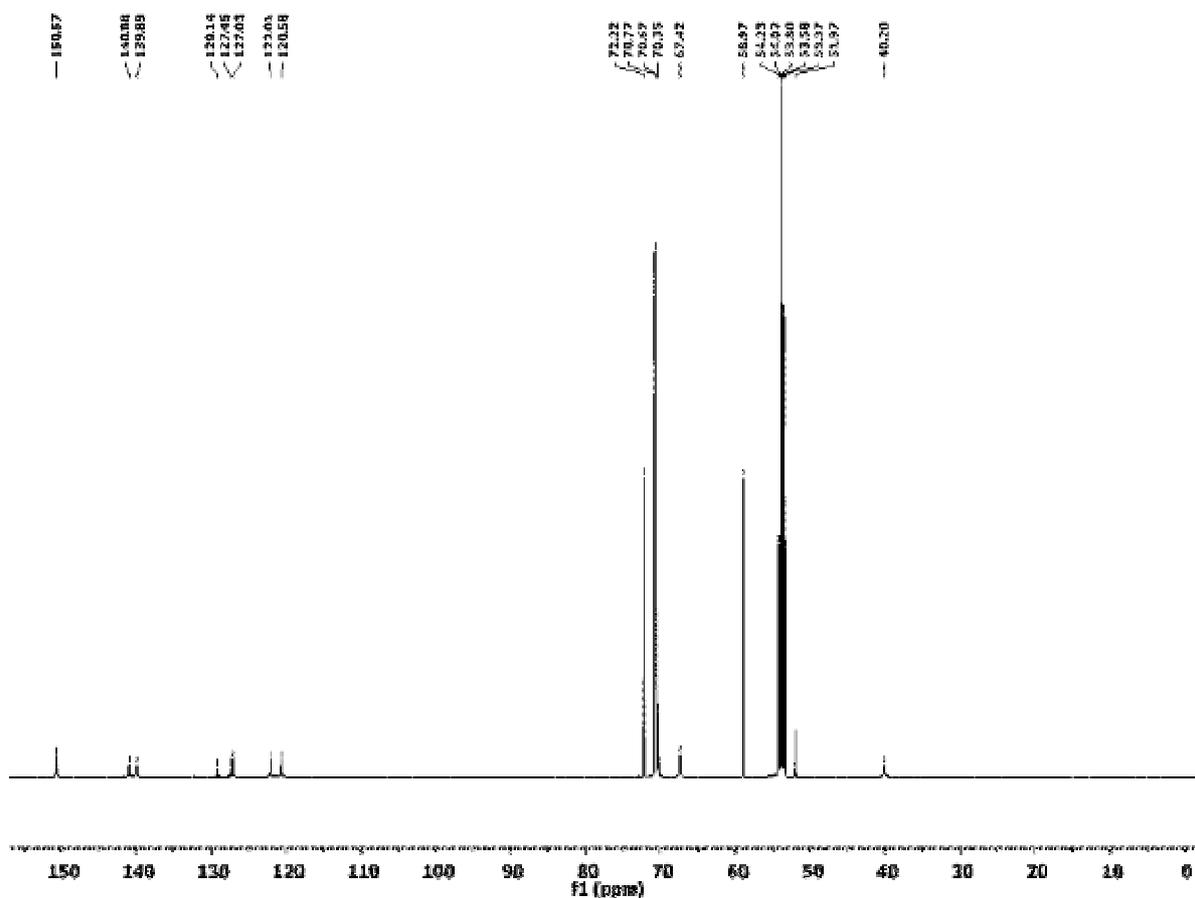


Abbildung 5-21: ^{13}C -NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2) des Polyfluorens mit TEG-Ketten **79**.

Ergänzend zu den Analysen bezüglich der quantitativen Einführung von Benzolendgruppen, wurden die optischen Eigenschaften des polaren Polyfluorens **79** sowohl als Polymerfilm als auch als Lösung mittels UV-vis- und Fluoreszenzmessungen untersucht (Abbildung 5-22).

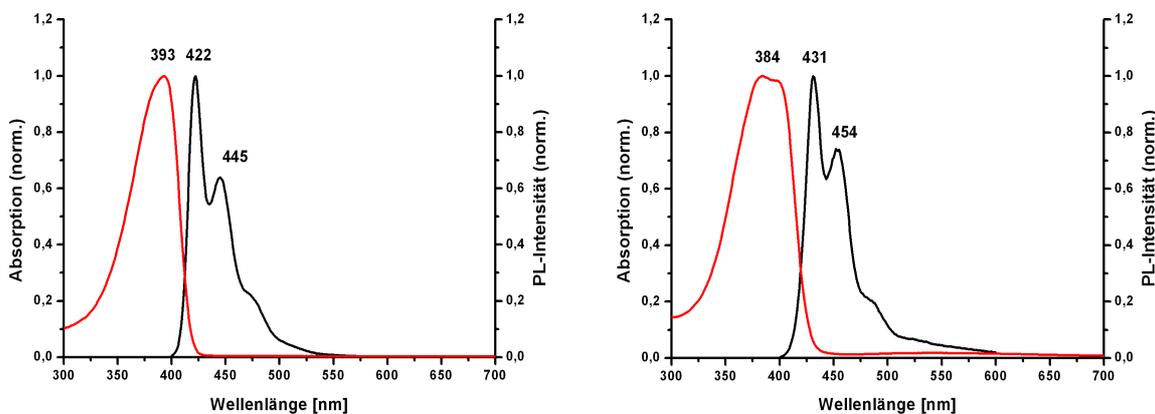


Abbildung 5-22: Absorptions- und Fluoreszenzmessungen des Polyfluorens **79** als THF-Lösung (links; $\epsilon_{\text{max}} = 2615 \cdot 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$) und als Film (rechts).

In Lösung besaß das Polymer **79** ein Absorptionsmaximum bei 393 nm, während das Fluoreszenzmaximum bei 422 nm detektiert wurde (Seitenbande 445 nm). Damit lagen die gemessenen Werte im Bereich von den in der Literatur beschriebenen Referenzpolymeren (Tabelle 4-1) Poly(9,9-dioctyl-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-(3,6-dioxaheptyl)-2,7-fluoren)³⁷ mit $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 393 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 415 \text{ nm}$ sowie Poly(9,9-(3,6-dioxaheptyl)-2,7-fluoren)³⁸ mit $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 385 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 430 \text{ nm}$.

Die Spektren des Polymerfilms **79** zeigen gegenüber den in Lösung gemessenen Resultaten keine signifikanten Unterschiede, wie beispielsweise zusätzliche Emissionsbanden, so dass die Synthese eines defektfreien, blauemittierenden, polaren Polyfluorens gelungen ist.

Durchgeführte Löslichkeitsuntersuchungen ergaben, dass das Polyfluoren **79** in THF, Aceton, Dichlormethan, Chloroform, DMF und Toluol sehr gute Lösungseigenschaften besaß. Allerdings konnte die erhoffte Löslichkeit in Methanol oder Ethanol trotz Erwärmens und Ultraschalleintrages nur teilweise erreicht werden. Basierend auf diesen Resultaten wurde die Synthesestrategie dahingehend verändert, dass der Anteil an polaren Seitenketten durch Verwendung von längerkettigen Polyethylenoxiden erhöht wurde.

5.3.2 Darstellung von Polyfluorenen mit Polyethylenoxidmonomethyletherketten

Um die Löslichkeit eines Polyfluorens in polaren Medien zu gewährleisten, muss der Anteil an polaren Substituenten deutlich über dem der unpolaren Hauptkette liegen. Aus diesem Grund sollten Homopolymere dargestellt werden, bei denen die TEG- gegen PEO-Ketten ausgetauscht waren. Dazu wurden die Fluorenmakromonomere **73** und **74** unter denselben Reaktionsbedingungen wie für die Synthese des Polyfluorens **79** umgesetzt (Abbildung 5-23). Dabei zeigte sich, dass im Gegensatz zum kurz-kettigen Derivat **79** nicht bereits nach einstündiger Reaktionszeit ein deutlicher Viskositätsanstieg zu beobachten war. Daher wurde die Polykondensation auf zwei Stunden verlängert.

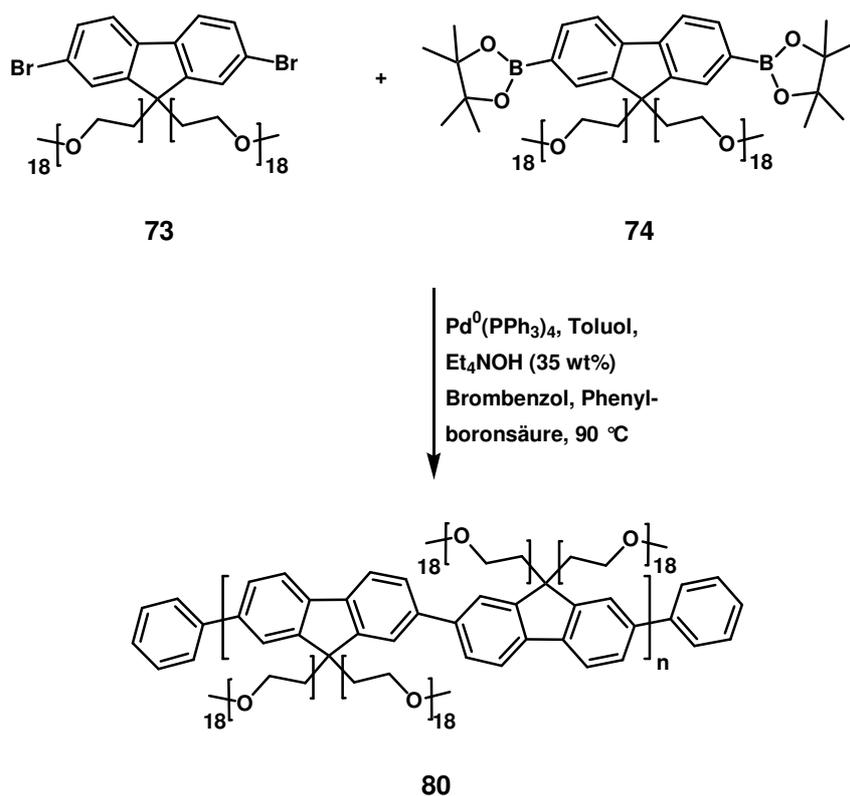


Abbildung 5-23: Synthesestrategie für den Aufbau von Homopolyfluorenen mit PEO-Ketten.

Allerdings konnten nach der Aufarbeitung lediglich niedermolekulare Oligomere mittels GPC-Messungen nachgewiesen werden. Dies wurde auf die längeren Seitenketten der Fluorenderivate **73** und **74** gegenüber den TEG-substituierten Monomere **32** und **36** zurückgeführt, wodurch eine zu hohe sterische Hinderung während der Polykondensation verursacht worden sein kann. Aus diesem Grund wurde die Synthesestrategie dahingehend geändert, dass PEO- und TEG-Ketten alternierend im Polyfluoren eingebaut werden sollten.

5.3.3 Synthese und Bestimmung der optischen Eigenschaften von Polyfluorenen mit alternierenden PEO- und TEG-Ketten

Ein alternierender Einbau von PEO- und TEG-Ketten hat den Vorteil, dass einerseits durch die Verkürzung jeder zweiten Seitenkette die Kupplungsreaktion sterisch besser zugänglich ist und andererseits die PEO-Komponente die benötigte Polarität für die Löslichkeit in Methanol liefert. Die erste Synthese wurde unter den bereits zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen (Toluol, Et_4NOH) durchgeführt. Dabei nahm die Lösung bereits nach

30 Minuten eine gelartige Konsistenz an, die auch durch eine weitere Lösungsmittelzugabe nicht wieder in eine homogene Lösung überführt werden konnte. Folglich stand eine Untersuchungen bezüglich der Molmassenverteilungen mittels GPC nicht zur Verfügung. Dennoch war der Viskositätsanstieg während der Reaktion ein eindeutiger Hinweis auf eine stattfindende Umsetzung. Somit konnte die Annahme, dass es bei der Verwendung von ausschließlich langkettigen Polyethersubstituenten zu sterischen Abschirmungen der Kupplungszentren kommt, bestätigt werden.

Um das frühzeitige Gelieren der Reaktionslösung zu verhindern, musste ein Lösungsmittel eingesetzt werden, das sowohl gute Lösungseigenschaften für die Fluorenmonomere **36** und **73** als auch für das entstehende Polyfluoren aufwies. Aus diesem Grund wurde das zuvor verwendete Toluol gegen THF ausgetauscht, wodurch die Polarität des Solvens erhöht und eine Unlöslichkeit des entstehenden Polyfluorens während der Polykondensation unterbunden werden sollte.

Unter den veränderten Bedingungen blieb die Reaktionslösung über den gesamten Zeitraum von acht Stunden flüssig. Bei der anschließenden Fällung des Reaktionsproduktes in Petrolether bildete sich ein brauner, ölartiger Bodensatz, der mittels GPC-Messungen bezüglich der erzielten Molmasse untersucht wurde. Dabei zeigte sich, dass die ausbleibende Viskositätszunahme während der SUZUKI-Reaktion nicht auf eine verbesserte Löslichkeit des Polyfluorens, sondern auf einen geringen Polymerisationsgrad (M_n (THF, PS) = 3900 g/mol, M_w = 7000 g/mol, D = 1,77) zurückzuführen war. Die Ursache für die ausbleibende Reaktion kann nicht exakt benannt werden. Es wurde jedoch angenommen, dass eine Reaktionszeit von acht Stunden ausreichend war, da bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel bereits nach 30 Minuten ein unlösliches Polykondensationsprodukt entstanden und die Synthese von anderen Polyfluorenen (siehe Kapitel 3.2) ebenfalls nach ein bis zwei Stunden abgeschlossen war. Daher wurde von einer Wiederholung der Synthese mit verlängerter Reaktionsdauer unter denselben Reaktionsbedingungen abgesehen. Stattdessen wurde untersucht, ob ein erneuter Wechsel des Solvens in Kombination mit einem Basenaustausch den Aufbau von höhermolekularen, löslichen Polyfluorenen ermöglichte.

Von Schlüter *et al.* wird eine mehrtägige Palladium-katalysierte Polymerisation von unsubstituierten und PEO-funktionalisierten *para*-Phenylenen unter Verwendung von 1,4-Dioxan in Gegenwart von NaHCO_3 -Lösung beschrieben.³⁹ Aufgrund der amphiphilen Struktur des resultierenden Poly(*para*-phenylens) wurde untersucht, ob diese Reaktionsbedingungen ebenfalls die Synthese des gewünschten Polyfluorens **81** ermöglichten.

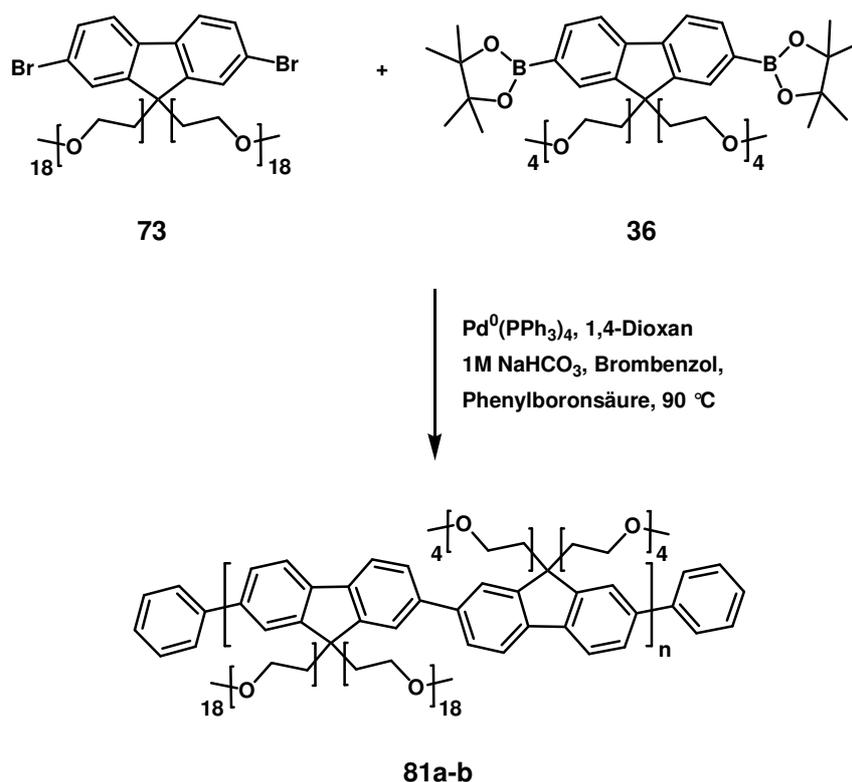


Abbildung 5-24: Synthese eines Polyfluorens mit alternierenden PEO- und TEG-Seitenketten **81** (a und b aufgrund zwei verschiedener Polymerisationsansätze, die zu unterschiedlichen Polymerisationsgraden führten).

Die erste Umsetzung **81a** (Abbildung 5-24) erfolgte unter Bildung einer hochviskosen Reaktionslösung nach einer Stunde. Somit war eine Übertragbarkeit der beschriebenen Polykondensationsbedingungen auf das Fluorensystem möglich. Um jedoch die beschriebene Reaktionsdauer einzuhalten und eine zu hohe Polydispersität aufgrund der hohen Viskosität der Lösung zu verhindern, wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von weiterem Lösungsmittel verdünnt. Nach drei Tagen erfolgte, wie in der Vorschrift beschrieben, eine erneute Zugabe der Boronsäureesterkomponente **36** und des Katalysators. Nach weiteren drei Tagen Umsetzung wurde die Polymerisation mittels Brombenzol- und Phenylboronsäurezugabe beendet. Das Polymer **81a** wurde in Hexan gefällt, erneut in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen, um die Base, die während der Fällungsreaktion aufgrund der PEO-Ketten nicht abgetrennt wurde, auszuwaschen. Allerdings war dieses aufgrund der hohen Polarität des Polyfluorens schwierig, da erst nach mehreren Stunden eine Phasentrennung eintrat. Auf Aussalzen wurde verzichtet, da dies ggf. zu weiteren Salzeinschlüssen bei der anschließenden Fällung führen konnte. Nach der zweiten Fällung in Hexan wurde das Polymer **81a** mittels GPC- und NMR-spektroskopischen

Untersuchungen bezüglich der erhaltenen Molmasse sowie auf die Vollständigkeit der Terminierung analysiert.

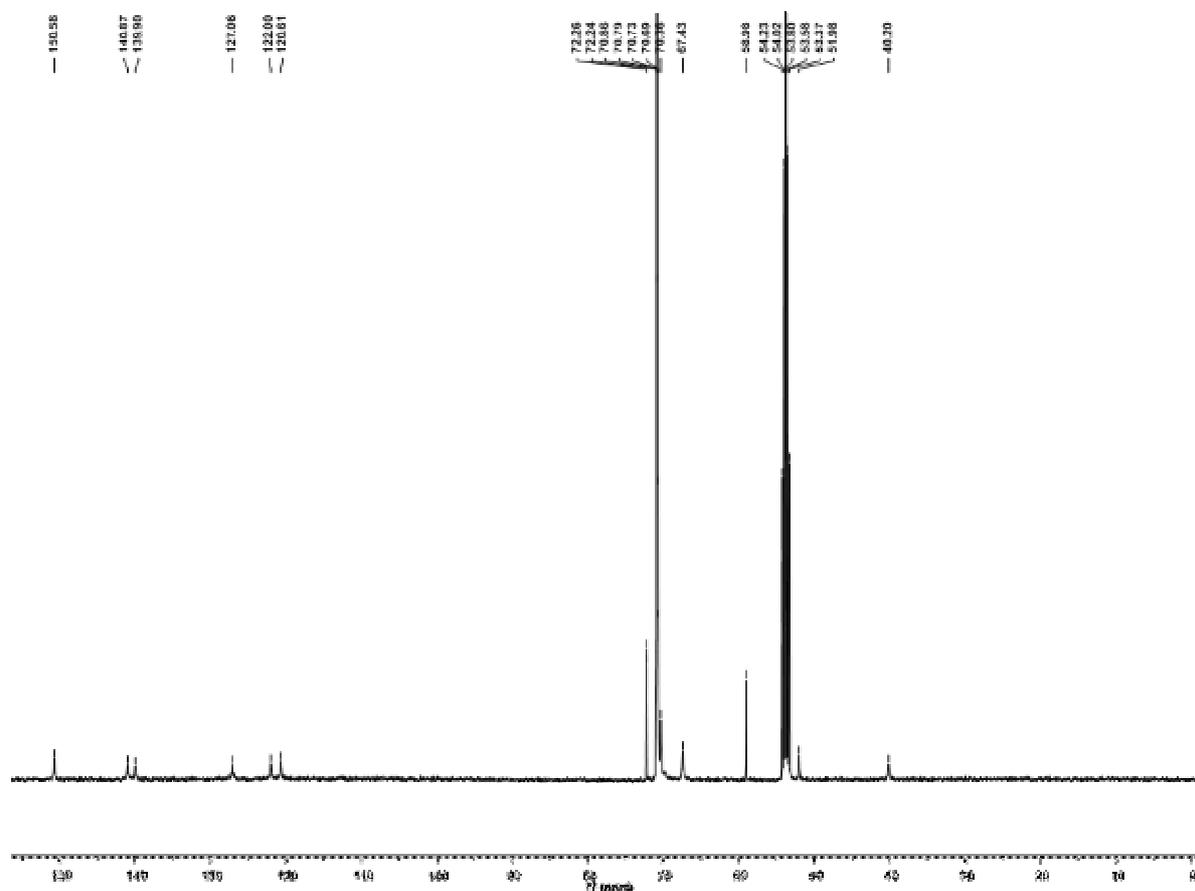


Abbildung 5-25: ^{13}C -NMR-Spektrum (126 MHz, CD_2Cl_2) des Polyfluorens **81a**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Polyfluorens **81a** (Abbildung 5-25) zeigt kein Signal für die Methylgruppen des Boronsäureesters bei 25,16 ppm, so dass von einer quantitativen Terminierung dieser Endgruppen ausgegangen werden konnte. Des Weiteren fand, wie für das Polymer mit TEG-Ketten **79**, anhand eines Spinechos (nicht gesondert dargestellt) der Nachweis statt, dass der Peak ($\delta = 121,91$ ppm) für ein Kohlenstoffatom innerhalb des Fluorengerüsts mit Bromterminierung nicht vorlag.

Das erhaltene Polyfluoren **81a** besaß in THF gegen einen Polystyrolstandard eine zahlenmittlere Molmasse von 23400 g/mol (Tabelle 5-10). Dies entspricht etwa 21 Fluorenwiederholungseinheiten. Die effektive Konjugationslänge für die Absorption beträgt laut Miller *et al.* 12 Fluorenwiederholungseinheiten, so dass der Polymerisationsgrad des synthetisierten Polymers oberhalb des benötigten Wertes lag.⁴⁰ Allerdings war die Polydispersität mit 6,37 sehr hoch. Die Elutionskurve wies zwar keine starke Bimodalität auf, jedoch war eine

Schulter zu erkennen, die auf unterschiedliche Polymerisationsgrade innerhalb der Probe hindeutete. Eine Abtrennung der niedermolekularen Anteile durch Extraktion war, wie für das Polyfluoren **79** beschrieben, nicht möglich. Außerdem lag der theoretische Umsatz über der tatsächlichen Ausbeute. Dies galt auch für das später aufgeführte Polymer **81b**. Die möglichen Gründe hierfür sind eine Fraktionierung während der Polymerfällung sowie Wechselwirkungen mit dem GPC-Säulenmaterial, woraus eine verfälschte Molmassendetektion resultiert haben kann (Kapitel 5.3.1).

Tabelle 5-10: GPC-Ergebnisse des Polyfluorens 81a (THF/PS-Standard)

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
81a	23400	149400	6,40	21	74	95

Zur Verringerung der Polydispersität, die wahrscheinlich auf die hohe Viskosität der Lösung zu Beginn der Reaktion zurückzuführen war, wurde die Polykondensation unter Verwendung desselben Lösungsmittels und derselben Base, jedoch mit einer halb so hohen Konzentration ($c = 0,02$ mol/L) der Monomere **36** und **73** wiederholt. Nach drei Tagen erfolgte wiederum die Zugabe der Diboronsäureesterkomponente **36** und des $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Nach insgesamt sechs Tagen wurde die Umsetzung durch Zugabe der Endcapping-Reagenzien abgebrochen, wobei durch die Verwendung einer geringeren Eduktkonzentration, wie beabsichtigt, während der gesamten Reaktionszeit keine starke Erhöhung der Viskosität auftrat. Nach dem Einengen der Reaktionslösung wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst, mit Wasser bis zur pH-Neutralität der wässrigen Phase gewaschen, über NaSO_4 getrocknet und abschließend in Hexan gefällt.

Die GPC-Messungen (Tabelle 5-11) des Polyfluorens **81b** ergaben, dass durch die herabgesetzte Monomerkonzentration und die daraus resultierende niederviskose Reaktionslösung eine wesentlich geringere Polydispersität gegenüber dem zuvor synthetisierten Polymer **81a** erzielt wurde. Allerdings ging dies mit einem geringeren Polymerisationsgrad einher. Unter Zugrundelegung der ermittelten zahlenmittleren Molmasse in THF bestand das Polymer **81b** aus etwa zehn Fluorenwiederholungseinheit. Dies bedeutete, dass die effektive Konjugationslänge für die Absorption von 12 Einheiten nicht erreicht wurde.⁴⁰

Tabelle 5-11: GPC-Ergebnisse des Polyfluorens **81b** (THF/PS-Standard)

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
81b	11200	29800	2,65	10	78	90

Somit hat die Konzentration der Monomerlösung einen direkten Einfluss auf die erreichbare Molmasse und Polydispersität. Höhermolekulare Polymere konnten zwar synthetisiert werden, jedoch nur mit einer hohen Uneinheitlichkeit, wohingegen einheitlichere Polymerlängen nur unter Verlust der Hauptkettenlänge erhalten wurden. Positiv ist jedoch, dass unabhängig von der Anzahl an Fluorenwiederholungseinheiten beide Polymere **81a-b** in Methanol bzw. Ethanol gelöst werden konnten. Somit hat die Änderung der Synthesestrategie von Homopolymeren zu einem alternierenden PEO- und TEG-Einbau die gewünschten Polymerlöslichkeit erzeugt.

Nach der erfolgreichen Synthese von methanollöslichen Polyfluorenen mit alternierenden TEG- und PEO-Ketten **81a-b** wurden die optischen Eigenschaften dieser Polymere mittels UV-vis- und Fluoreszenzmessungen untersucht. Dazu wurden sowohl Polymerfilme (Abbildung 5-27) als auch -lösungen (Abbildung 5-26; THF) hergestellt. Anhand dieser Analysen sollten die Polymere auf eine defektfreie Struktur und ihre Absorptions- sowie Emissionseigenschaften untersucht werden.

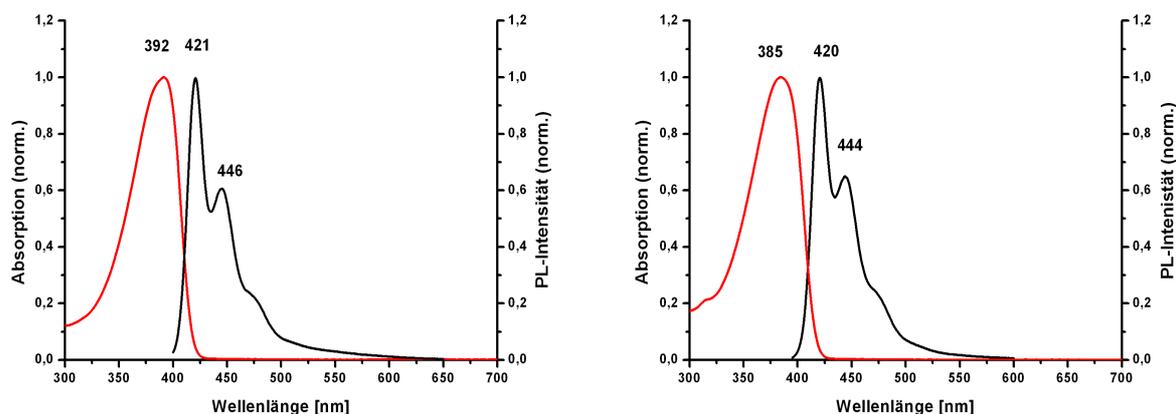


Abbildung 5-26: Absorptions- und Emissionsspektren der Polyfluorene **81a** (links, $\epsilon_{\max} = 910 \cdot 10^3$ L/mol·cm) und **81b** (rechts, $\epsilon_{\max} = 633 \cdot 10^3$ L/mol·cm) in THF.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Polyfluorens **81a** entsprechen in der Lösung denen des Polyfluorens **79** mit TEG-Ketten. Allerdings zeigt das Absorptionsspektrum der Verbindung **81b** aufgrund des geringeren Polymerisationsgrades ein zu kleineren Wellenlängen verschobenes Peakmaximum. Dies ist darauf zurückzuführen, dass, wie bereits oben beschrieben, das Polymer aus etwa 10 Fluorenwiederholungseinheiten aufgebaut war und somit nicht die für eine effektive Konjugationslänge beschriebenen 12 Einheiten besaß.⁴⁰

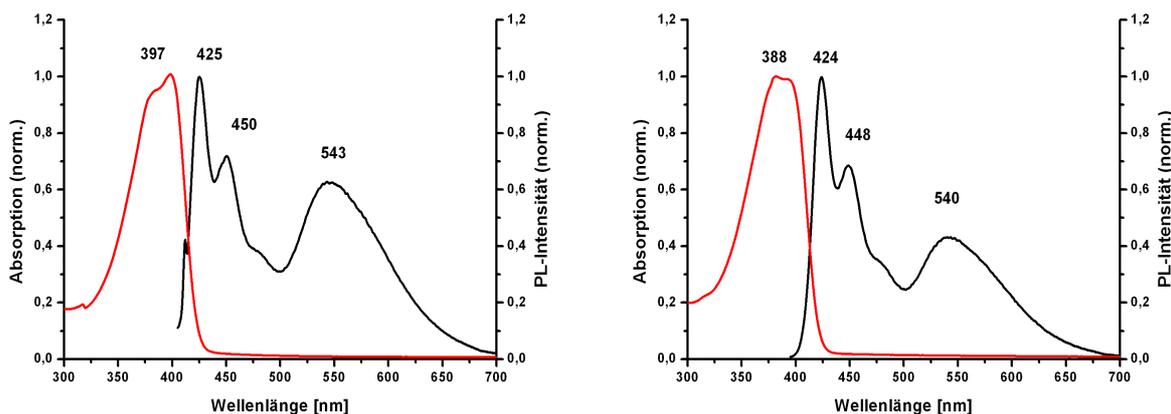


Abbildung 5-27: Absorptions- und Emissionsspektren der Polymerfilme **81a** (links) und **81b** (rechts).

Im Gegensatz zu den Messungen in Lösung wiesen die Polymerfilme eine zusätzliche Bande im Fluoreszenzspektrum bei etwa 540 nm auf, die möglicherweise auf die Bildung von Fluorenon zurückzuführen war. Die Tatsache, dass diese Defektstruktur direkt nach der Polymersynthese detektiert wurde, wies darauf hin, dass die Ketobildung während der Polykondensation stattfand.

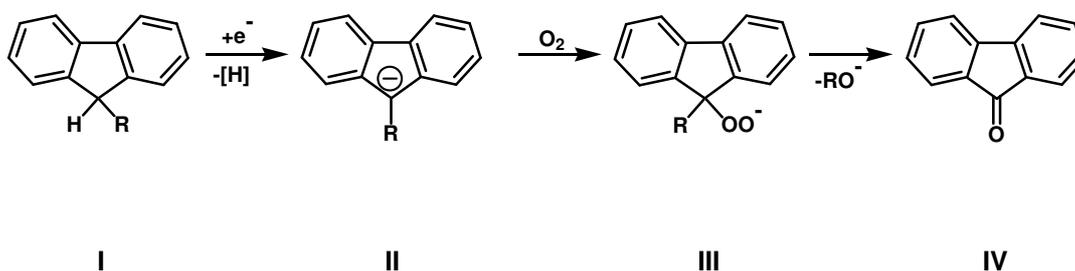


Abbildung 5-28: Fluorenonbildung bei monosubstituierten Fluorenen.⁴¹

Als Reaktionsmechanismus (Abbildung 5-28) an monosubstituierten Brückenkopfatomem im Fluoren wird von Scherf *et. al.* und List *et al.* zunächst eine Reduktion zum aromatischen Anion II genannt, welches mit Sauerstoff aus der Raumluft bei der Aufarbeitung das

Peroxidanion III bildet und abschließend zum Fluorenon IV umgelagert wird.^{41,42} Dieses Oxidationsprodukt stellt während der Elektro- und Photolumineszenz eine Falle für Ladungen dar, so dass die Emission verstärkt von dieser Fehlstelle stattfindet. Da das Keton im Vergleich zu den alkylierten Derivaten bei niedriger Energie (2,2 - 2,3 eV, 540 nm)⁴¹ emittiert, tritt eine Verschiebung der Emissionsfarbe von blau nach grün auf. Aus diesem Grund ist für eine stabile Blauemission, die Unterdrückung derartiger Defektstrukturen von essenzieller Bedeutung.

Da diese zusätzliche Bande nicht für das Polyfluoren **79** mit TEG-Ketten detektiert wurde, musste der Defekt durch das PEO-funktionalisierte Fluoren **73** oder eine unvollständige Terminierung der Endgruppen hervorgerufen worden sein. Letzteres wurde anhand von ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen als Ursache ausgeschlossen. Des Weiteren haben die Charakterisierungen des Monomers **73** mittels MALDI-TOF-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie keine Hinweise bezüglich einer Keton-Bildung nach der Monomersynthese gegeben. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die Defektstruktur während der Polykondensation entstehen musste. Um diese Annahme zu bestätigen wurden die Polyfluorene **81a-b** diesbezüglich näher analysiert. Von List *et al.*⁴¹ wurde die Oxidation des Fluorens mit Hilfe von IR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen, wobei mit steigendem Fluorenanteil im Polymer die C=O-Schwingungsbande bei etwa 1721 cm⁻¹ an Intensität zunahm.

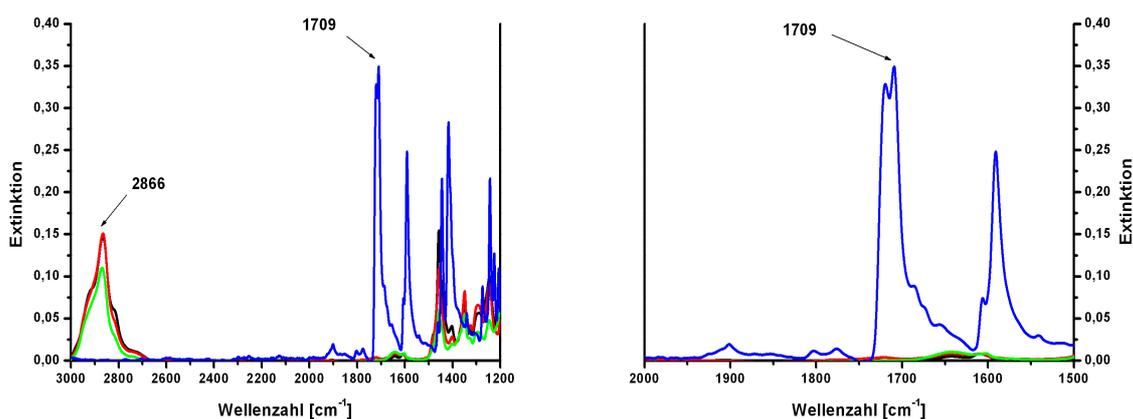


Abbildung 5-29: FT-IR-Spektren (ATR-Kristall) der Polyfluorene mit TEG-Ketten **79** (schwarz) und alternierenden TEG- und PEO-Substituenten **81a** (rot) und **81b** (grün), sowie 2,7-Dibromfluoren (blau); rechts vergrößerter Ausschnitt.

Abbildung 5-29 zeigt die FT-IR-Spektren der Polyfluorene mit alternierenden TEG- und PEO-Substituenten **81a-b** (rot und grün) sowie mit reinen TEG-Ketten **79** (schwarz). Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Spektren keine signifikanten Unterschiede aufwiesen und die

erwartete CH-Schwingungsbande für Ether bei etwa 2870 cm^{-1} besaßen. Außerdem wurde für keines der Polymere eine Carbonylschwingungsbande bei 1709 cm^{-1} , wie im Fluoren (blau), detektiert, die auf eine Oxidation des Fluorens hindeuten würde. Somit konnten innerhalb der Nachweisgrenzen der jeweiligen Analysemethoden mittels IR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie MALDI-TOF-Spektrometrie keine Hinweise auf eine Keton-Bildung oder unvollständiges Endcapping gefunden werden. Anhand dieser Ergebnisse wurde davon ausgegangen, dass der Anteil des Strukturdefektes bei 0,5 - 1 % lag.

Um dennoch ein methanollösliches Polyfluoren zu erzielen, dessen Emissionsspektrum eine hohe Farbstabilität im blauen Emissionsbereich besaß, musste eine Syntheseroute gewählt werden, die eine quantitative Substitution des Brückkopfkohlenstoffatoms gewährleistete.

5.3.4 Darstellung und Untersuchung der optischen Eigenschaften von Polyfluorenen mit Arylsubstituenten

In der Literatur wird für Polyfluorenderivate eine wesentlich stabilere Emissionsfarbe durch die Einführung von Arylsubstituenten beschrieben, da diese die Oxidation des C9-Atoms verhindern.⁴³ Obwohl die in Abbildung 5-30 dargestellten Indenofluorene strukturell sehr ähnlich sind, besitzt das arylsubstituierte eine wesentlich stabilere Emission als das alkylierte Derivat.

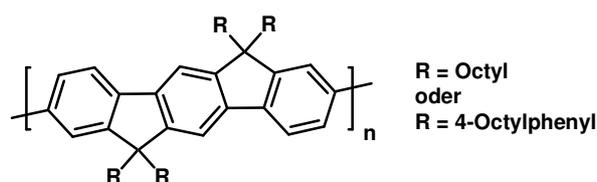


Abbildung 5-30: Unterdrückung der Fluorenoxidation durch Arylsubstituenten.

Aus diesem Grund wurde die Synthese von methanollöslichen Polyfluorenen dahingehend geändert, dass die Anknüpfung der PEO-Ketten nicht direkt am Fluoren, sondern über einen zuvor eingeführten Arylspacer, erfolgte (Abbildung 5-14). Dies sollte zudem eine leichtere Bestimmung des Substitutionsgrades ermöglichen, da die Darstellung des PEO-funktionalisierten Fluorens **77** über eine Zwischenstufe **76** mit einer definierten Struktur und somit einer monodispersen Molmasse ablief.

Das polare Fluorenmakromonomer **77** wurde in einer SUZUKI-Reaktion mit einem TEG-funktionalisierten Fluorenboronsäureester **36** umgesetzt (Abbildung 5-31). Dazu wurden die bereits für die zuvor synthetisierten Polyfluorene **81a-b** gewählten Reaktionsbedingungen von Schlüter *et al.* übernommen.³⁹

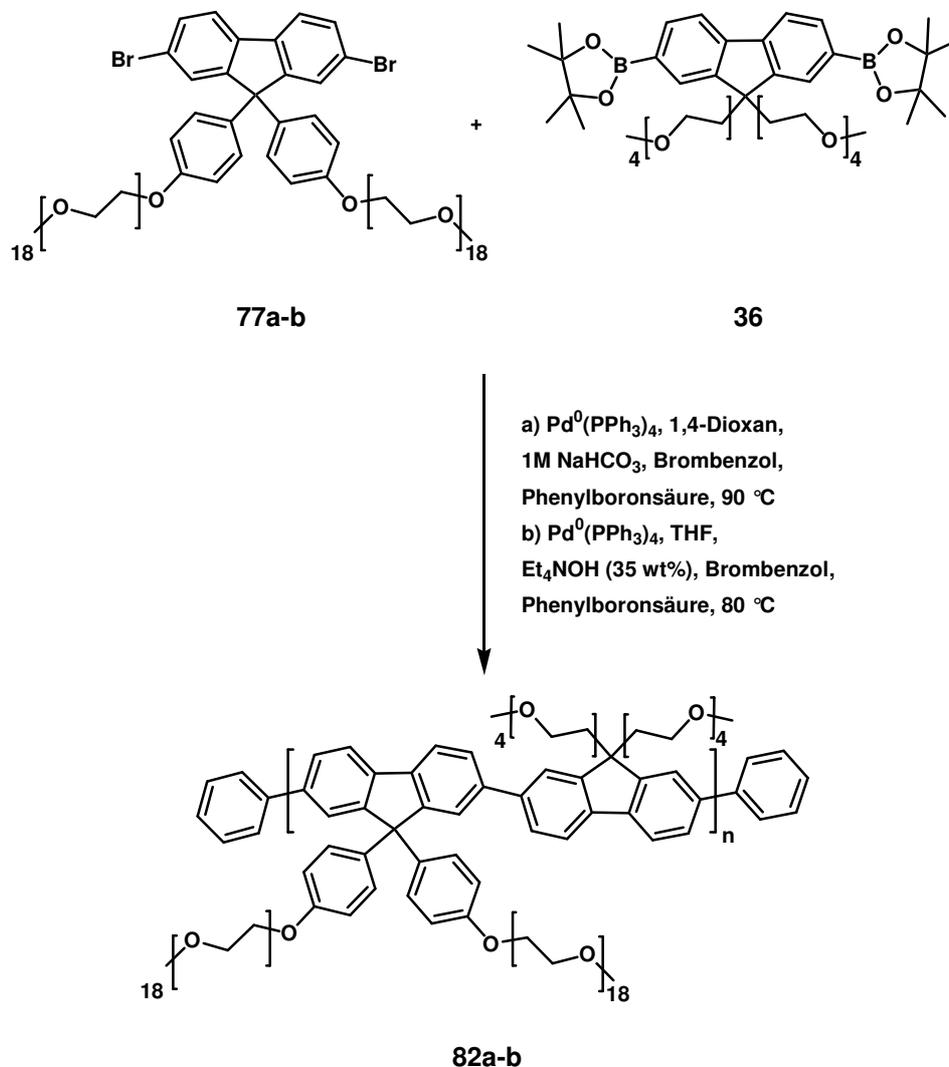


Abbildung 5-31: Synthese eines Polyfluorens **82a-b** mit alternierenden TEG- und PEO-Ketten; wobei letztere über einen Arylspacer an das Fluoren gebunden sind (a und b aufgrund zwei verschiedener Polymerisationsansätze, wobei für **82a** das Monomer **77a** eingesetzt wurde; **77a** und **77b** unterscheiden sich aufgrund unterschiedlicher Chargen der PEO-Ketten in der Anzahl der Ethylenoxidwiederholungseinheiten).

Nach sechstägiger Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Brombenzol abgebrochen. Nach weiteren drei Stunden wurde als zweites Endcapping-Reagenz Phenylboronsäure zugegeben und wiederum für drei weitere Stunden umgesetzt. Zur Abtrennung der Base wurde die Reaktionslösung mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser gewaschen. Aufgrund der Amphiphilie des Polyfluorens fand eine schlechte

Phasentrennung statt. Da sich bei vorherigen Reaktionen gezeigt hatte, dass es aufgrund der Ethylenoxidentkette zu Salzeinschlüssen bei der Polymerfällung kommen konnte, wurde auf Aussalzen verzichtet. Die getrocknete und eingeeengte organische Phase wurde in Hexan getropft. Dabei bildete sich ein zäher Niederschlag der nach der Trocknung vollständig in Methanol gelöst werden konnte. Die quantitative Terminierung der Kupplungsgruppen wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektrometrie nachgewiesen.

Tabelle 5-12: GPC-Ergebnisse des Polyfluorens 82a (THF/PS-Standard)

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
82a	14600	22800	1,57	12	59	92

Tabelle 5-12 zeigt die erhaltenen GPC-Ergebnisse für das Polyfluoren **82a**. Die detektierte zahlenmittlere Molmasse entspricht 12 Fluorenwiederholungseinheiten, womit die effektive Konjugationslänge knapp erreicht wurde. Obwohl die Polydispersität für eine Polykondensation gering war, wies die Elutionskurve Schultern auf, die wahrscheinlich auf unterschiedliche Oligomere zurückzuführen sind. Da das Polymer **82a** jedoch vollständig in Aceton gelöst werden konnte und die ermittelte Uneinheitlichkeit von 1,57 relativ klein war, wurde auf Separierungsversuche verzichtet. Wie bereits bei den vorherigen Polykondensationen lag der theoretische Umsatz deutlich über der Ausbeute. Dies kann auf die schlechten Fällungseigenschaften zurückgeführt werden, wodurch einerseits eine Fraktionierung und andererseits Verluste aufgrund der zähen Konsistenz des Niederschlags aufgetreten sein können.

Um methanollösliche Polyfluorene zu erlangen, die einen höheren Polymerisationsgrad besaßen, wurde untersucht, ob ein Lösungsmittel- und Basenwechsel zu höhermolekularen Polymeren führte. Dazu wurde die für die Polykondensation des Polyfluorens **79** mit TEG-Ketten eingesetzte Base Tetraethylammoniumhydroxid verwendet. Allerdings wurde aufgrund der stärkeren Polarität anstelle des Toluols als Solvens THF gewählt, da dies eine bessere Löslichkeit des polaren Polyfluorens gewährleisten sollte. Aufgrund des geringen Siedepunktes von THF wurde die Reaktionslösung lediglich auf 80 °C erwärmt. Da die Viskosität des Reaktionsansatzes bereits nach acht Stunden deutlich zugenommen hatte, wurde die Polykondensation durch Zugabe von Brombenzol abgebrochen. So sollte die Bildung eines stark polydispersen Polymers verhindert werden. Nachdem für die

Terminierung der Bromendgruppen Phenylboronsäure zugesetzt worden war, wurde die Reaktionslösung in Dichlormethan aufgenommen und basenfrei gewaschen. Die getrocknete und eingeeengte organische Phase wurde zum Ausfällen in Hexan getropft. Das erhaltene Polymer konnte ebenfalls vollständig in Methanol gelöst werden. Wie bereits bei den vorangegangenen Polymersynthesen konnte auf für dieses Polyfluoren **82b** eine Terminierung aller Endgruppen mit Hilfe von ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden.

Tabelle 5-13: GPC-Ergebnisse des Polyfluorens 82b (THF/PS-Standard)

Verbindung	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
82b	22300	43100	1,93	18	74	94

Zur Bestimmung der erzielten Molmasse wurden GPC-Messungen durchgeführt (Tabelle 5-13). Es zeigte sich, dass der Wechsel der Base sowie des Lösungsmittels bereits nach einer wesentlich kürzeren Reaktionszeit zu höheren Polymerisationsgraden führte. Das erhaltene Polyfluoren **82b** besaß in THF gegen einen Polystyrolstandard eine zahlenmittlere Molmasse von 22300 g/mol. Dies entspricht 18 Fluorenwiederholungseinheiten, so dass die effektive Konjugationslänge von 12 Fluorenen deutlich erreicht wurde. Das Elugramm zeigte, wie bereits bei dem kürzerkettigen Polymer **82a**, Schultern, die auf oligomere Anteile im Polykondensationsprodukt schließen ließen. Allerdings wurde auch hier wegen der bereits oben genannten Gründe auf eine Abtrennung derselben verzichtet.

Eine Aussage, ob die indirekte Knüpfung der PEO-Ketten über eine Arylgruppe an das Fluoren die gewünschte Unterdrückung von Fluorenonanteilen im Polymer bewirkte, konnte jedoch erst nach Untersuchungen der optischen Eigenschaften getroffen werden.

Bei den zuvor synthetisierten Polyfluoren **81a-b** hatte sich gezeigt, dass die Bildung des Ketons im Polymer lediglich mittels Fluoreszenzmessungen nachgewiesen werden konnte. Aufgrund des geringen Anteils von 0,5 - 1 % im Polyfluoren **81a-b** waren FT-IR- und NMR-spektroskopische Charakterisierungen sowie MALDI-TOF-Messungen nicht sensitiv genug. Aus diesem Grund wurde das arylhaltige Polyfluoren **82a-b** ebenfalls durch UV-vis- und Photolumineszenzspektroskopie analysiert.

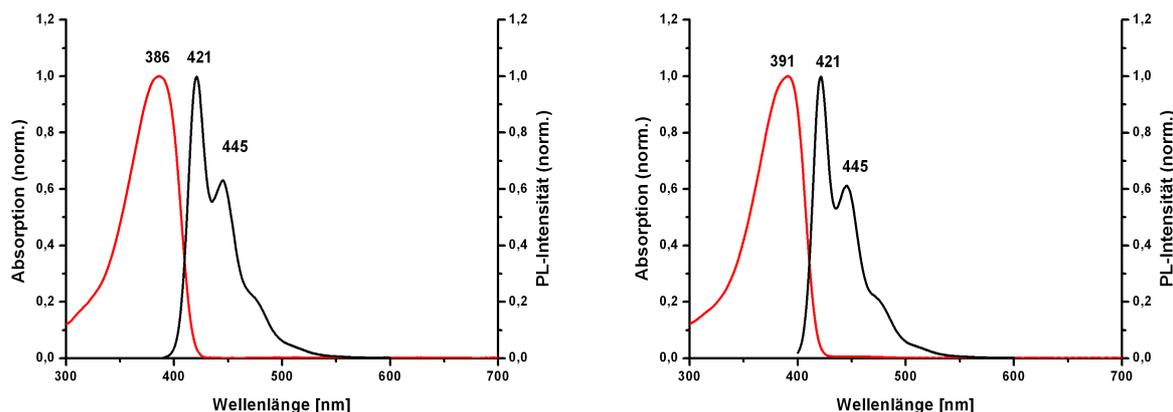


Abbildung 5-32: UV-vis- (rot) und Fluoreszenzspektren (schwarz) des Polyfluorens **82a-b** in Lösung, Polymer **82a** (links, $\epsilon_{\text{max}} = 273 \cdot 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$) und Polymer **82b** (rechts, $\epsilon_{\text{max}} = 618 \cdot 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$).

Die UV-vis- und Emissionsspektren (Abbildung 5-32) in Lösung zeigten für beide Polymere **82a-b** ähnliche Spektren. Wie bereits die GPC-Untersuchungen vermuten ließen, war der Polymerisationsgrad für das Polymer **82a** geringer als die effektive Konjugationslänge, so dass das Peakmaximum zu kleineren Wellenlängen verschoben war. Das höhermolekulare Polyfluoren **82b** wies hingegen nahezu dasselbe Absorptionsmaximum wie das Polyfluoren **79** mit TEG-Ketten auf, das etwa 40 Fluorenwiederholungseinheiten besaß. Somit konnten die unterschiedlichen Kettenlängen der Verbindungen **82a** und **82b** anhand der UV-vis-Spektren bestätigt werden.

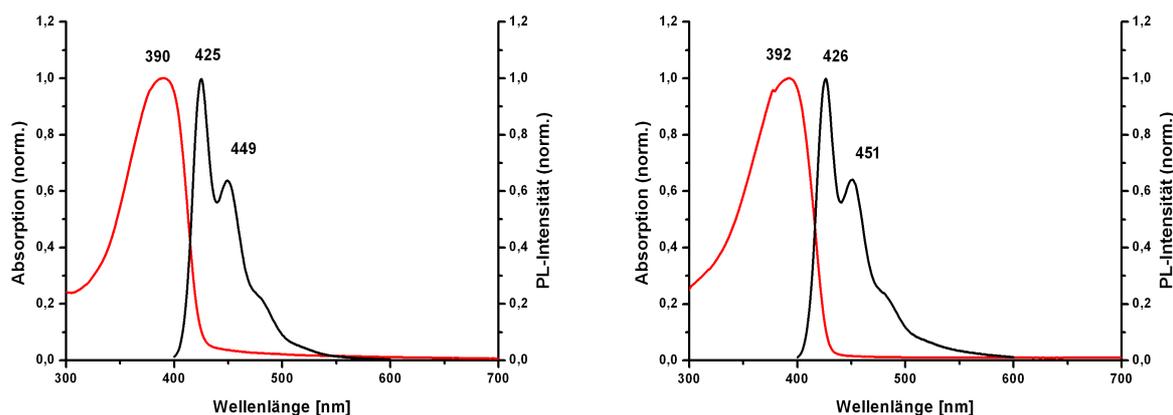


Abbildung 5-33: UV-vis- (rot) und Fluoreszenzspektren (schwarz) des Polyfluorens **82a-b** als Film, Polymer **82a** (links) und Polymer **82b** (rechts).

Die Fluoreszenzmessungen der Polymerfilme **82a-b** (Abbildung 5-33) zeigten ähnliche Emissionsspektren wie die in Lösung. Im Gegensatz zu den zuvor synthetisierten Polymeren

81a-b, bei denen die PEO-Ketten direkt an das Fluoren geknüpft worden waren, wiesen die arylsubstituierten Polyfluorene keine zusätzliche Bande im Bereich von etwa 540 nm auf. Dies ließ darauf schließen, dass aufgrund der geänderten Syntheseroute die erfolgreiche Synthese eines methanollöslichen Polyfluorens ohne detektierbare Defektstrukturen gelungen war, woraus eine stabilere Emissionsfarbe resultierte.

5.3.5 Synthese von polaren Fluoren-BTDA-Copolymeren

Nachdem die Darstellung von blauemittierenden, methanollöslichen Polyfluorenen erfolgreich war, sollte untersucht werden, ob dieses Konzept auch auf Fluorencopolymere übertragen werden konnte. Dabei bestand die Zielsetzung in einer Variation der Polymerbandlücke und somit in geänderten Absorptions- sowie Emissionseigenschaften. In der Literatur wird in diesem Zusammenhang die Copolymerisation mit Benzothiadiazol (BTDA, Abbildung 5-34) als Elektronenakzeptor beschrieben, wurde das LUMO-Niveau gegenüber reinen Polyfluorenen erniedrigt und das Photolumineszenzmaximum in den grünen Bereich verschoben wurde.^{2,26,44} Im Gegensatz zur Synthese der polaren Polyfluorene war bei der Copolymerisation mit BTDA lediglich ein Copolymerisationspartner polar. Um dennoch eine Methanollöslichkeit des Copolymers zu ermöglichen, wurde als zweites Kupplungsreagenz das Fluorenderivat mit den langkettigen PEO-Substituenten, die über einen Arylspace gebunden waren, gewählt. Des Weiteren wurden die Reaktionsbedingungen, die für die SUZUKI-Polykondensation des Polyfluorens **82b** verwendet wurden, übernommen.

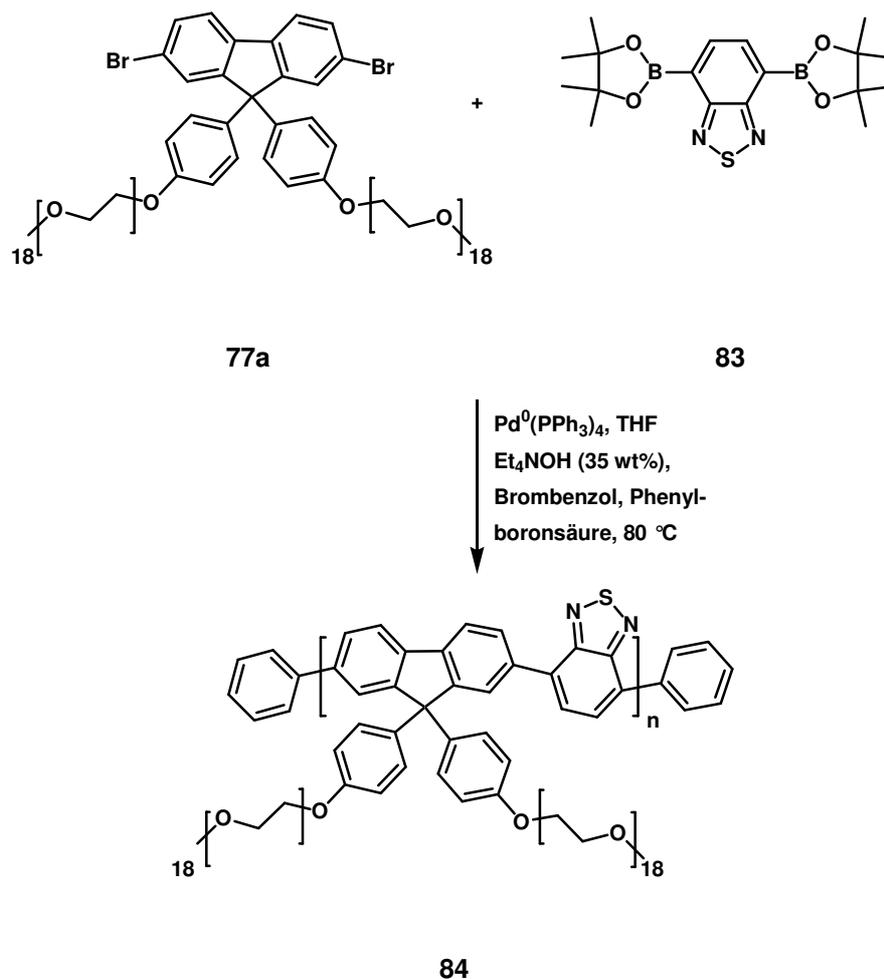


Abbildung 5-34: Synthese eines polaren Fluoren-BTDA-Copolymers **84** (BTDA **83** synthetisiert von Don Cho, MPI für Polymerforschung, Mainz⁴⁵).

Es zeigte sich, dass bereits nach kurzer Reaktionszeit eine gelb-grüne Fluoreszenz der Reaktionslösung auftrat, die auf eine stattfindende Copolymerisation hinwies. Nach dreistündiger Umsetzung erfolgte die erneute Zugabe des Boronsäureesters **83**, um einen hohen Umsatz zu erlangen. Die Polykondensation wurde nach einer weiteren Stunde durch Hinzufügen von Brombenzol gefolgt von Phenylboronsäure abgebrochen. Die Polymerlösung wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser bis zur pH-Neutralität der Waschlösung gewaschen. Nach der Fällung in Hexan wurde das Polymer **84** in einer Ausbeute von 63 % erhalten. Die GPC-Untersuchungen (Tabelle 5-14) ergaben in THF gegen einen Polystyrolstandard eine zahlenmittlere Molmasse von 24200 g/mol mit einer geringen Polydispersität von 1,62. Dies entspricht 12 Dimerwiederholungseinheiten.

Tabelle 5-14: GPC-Ergebnisse des Fluoren-BTDA-Copolymers **84** (THF/PS-Standard)

Verbindung	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Dimer- P _n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
84	24200	39100	1,62	12	63	96

Die gegenüber dem theoretischen Umsatz geringe Ausbeute kann auf die schlechte Phasentrennung während des Waschens der Polymerlösung zurückgeführt werden, wodurch Rückstände in der wässrigen Phase verblieben sind. Des Weiteren kann es während der Fällung zur Separierung bezüglich der Molmassen gekommen sein, wodurch der niedermolekulare Anteil nicht gefällt, sondern gelöst vorlag.

Versuche bezüglich der Methanollöslichkeit dieses Fluoren-BTDA-Copolymers **84** ergaben, dass bei Raumtemperatur lediglich eine Teillöslichkeit vorlag. Allerdings konnte unter Erhitzen eine methanolische Lösung mit einer Konzentration von etwa 10 g/L erreicht werden, die auch nach dem Abkühlen keine Polymerfällung aufwies.

Um eine bessere Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur zu erreichen, wurde anstelle des Fluorenderivates **77** das Makromonomer **78** verwendet (Abbildung 5-18), welches eine PEO-Kette mit einer Molmassenverteilung von etwa 2000 g/mol besaß. Letzteres wurde mit dem Boronsäureester des BTDA **83** in einer SUZUKI-Reaktion unter den oben beschriebenen Bedingungen (Abbildung 5-34), jedoch mit einer auf sechs Tage verlängerten Reaktionsdauer, umgesetzt. Nach der Fällung in Hexan wurde ein bei Raumtemperatur vollständig in Methanol lösliches Produkt **85** erhalten.

Tabelle 5-15: GPC-Ergebnisse des Fluoren-BTDA-Copolymer **85** (THF/PS-Standard)

Verbindung	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Dimer- P _n	Ausbeute [%]	Umsatz (theo.) [%]
85	9900	15000	1,51	2	72	75

Die durchgeführten GPC-Untersuchungen (Tabelle 5-15) wiesen jedoch lediglich eine zahlenmittlere Molmasse von 9900 g/mol auf, was etwa zwei Dimerwiederholungseinheiten entspricht. Es wurde angenommen, dass die sehr langen PEO-Ketten die reaktiven Kupplungszentren am Fluoren abschirmten und so eine Umsetzung behinderten. Somit konnte

durch den Einsatz eines Fluorenmakromonomers mit höherem polaren Anteil kein Fluoren-BTDA-Copolymer dargestellt werden, dass bei Raumtemperatur in Methanol löslich ist.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften des Copolymers **84** wurden UV-vis- und Photolumineszenzmessungen des in THF gelösten Polymers sowie eines Filmes durchgeführt.

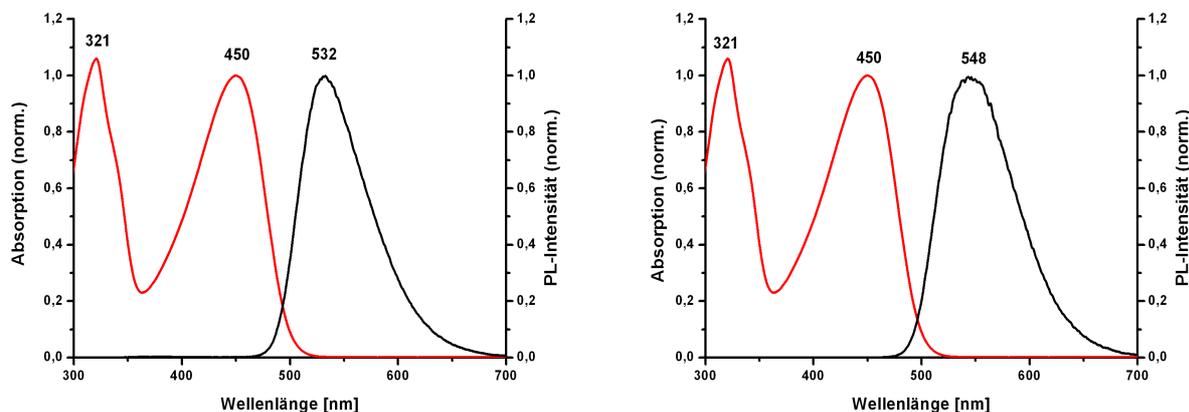


Abbildung 5-35: UV-vis- (rot) und PL-Messung (schwarz) des Fluoren-BTDA-Copolymers **84** in Lösung (links, $\epsilon(\lambda = 321 \text{ nm}) = 518 \cdot 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$, $\epsilon(\lambda = 450 \text{ nm}) = 488 \cdot 10^3 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$) und als Film (rechts).

Anhand der in Abbildung 5-35 dargestellten Absorptions- und Photolumineszenzresultate ist zu erkennen, dass die optischen Eigenschaften der Polymerlösung sowie des -filmes keine signifikanten Unterschiede aufwiesen. Die UV-vis-Spektren besaßen zwei Absorptionsmaxima, deren Lage mit den Ergebnissen (330 nm und 455 nm) von Bazan *et al.* für alternierende Fluoren-BTDA-Copolymere mit Trimethylammoniumhexylketten konform ging.⁴⁶ Während die Bande bei 321 nm auf die Fluoreneinheiten zurückzuführen war, absorbierten die BTDA-Segmente bei 450 nm.^{46,47} Mittels Fluoreszenzmessungen wurde, in Übereinstimmung mit den literaturbeschriebenen Beobachtungen, jeweils nur ein Maximum bei 532 nm in Lösung und bei 548 nm im Polymerfilm detektiert.⁴⁸ Folglich fand die Emission vollständig von den BTDA-Gruppen statt, woraus anstelle der blauen Emissionsfarbe ($\sim 420 \text{ nm}$) für die methanollöslichen Polyfluorene **82a-b** eine gelbe Emissionsfarbe ($\sim 540 \text{ nm}$) für das Copolymer **84** resultierte.^{2,48} Diese Beobachtung wurde zum einen auf einen intramolekularen Ladungstransfer zwischen elektronenreichen Fluoren- und elektronenarmen BTDA-Einheiten und zum anderen auf einen Förster-Energietransfer zwischen verschiedenen Polymerketten zurückgeführt.⁴⁹ Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine Variation des Absorptions- und Emissionsbereiches unter Erhalt der Methanollöslichkeit durch die Copolymerisation eines PEO-funktionalisierten Fluorenmonomers **77** mit BTDA-Einheiten **83** gelungen war.

5.4 Untersuchungen von polaren Polyfluorenen in blauemittierenden Mehrschicht-PLEDs

Die synthetisierten methanollöslichen Fluoren-(co)-polymere stellen aufgrund ihrer Konjugation interessante Verbindungen für den Bereich der Optoelektronik dar. Infolgedessen sollten die Polyfluorene **81** und **82** in Zusammenarbeit mit Prof. List (TU Graz) als Blauemitter in mehrschichtigen LED-Systemen auf ihre Eignung getestet werden.

Für die kommerzielle Anwendung von PLEDs sind effiziente und farbstabile Blau-, Grün- und Rot-Emitter von hoher Relevanz. Allerdings ist dies bisher nur für den roten und grünen Emissionsbereich gelungen. Um die Effizienz von blauemittierenden PLEDs zu steigern besteht eines der Synthesekonzepte in der Verwendung von mehreren Polymerschichten, die eine blaue Emissionsfarbe besitzen und entweder als Elektronen- oder Lochtransportmaterial fungieren. Damit dieses Konzept realisiert werden kann, müssen Polymere mit unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten eingesetzt werden (Kapitel 5.1.4). Diese Voraussetzung ist in der vorliegenden Arbeit durch die Darstellung der methanollöslichen Polyfluorene **81a-b** und **82a-b** gelungen, so dass diese Polymere in Zusammenarbeit mit Prof. List (TU Graz) auf ihre Eignung für den Aufbau von mehrschichtigen, blauemittierenden PLEDs untersucht werden konnten.

5.4.1 Einsatz der Polyfluorene **81** und **82** in Einschicht- und Mehrschicht-PLEDs

Exemplarisch seien an dieser Stelle die Resultate für die verschiedenen PLED-Architekturen am Beispiel des polaren Polyfluorens **81b** näher erläutert. Damit der Einfluss des mehrschichtigen Aufbaus auf die PLED-Effizienz ermittelt werden konnte, wurden zunächst PLEDs mit Einzelschichten aus den jeweiligen Polymeren charakterisiert, die für die Mehrschichtsysteme genutzt werden sollten. Zudem wurde durch die Analyse von PLEDs mit variierenden Emitterschichtdicken sichergestellt, dass für die im Anschluss untersuchte Heterostruktur der optimale Aufbau gewährleistet werden konnte. Während der Untersuchungen zeigte sich, dass die besten Resultate mit einer PEDOT:PSS beschichteten ITO-Anode sowie mit einem Kathodensystem aus CsF/Al (3-5 nm/100 nm) erzielt wurden, so dass dieser Aufbau auf alle PLEDs übertragen wurde. Durch den Einsatz von PEDOT zwischen der ITO-Anode und der emittierenden Schicht wird die Barriere für die Lochinjektion in das HOMO der Emitterschicht verringert, wodurch ein erhöhter Stromfluss ermöglicht wird.⁵⁰

Nach der Optimierung der genannten Parameter wurde für die Einschicht-PLED mit polarem Polyfluoren **81b** (ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/**81b**(22 nm)/CsF(5 nm)/Al(100 nm)) während der Elektrolumineszenzmessung (6 V) die erwartete blaue Emission (CIE: $x = 0,19$, $y = 0,20$) detektiert. Das Hauptmaximum lag bei 2,93 eV (423 nm; Abbildung 5-36) und entsprach beispielsweise dem in der Literatur genannten Wert von 425 nm für das unpolare Poly(9,9-dihexylfluoren).² Dieses Ergebnis deutete darauf hin, dass im Vergleich zu alkylierten Polyfluorenen keine signifikanten Änderungen der optischen und elektrischen Eigenschaften aufgrund der Einführung von Polyethergruppen stattfand.⁴²

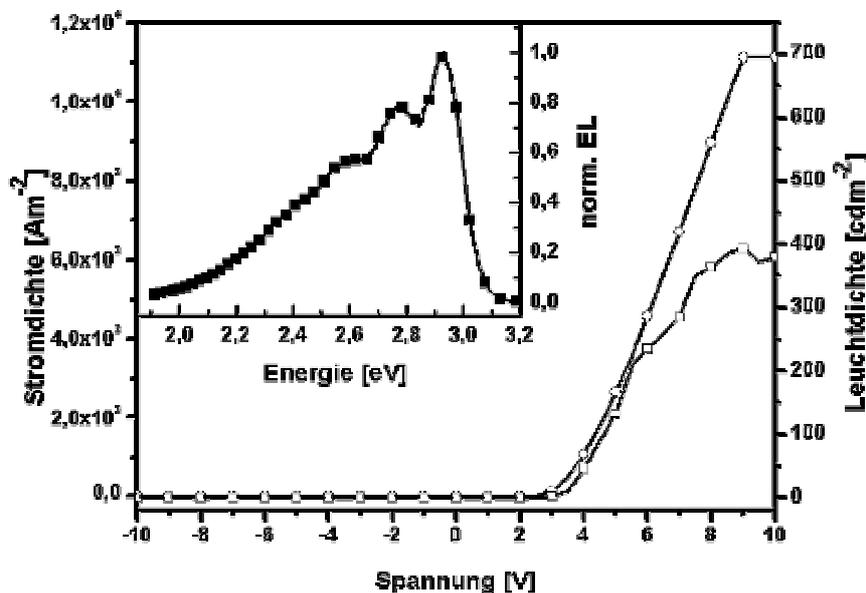


Abbildung 5-36: Stromdichte (Kreise) und Leuchtdichte (weiße Quadrate) als Funktion der Spannung in einer ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/81b(22 nm)/CsF(5 nm)/Al(100 nm) PLED. Das kleine Diagramm zeigt das normierte Elektrolumineszenzspektrum (schwarze Quadrate) der PLED (CIE-Werten: $x = 0,19$; $y = 0,20$). Die maximale PLED-Effizienz beträgt $0,06 \text{ cd}/\text{A}$. (Messergebnisse List *et al.*)

Infolge eines Ohmschen Widerstands zwischen der Kathode und dem Polymer lag die Einsatzspannung bei $3,2 \text{ V}$. Die Lumineszenz war mit $400 \text{ cd}/\text{m}^2$ bei 10 V und einer maximalen LED-Effizienz von $0,06 \text{ cd}/\text{A}$ bei $5,5 \text{ V}$ (Abbildung 5-36) gering. Im Vergleich dazu wurde für PLEDs mit Poly(9,9-dihexylfluoren) eine Effizienz von $0,188 \text{ cd}/\text{A}$ berichtet.² Dies ist möglicherweise der deutlich höheren zahlenmittleren Molmasse des unpolaren Polyfluorens von $57000 \text{ g}/\text{mol}$ gegenüber dem polaren Derivat ($M_n = 11200 \text{ g}/\text{mol}$) zuzuschreiben.²

Prinzipiell gilt jedoch für die meisten Einschicht-PLEDs auf Polyfluorenbasis, dass unabhängig von der Polymerpolarität oftmals niedrige Effizienzen erzielt werden. Als

Ursache dafür wird ein Ungleichgewicht zwischen den verschiedenen Ladungsträgern angesehen.⁵¹ Dieses resultiert zumeist aus unterschiedlichen Transporteigenschaften für die Löcher und Elektronen, wodurch die in Kapitel 5.1.4 genannten Nebenreaktionen, wie die Erwärmung der Diode und ein strahlungsloser Excitonazerfall in der Nähe der Metallelektrode, auftreten.

Diese Problematik kann umgangen werden, indem sowohl eine Loch- als auch eine Elektronentransportschicht eingesetzt werden. Dabei muss neben der Vermeidung von Durchmischungen der beiden Schichten auch das LUMO-Niveau der Elektronentransportschicht annähernd dem Leitungsband der Emitterschicht entsprechen.²⁶

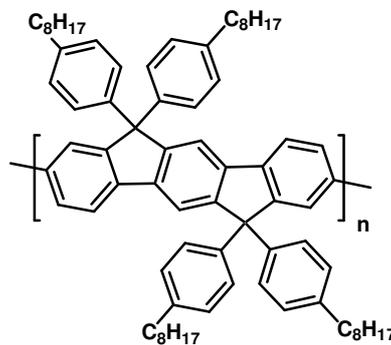


Abbildung 5-37: Strukturformel des Blau-Emitters Poly(tetraaryloxyfluorene) (PIF).

Aus diesem Grund wurde für das vorliegende System als zweites konjugiertes Polymer das unpolare Poly(tetraaryloxyfluorene)⁴³ (PIF) (Abbildung 5-37) eingesetzt. Dadurch wurde zum einen die Zielsetzung zur Entwicklung einer PLED mit blauer Emission erfüllt, da PIF ebenfalls ein Blau-Emitter ist. Zum anderen unterscheiden sich die optischen Bandlücken zwischen dem polaren Polyfluorene **81b** und dem PIF nur um etwa 90 meV, so dass beide Materialien ähnliche optische und elektrische Eigenschaften besaßen.

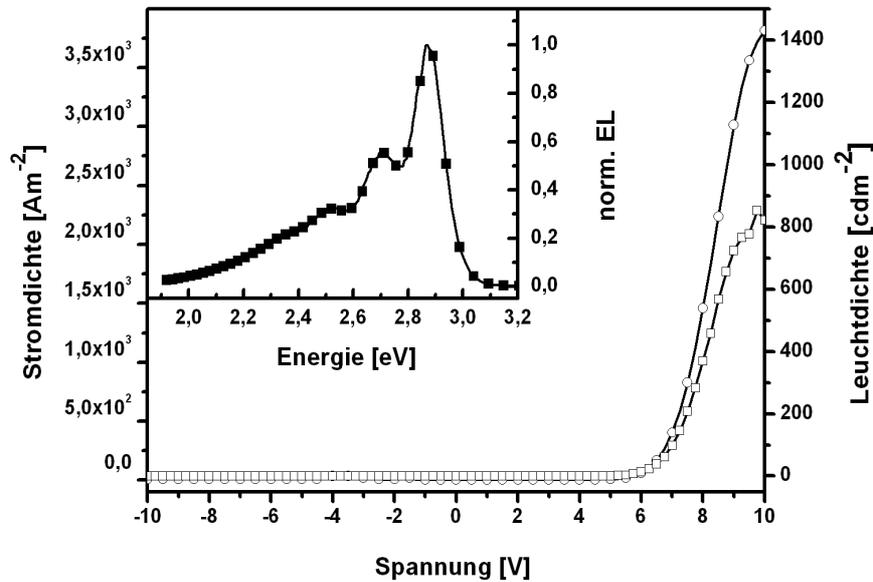


Abbildung 5-38: Stromdichte (Kreise) und Leuchtdichte (weiße Quadrate) als Funktion der Spannung in einer ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PIF(55 nm)/CsF(4 nm)/Al(100 nm) PLED. Das kleine Diagramm zeigt das normierte Elektrolumineszenzspektrum (schwarze Quadrate) der PLED (CIE-Werten: $x = 0,18$; $y = 0,16$). Die maximale PLED-Effizienz beträgt 0,25 cd/A. (Messergebnisse List *et al.*)

Die Elektrolumineszenzmessung (6 V) der Einschicht-PLED mit PIF-Schicht (ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PIF(55 nm)/CsF(4 nm)/Al(100 nm)) ergaben die erwartete blaue Emission (CIE: $x = 0,18$; $y = 0,16$), wobei das Emissionsmaximum bei 2,87 eV (432 nm; Abbildung 5-37) lag. Im Gegensatz zum Polyfluoren **81b** betrug die Lumineszenz 850 cd/m^2 bei 10 V mit einer hohen Langzeitstabilität. Außerdem zeigte die PLED eine Einsatzspannung bei etwa 3,8 V und eine maximale Effizienz von 0,25 cd/A, wobei die verbesserte Effizienz möglicherweise ebenfalls auf eine deutlich höhere Molmasse ($M_n = 66400 \text{ g/mol}$) des unpolaren Polymers gegenüber dem polaren Polyfluoren **81b** zurückzuführen war.⁴³

Der Aufbau der Mehrschicht-PLEDs (Abbildung 5-39) erfolgte durch „spin-coating“ und Aufdampfen der einzelnen Schichten. Nach dem Aufbringen einer PEDOT:PSS-Schicht auf ein Glassubstrat mit ITO-Schicht fand das „spin-coating“ des in Toluol gelösten PIF, gefolgt vom polaren Polyfluoren **81b**, das in Ethanol gelöst worden war, statt. Abschließend wurden das CsF und die Aluminiumkathode im Vakuum aufgedampft.

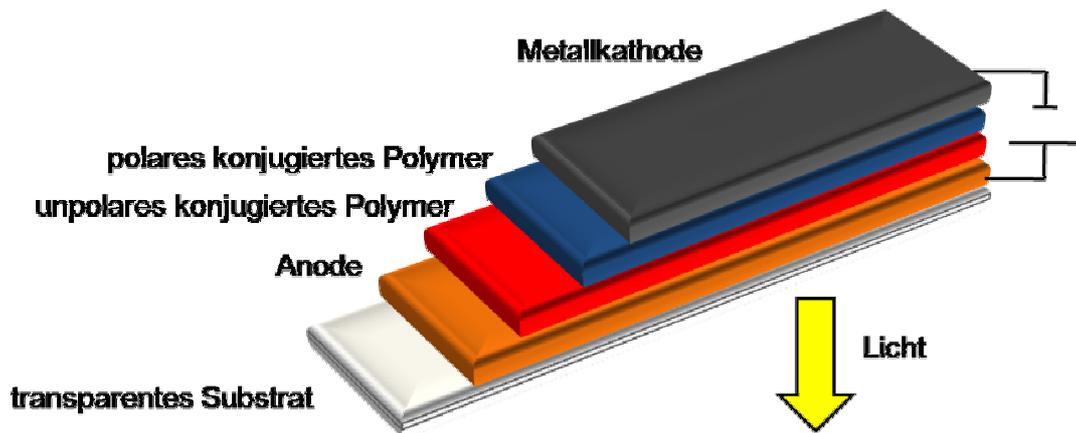


Abbildung 5-39: Schematische Aufbau der untersuchten Mehrschicht-PLEDs. Transparentes Substrat: Glas; Anode: ITO/PEDOT:PPS; unpolares konjugiertes Polymer: PIF; polares konjugiertes Polymer: Polyfluoren 81b; Metallkathode: CsF/Al.

Um sicherzustellen, dass bei dem Aufbringen der polaren Polyfluorenlage **81b** auf die PIF-Schicht letztere nicht durch das als Lösungsmittel verwendete Ethanol solvatisiert wurde, erfolgte zuvor eine Behandlung der PIF-Schicht mit reinem Ethanol. Dabei wurde die Schichtdicke und die Oberflächenrauheit vor und nach dem Kontakt mit dem polaren Lösungsmittel durch AFM-Messungen (Ergebnisse von List *et al.*) untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass keine Veränderung der PIF-Schicht auftrat.

Nach der Optimierung der einzelnen Schichtdicken wurden die besten PLED-Effizienzen für eine 22 nm dicke Polyfluoren- und eine 55 nm dicke PIF-Lage erhalten, wobei das blauemittierte Licht (5 V; CIE: $x = 0,21$; $y = 0,21$) ein Emissionsmaximum bei 2,86 eV (433 nm) (Abbildung 5-40) besaß und somit der Emission des PIF entsprach. Die maximale Lumineszenz betrug 1400 cd/m^2 bei 10 V und eine fünffach höhere PLED-Effizienz im Vergleich zur PIF-Einzelschicht-PLED von $1,23 \text{ cd/A}$. Die Einsatzspannung der Elektrolumineszenz lag bei 3,4 V.⁵² Somit fand entgegen des von Holmes *et al.* (Kapitel 5.1.4) beschriebenen Falls, bei dem in beiden eingesetzten Polymerschichten Elektrolumineszenz auftrat, ausschließlich Emission aus der PIF statt.

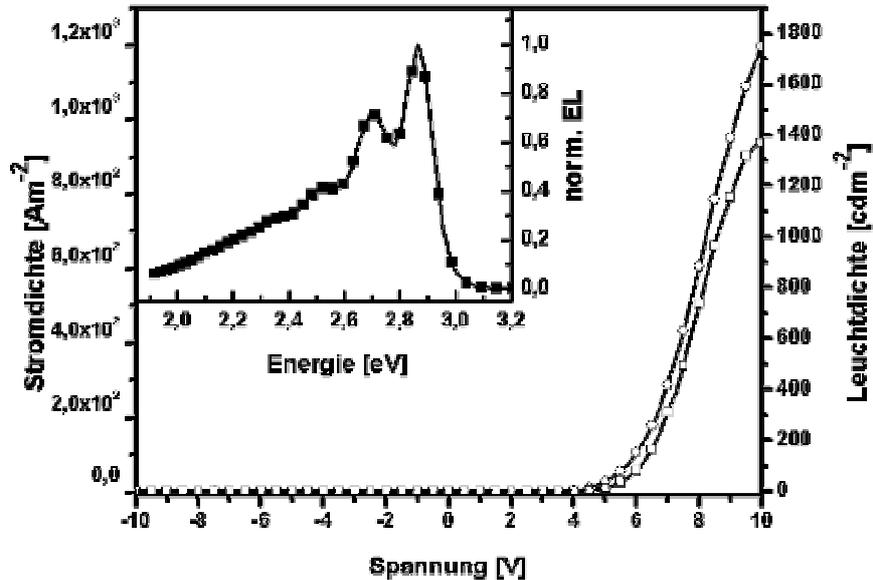


Abbildung 5-40: Stromdichte (Kreise) und Leuchtdichte (weiße Quadrate) als Funktion der Spannung in einer ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PIF(55 nm)/81b(22 nm)/CsF(4 nm)/Al(100 nm) PLED. Das kleine Diagramm zeigt das normierte Elektrolumineszenzspektrum (schwarze Quadrate) der PLED (CIE-Werten: $x = 0,21$ $y = 0,21$). Die maximale Effizienz beträgt 1,23 cd/A. (Messergebnisse List *et al.*)

Zur Ursachenklärung für die nahezu identische Emission wie bei der Einzelschicht-PLED aus PIF wurde anstelle einer geschichteten Anordnung ein Blend bestehend aus dem polaren Polyfluoren **81b** mit 1 % und 3 % PIF untersucht. Auf diese Weise sollte herausgefunden werden, ob ein Energietransfer von den Excitonen in der polaren Polyfluorenschicht auf das PIF (Förster-Energietransfer) stattfand. Die erhaltenen Elektrolumineszenzspektren entsprachen denen mit einer Einzelschicht aus dem polaren Polyfluoren **81b**. Des Weiteren lagen die Effizienzen im Bereich von 0,06 cd/A. Anhand dieser Ergebnisse konnte ein Energietransfer vom Polyfluoren **81b** auf das PIF ausgeschlossen werden.

Aus diesem Grund wurde von einer effektiven Ladungsträgerbarriere an der Polymer-Polymer-Grenzschicht ausgegangen. Allerdings unterschieden sich die optischen Bandlücken des polaren Polyfluorens **81b** und des PIF nur um etwa 90 meV.⁴³ Anhand von quantenchemischen Berechnungen mittels Gaussian 98 (basierend auf semi-empirischen Hartree-Fock Austin Model 1 (AM1) zur Bestimmung von Ionisierungspotentialen und der Dichtefunktionaltheorie⁵³ (B3LYP/6-31G(d,p)), die Aussagen über molekulare Eigenschaften, wie z.B. Bindungsenergien, Molekülgeometrien oder Schwingungsfrequenzen, ermöglicht, konnten durch Zojer *et al.* unterschiedliche Abstände zwischen den HOMO- und LUMO-Niveaus des PIFs und des polaren Polyfluorens **81b** nachgewiesen werden (Abbildung 5-

41).^{52,54} Dabei lagen beide LUMOs bei etwa 2,7 eV, wohingegen die Differenz zwischen den HOMOs fast 100 meV betrug. Die Ursache für jene Asymmetrie wurde durch Untersuchungen an unterschiedlichen Modellverbindungen ermittelt. Es zeigte sich, dass bei *para*-phenylenbasierenden Systemen eine planare Konformation der Hauptkette zu einer Stabilisierung des LUMOs und einer Destabilisierung des HOMOs führt. Durch Verbrückungen zwischen den Phenylringen, wie es für Polyfluorene und noch signifikanter für Polyindenofluorene der Fall ist, werden sowohl das HOMO als auch das LUMO destabilisiert. In der Summe führt die Verbrückung in Polyphenylenderivaten in Kombination mit einer planaren Konformation zu einer signifikanten Destabilisierung des HOMOs und lediglich zu einer schwachen Stabilisierung des LUMOs. Dies erklärt die unterschiedlichen Differenzen zwischen den Energieniveaus an der Grenzfläche zwischen PIF und **81b**. Als Resultat entstand eine zusätzliche Barriere für Löcher, jedoch nicht für Elektronen an der Polymer-Polymer-Grenzfläche, so dass die Lochinjektion in die polare Polyfluorenschicht verhindert wurde. Daraus ergaben sich sowohl eine höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit der Excitonen innerhalb der PIF-Grenzfläche als auch eine höhere PLED-Effizienz. Zusätzlich führte die Anhäufung von Elektronen an der PEDOT:PSS/PIF-Grenzfläche zu einer erhöhten feldabhängigen Lochinjektion.

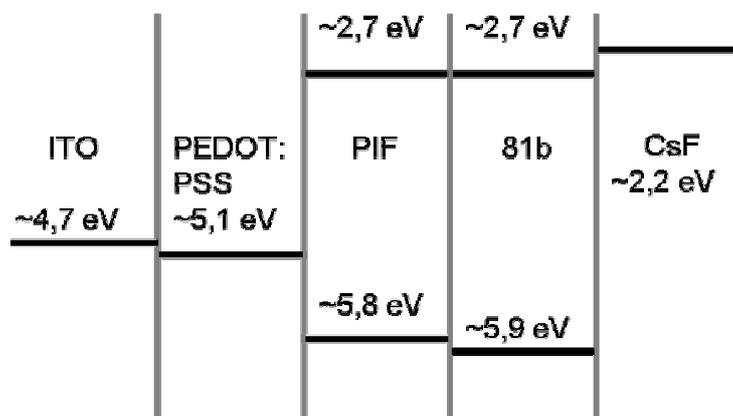


Abbildung 5-41: Schematische Darstellung der Energielevel der ITO/PEDOT:PSS(90 nm)/PIF(55 nm)/81b(22 nm)/CsF(4 nm)/Al(100 nm) PLED.

Diese Resultate gehen mit den von Ma *et al.* beschriebenen Beobachtungen für Mehrschicht-PLEDs unter Einsatz einer Loch- und einer Elektronentransportschicht konform.²⁶ Als wasser- bzw. methanollöslicher Elektronenleiter wurde ein geladenes Polymer mit einer Hauptkette aus alternierenden Fluoren- und Phenylen-oxadiazol-phenylen-Einheiten (Abbildung 5-2) verwendet. Der Lochtransport fand in einer Poly(9,9-dioctylfluoren)-Schicht statt. Aufgrund der Verwendung einer zusätzlichen Elektronentransportschicht wurde die

Einsatzspannung von etwa 5 V auf circa 3 V gesenkt. Zudem stieg die Leuchtdichte in der Mehrschicht-PLED bei 6 V auf 3450 cd/m² während bei der Einschicht-PLED mit Polyfluoren lediglich 30 cd/m² erzielt wurden. Die maximale Effizienz konnte auf etwa 1 cd/A gesteigert werden. Als Begründung für diese Steigerung werden eine verbesserte Elektroneninjektion infolge ähnlicher LUMO-Niveaus zwischen den einzelnen Polymer-schichten und eine Lochbarriere in der Elektronentransportschicht angegeben. Die verringerte Einsatzspannung wird als Folge einer Herabsetzung der Elektroneninjektionsbarriere und folglich eines ausgeglichenen Ladungsträgerverhältnisses in der PLED angesehen. Allerdings zeigen Polymere mit ionischen Gruppen und mobilen Gegenionen in PLEDs intrinsisches elektrochemisches Doping an mindestens einer Polymer-Elektroden-Grenzfläche, so dass die Effizienzsteigerung nicht ausschließlich auf den geänderten PLED-Aufbau sowie den Einsatz von Loch- und Elektronentransportschichten zurückführbar ist.⁵⁵

Die Untersuchungen mit den Polyfluorenen **82a-b**, bei denen die PEO-Ketten über einen Arylspacer an das konjugierte Rückgrat gebunden waren, zeigten eine verbesserte Farbstabilität aufgrund der Unterdrückung von Oxidationsprodukten (Fluorenonbildung; Kapitel 5.3.3) während des PLED-Betriebs. Allerdings konnte keine weitere Steigerung der Effizienzen erzielt werden.

5.5 Zusammenfassung

Im Kapitel 5 bestand die Zielsetzung in der Entwicklung von Fluoren-(co)-polymeren, die in Methanol bzw. Ethanol gelöst werden konnten und eine Unlöslichkeit in unpolaren Solventien zeigten. Dadurch sollte ein nasschemischer Aufbau von mehr-schichtigen Polymersystemen ohne Durchmischungseffekte unter Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln zugänglich werden. In diesem Zusammenhang fanden zunächst die erfolgreichen Darstellungen verschiedener polarer Fluorenmonomere statt. Neben den bereits in Kapitel 3.2.1 gezeigten monodispersen Verbindungen mit TEG-Ketten **32** konnten auch polydisperse Makromonomere mit etwa 18 bzw. 45 Ethylenoxidwiederholungseinheiten synthetisiert werden, deren Polydispersität lediglich 1,02 betrug. Bei den letztgenannten Verbindungen erfolgte die Anknüpfung der polaren Substituenten entweder direkt am C9-Atom des Fluorens **73** oder über einen Arylspacer **77** und **78**.

Die Polykondensationen der polaren konjugierten Monomere fanden unter SUZUKI-Reaktionsbedingungen statt, da davon ausgegangen wurde, dass die Fluorenderivate aufgrund der Ethylenoxideinheiten Wasserrückstände aufwiesen. Daher war eine Homopolymerisation mittels YAMAMOTO-Reaktion nicht zugänglich. Es zeigte sich, dass mittels SUZUKI-Polykondensation hochmolekulare Polyfluorene mit TEG-Ketten **79** synthetisiert werden konnten, die in den Fluoreszenzmessungen weder in Lösung noch als Polymerfilm Hinweise auf eine Defektstruktur besaßen. Allerdings konnte dieses Polymer zwar hervorragend in einer Vielzahl an organischen Solventien gelöst werden, jedoch lag in Methanol trotz Erwärms und Ultraschalleintrages lediglich eine Teillöslichkeit vor. Aus diesem Grund sollte ein Polyfluoren mit PEO-Ketten **80** dargestellt werden. Dabei stellte sich heraus, dass nur niedermolekulare Oligomere erhalten wurden. Dies wurde auf eine sterische Hinderung während der Polykondensation zurückgeführt. Infolgedessen fand eine Synthesestrategieänderung dahingehend statt, dass sowohl PEO- als auch TEG-Substituenten alternierend im konjugierten Polymer vorhanden waren. So sollte zum einen der sterische Anspruch herabgesetzt und zum anderen ein ausreichend hoher polarer Anteil für eine Methanollöslichkeit des Polyfluorens gewährleistet werden. Nach einem mehrmaligen Wechsel der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Base) wurden Polymere **81a-b** mit einer guten Löslichkeit in polaren Medien erhalten. Die durchgeführten Photolumineszenzmessungen zeigten allerdings eine zusätzliche Emissionsbande bei etwa 540 nm. Als Ursache hierfür wurde die Bildung von Fluorenon angenommen, die durch eine Monosubstitution am Brückenkopffatom begünstigt wird. Da eine Defektstruktur im TEG-haltigen Baustein ausgeschlossen werden konnte, wurde eine unvollständige Einführung der PEO-Ketten am Fluorenmakromonomer **73** in Betracht gezogen. Jedoch konnten weder mittels NMR-spektroskopischer noch *via* MALDI-TOF-spektrometischer Analysen innerhalb der Nachweisgrenzen Hinweise hierfür gefunden werden. Ähnliche Resultate ergaben auch IR-spektroskopischen Messungen des Polymers **81a-b**, die keine Carbonylbande des Fluorenons zeigten. Anhand dieser Ergebnisse wurde angenommen, dass der Anteil des Strukturdefektes bei 0,5 - 1 % lag. Um dennoch ein methanollösliches Polyfluoren darzustellen, dessen Emissionsspektrum eine hohe Farbstabilität im blauen Emissionsbereich besaß, wurde anstelle einer direkten Knüpfung der PEO-Ketten am Fluoren ein Arylspace **77** verwendet. Aufgrund der dazu synthetisierten Zwischenstufe **76** wurde eine quantitative Substitution am Fluoren erreicht, was sich anhand der nicht vorhandenen Emissionsbande bei etwa 540 nm in den Fluoreszenzspektren des resultierenden Polymers **82a-b** nachweisen ließ.

Dieses Synthesekonzept wurde auf die Darstellung von Fluoren-BTDA-Copolymeren übertragen, um die Absorptions- und Emissionsbereiche sowie die Akzeptoreigenschaften zu variieren. Es stellte sich heraus, dass wegen des unpolaren Charakters des BDTA die Polarität der Fluorenkomponente **77** nicht ausreichte, um eine Methanollöslichkeit des Copolymers **84** bei Raumtemperatur zu erlangen. Allerdings konnte durch Erwärmen eine methanolische Lösung mit einer Konzentration von etwa 10 g/L erhalten werden, die auch nach dem Abkühlen keine Niederschlagsbildung zeigte. Der Versuch eine bessere Löslichkeit bei Raumtemperatur durch längere PEO-Ketten im Fluorenmakromonomer **78** zu erreichen führte zu niedermolekularen Oligomeren. Als Ursache hierfür wurde eine zu hohe sterische Hinderung während der Polykondensation angesehen.

Folglich war die Darstellung eines methanollöslichen Polyfluorens **82a-b** mit stabiler, blauer Emission sowie eines Fluoren-BTDA-Copolymers **84**, das in der Hitze in polaren Lösungsmittel gelöst werden konnte, erfolgreich. In Zusammenarbeit mit Prof. List (TU Graz) wurden die nasschemische Produzierbarkeit und die Kenngrößen von blauemittierenden Mehrschicht-PLEDs mit Elektronen- und Lochtransportschichten untersucht. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von unterschiedlich polaren Polymeren (PIF und **81** oder **82**) ohne geladene Gruppen der Einsatz von orthogonalen Lösungsmitteln für einen Mehrschichtaufbau in PLEDs *via* „spin coating“ möglich war. Eine Quellung oder Lösung der zuerst aufgetragenen PIF-Schicht durch das als zweites Solvens gewählte Ethanol wurde mittels AFM-Messungen ausgeschlossen. Somit ist die Bildung einer defektfreien Polymer-Polymer-Grenzfläche ohne Durchmischungen gelungen. Die durchgeführten optoelektronischen Untersuchungen ergaben, dass durch die gestapelte Anordnung der Blauemitter in der PLED eine Steigerung der Effizienz um das fünffache erreicht wurde. Dabei stellte sich heraus, dass die detektierte Elektrolumineszenz ausschließlich von der PIF-Schicht erfolgte. Ein Energietransfer vom polaren Polyfluoren auf das PIF konnte durch die Untersuchung eines Blends mit 1 % und 3 % PIF ausgeschlossen werden, da nur eine geringe Effizienz und lediglich die Emission des Polyfluorens auftrat. Stattdessen ergaben quanten-chemische Berechnungen von Zojer *et al.* unterschiedliche Differenzen zwischen den HOMO- und LUMO-Niveaus der eingesetzten konjugierten Polymere. Während eine planare Konformation sowie die Verbrückung zwischen den Phenylringen zu einer signifikanten Destabilisierung der HOMOs führt, tritt nahezu keine Veränderung bei den LUMOs auf. Dies resultiert in einer großen Differenz zwischen den HOMO-Niveaus sowie nahezu identischen LUMO-Level des PIF und des polaren Polyfluorens **81b**. Dadurch lag eine zusätzliche Lochbarriere an der Polymer-Polymer-

Grenzfläche vor, wodurch die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Excitonen in der PIF-Schicht stieg. Dieser Sachverhalt war auch ursächlich für die Detektion des reinen PIF-Emissionsspektrum bei der Charakterisierung der Mehrschicht-PLED.

Zusammenfassend zeigten die Resultate, dass die Modifizierung von konjugierten Polymeren bezüglich ihrer Polarität die Möglichkeit zum Aufbau von effektiveren, mehrschichtigen, optoelektronischen Bauteilen auch ohne geladene Gruppen durch nasschemische Verfahren eröffnete.

5.6 Literaturverzeichnis

- 1 Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
 2 Wu, W.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C. *Polymer* **2006**, *47*, 527.
 3 Bernanose, A. *British Journal of Applied Physics* **1955**, *6*, 54.
 4 Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*,
 Oxford University Press, New York, **1999**.
 5 Hertel, D.; Müller, C. D.; Meerholz, K. *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336.
 6 Tang, C.; van Slyke, S. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
 7 Bilge, A. *Dissertation* Bergische Universität Wuppertal **2006**.
 8 Moons, E. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 12235.
 9 *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Herg.: Müllen, K.; Wegner, G.)
 Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
 10 Kido, J.; Nagai, K.; Okamoto, Y.; Skotheim, T. *Chem. Lett.* **1991**, 1267.
 11 van Slyke, S. A.; Chen, C. H.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2160.
 12 Friend, R. H.; Denton, G. J.; Halls, J. J. M.; Harrison, N. T.; Holmes, A. B.; Köhler,
 A.; Lux, A.; Moratti, S. C.; Pichler, K.; Tessler, N.; Towns, K. *Synth. Met.* **1997**, *84*,
 463.
 13 Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.;
 Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Lögdlund, M.;
 Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.
 14 *Semiconducting Polymers* (Hrsg.: Hadziioannou, G.; van Hutten, P.F.) Wiley-VCH,
 Weinheim, **2000**.
 15 Nuyken, O.; Backer, E.; Rojahn, M.; Wiederhirn, V.; Weberkirch, R.; Meerholz, K.
 in *Handbook of Polymer Synthesis*, 2nd Ed. (Hrsg.: Kricheldorf, H. R.; Nuyken, O.;
 Swift, G.) New York, **2005**.
 16 Neher, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
 17 www.covicon.de
 18 www.dow.com/pled/index.html
 19 Setayesh, S. *Dissertation* Universität Mainz **2005**.
 20 Meerholz, K.; Müller, D. C. *Adv. Funct. Mat.* **2001**, *11*, 251.
 21 Salbeck, J. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 1667.
 22 Kraft, A.; Grimsdale A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416.
 23 Lampert, M. A. *Repr. Progr. Phys.* **1964**, *27*, 329.
 24 Choong, V.-E.; Park, Y.; Shivaparan, N.; Tang, C. W.; Gao, Y. *Appl. Phys. Lett.*
1997, *71*, 1005.
 25 Choong, V.-E.; Park, Y.; Gao, Y.; Mason, M. G.; Tang, C. W. *J. Vac. Sci. Technol. A*
1998, *16*, 1838.
 26 Ma, W.; Iyer, P. K.; Gong, X.; Liu, B.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv.*
Mater. **2005**, *17*, 274.
 27 Tseng, S.-R.; Meng, H.-F.; Yeh, C.-H.; Lai, H.-C.; Horng, S.-F.; Liao, H.-H.; Hsu,
 C.-S.; Lin, L.-C. *Syn. Met.* **2008**, *158*, 130.
 28 Müller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Wiederhirn, V.; Rudati, P.;
 Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. *Nature* **2003**, *421*, 829.
 29 Böhner, R.; Erdmann, C.; Nuyken, O. *Macromol. Symp.* **1996**, *107*, 125.
 30 www.hcstarck.de/index
 31 Brown, A. R.; Greenham, N. C.; Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Friend R. H.;
 Burn, P. L.; Kraft, A.; Holmes, A. B. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 46.
 32 Yoshida, M.; Fujii, A.; Ohmori, Y.; Yoshino, K. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 734.

- 33 Hamaguchi, M.; Yoshino, K. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 143.
34 Krüger, R.-P.; GIT Fachz. Lab. 1995 3/95, 189.
35 Spickermann, J.; Räder, H. J.; Müllen, K.; Müller, B.; Gerle, M.; Fischer, K.;
Schmidt, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 885.
36 Brunner, K.; van Dijken, A.; Börner, H.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.
Langeveld, B. M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035.
37 Li, A.-Y.; Chang, J.-Y.; Wang, K.-Q.; Lu, L.-D. *Adv. Mat. Res.* **2006**, *11-12*, 371.
38 Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
39 Kutzner, F. *Dissertation* Freie Universität Berlin **2003**.
40 Klärner, G.; Lee, J.-I.; Lee, V. Y.; Chan, E.; Chen, J.-P.; Nelson, A.; Markiewicz, D.;
Siemers, R.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1800.
41 List, E. J. W.; Guenter, R.; Scanducci de Freitas, P.; Scherf, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*,
374.
42 Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.
43 Jacob, J.; Zhang, J. Y.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Gaal, M.; List, E. J. W.
Macromolecules **2003**, *36*, 8240.
44 Gong, X.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Liu, S.; Jen, A. K.-Y. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*,
183.
45 Cho, D. *Dissertation* Universität Mainz **2010**.
46 Liu, B.; Bazan, G. C. *PNAS* **2005**, *102*, 589.
47 Buckley, A. R.; Rahn, M. D.; Hill, J.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Fox, A. M.; Brandley,
D. D. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 331.
48 Pradhan, S. *Dissertation* Bergische Universität Wuppertal **2004**.
49 Herguth, P.; Jiang, X.; Liu, M.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6094.
50 Müller, D. C.; Braig, T.; Nothofer, H.; Arnoldi, M.; Groß, M.; Scherf, U.; Nuyken,
O.; Meerholz, K. *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 207.
51 Meng, H. F.; Chen, Y. S. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115208.
52 Sax, S.; Rugen-Penkalla, N.; Neuhold, A.; Schuh, S.; Zojer, E.; List, E. J. W.;
Müllen, K. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2087.
53 Graft, M. *Dissertation* Universität Düsseldorf **2007**.
54 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
55 Sax, S.; Mauthner, G.; Piok, T.; Pradhan, S.; Scherf, U.; List, E. J. W. *Org. Electron.*
2007, *8*, 791.

6 Konjugierte Emulgatoren zur Darstellung von anorganisch-organischen Kern-Schale-Partikeln

6.1 Eigenschaften und Synthesestrategien für Kompositmaterialien

Eine wichtige Zielsetzung in der industriellen und wissenschaftlichen Forschung besteht in der Verbesserung von mechanischen (Kratzfestigkeit, Schlagzähigkeit), optischen (Absorption, Transparenz) sowie elektronischen (Leitfähigkeit) Materialeigenschaften.^{1,2,3,4,5} Um dies zu erreichen, wird die Verknüpfung von unterschiedlichen Substanzklassen angestrebt, deren kombinierte Eigenschaften zu neuartigen und leistungsfähigeren Verbundstoffen führen. Eine Möglichkeit zur Kombination zweier verschiedener Materialien besteht darin, einen der Werkstoffe als disperse Phase in den anderen unter Bildung eines Komposits einzuarbeiten. Beträgt der Teilchendurchmesser des Füllstoffes lediglich 10 bis 100 nm, zählt dieser Werkstoff zu den Nanokompositen.⁶ Ihre Besonderheit liegt darin begründet, dass wegen des großen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses auch bei einem geringen prozentualen Anteil des nanodispersen Stoffes die Eigenschaften der Kompositmaterialien stark beeinflusst werden.

Von industrieller Relevanz ist unter anderem die Kombination aus anorganischen Halbleiterkolloiden und polymeren Materialien. In Abhängigkeit des gewählten Matrixpolymers und des Füllstoffes können derartige Komposite beispielsweise in Solarzellen, lichtemittierenden Dioden oder Lasern zum Einsatz kommen.^{7,8,9,10} Jedoch findet die Synthese von Nanokompositen basierend auf einer polymeren Matrix und anorganischen Füllstoffen nicht problemlos statt. Dies resultiert aus den zumeist unterschiedlichen Polaritäten der Materialien, wodurch aufgrund von aggregierten Partikeln eine homogene Zusammensetzung des Komposits verhindert wird. Um eine gute Kompatibilität der anorganischen Verbindungen mit der Polymermatrix zu gewährleisten, muss eine Hydrophobisierung der Partikeloberflächen erfolgen. Dazu wurden unterschiedliche Methoden entwickelt, wobei sowohl niedermolekulare als auch polymere Phasenvermittler^{11,12,13} Verwendung finden, deren Oberflächenanbindung sowohl *via* Chemisorption^{14,15,16} als auch kovalent mittels „grafting from“^{17,18} und „grafting onto“-Prozessen^{12,13,19} erfolgen kann. Allerdings werden bei diesen Verfahren bereits vorgefertigte Partikel modifiziert. Problematisch dabei ist, dass in kommerziell erhältlichen pulverförmigen oder dispergierten Primärpartikeln deren Aggregation aufgrund der fehlenden Hydrophobisierung mit geeigneten Tensiden nicht vermieden werden kann. Somit ist eine homogene Dispergierung der Partikel in einer Polymermatrix nicht zugänglich. Um letztgenanntes dennoch zu erzielen, wurde eine Synthesestrategie (Kapitel 6.1.1) entwickelt,

welche die *in situ*-Darstellung von Kern-Schale-Partikeln mit einer Polymerhülle (Polymethylmethacrylat-, Polystyrol-derivate) und einem anorganischen Kern (Titandioxid, Zinkoxid) durch Nutzung von amphiphilen Polymeren als Emulgatoren in einer inversen Emulsion erlaubt.^{20,21} Wenn die Bildung des Kerns erst innerhalb der Emulsionströpfchen mittels Fällungsreaktion stattfindet, ist eine vorzeitige Zusammenlagerung der anorganischen Partikel nicht möglich. Zudem kann, unter der Voraussetzung einer defektfreien Schale, eine Partikelaggregation auch nach der Synthese von Kompositmaterialien vermieden werden. Dabei sollten zur Verringerung von Kompatibilitätsproblemen zur Hydrophobisierung und als Matrix strukturähnliche Polymere gewählt werden.

6.1.1 Darstellung von Kern-Schale-Partikeln *via* Zwei-Emulsionsverfahren

Die *in situ*-Darstellung von anorganisch-organischen Kern-Schale-Partikeln *via* Zwei-Emulsionsverfahren erfolgt in einer inversen Emulsion, wobei als kontinuierliche Phase zumeist Toluol verwendet wird. Zur Stabilisierung der dispersen, wässrigen Phase nach dem Ultraschalleintrag werden amphiphile Polymere als Emulgatoren eingesetzt.

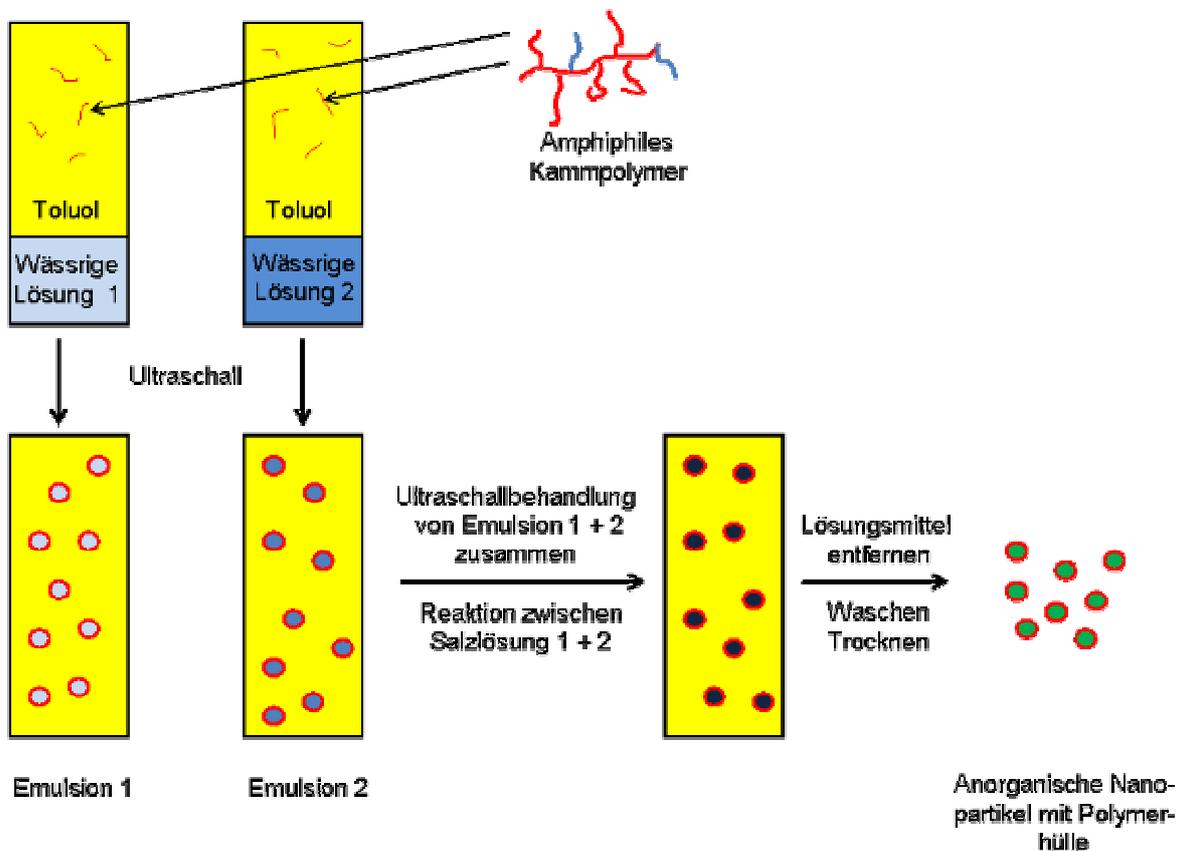


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung des Zwei-Emulsionsverfahrens zur *in situ*-Darstellung von anorganischen Nanopartikeln mit Polymerhülle unter Verwendung eines polymeren Emulgators.

Die Bildung der anorganischen Kerne erfolgt mittels Fällungsreaktion. Daher werden zunächst zwei inverse Emulsionen hergestellt, die sich darin unterscheiden, dass eine die wässrige Lösung des Precursorsalzes und die andere die wässrige Lösung des Fällungsreagenz enthält. Durch Mischung der beiden inversen Emulsionen 1 und 2 mit anschließendem Ultraschalleintrag findet in der dispersen Phase die Fällungsreaktion statt. Dabei wird das wässrige Reaktionsmedium vom polymeren Emulgator umgeben, so dass dieser nach der Evaporation des Lösungsmittels den gebildeten anorganischen Partikel umhüllt.

Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten unter anderem Kern-Schale-Partikel mit Zinkoxidkern durch den Einsatz von Poly(2-ethylhexyl-*stat*-polyethylenoxid)methacrylat (PEHMA-*stat*-PPEOMA, Abbildung 6-2) als Emulgator dargestellt werden.^{22,23} Der polare Anteil wurde zwischen 5, 10 oder 15 % PEOMA variiert.

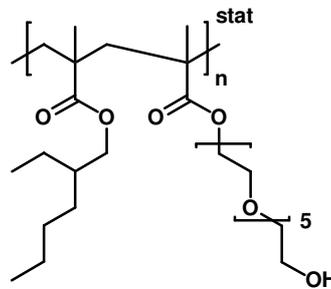


Abbildung 6-2: PEHMA-*stat*-PPEOMA mit 5, 10 oder 15 % PEOMA-Anteil.

Die Überprüfung, ob eine vollständige Umhüllung der anorganischen Kerne mit einer PEOMA-Hülle vorlag, erfolgte zum einen durch Redispergierung des Produktes in Toluol.²³ Während nicht hydrophobisierte Partikel unlöslich in organischen Solventien sind, können anorganisch-organische Kern-Schale-Partikel redispergiert werden. Zum anderen wurde die Bildung von separierten Teilchen durch SEM-Aufnahmen und dynamische Lichtstreuung untersucht.

6.2 Anorganisch-organische Hybridmaterialien

Ergänzend zu den Untersuchungen bezüglich der selbstorganisierenden Eigenschaften von geladenen amphiphilen Carbazol-Fluoren-Kammpolymeren (Kapitel 3 - Kapitel 4) sowie der Synthese von defektfreien Mehrschichtsystemen aus polaren und unpolaren Polyfluorenen (Kapitel 5) sollte die Anwendbarkeit von konjugierten Emulgatoren in inversen Emulsionen untersucht werden. Eine Übertragung des literaturbekannten Synthesekonzepts zur *in-situ*

Darstellung von hydrophobisierten Zinkoxidpartikeln mittels Polymethacrylaten (Kapitel 6.1.1) auf konjugierte Polymere könnte zu neuen Materialien für optoelektronische Anwendungen führen. Das Interesse an einer Kombination von organischen und anorganischen Halbleitern liegt darin begründet, dass beispielsweise die Herstellung von siliziumbasierenden Solarzellen kostenintensiv und reine organische Photovoltaikmodule zumeist nicht ausreichend effektiv sind. Letzteres wird hauptsächlich durch die geringe Elektronentransportfähigkeit innerhalb der Polymere verursacht.²⁴ Um diese Problematik zu umgehen, fand die Entwicklung von Hybridsolarzellen statt. Jene sollten zum einen die guten Ladungstransporteigenschaften für Elektronen in anorganischen Halbleitern mit denen für Löcher innerhalb der konjugierten Polymere vereinen.²⁴ Zum anderen galt es, die kostengünstige Verarbeitung von organischen Materialien mittels nasschemischer Verfahren zu nutzen.²⁴ So wurden von Janssen *et al.* Zinkoxidnanopartikel mit einem Durchmesser von 5 nm durch Hydrolyse und Kondensation von Zinkacetat mit Kaliumhydroxid in Methanol nach der Methode von Weller *et al.* hergestellt.^{24,25} Diese Partikel konnten zwar nicht in reinem Methanol, jedoch nach der Zugabe geringer Menge an Dichlormethan unter Bildung einer klaren, stabilen Lösung dispergiert werden. Da zudem das als organische Matrix verwendete Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen-vinyl] (MDMO-PPV) ebenfalls in diesem Lösungsmittelgemisch gelöst werden konnte, eröffnete dies die Möglichkeit, beide Komponenten gleichzeitig aus einer Lösung mittels „spin coating“ aufzutragen. Die anschließend durchgeführten Untersuchungen bezüglich der Effizienz dieser Filme (80 nm) in Solarzellen zeigten, dass ein schneller Ladungstransfer zwischen den anorganischen und organischen Halbleitern stattfand. Der Zellwirkungsgrad betrug bei einem Anteil von 67 wt.-% Zinkoxidpartikeln 1,4 %. Bei einem Absenken des anorganischen Anteils auf unter 60 wt.-% wurde ein starker Abfall der Stromdichte detektiert, wohingegen bei einer Erhöhung des Zinkoxidprozentsatzes auf über 75 wt.-% eine schlechte Filmqualität vorlag, die auf Aggregation der Partikel zurückgeführt wurde. Infolge der kleinen Durchmesser der anorganischen Halbleiter, musste für eine homogene Verteilung, die einen guten Perkolationspfad gewährleisten sollte, eine hohe Menge an Zinkoxid zugesetzt werden. Aufgrund dieser hohen Anzahl an einzelnen Partikeln waren viele „Elektronen-hopping“-Prozesse von Nöten, um die im Film erzeugten Elektronen zur Elektrode zu transportieren. Eine gute Übertragung der Ladung kann jedoch nur stattfinden, wenn der Abstand zwischen den einzelnen Zinkoxidpartikeln gering ist. Aus diesem Grund wurde von Janssen *et al.* zudem die Beeinflussung der Effektivität von Solarzellen in Abhängigkeit der Partikelform untersucht.²⁶ Es wurde angenommen, dass durch den Einsatz von stäbchenförmigem Zinkoxid

die Transporteigenschaften entlang des Nanopartikelnetzwerkes verbessert werden. Dies wurde damit begründet, dass weniger „Elektronen-hopping“-Schritte zwischen den einzelnen Nanopartikeln benötigt werden, um den Abstand zwischen dem Entstehungsort des Elektrons und der Elektrode zu überwinden. Ein derartiger Effekt konnte bereits von Alivisatos *et al.* und Greenham *et al.* für stäbchen- bzw. tetrapod-förmige Cadmiumselenid-Partikel nachgewiesen werden.^{27,28} Die Darstellung der stäbchenförmigen Zinkoxidpartikel erfolgte analog den von Weller *et al.* beschriebenen Bedingungen.²⁵ Dazu wurde eine konzentrierte Lösung aus Nanopartikeln erhitzt, wobei die Länge der Stäbchen durch die Heizzeit variiert werden konnte. Während nach 20 Stunden bei 60 °C bis zu 60 nm lange Stäbchen erhalten wurden, ergab eine Reaktionsdauer von 15 Stunden Nanostäbchen von etwa 25 nm. Im Vergleich zu den Nanopartikel mit einem Durchmesser von 5 nm ist die Löslichkeit von Zinkoxidstäbchen geringer. Letztere können nur durch die Zugabe von 2 - 4 Vol.-% *n*-Propylamin in organischen Lösungsmitteln dispergiert werden. Ein Vergleich zwischen den Resultaten der Solarzellen mit kleinen Nanopartikeln und stäbchenförmigem Zinkoxid, das mit Hilfe des genannten Amins hydrophobisiert wurde, ergab einen geringeren Kurzschlussstrom. Jenes wurde auf eine Hinderung des Elektronentransportprozesses über die Grenzfläche zwischen dem Polymer und dem Zinkoxid und folglich auf eine niedrigere Leitfähigkeit des Hybridfilms zurückgeführt. Dies zeigte, dass zwar Solarzellen mit Zinkoxidstäbchen aufgebaut werden können ohne jedoch den Vorteil von formanisotropen Partikeln vollständig auszunutzen. Daher muss entweder die Löslichkeit von anorganischen Halbleitern in organischen Lösungsmitteln erhöht werden oder die Verwendung von Emulgatoren erfolgen, die nicht als Isolatoren fungieren.

Infolgedessen wurde in dieser Arbeit die Darstellbarkeit von amphiphilen, konjugierten Polymeren mit unterschiedlichen Verhältnissen von polaren zu unpolaren Segmenten sowie die Eignung dieser Verbindungen als Emulgatoren untersucht.

6.2.1 Synthese von konjugierten Emulgatoren

Da bei dem etablierten System Polymethacrylatderivate (Abbildung 6-2) mit je einer hydrophoben bzw. hydrophilen Seitenkette pro Hauptkettenwiederholungseinheit verwendet wurden, wurde zunächst die Synthese von amphiphilen Polycarbazolen untersucht. Aufgrund des Stickstoffatoms im Carbazol fand am Brückenkopfatom die Einführung einer Seitenkette statt, so dass diese Struktur eine größere Ähnlichkeit mit den Polymethacrylaten aufwies als Polyfluorene mit Disubstitution am C9-Atom.

Die SUZUKI-Polykondensation unter den in Abbildung 3-17 genannten Reaktionsbedingungen des Diboronsäureesters **19** mit 2-Ethylhexylkette sowie eines 2,7-Dibromcarbazol, das in der 9-Position mit einer TEG-Kette funktionalisiert war, führte analog der in Kapitel 3 beschriebenen Ergebnisse, lediglich zu schwer löslichen Oligomeren. Aus diesem Grund wurde die Synthese mit Carbazolderivaten wiederholt, die deutlich längere Substituenten besaßen, um so die Löslichkeit des Produktes zu erhöhen. Allerdings führte wahrscheinlich der Einsatz einer langen PEO-Kette ($M_n = 3500$ g/mol, $D = 1,08$) zu Abschirmungen der Kupplungsgruppen, so dass nach der Umsetzung nur Dimere nachgewiesen werden konnten. Folglich wurde die Synthesestrategie dahingehend geändert, dass anstelle von amphiphilen Polycarbazolen Polyfluorene dargestellt wurden.

Für die Synthese von konjugierten Emulgatoren auf der Basis von Polyfluorenen wurden zunächst Fluorenmonomere mit verzweigten unpolaren Seitenketten eingesetzt. Dadurch sollte eine möglichst hohe Strukturähnlichkeit gegenüber dem in der Literatur beschriebenen PEHMA-*stat*-PPEOMA (Abbildung 6-2) erreicht werden.^{22,23} Die Darstellung erfolgte bei denselben SUZUKI-Reaktionsbedingungen wie für die Synthese der Carbazol-Fluoren-Copolymere (Abbildung 3-33). Unter Verwendung der Fluorenderivate **37** (**a-c**: 50 % im Reaktionsansatz), **34** (**a**: 45 %, **b**: 40 %, **c**: 35 % im Reaktionsansatz) und **32** (**a**: 5 %, **b**: 10 %, **c**: 15 % im Reaktionsansatz) wurde das in Abbildung 6-3 dargestellte amphiphile Copolymer **86** (**a**: ~ 5 % **32**, **b**: ~ 10 % **32**, **c**: ~ 15 % **32**) erhalten.

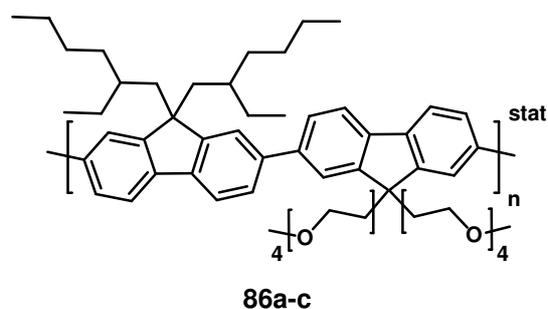


Abbildung 6-3: Amphiphiles Polyfluoren mit einer statistischen Verteilung von 2-Ethylhexyl- und Tetraethylenoxidketten (5 - 15 %).

Nach der Polymerfällung wurden die Molekulargewichtsverteilungen sowie die Polydispersitäten der Polyfluorene **86a-c** mittels GPC-Messungen detektiert. In vorangegangenen Arbeiten hatte sich gezeigt, dass die besten Resultate im Hinblick auf die Stabilisierung der inversen Emulsion und die Umhüllung der anorganischen Kerne mit PEHMA-*stat*-PPEOMA (Abbildung 6-2) erzielt wurden, wenn das Molekulargewicht der Polymethacrylate etwa 15000 g/mol betrug.²³ Obwohl keine direkte Übertragbarkeit auf

konjugierte Polymere infolge einer größeren Molmasse der Fluorenmonomere sowie einer höheren Steifigkeit gegenüber den Polymethacrylatderivaten vorlag, wurde versucht Emulgatoren mit ähnlichen Molekulargewichtsverteilungen zu synthetisieren. Wie anhand der in Tabelle 6-1 zusammengefassten Ergebnisse zu erkennen, lagen die zahlenmittleren Molmassenverteilungen im Bereich von 12900 g/mol bis 16000 g/mol.

Tabelle 6-1: GPC-Ergebnisse der Polyfluorene 86a-c mit statistischen 2-Ethylhexyl- und TEG-Substituenten (THF/PS-Standard)

Verbindung	32 im Ansatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Ausbeute [%]
86a	5	16000	50100	3,10	64
86b	10	12900	36600	2,85	57
86c	15	14900	37700	2,50	68

Da analog der Synthese von statistischen Carbazol-Fluoren-Copolymeren **49-51** (Kapitel 3.2.3.3) für die hier beschriebene Polyfluorene keine Umsetzung aller drei Monomertypen während der SUZUKI-Reaktion garantiert werden konnte, musste der Einbau des polaren Fluorenderivats **32** überprüft werden. Im Gegensatz zu den carbazolhaltigen Copolymeren **49-51** war eine Bestimmung der Copolymerzusammensetzung über die Detektion des Stickstoffgehaltes mittels Elementaranalyse für die Polyfluorene **86a-c** nicht zugänglich. Einen ersten Hinweis für die unterschiedlichen Konzentrationen an Etherketten in den Verbindungen **86a-c** ergaben IR-spektroskopische Messungen.

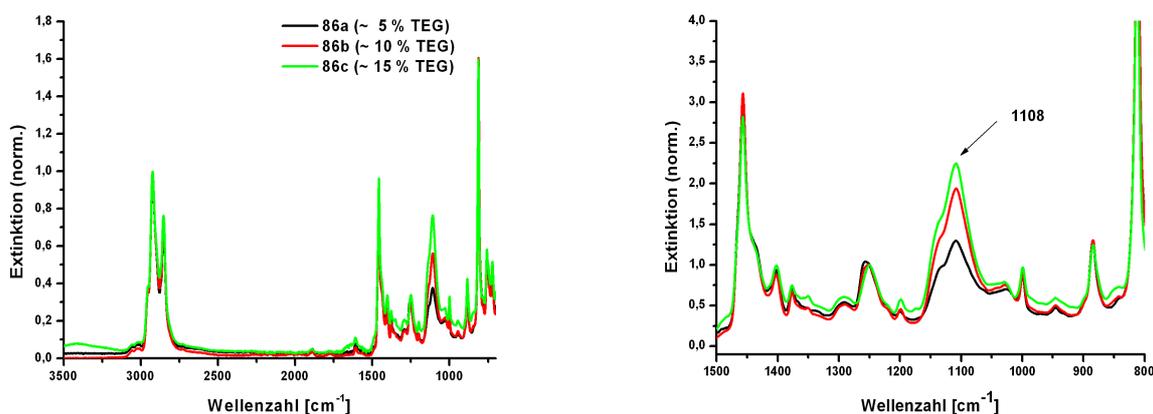


Abbildung 6-4: IR-Spektren (ATR-Kristall) der amphiphilen Polyfluorene 86a-c mit 5, 10 und 15 % des polaren Fluorenmonomers 32 im Reaktionsansatz; rechts: vergrößerter Ausschnitt.

Die in Abbildung 6-4 dargestellten IR-Spektren der Polykondensationsprodukte **86a-c** machen deutlich, das mit zunehmendem Anteil des Monomers **32** in der Reaktionslösung auch die

Intensität der C-O-C-Schwingungsbande bei 1108 cm^{-1} und folglich auch der Anteil an TEG-Ketten innerhalb des Copolymers zunahm. Eine genauere Bestimmung des im Polyfluoren eingebauten Anteils an polaren Seitenketten wurde mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen über das Integrationsverhältnis zwischen den aromatischen Protonen zu den Methylengruppen in der TEG-Kette durchgeführt.

Tabelle 6-2: Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung des polaren Anteils in den Polyfluorenen 86a-c

Verbindung	FI-TEG 32 im Ansatz [%]	FI-TEG 32 im Polymer [%]
86a	5	4,7
86b	10	10,1
86c	15	15,6

Die Ergebnisse in Tabelle 6-2 zeigen deutlich, dass der in der Reaktionslösung vorgegebene Anteil an polaren Fluorenmonomeren **32** in guter Näherung den in den Polyfluoren **86a-c** ermittelten Prozentsätzen entsprach. Somit trat aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten keine bevorzugte Umsetzung eines der beiden Dibromfluorenmonomere **32** oder **34** auf. Infolgedessen war eine gezielte Beeinflussung des Verhältnisses zwischen polaren und unpolaren Segmenten über die Einwaage der Monomere möglich.

Neben verzweigten 2-Ethylhexylketten wurden über denselben Reaktionsweg Polyfluorene mit *n*-Octylketten **87** (**a**: ~ 5 % **32**, **b**: ~ 10 % **32**, **c**: ~ 15 % **32**) (Abbildung 6-5) dargestellt. Wie später in Kapitel 6.3.3 erläutert, wies die Art der verwendeten Alkylkette einen Einfluss auf die Bildung der Kern-Schale-Partikel bezüglich der Kristallform auf.

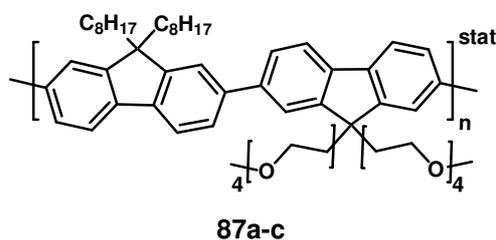


Abbildung 6-5: Polyfluorene 87a-c mit statistisch eingebauten *n*-Octyl- und TEG-Ketten (5-15 %).

Die Resultate der GPC-Messungen sind in Tabelle 6-3 aufgelistet. Um eine Abhängigkeit der Stabilisierung der inversen Emulsion vom Molekulargewicht des verwendeten polymeren Emulgators zu ermitteln, wurden auch Copolymere (**87a₂**, **87b₃**, **87c₂**) mit höheren Polymerisationsgraden dargestellt. Die übrigen Verbindungen lagen im gleichen

Molekulargewichtsbereich wie die amphiphilen Polyfluorene **86a-c** mit verzweigten Alkylketten.

Tabelle 6-3: GPC-Ergebnisse der Polyfluorene **87a-c** mit statistischen *n*-Octyl- und TEG-Ketteneinbau (THF/PS-Standard)

Verbindung	32 im Ansatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Ausbeute [%]
87a₁	5	15700	58200	3,70	65
87a₂	5	40400	159700	3,95	67
87b₁	10	16900	53500	3,20	68
87b₂	10	16800	69200	4,10	65
87b₃	10	20200	59400	2,95	63
87b₄	10	16200	37000	2,30	59
87c₁	15	11400	24000	2,10	36
87c₂	15	18400	74000	4,00	68

Wie bereits für das Polyfluoren **86a-c** erläutert, wurde für die *n*-octylhaltigen Derivate **87a-c** ebenfalls ¹H-NMR-spektroskopische Analysen zur Bestimmung des polaren Anteils im Copolymer durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 6-4 zusammengestellt. In Übereinstimmung mit der zuvor beschriebenen gezielten Beeinflussung des Monomeranteils **32** im Copolymer über dessen Einwaage, lag dieser Zusammenhang auch für die Derivate **87a-c** vor.

Tabelle 6-4: Ergebnisse der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung des polaren Anteils in den Polyfluorenen **87a-c**

Verbindung	FI-TEG 32 im Ansatz [%]	FI-TEG 32 im Polymer [%]
87a₁	5	5,3
87a₂	5	4,7
87b₁	10	11,4
87b₂	10	11,3
87b₃	10	9,4
87b₄	10	10,3
87c₁	15	14,8
87c₂	15	16,1

Folglich war die Synthese von amphiphilen konjugierten Copolymeren **86** und **87** gelungen, deren polarer Anteil analog zu den amphiphilen Polymethacrylatderivat (Abbildung 6-2) zwischen 5 - 15 % betrug. Des Weiteren konnte über das in der Reaktionslösung vorliegende Verhältnis der polaren und unpolaren Monomere eine direkte Kontrolle bezüglich der Copolymerzusammensetzung nachgewiesen werden.

Im folgenden Schritt sollte überprüft werden, ob zum einen unter Einsatz der Amphiphilen **86a-c** und **87a-c** eine Stabilisierung von inversen Emulsionen und zum anderen die Darstellung von anorganisch-konjugierten Kern-Schale-Partikeln möglich war.

6.3 Darstellung von anorganisch-organischen Kern-Schale-Partikeln mit Zinkoxidkern und Polyfluorenhülle

6.3.1 Synthese des Zinkoxidkerns *via* Fällungsreaktion

Die Synthese von konjugierten-anorganischen Hybridmaterialien sollte über das in Kapitel 6.2.1 beschriebene *in-situ* Verfahren mit Hilfe der Zwei-Emulsionsverfahren erfolgen. Bei dieser Methode wird die Bildung des anorganischen Kerns mittels Fällungsreaktion innerhalb der Wassertröpfchen initiiert. Für die Darstellung der Zinkoxidpartikel wurde die in der Literatur beschriebene Umsetzung von Zinkacetat ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) mit Natronlauge übernommen (Abbildung 6-6).²² Dabei hat das Verhältnis zwischen dem anorganischem Salz und der Base einen großen Einfluss auf das Reaktionsprodukt. Unter optimalen Bedingungen entsteht als Zwischenstufe Zinkhydroxid, das thermisch bei 65 °C in Zinkoxid überführt wird (Abbildung 6-6).²⁹

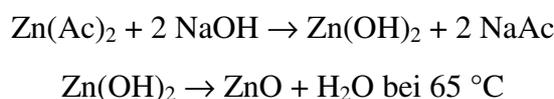


Abbildung 6-6: Fällungsreaktion von Zinkhydroxid aus Zinkacetat und Natronlauge und thermische Überführung in Zinkoxid.

Ist jedoch die Konzentration der Hydroxidionen zu hoch, erfolgt aufgrund des amphoteren Charakters des Zinkhydroxids die Bildung von Zinkat, wodurch der Niederschlag gelöst wird (Abbildung 6-7).



Abbildung 6-7: Bildung von Tetrahydroxozinkat bei zu hoher Hydroxidionenkonzentration.

Untersuchungen von Schmidtke *et al.* haben gezeigt, dass bei einem Verhältnis der Zink- zu Hydroxidionen von 1:2 das Tetrahydroxidzinkat (Abbildung 6-7) gebildet wurde, während dieser Komplex bei einem Verhältnis von Zn^{2+} -Ionen zu OH^- -Ionen von 1:1,7 nicht nachgewiesen werden konnte.²² Trotz der geringen Basenkonzentration zeigten die Pulverdiffraktogramme nach der thermischen Überführung alle Reflexe der Wurtzitstruktur, so dass die erfolgreiche Darstellung von Zinkoxid unter diesen Bedingungen bewiesen werden konnte. Ähnliche Resultate wurden auch von Pacholski *et al.* beschrieben.³⁰ Während bei einem Verhältnis von 1:1,7 ($Zn^{2+}:OH^-$) stabile Kolloidlösungen vorlagen, wurden diese bei einer Erhöhung der Konzentration auf 1:2,5 instabil. Des Weiteren wurde berichtet, dass die Größe der Nanopartikel durch eine Steigerung der Precursorkonzentration sowie durch eine Verlängerung der Reaktionszeit gesteigert werden konnten. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Kern-Schale-Partikeln ebenfalls ein Verhältnis von 1:1,7 für die Zink- und Hydroxidionen gewählt.

6.3.2 Beeinflussung der Emulsionsstabilität in Abhängigkeit des eingesetzten konjugierten Emulgators

Da nicht abschließend geklärt werden konnte, ob auf konjugierte Polymere eine direkte Übertragbarkeit der Resultate mit amphiphilen Polymethacrylatderivaten bezüglich geeigneter Molekulargewichte sowie des polaren Anteiles innerhalb der Copolymere bestand, wurden zunächst die Stabilisierung der inversen Emulsion durch die in Kapitel 6.2.1 beschriebenen amphiphilen Polyfluorene **86a-c** und **87a-c** untersucht. Dabei lag das Augenmerk sowohl auf Unterschiede infolge verschiedener zahlenmittlerer Molmassen, Copolymerzusammensetzungen und Alkylketten. Dazu wurde jedes Polymer in Toluol gelöst und mit einer wässrigen Lösung versetzt. Anschließend wurden die Lösungen für je drei Minuten bei 70 Watt mittels Ultraschallsonde emulgiert. Es zeigte sich, dass unabhängig von der Verwendung einer verzweigten oder linearen Alkylkette eine inverse Emulsion gebildet wurde. Lediglich das Copolymer **87a₂**, welches eine doppelt so hohe Molmasse wie die übrigen Verbindungen besaß, zeigte eine schlechte Stabilisierung. Folglich war das für die Polymethacrylatderivate empfohlene Molekulargewicht sowie der polare Anteil im Bereich von 5 - 15 % gut auf konjugierte Emulgatoren übertragbar.

6.3.3 Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle *via* Zwei-Emulsionsverfahren

Nachdem die Eignung der amphiphilen Polyfluorene **86a-c** und **87a-c** als Emulgatoren zur Stabilisierung einer inversen Emulsion nachgewiesen werden konnte (Kapitel 6.3.2), sollte die Darstellung von Kern-Schale-Partikeln untersucht werden. Analog des in Abbildung 6-1 schematisch dargestellten Zwei-Emulsionsverfahrens wurden jeweils zwei toluolhaltige Polymerlösungen hergestellt. Eine der Lösungen wurde mit Natronlauge und die andere mit Zinkacetatlösung versetzt, wobei das Verhältnis zwischen Zink- und Hydroxidionen 1:1,7 betrug (Kapitel 6.3.1). Danach wurde jede Lösung je drei Minuten bei 70 Watt emulgiert. Anschließend fanden eine Vereinigung der beiden Emulsionen und ein erneuter Ultraschalleintrag unter den genannten Bedingungen statt, um eine gleichmäßige Verteilung der Reaktionspartner in der diskontinuierlichen, wässrigen Phase zu erzielen. Zur Umsetzung des in den Emulsionströpfchen gefällten Zinkhydroxids in Zinkoxid wurden die inversen Emulsionen bei 65 °C für 30 Minuten temperiert. Abschließend erfolgte zunächst die Abtrennung der wässrigen Komponente und dann die Entfernung des restlichen Lösungsmittels bei vermindertem Druck. Für die Entfernung von Salz- oder Basenrückständen wurde der erhaltene Feststoff mit milli-Q-Wasser gewaschen. Nach der Trocknung wurden die Produkte auf ihre Redispersierbarkeit in Toluol, auf die Größenverteilung der Partikel sowie die Kristallinität des Zinkoxids analysiert. Die Charakterisierungen erfolgten mittels Pulverdiffraktometrie, dynamischer Lichtstreuung sowie SEM- und TEM-Untersuchungen.

Zunächst wurden als konjugierte Emulgatoren die Polyfluorene mit 2-Ethylhexylkette **86a-c** aufgrund ihrer höheren Strukturähnlichkeit gegenüber den in der Literatur beschriebenen Polymethacrylatderivaten (Abbildung 6-2) eingesetzt.

Tabelle 6-5: Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle **86a-c**, $c(\text{Zn}(\text{Ac})_2) = 0,6 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaOH}) = 1,02 \text{ mol/L}$

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil im Polymer [%]	Reflexe der Wurtzitstruktur	Anorg. Anteil im Partikel (TGA) [%]	R_h (DLS) [nm]
88a	86a	~ 5	schwach, breit	24	85
88b	86b	~ 10	schwach, breit	7	115
88c	86c	~ 15	schwach, breit	35	7 & 90

Nach beendeter Reaktion fanden die Analysen der erhaltenen Produkte **88a-c** im Hinblick auf eine Bildung von kristallinem Zinkoxid sowie nicht aggregierten Kern-Schale-Partikeln statt. Dazu wurden SEM- und pulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Die erstgenannte Methode erlaubte zudem eine Beurteilung der Kristallform, so dass auch Aussagen zur Länge und Breite sowie der Einheitlichkeit der Kristallgröße bei form-anisotropen Partikeln getroffen werden konnten. Jenes stellt gegenüber dynamischen Lichtstreuexperimenten einen Vorteil dar. Zudem werden bei der Berechnung der hydrodynamischen Radien sphärische Partikel zugrundegelegt, so dass die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate für stäbchenförmigen Zinkoxidkristalle vielmehr für eine Beurteilung genutzt wurden, ob die zum Teil in SEM-Aufnahmen beobachteten Aggregate auf Trocknungsprozesse zurückzuführen waren.

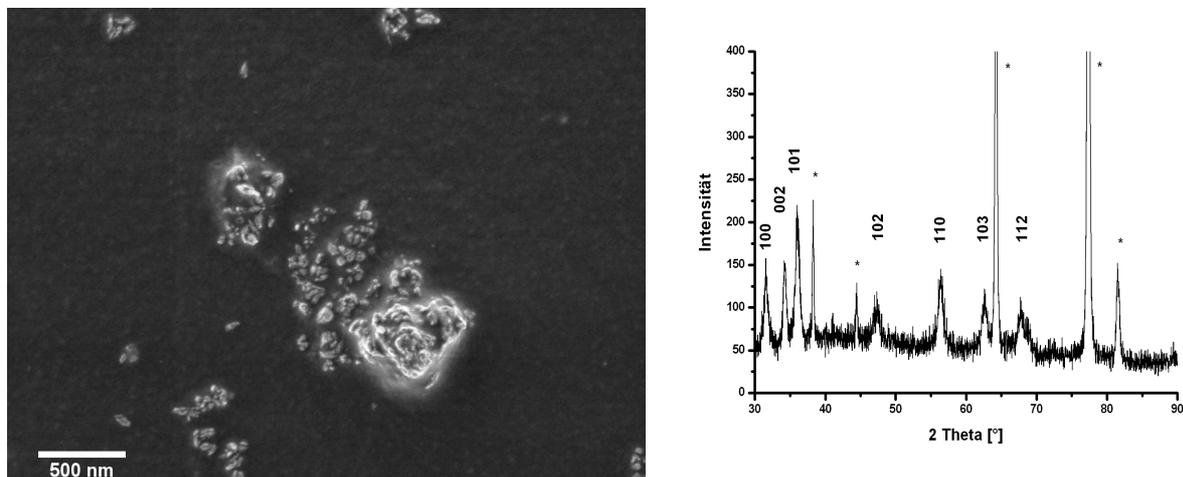


Abbildung 6-8: SEM-Aufnahme (links) und Pulverdiffraktogramm (rechts; * Reflexe vom Aluminiumträger) nach dem Einsatz des amphiphilen Polyfluorenen mit 2-Ethylhexylketten **86b** zur Darstellung von Zinkoxid Kern-Schale-Partikeln **88b** mittels Zwei-Emulsionsverfahren.

Die in Abbildung 6-8 (links) dargestellte SEM-Aufnahme der Verbindung **88b** zeigt deutlich, dass keine separierten Kern-Schale-Partikel erhalten wurden. Es sind zum Teil zwar einzelne Partikel zu erkennen, allerdings lagen auch große Aggregate von 500 nm vor, so dass von einer unvollständigen Umhüllung der anorganischen Kerne ausgegangen werden musste. Eine Aggregation, die erst durch Trocknungsprozesse während der SEM-Probenpräparation auftrat, wurde ausgeschlossen, obgleich der mittels dynamischer Lichtstreuung detektierte kleinere hydrodynamische Radius der redispergierten Proben **88b** (Tabelle 6-5) für den letztgenannten Effekt sprachen. Es wurde angenommen, dass während der Filtration mit einem Spritzenfilter (0,45 μm) eine Abtrennung von großen Partikeln und Aggregaten erfolgte und dadurch ein zu niedriger Wert resultierte. Das in Abbildung 6-8 (rechts) gezeigte Pulverdiffraktogramm lässt erkennen, dass die Reflexe eine schwache Intensität besaßen und relativ breit waren. Daher

wurden wegen des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht alle Reflexe der Wurtzitstruktur (JCPDS: 36-1451) detektiert.³¹ Dies ließ darauf schließen, dass die Kristallitgröße gering und der Bereich in dem die gebeugten Wellen interferierten klein war. Jenes konnte durch eine unvollständige Umwandlung zum Zinkoxid verursacht worden sein, woraus ein Massenverlust resultierte. Dieses Ergebnis wurde anhand der thermogravimetrischen Analyse (TGA) dahingehend bestätigt, dass der detektierte anorganische Anteil mit 7 % (Tabelle 6-5) unter dem theoretisch berechnetem Wert von 19 % lag. Die deutlich höheren TGA-Werte für die Partikel **88a** und **88c** mit 24 % sowie 35 % ließen zunächst einen hohen Zinkoxidgehalt vermuten. Allerdings wiesen die Pulverdiffraktogramme dieser Verbindungen eine noch geringere Anzahl der Wurtzitreflexe mit sehr geringer Intensität und die SEM-Aufnahmen keine separierte Kristalle auf. Folglich hatte nahezu keine Bildung von kristallinem Zinkoxid stattgefunden. Der detektierte anorganische Anteil ist vermutlich auf amorphe Rückstände der Precursorverbindungen zurückzuführen. Unter Zugrundelegung dieser Resultate wurde von keiner Eignung des amphiphilen Polyfluorens mit 2-Ethylhexylsubstituenten **86a-c** für die Darstellung von Kern-Schale-Partikel durch eine *in-situ* Zinkoxidkerndarstellung *via* Zwei-Emulsionsverfahrens ausgegangen. Aus diesem Grund sollte der zweite konjugierte Emulgator mit linearen Alkylketten **87a-c** auf eine Verwendbarkeit untersucht werden. Da geringe Reflexintensitäten bei pulverdiffraktographischen Untersuchungen auch durch einen zu hohen Anteil der Polymerhülle gegenüber dem anorganischen Kern verursacht werden können, wurde die Zinkacetatkonzentration für die folgende Umsetzung verdoppelt.²² Es wurde angenommen, dass bei konstanter Emulgatorkonzentration ein höherer anorganischer Anteil in den Produkten und eine bessere Detektierbarkeit des kristallinen Zinkoxids mittels Röntgenstreuung erzielt werden konnte.

Als Emulgator wurde ein Polyfluoren mit *n*-Octylketten und etwa 10 % TEG-Substituenten **87b₃** eingesetzt. Die Temperierung bei 65 °C erfolgte für 30 Minuten. Der anorganische Anteil innerhalb der Kern-Schale-Partikel wurde thermogravimetrisch bestimmt. Eine zuvor am reinen Polyfluoren **87b₃** durchgeführte Analyse ergab, dass das Polymer nur unter Sauerstoffatmosphäre vollständig verbrannte, während in einer Stickstoffumgebung lediglich 56 % des Polymers bei 900 °C zersetzt waren. Deshalb erfolgten die TGA der Kern-Schale-Partikel ebenfalls unter Sauerstoff, um so eine Verfälschung des detektierten anorganischen Anteils zu vermeiden.

Tabelle 6-6: Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle, L = Partikellänge

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	c (NaOH) [mol/L]	c (Zn(Ac) ₂) [mol/L]	L (TEM) [nm]	R _h (DLS) [nm]
89	87b₃	~ 10	2,04	1,20	300	143

Die Analyse des Hybridmaterials **89** ergab einen 35 %igen Anteil an anorganischem Material, der in etwa dem Verhältnis von Polymer zu anorganischem Salz (70 %:30 %) in der Emulsion entsprach. Zur Überprüfung, ob die Bildung von kristallinem Zinkoxid stattgefunden hat, wurde die Verbindung **89** mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie analysiert (Abbildung 6-9).

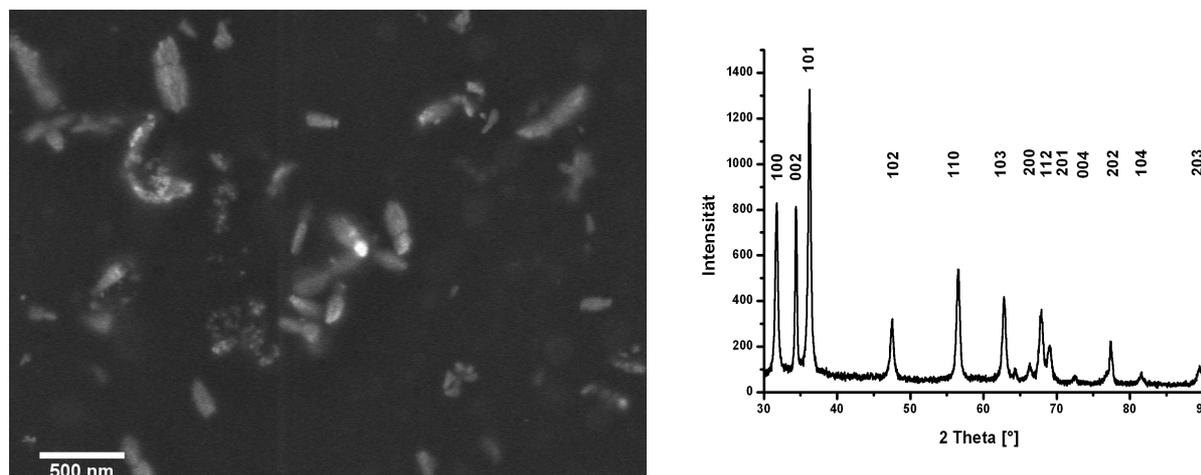


Abbildung 6-9: SEM-Aufnahme (links) und Pulverdiffraktogramm (rechts) der Kern-Schale-Partikel **89**.

Das in Abbildung 6-9 (rechts) dargestellte Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich die für Wurtzit (JCPDS: 36-1451) in der Literatur angegebenen Reflexe, so dass anhand dieser Analyse die Überführung des Zinkhydroxids in kristallines Zinkoxid nachgewiesen werden konnte.³¹ Die geringen Reflexbreiten deuteten darauf hin, dass die Partikel und die Bereiche in denen die gebeugten Wellen interferierten groß waren. Außerdem ist zu erkennen, dass keine weiteren Reflexe, die auf Nebenprodukte oder eine nicht quantitative Umwandlung hindeuten würden, detektiert wurden.

Nach der Redispergierung der Partikel in Toluol, wurde eine leicht getrübe Dispersion erhalten. Dies wurde als Hinweis für eine unvollständige Umhüllung der anorganischen Kerne

und/oder große Partikel, wie bereits aufgrund der schmalen Reflexe im Pulverdiffraktogramm vermutet, gedeutet. Letzteres wurde zunächst mittels dynamischer Lichtstreuung bestätigt (Tabelle 6-6). Die Untersuchungen ergaben einen durchschnittlichen hydrodynamischen Radius von 143 nm. Da dieser sowohl durch Aggregate als auch sehr große separierte Partikel verursacht werden konnte, wurden ergänzend SEM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 6-9, links). Dabei stellte sich heraus, dass, vermutlich infolge der guten Filmbildungseigenschaften des Polyfluorens, die Zinkoxidpartikel nur sehr schlecht dargestellt werden konnten. Es hatte den Anschein, dass die anorganischen Teilchen von der Polymerschicht überdeckt waren. Zur besseren Darstellung wurden aus diesem Grund TEM-Untersuchungen durchgeführt.

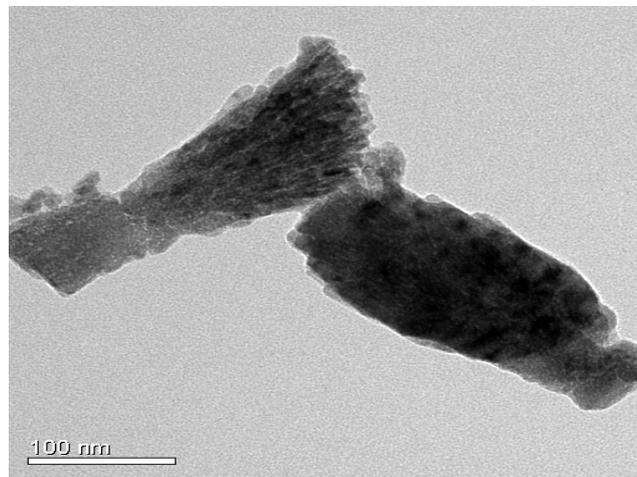


Abbildung 6-10: TEM-Aufnahme der Zinkoxid-Partikel 89.

Die in Abbildung 6-10 gezeigte TEM-Aufnahme der Zinkoxidpartikel **89** lässt erkennen, dass die durch dynamische Lichtstreuung detektierten großen hydrodynamischen Radien nicht auf eine Aggregation von kleinen Partikeln, sondern auf formanisotrope, anorganische Kerne mit einer Länge von bis zu 300 nm zurückzuführen waren.

Anhand dieser ersten Testreaktion konnte gezeigt werden, dass die Darstellung von kristallinen Zinkoxidkernen mit einer Polyfluorenhülle *via* Zwei-Emulsionsverfahren zugänglich war. Basierend auf diesen Resultaten sollte untersucht werden, inwiefern Einfluss auf die Größe und auf den anorganischen Anteil der Kern-Schale-Partikel genommen und ob dieselben Ergebnisse auch bei höheren bzw. niedrigeren polaren Anteilen im Emulgator erhalten werden konnten.

6.3.3.1 Bestimmung des Konzentrationseinflusses der Zinksalzlösung auf die Partikelgröße sowie den anorganischen Anteil im Kern-Schale-Partikel

Zur Untersuchung, ob eine direkte Beeinflussung der Partikelgröße und des Verhältnisses von anorganischem Kern zu konjugierter Polymerhülle bestand, wurden zwei unterschiedlich konzentrierte Zinkacetatlösungen ($c = 1,2 \text{ mol/L}$ und $c = 0,6 \text{ mol/L}$) verwendet. Das Verhältnis zwischen organischer und wässriger Phase wurde nicht variiert. Allerdings musste ebenfalls die Konzentration der Base angepasst werden, um das Verhältnis zwischen Zink- und Hydroxidionen bei 1:1,7 konstant zu halten (Kapitel 6.3.1). Zur Klärung, ob die variierenden TEG-Kettenanteile im Emulgator einen Einfluss auf die in der inversen Emulsion vorliegenden Tröpfchengrößen besaßen, wurden die vereinten Emulsionen direkt nach dem Ultraschalleintrag mittels dynamischer Lichtstreuung analysiert.

Tabelle 6-7: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung der Emulsionströpfchengröße und der redispergierten Partikel in Abhängigkeit der Precursorkonzentration (graue Spalten: $c = 0,6 \text{ mol/L Zn(Ac)}_2$, weiße Spalten: $c = 1,02 \text{ mol/L Zn(Ac)}_2$); *Emulsion wurde erst nach 1 Stunde Erwärms auf $65 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	c (NaOH) [mol/L]	c (Zn(Ac) ₂) [mol/L]	R _h (Emulsion) [nm]	R _h (Partikel) [nm]
89a	87a ₁	~ 5	2,04	1,2	72*	112
89b	87a ₁	~ 5	1,02	0,6	106	117
90a	87b ₂	~ 10	2,04	1,2	87	112
90b	87b ₂	~ 10	1,02	0,6	99	123
91a	87c ₂	~ 15	2,04	1,2	100	165
91b	87c ₂	~ 15	1,02	0,6	102	116

Tabelle 6-7 zeigt, dass bei den Versuchen **89b**, **90a-b** und **91a-b** unabhängig vom verwendeten Polymer, die Emulsionströpfchen einen hydrodynamischen Radius von etwa 100 nm besaßen. Somit konnte kein signifikanter Einfluss des polaren Anteils in den Polyfluorenen **87a-c** auf die Tröpfchengröße nachgewiesen werden. Probe **89a** konnte nicht berücksichtigt werden, da diese infolge eines Fehlers bei der Probenpräparation für die Lichtstreuexperimente nach dem Temperieren gemessen werden musste. Ebenso wurde eine einheitliche Größe auch bei den redispergierten Partikeln detektiert, deren hydrodynamischer Radius etwa 120 nm betrug. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Größe der Tröpfchen und

der Partikel annähernd gleich waren, mit Ausnahme der Kern-Schale-Partikel **91a**. Jenes wies darauf hin, dass die redispersierten Partikel nicht aggregierten, da diese ansonsten einen wesentlich größeren hydrodynamischen Radius als die Tröpfchen besitzen müssten. Somit hat der Anteil an TEG-Ketten im Polymer und die Konzentration der Zinkacetatlösung, bei konstantem Volumen der organischen und wässrigen Phase, keinen nachweisbaren Einfluss auf die Größe der Tröpfchen und der Partikel.

Die durchgeführten Analysen mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie wiesen, wie bei dem Kern-Schale-Partikel **88**, alle Reflexe für die Wurtzitstruktur auf, so dass unabhängig von der verwendeten Konzentration der Zinkacetatlösung die thermische Überführung des Zinkhydroxids in kristallines Zinkoxid stattgefunden hatte.

Tabelle 6-8: Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle unter Verwendung unterschiedlich konzentrierter Zinksalzlösungen (graue Spalten: $c = 0,6 \text{ mol/L Zn(Ac)}_2$, weiße Spalten: $c = 1,02 \text{ mol/L Zn(Ac)}_2$)

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	c (NaOH) [mol/L]	c (Zn(Ac) ₂) [mol/L]	Anorg. Anteil im Partikel (TGA) [%]
89a	87a₁	~ 5	2,04	1,2	31
89b	87a₁	~ 5	1,02	0,6	18
90a	87b₂	~ 10	2,04	1,2	32
90b	87b₂	~ 10	1,02	0,6	28
91a	87c₂	~ 15	2,04	1,2	34
91b	87c₂	~ 15	1,02	0,6	23

Die in Tabelle 6-8 zusammengefassten Ergebnisse machen deutlich, dass bei einer Konzentration von 1,2 mol/L Zinkacetat etwa 31 - 34 % anorganischer Anteil im Partikel vorlagen und folglich gut dem theoretischen Anteil von 30 % entsprachen. Dies galt ebenso für die Kern-Schale-Partikel, die mit der niedriger konzentrierten Salzlösung ($c = 0,6 \text{ mol/L}$) hergestellt wurden. Lediglich Verbindung **90b** lag mit 28 % anorganischem Anteil deutlich über dem theoretisch berechneten Wert von 19 %. Um sicherzustellen, dass keine Salzurückstände zu einer Verfälschung des Ergebnisses geführt haben, wurden die Zinkoxid-Partikel **90b** IR-spektroskopisch untersucht.

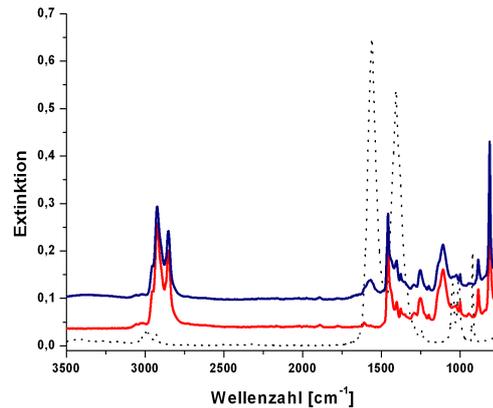


Abbildung 6-11: IR-Spektren (ATR-Kristall) der Kern-Schale-Partikel **90b** (blaue Kurve), des konjugierten Emulgators **87b₂** (rote Kurve) und als Referenz Natriumacetat (schwarze Kurve, gepunktet).

Wie an den in Abbildung 6-11 gezeigten IR-spektroskopischen Resultate zu erkennen, wurden in den Kern-Schale-Partikeln **90b** (blaues Spektrum) keine Banden, die einem Acetat zugeordnet werden konnten (1407 cm^{-1} und 1560 cm^{-1}) detektiert. Somit konnten Salzurückstände ausgeschlossen werden. Ob möglicherweise keine vollständige Verbrennung der Polymerhülle Ursache für den erhöhten Wert war, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Unter Zugrundelegung der übrigen Ergebnisse wurde jedoch geschlossen, dass das Verhältnis zwischen anorganischem und organischem Anteil durch die Konzentration der Zinkacetatlösung direkt beeinflussbar war.

Da unter den bisher genannten Versuchsbedingungen keine signifikante Verkleinerung der Partikelgröße erzielt werden konnte, sollte untersucht werden, ob dies durch den Zusatz eines Cotensids möglich war.

6.3.3.2 Untersuchung einer Partikelgrößenbeeinflussung durch den Einsatz eines Cotensids

Der Einsatz von Cotensiden kann zu einer Herabsetzung der Oberflächenspannung in der inversen Emulsion führen und so die Tröpfchengröße verkleinern. Ob dies auch bei dem in dieser Arbeit beschriebenen System Gültigkeit besaß, sollte unter Einsatz von Span 80 analysiert werden. Die Wahl des Cotensids erfolgte in Anlehnung an die von Schwager *et al.* veröffentlichten Resultate zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Cotenside auf die Partikelgröße.²³ Durch die Zugabe von Span 80 wurde die Zinkoxidpartikelgröße von über 100 nm auf etwa 35 nm bei einem Verhältnis zwischen Cotensid und amphiphilen Polymer

von 0,5 : 1 herabsetzt. Darüber hinaus wurde sowohl eine monomodale als auch enge Partikelgrößenverteilung mittels dynamischer Lichtstreuung detektiert. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die genannten Reaktionsbedingungen auf das vorliegende System übertragen.

Tabelle 6-9: Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle unter Einsatz von je 50 mg Span 80 pro inverser Emulsion

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	c (NaOH) [mol/L]	c (Zn(Ac) ₂) [mol/L]	R _h (DLS) [nm]
92	87b ₁	~ 10	1,02	0,60	~ 200

Die durchgeführten pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zeigten neben den für die Wurtzitstruktur erwarteten Reflexen zwei zusätzliche (mit Pfeilen in Abbildung 6-12 markiert). Diese wurden von Taubert *et al.* auf eine vorgelagerte teil- oder vollständig kristalline Phase des Zinkoxids zurückgeführt.³² Baum *et al.* beschreibt diese Reflexe als Nachweis für geschichtete Mineralien, bei denen typischerweise unsymmetrische Linienverbreiterungen, die eine höhere Halbwertsbreite als Zinkoxid-Reflexe besitzen, auftreten.³³ Als mögliche Ursache für einen geschichteten Aufbau wird ein Einbau der Polymeradditive genannt.

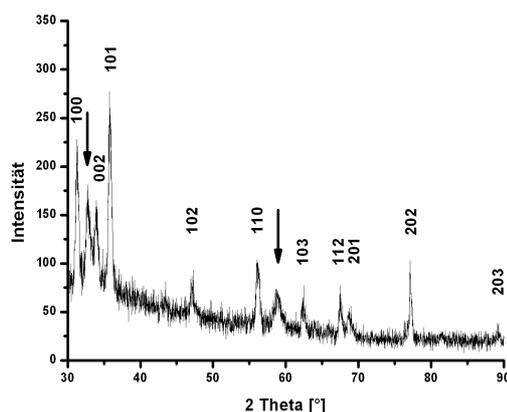


Abbildung 6-12: Pulverdiffraktogramm des Produktes 92 nach der Darstellung von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle in Gegenwart des Cotensids Span 80.

Demnach fand entgegen den zuvor beschriebenen Synthesen bei der Zugabe von Span 80 keine quantitative thermische Überführung in Zinkoxid statt. Zusätzlich ergab die dynamische Lichtstreuung nicht die erhoffte Partikelverkleinerung, sondern sogar einen Anstieg des

hydrodynamischen Radius auf etwa 200 nm (Tabelle 6-9). Somit lag keine direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse von Schwager *et al.* auf die amphiphilen Polyfluorene vor. Es wurde angenommen, dass die Kettensteifigkeit der konjugierten Emulgatoren einen Einfluss auf die Stabilisierung der inversen Emulsion hat. Möglicherweise können infolge der eher gestreckten Kettenkonformation nur Tröpfchen bis zu einer minimalen Größe stabilisiert werden. Sinkt der Tröpfchendurchmesser weiter ab, findet keine vollständige Umhüllung durch den Emulgator statt, wodurch Koaleszenz begünstigt wird. Letzteres könnte eine Ursache für den detektierten Partikelgrößenanstieg sein.

6.4 Beeinflussung des Kristallwachstums durch Polymeradditive

In der Literatur wird die Beeinflussung des Kristallwachstums durch die Zugabe von Polymeradditiven beschrieben. So konnte für kammförmige und Diblock-Polyelektrolyte aus Polymethacrylsäure sowie Poly(ethylenoxid) eine sehr enge Teilchengrößenverteilung für Zinkoxid erzielt werden.^{33,34} Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die geladenen Strukturen an die (0001)-Flächen des wachsenden Kristalls angelagert wurden, während die PEO-Einheiten die Kristalloberfläche abschirmten. Durch die Adsorption des Polyelektrolyten an die Basalfläche wurde ein Wachstum in diese Richtung verhindert und eine Verkürzung der Kristalle in Längsrichtung resultierte.^{34,35} Eine Beeinflussung des Kristallwachstums im Hinblick auf das Längenwachstum durch die Polyetherketten wurde anhand von Versuchen mit reinem PEO-Ketten ausgeschlossen.³³ Zudem konnte durch Messung der Adsorptionswärme nachgewiesen werden, dass keine Chemisorption auftrat.³² Dennoch verhinderte der Ethylenoxidanteil aufgrund einer Abschirmung entlang der Längsrichtung die Aggregation mehrerer Kristalle.³⁴

Zur Untersuchung, ob die in dieser Arbeit eingesetzten konjugierten Emulgatoren ein verändertes Kristallwachstum bewirkten, wurden die Zinkoxid-Partikel mittels SEM- und TEM-Messungen analysiert. Die in Abbildung 6-13 abgebildeten SEM-Aufnahmen der Kern-Schale-Partikel **90b** mit Polyfluorenhülle **87b₂** zeigen deutlich die Ausbildung von stäbchenförmigen Zinkoxidkristallen, wobei die Partikel zum Teil die für die Wurtzitstruktur typische Doppelzwillingsbildung aufweisen.

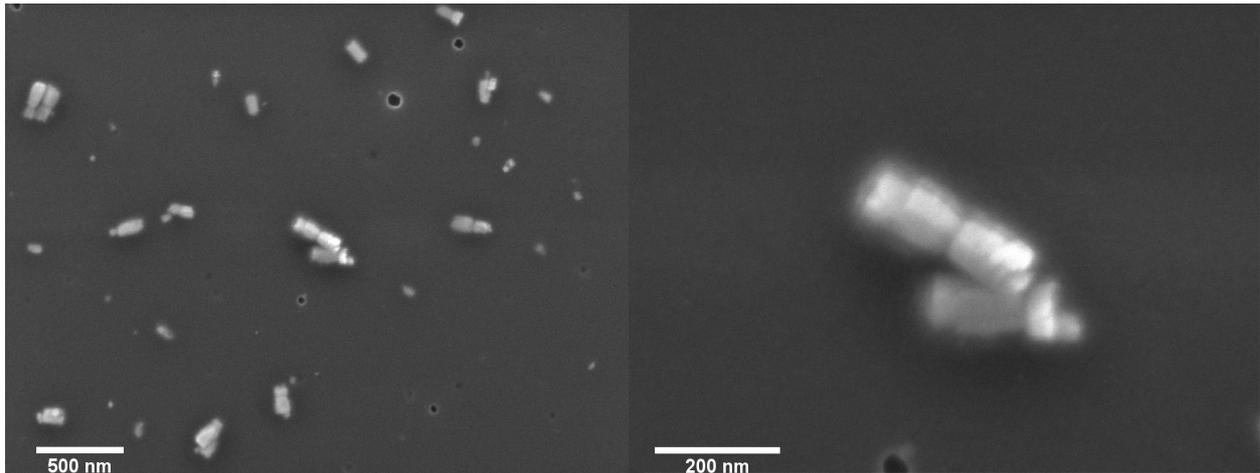


Abbildung 6-13: SEM-Aufnahme (Übersicht links, vergrößerter Ausschnitt rechts) von ZnO-Partikeln 90b; TEG-Anteil im Polyfluoren 87b₂ betrug 11,3 %, $c(\text{ZnAc}_2) = 0,6 \text{ mol/L}$.

Allerdings ist zu erkennen, dass die Partikelgröße nicht monomodal war. Während einige Zinkoxidkristalle eine Länge von bis zu 300 nm (Abbildung 6-13, rechts) und eine Breite von 100 nm besaßen, waren andere nur etwa 80 nm lang und 30 nm breit (Abbildung 6-13, links). Diese Uneinheitlichkeit ließ vermuten, dass im Vergleich zu den eingangs beschriebenen literaturbekannten Resultaten keine gezielte Beeinflussung des maximalen Kristalllängenwachstums durch die amphiphilen, konjugierten Emulgatoren auftrat. Somit ging dieses Ergebnis mit den von Taubert *et al.* und Baum *et al.* beschriebenen Beobachtungen dahingehend konform, dass Polyetherketten keine Einfluss auf das Zinkoxidlängenwachstum besitzen aber dennoch deren Aggregation verhindern.^{32,33,34}

Dennoch wurde von einer Beeinflussung der Kristallform durch den konjugierten Emulgator ausgegangen, da die von Schmidtke *et al.* analog durchgeführten Synthesen mit Polymethacrylaten, die ebenfalls 10 % TEG- und 90 % *n*-Octylsubstituenten trugen, nicht zu stäbchenförmigen Zinkoxidkristallen führten.²² Die vermutete Selbstorganisation der Polyfluorene aufgrund ihrer Amphiphilie und des kettensteifen Rückgrates in Abhängigkeit des polaren Anteils auf der Kristalloberfläche konnte *via* röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ($2\theta = 0 - 30^\circ$) nicht bestätigt werden.

Zur genaueren Untersuchung der Kristallstruktur wurden TEM-Messungen durchgeführt. Dabei konnte an einem senkrecht zur Oberfläche stehenden Kristall die für die Wurtzitstruktur charakteristische hexagonale Form der Basalfläche abgebildet werden (Abbildung 6-14, links).

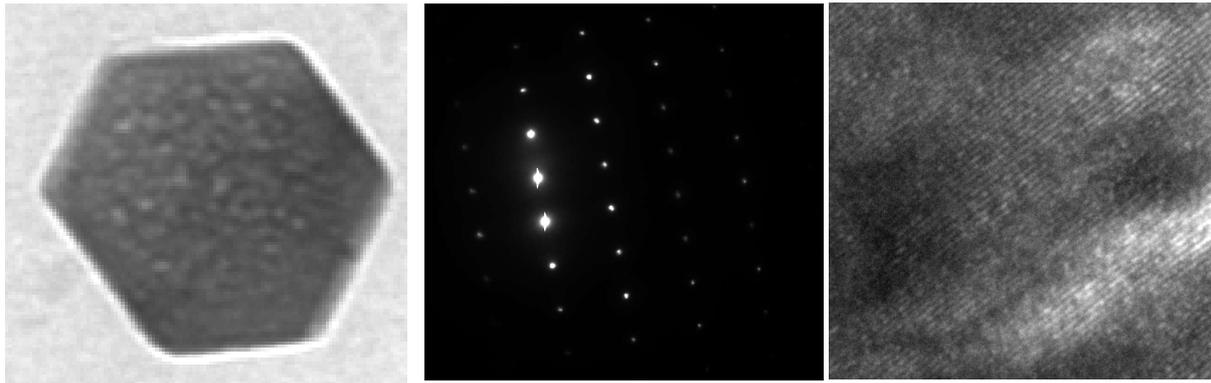


Abbildung 6-14: TEM-Aufnahme eines senkrecht zur Oberfläche angeordneten Zinkoxidkristalls (links), dessen Durchmesser etwa 100 nm betrug. Hochauflösende -TEM-Aufnahme des ZnO-Partikels (rechts) und FFT (Mitte).

Des Weiteren wurde anhand der Fouriertransformation (Abbildung 6-14, Mitte) die hexagonale Gitterstruktur nachgewiesen. Die hochauflösende TEM-Aufnahme (Abbildung 6-14, rechts) zeigt, dass der Zinkoxidpartikel eine hohe kristalline Ordnung aufwies, wobei der Abstand zwischen den benachbarten Gitterebenen analog den literaturbekannten Angaben 0,276 nm betrug.^{36,37} Somit wurde die bereits durch Pulverdiffraktometrie detektierte Kristallinität des *in situ* dargestellten Zinkoxidkerns bestätigt. Zudem ließen diese Resultate keinen Einbau des Polymers in das Kristallgitter erkennen, wodurch Defektstrukturen entstanden wären. Demzufolge ist die Synthese von hydrophobisierten, kristallinen, formanisotropen Zinkoxidkernen gelungen, deren Hülle nicht als Isolator wirkt. Aus diesem Grund sollte untersucht werden, ob eine homogene Verteilung dieser Kern-Schale-Partikel in eine Polyfluorenmatrix möglich war.

6.5 Synthese von konjugierten-anorganischen Kompositmaterialien

Die dargestellten Kern-Schale-Partikel können aufgrund der Kombination eines Loch- und Elektronenleiters im Bereich der Photovoltaik von Interesse sein (Kapitel 6.2). Infolge der Hydrophobisierung wurde erwartet, dass die in dieser Arbeit hergestellten Zinkoxidkristalle eine leichtere homogene Einarbeitung in eine konjugierte Polymermatrix ermöglichen. Um dies zu überprüfen, wurden jeweils 50 mg des Kern-Schale-Partikels mit 50 mg Poly(*n*-octylfluoren) **93** als Matrix in Toluol redispersiert und für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Polymerlösung *via* „spin coating“ auf gereinigte Objektträger aufgebracht. Um eine Variation der Schichtdicke zu erzielen, wurden die Polymerfilme entweder mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 400, 600 oder 1000 U/min hergestellt.

Dabei zeigte sich, dass infolge der großen Partikeldurchmesser keine homogenen und transparenten Filme erhalten wurden. Der Versuch die Schichtdicke zu bestimmen (Step Profiler Tencor P-10) schlug aufgrund der großen Oberflächenrauheit fehl. Somit konnten zwar die anorganischen Kristalle mit einer konjugierten Polymerhülle hydrophobisiert werden, allerdings war die Größe der Zinkoxidpartikel für die Darstellung von dünnen, homogenen Polymerkompositfilmen zu hoch. Da eine Partikelverkleinerung weder durch niedrigere Precursorkonzentrationen noch durch den Einsatz eines Cotensids erreicht wurde, waren Untersuchungen im Hinblick auf optoelektronische Anwendung nicht realisierbar.

6.6 Zusammenfassung

Im Kapitel 6 wurde die Übertragbarkeit des literaturbekannten Zwei-Emulsionsverfahren (Abbildung 6-1) zur *in situ*-Darstellung von hydrophobisierten Zinkoxidpartikeln mit Poly(2-ethylhexyl-*stat*-polyethylenoxid)methacrylat-Hülle (PEHMA-*stat*-PPEOMA, Abbildung 6-2) auf konjugierte Emulgatoren untersucht. Dabei fand die Darstellung des anorganischen Kerns unter Einsatz eines Precursorsalzes (Zinkacetat) statt. Durch eine Erhöhung des pH-Wertes wurde eine Fällungsreaktion unter Bildung von Zinkhydroxid induziert, welches in einer anschließenden thermischen Überführung in das entsprechende Oxid umgewandelt wurde. In Analogie zur bereits etablierten Methode wurden als polare Segmente TEG- und als unpolare Substituenten Alkylkette eingesetzt, wobei die polaren Gruppen mit 5, 10 bzw. 15 % statistisch verteilt im Emulgator enthalten sein sollten. Daher wurde zunächst die Synthese von amphiphilen Polycarbazolen und Polyfluorenen mit entsprechendem TEG-Anteil untersucht. Während beim stickstoffhaltigen Derivat entweder unlösliche oder niedermolekulare Produkte entstanden, gelang die Darstellung von Polyfluoren mit *n*-Octyl- bzw. 2-Ethylhexylketten und TEG-Einheiten (Kapitel 6.2.1). Mit Hilfe von ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass über die Einwaage des polaren Bausteins gezielt der resultierende Anteil im Polymer variierbar ist. Die im Anschluss durchgeführten Versuche ergaben unabhängig vom eingesetzten amphiphilen Polyfluoren eine Stabilisierung der inversen Emulsion, wodurch die Darstellung von anorganischen Partikeln mit konjugierter Polymerhülle untersucht werden konnte. Somit war die Synthese eines neuartigen konjugierten Emulgators gelungen.

Während unter Einsatz der Verbindungen mit verzweigten Alkylketten aggregierte Partikel auftraten, konnten durch Derivate mit linearen Substituenten separierte Zinkoxidkristalle

hergestellt werden, deren Kristallinität mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt wurde. Zur Untersuchung, ob eine direkte Beeinflussung der Partikelgröße und des Verhältnisses zwischen anorganischem Kern und organischer Hülle bestand, wurden zwei unterschiedlich konzentrierte Zinkacetatlösungen eingesetzt. Die nach der Synthese mittels TGA bestimmten anorganischen Anteile in den Kern-Schale-Partikeln stimmten gut mit den theoretisch erwarteten Werten überein. Demnach war eine Variation des Verhältnisses zwischen Zinkoxid und Polyfluoren zugänglich. Allerdings ermöglichte diese Änderung keine Verkleinerung der resultierenden Zinkoxidkristalle. Auch die Verwendung des Cotensids Span 80, das in der Literatur zur Verkleinerung von Kern-Schale-Partikeln eingesetzt wurde, führte nicht zur Verringerung der Partikelgröße. Es wurde angenommen, dass möglicherweise infolge der höheren Kettensteifigkeit der konjugierten Emulgatoren eine Stabilisierung der inversen Emulsion nur bis zu einer minimalen Tröpfchengröße erfolgte. Jenes könnte eine Koalenszenz begünstigt und so wiederum zu größeren Zinkoxidkernen geführt haben.

Eine Steuerung des Kristalllängenwachstums infolge des konjugierten Emulgators konnte nicht beobachtet werden. Allerdings wurde eine Beeinflussung der Kristallform aufgrund des konjugierten Rückgrats angenommen, da Untersuchungen von Schmidtke *et al.* mit Polymehtacrylaten, die TEG- und *n*-Octylsubstituenten trugen, keine formanisotropen Zinkoxidkristalle ergaben. Die Annahme, dass eine definierte Organisation der Polyfluorene auf dem anorganischen Kern stattfand, wurde durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen nicht bestätigt. Zudem ergaben die Analysen des Zinkoxids *via* Pulverdiffraktometrie und hochauflösende TEM keine vom Wurtzit abweichende Morphologie, die auf einen Einbau der organischen Komponente in das Kristallgitter schließen ließ.

Eine Darstellung von homogenen Kompositfilmen mit einer Schichtdicke von 100 nm, die beispielsweise für den Aufbau von Solarzellen von Interesse sind, konnte nicht realisiert werden. Dies liegt darin begründet, dass unter den untersuchten Reaktionsbedingungen stark uneinheitliche Kern-Schale-Partikelgrößen von bis zu 300 nm vorlagen und eine Verkleinerung der Kristalle nicht gelungen ist. Jenes ist möglicherweise durch andere Cotenside, geringe Reaktionszeiten oder kurzkettigere, konjugierte Emulgatoren erreichbar.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die *in situ*-Synthese von kristallinem Zinkoxid mit einer Polyfluorenhülle über das Zwei-Emulsionsverfahren zugänglich ist. Nach weiterführenden Optimierungen besteht gegebenenfalls die Möglichkeit zur Darstellung von hydrophobisierten anorganischen Partikeln, die homogen in organischen Matrices eingearbeitet werden können, ohne dass die Polymerhülle als Isolator wirkt.

6.7 Literaturverzeichnis

- 1 Miyagawa, H.; Misra, M.; Mohanty, A. K. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, *5*, 1593.
- 2 Chen, B. *British Ceramic Transaction* **2004**, *103*, 241.
- 3 Fischer, S. *Natural Fibers, Plastics and Composites* **2004**, 345.
- 4 Evanoff, D. D.; Chumanov, G. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1221.
- 5 Caseri, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 705.
- 6 Kaskel, S. *Kunststoffe International* **2006**, *96*, 36.
- 7 Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1112.
- 8 O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- 9 Wang, Z. S.; Huang, C. H.; Huang, Y. Y.; Hou, Y. J.; Xie, P. H.; Zhang, B. W.; Cheng, H. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 678.
- 10 Willander, M.; Nur, O.; Zhao, Q. X.; Yang, L. L.; Lorenz, M.; Cao, B. Q.; Zúñiga Pérez, J.; Czekalla, C.; Zimmermann, G.; Grundmann, M.; Bakin, A.; Behrends, A.; Al-Suleiman, M.; El-Shaer, A.; Che Mofor, A.; Postels, B.; Waag, A.; Boukos, N.; Travlos, A.; Kwack, H. S.; Guinard, J.; Le Si Dang, D. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 332001.
- 11 Verbakel, F.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10150.
- 12 Espiard, P.; Guyot, A. *Polymer* **1995**, *36*, 4391.
- 13 Jethmalani, J. M.; Ford, W. T. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2138.
- 14 Bridger, K.; Fairhurst, D.; Vincent B. J. *Colloid Interface Sci.* **1979**, *68*, 190.
- 15 Bridger, K.; Vincent, B. *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 1017.
- 16 Auroy, P.; Auvray, L.; Leger, L. J. *Colloid Interface Sci.* **1992**, *150*, 187.
- 17 Tsubokawa, N.; Kogure, A.; Maruyama, K.; Sone, Y.; Shimomura, M. *Polym. J.* **1990**, *22*, 827.
- 18 Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 592.
- 19 Bourgeat-Lami, E.; Lang, J. J. *Colloid Interface Sci.* **1998**, *197*, 293.
- 20 Khrenov, V.; Schwager, F.; Klapper, M.; Koch, M.; Müllen, K. *Poly. Bull.* **2007**, *58*, 799.
- 21 Khrenov, V.; Schwager, F.; Klapper, M.; Koch, M.; Müllen, K. *Coll. Polym. Sci.* **2006**, *284*, 927.
- 22 Schmidtke, K. *Dissertation* Universität Mainz (unpublished).
- 23 Schwager, F. *Dissertation* Universität Mainz **2009**.
- 24 Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1009.
- 25 Pacholski, C.; Koronowski, A.; Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188.
- 26 Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Kemerink, M.; Yang, X.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9505.
- 27 Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, *295*, 2425.
- 28 Sun, B.; Marx, E.; Greenham, N. C. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 961.
- 29 Li, W.-J.; Shi, E.-W.; Zhong, W.-Z.; Yin, Z.-W. *J. Cryst. Growth* **1999**, 186.
- 30 Pacholski, C. *Dissertation* Universität Hamburg **2002**.
- 31 JCPDS Powder Diffraction File (PDF) 36-1451; Joint Committee on Powder Diffraction Standards **1996**.
- 32 Taubert, A. *Dissertation* Universität Mainz **2000**.
- 33 Baum, P. *Dissertation* Universität Mainz **1999**.
- 34 Öner, M.; Norwig, J.; Meyer, W. H.; Wegner, G. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 460.
- 35 Vuin, A. *Diplomarbeit* Fachhochschule Fresenius **1997**.

- ³⁶ Koa, P.-C.; Chu, S.-Y.; Li, B.-J.; Chang, J.-W.; Huang, H.-H.; Fang, Y.-C.; Chang, R.-C. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *467*, 342.
- ³⁷ Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Fereshteh, Z. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *146*, 498.

7 Zusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Dissertation bestand in der Darstellung und Charakterisierung von neuartigen, amphiphilen Carbazol- und Fluoren-(co)-polymeren, die infolge ihres strukturellen Aufbaus sowohl selbstorganisierende als auch optoelektronische Eigenschaften kombinierten. Für die Umsetzung dieser Aufgabenstellung fanden unterschiedliche Synthesestrategien und Monomere Anwendung, wobei letztere zur Variation der Polarität verschiedene Substituenten trugen. Jenes eröffnete die Möglichkeit die Anordnung von polaren sowie unpolaren Segmenten und folglich die resultierende Amphiphilie des Polymers zu variieren. Diese Variabilität wurde im Hinblick auf die Möglichkeit zur Ausbildung von unterschiedlichen geordneten Überstrukturen in Lösung und auf Oberflächen untersucht.

Der erste Teilbereich dieser Arbeit beinhaltete den Aufbau von Kammpolymeren mit konjugierten, steifen Rückgraten und flexiblen sowie konformativ schaltbaren Polyelektrolytseitenketten (Kapitel 3). Auf diese Weise sollten die Konzepte von flexiblen Polyionen, die eine hohe Ladungsdichte aufweisen können, mit denen von steifen Polyelektrolyten, die zumeist eine geringe Anzahl an geladenen Gruppen tragen, kombiniert werden. Als Bausteine für die Hauptketten wurden Carbazol- und Fluorenmonomere eingesetzt, deren Verknüpfung an den 2,7-Positionen erfolgte. Die Wahl dieser konjugierten Einheiten hatte den Vorteil, dass beide Monomertypen sowohl leicht als auch sehr variabel substituierbar waren und die Flexibilität entlang des Rückgrats durch die Verbrückung zwischen zwei Phenylringen herabgesetzt wurde. Folglich war die Anzahl an möglichen Polymerkonformationen verringert, wodurch die Selbstanordnung und deren Bestimmung erleichtert werden sollte. Für den Aufbau von möglichst hochmolekularen einheitlichen Kammpolymeren, fanden neben der „grafting onto“- und der „grafting from“-Technik auch die Makromonomerroute Anwendung. Als Polyelektrolytseitenketten wurde Polyacrylsäure gewählt, da diese zu den schwachen Polyelektrolyten gehört und somit durch Variation des pH-Wertes entweder in eine neutrale oder in eine geladene Struktur überführt werden konnte. Zur Kontrolle der Seitenkettenlänge und ihrer Polydispersität, fand deren Umsetzung unter ATRP-Bedingungen statt. Dies hatte zur Folge, dass eine indirekte Syntheseroute für die Polyelektrolyten eingesetzt werden musste, da eine kontrollierte Polymerisation von Acrylsäure in Gegenwart von Kupfersalzen nicht möglich ist.

Damit die genannten unterschiedlichen Synthesestrategien realisierbar waren, erfolgte zunächst die Modifizierung des 2,7-Dibromcarbazols dahingehend, dass dieses entweder die

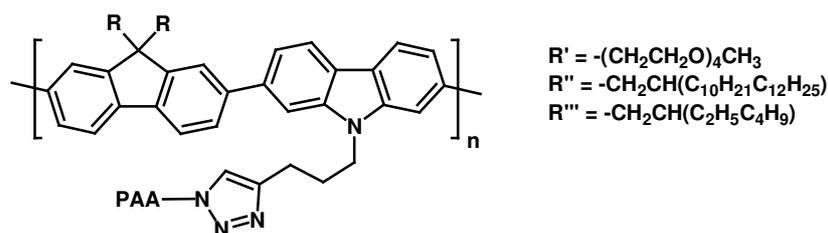
Anknüpfung von polymeren Substituenten *via* „grafting onto“-Technik erlaubte oder als Initiator für *tert.*-Butylacrylat fungierte und somit für „grafting from“- und die Makromonomerroute eingesetzt werden konnte. Ersteres sollte mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition unter Bildung einer 1,2,3-Triazols erfolgen, da diese sogenannte „Click“-Reaktion eine hohe Selektivität und nahezu quantitative Umsetzungen ermöglichte. Des Weiteren konnte die durch ATRP polymerisierten Poly(*tert.*-butylacrylat)-Ketten leicht in das entsprechende azidterminierte Derivat überführt werden. Daher wurde ein Carbazol mit einer endständigen Alkinfunktionalität dargestellt, welche mit einer TIPS-Schutzgruppe geschützt war. Für die beiden anderen Polymerisationsrouten konnte ein neuartiges Carbazolmonomer, an dessen Propylspacer über eine Amidbildung als ATRP-Starter 2-Bromisobuttersäurebromid gebunden wurde, synthetisiert werden. Neben der Modifikation des stickstoffhaltigen konjugierten Bausteins wurden zudem 2,7-Dibromfluorene sowie die entsprechenden Boronsäureester mit unpolaren verzweigten Alkylketten (2-Ethylhexyl-, 2-Decyltetradecyl-) und polaren Tetraethylglykolmonomethylethergruppen funktionalisiert. Es wurde erwartet, dass mittels verschieden polarer Substituenten auch die Amphiphilie des Kammpolymers variiert werden konnte, wodurch nicht nur zwischen der Haupt- und den Seitenketten, sondern auch zwischen den Seitenketten untereinander Phasensegregationen und somit unterschiedliche Überstrukturbildungen hervorgebracht werden sollten.

Nachdem die Darstellung aller benötigten Monomere erfolgreich gelungen war, wurden diese unter verschiedenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Zunächst wurde die Darstellbarkeit von Polycarbazolen untersucht. Für die Makromonomerroute sowie die „grafting from“-Technik fand der neue carbazolhaltige ATRP-Initiator Einsatz. Dabei zeigte sich, dass die synthetisierten Poly(*tert.*-butylacrylat)-Makromonomere kleine Polydispersitäten aufwiesen, wodurch von einer kontrollierten Polymerisation ausgegangen wurde. Allerdings waren die Ausbeuten sehr niedrig. Dies wurde auf eine geringe Initiatoreffektivität als Folge der Amidgruppe zurückgeführt, wodurch eine frühzeitige Terminierung des ATRP-Starters eine Polymerisation an allen eingesetzten Initiatoren verhinderte. Da jedoch für die erhaltenen Makromonomere eine Endfunktionalisierung mit einer Carbazoleinheit mittels GPC-Messungen nachgewiesen wurde, konnten diese sowohl in YAMAMOTO-Reaktionen als auch in SUZUKI-Polykondensationen zur Darstellung von Polycarbazolen eingesetzt werden. Es stellte sich heraus, dass unter Verwendung dieser hochmolekularen Monomere in Homo- oder Copolymerisationen mit 2-Ethylhexylfunktionalisierten Carbazolderivaten keine Umsetzung zu Polymeren, sondern lediglich zu Di- oder Trimeren, stattfand. Als mögliche Ursache wurde eine Abschirmung der reaktiven Bromgruppen am Carbazol infolge der langen

Poly(*tert.*-butylacrylat)-Ketten angenommen. Um die sterische Hinderung für die Polykondensation der konjugierten Hauptkette zu verringern, wurde die Synthese von Kammpolymeren *via* „grafting from“-Methode untersucht. Dazu wurde der oben beschriebene ATRP-Initiator mit 2-Ethylhexyl- und 2-Decyltetradecylfunktionalisierten Carbazolderivaten mittels SUZUKI-Reaktion umgesetzt. Unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels, der Konzentration und der Reaktionszeit konnten unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine hochmolekularen, löslichen Polycarbazole synthetisiert werden. Dies zeigte sich entweder durch die Bildung eines unlöslichen Niederschlages während der Umsetzung oder anhand einer nicht stattfindenden Polymerfällung nach beendeter Reaktionszeit. Die zunächst vermutete Substitution des Halogens am ATRP-Initiator konnte durch eine Vergleichsreaktion mit einem Pivalinsäureanalogon nicht bestätigt werden, da auch diese Umsetzung nur niedermolekulare Produkte mit einer breiten Polydispersität ergab. Da die gewählte Amidbindung ebenfalls zu Nebenreaktionen unter basischen Bedingungen führen konnte, wurde die Synthesestrategie dahingehend geändert, dass die Einführung der Seitenketten durch „grafting onto“ über ein 1,2,3-Triazol mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition erfolgen sollte. Die Umsetzung mit einem 2-Decyltetradecylfunktionalisierten Carbazol führte allerdings während der SUZUKI-Polykondensation zur Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages, der aus niedermolekularen Oligomeren bestand. Weil keine hochmolekularen Polycarbazole unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen erhalten wurden und zumeist unlösliche, niedermolekulare Produkte entstanden sind, wurde für eine erhöhte Löslichkeit der konjugierten Hauptketten Carbazol-Fluoren-Copolymere synthetisiert. Die Umsetzung von unpolaren Fluorenmonomeren mit Carbazolmakromonomeren, die entweder eine Amidbindung oder ein 1,2,3-Triazol enthielten, ergaben analog den Ergebnissen der Polycarbazolsynthese lediglich niedermolekulare Oligomere. Basierend auf diesen Resultaten wurden als Ursachen für die geringe Polymerisationsgrade die bereits vermutete Abschirmung der Kupplungsgruppen am Carbazol sowie die möglicherweise nicht vorliegende Äquimolarität der konjugierten Kupplungspartner infolge des polydispersen Makromonomers angesehen.

Im Gegensatz dazu fand unter SUZUKI-Reaktionsbedingungen erfolgreich die Umsetzung des TIPS-geschützten pentinfunktionalisierten Carbazols mit unterschiedlich substituierten Fluorenmonomer zu hochmolekularen, statistischen und alternierenden Copolymeren für die „grafting onto“-Methode statt. Dabei zeigte sich, dass durch die Wahl des Fluoren-zu-Carbazol-Verhältnisses im Reaktionsansatz gezielt eine Beeinflussung der Zusammensetzung im statistischen Copolymer genommen werden konnte. Für die im Anschluss durchgeführte Pfropfung der azidterminierten P(*t*-BA)-Ketten hatte sich eine zweistufige Reaktionsführung,

bei der zunächst die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen gesondert von der 1,3-dipolaren Cycloaddition stattfand, gegenüber einer *in situ* „Click“-Reaktion durch einen höheren Pfropfungsgrad ausgezeichnet. Allerdings konnte die quantitative Einführung der polymeren Substituenten ausschließlich mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden, da eine Beurteilung anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch Signalüberlagerungen nicht möglich war. Abschließend wurde durch Abspaltung der *tert.*-Butylschutzgruppen die erfolgreiche Synthese von Carbazol-Fluoren-Kammpolymeren mit Polyacrylsäureseitenketten und variierenden Anordnungen der polaren und unpolaren Segmente erreicht (Abbildung 8-1).



Alternierend: $\text{R}' = 66$; $\text{R}'' = 67$; $\text{R}''' = 68$

Statistisch: $\text{R}' = 69$; $\text{R}'' = 70$; $\text{R}''' = 71$

Abbildung 8-1: Polyacrylsäurekammpolymere mit statistischen und alternierenden Carbazol-Fluoren-Hauptketten und unterschiedlichen Fluorensubstituenten.

Der gelungene Aufbau der unterschiedlichen konjugierten Polyelektrolytkammpolymere eröffnete die Möglichkeit, die Selbstorganisationstendenzen in Abhängigkeit der Anordnung von polaren und unpolaren Segmenten im Polymer sowohl in Lösung als auch an Oberflächen zu untersuchen (Kapitel 4). Die Analysen der solubilisierten Polymere erfolgte anhand von Absorption- und Emissionsmessungen sowie der dynamischen Lichtstreuung. Dabei zeigte sich, dass bereits die unterschiedlichen Hauptketten in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels zusammenlagerten, wobei in den UV-vis-Messungen kein Hinweis auf eine Grundzustandsaggregation basierend auf π - π -Wechselwirkungen ersichtlich war. Nach der Einführung der P(*t*-BA)-Ketten wurden für alle Kammpolymere lediglich geringfügig geänderte Absorptions- und Emissionseigenschaften gegenüber den nicht substituieren Rückgraten detektiert. Infolgedessen wurde von keiner signifikanten Beeinflussung der Organisationseigenschaften durch die geschützten, polymeren Seitenketten ausgegangen. Im Gegensatz dazu lieferten die Untersuchungen mittels Lichtstreuung mehrere nicht basisliniengetrennte Diffusionsprozesse, die auf hydrodynamische Radien von bis zu 280 nm hindeuteten. Folglich konnte die beobachtete Löslichkeitsverbesserung der Kammstrukturen gegenüber den Hauptketten nicht auf das Aufbrechen von Zusammenlagerungen in einzelne

Ketten zurückgeführt werden. Um abschätzen zu können, ob die großen hydrodynamischen Radien eine Folge von Domänen oder Aggregaten waren, wurde versucht eine Separierung in einzelne Polymere durch Lösungsmittelwechsel, Scherung oder Ultraschalleintrag zu erzielen. Da sich jedoch zeigte, dass dies nicht möglich war, konnte das Vorliegen von statischen Aggregaten nachgewiesen werden. Die Freisetzung der Polyacrylsäure bewirkte eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima gegenüber den Precursorverbindungen. Allerdings konnte wegen eines notwendigen Lösungsmittelwechsels nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass dies ausschließlich eine Folge von geänderten elektrostatischen Interaktionen ohne Polymer-Solvens-Wechselwirkungen war. Vor dem Hintergrund, dass in der Literatur eine hypsochrome Änderung aufgrund von Abstoßungseffekten zwischen den geladenen Segmenten entlang der Hauptkette beschrieben wird, wurde angenommen, dass die bereits für die Haupt- und Precursorverbindungen detektierten Aggregate eine derartige Repulsion verhinderten. Dieses Ergebnis wurde durch dynamische Lichtstreuexperimente aufgrund von mehreren nicht basisliniengetrennten Diffusionsprozessen und großen hydrodynamischen Radien untermauert. Zudem konnte durch eine erhöhte Ionenstärke des Lösungsmittels keine Verringerung der Teilchenradien erzielt werden. Demnach waren keine signifikanten elektrostatischen Wechselwirkungen, die auf die Bildung von Domänen hingedeutet hätten, nachweisbar. Es dominierte die Bildung von statischen Aggregaten, die bereits bei den Vorstufen vorlagen, wodurch eine dynamische Selbstorganisation, die ausschließlich auf elektrostatischen Interaktionen der Polyelektrolytkampolymere beruhte, nicht möglich war. Allerdings zeigten pH-Wert-abhängige UV-vis- und PL-Messungen, dass trotz einer frühzeitigen Aggregation eine Beeinflussung der optischen Eigenschaften infolge des Wechsels zwischen geladenen Carboxylat- und Carbonsäuregruppen auftrat.

Die ergänzend an den Polyelektrolytkampolymeren durchgeführten AFM-Messungen bezüglich der Selbstorganisationstendenzen an Oberflächen ergaben keine Hinweise für langreichweitige, geordnete Überstrukturen. Als Ursache wurden die polymeren Seitenketten angenommen, die eine ausreichende Annäherung der konjugierten Hauptketten zur Ausbildung des erforderlichen „ π - π -stacking“ verhinderten. Allerdings konnte eine geringfügige Beeinflussung der Filmmorphologie in Abhängigkeit des pH-Wertes nachgewiesen werden. Während für das protonierte Polyacrylsäurepolymer bei pH-Wert 1 lediglich ein strukturloser Film detektiert wurde, traten bei einer Erhöhung des pH-Wertes einhergehend mit einer Deprotonierung der Carbonsäuregruppen die Ausbildung von kugelförmigen Aggregaten auf. Diese wurden als eine Folge von elektrostatischen

Repulsionen angesehen, wobei eine Trennung hinsichtlich der Beeinflussung durch Polymer-Polymer- sowie Polymer-Substrat-Wechselwirkungen nicht zugänglich war.

Damit die angestrebten Untersuchungen bezüglich unterschiedlicher Selbstorganisationsprozesse in Abhängigkeit des pH-Wertes für kettensteife, konjugierte Polyelektrolytkampolymere realisiert werden können, müssen sowohl Aggregationen während der Polymersynthese vermieden als auch eine Wasserlöslichkeit der Graftcopolymere erreicht werden. Dies ist ggf. durch die Verwendung von reinen Polyfluorenrückgraten möglich. Zum einen könnte durch die gute Löslichkeit der Polyfluorene eine Zusammenlagerung der Precursorverbindungen vermieden werden. Zum anderen würde die Pfropfung von zwei Polyelektrolytketten pro konjugierter Wiederholungseinheit die Anzahl der Ladungen und somit die Polarität des Kammpolymers erhöhen. Dadurch wäre möglicherweise anstelle der TEG-Substituenten, die bereits zu Aggregationen der reinen Hauptketten führten, auch der Einsatz von sterisch anspruchsvollen unpolaren Gruppen zugänglich, ohne die Solvatisierbarkeit der Polyelektrolytkampolymere in Wasser herabzusetzen.

Eine weitere Zielsetzung dieser Dissertation bestand in der Synthese eines methanollöslichen, blauemittierenden Polymers (Kapitel 5). Dadurch sollte ein mehrschichtiger Aufbau von unterschiedlichen polymeren Emittermaterialien *via* nasschemischer Verfahren erreicht werden. Problematisch bei dieser Methode war jedoch, dass beim „spin coating“ der Schichten die darunter liegenden Polymere zum Teil erneut gelöst werden können und eine Durchmischung der verschiedenen Materialien resultiert. Aus diesem Grund war die Synthese von konjugierten Polymeren mit orthogonalen Löslichkeiten von essenzieller Bedeutung. Die Anforderung im Hinblick auf eine blaue Emissionsfarbe wird von Polyfluoren erfüllt. Während in der Literatur eine Vielzahl an unpolaren Polyfluorenen beschrieben ist, stellte die Synthese eines in Methanol löslichen, neutralen Polymers ohne Defektstrukturen eine Herausforderung dar. Um die geforderte Polarität zu erzielen, galt es, die unpolaren, konjugierten Hauptketten durch die Einführung von polaren Seitengruppen in der Art zu funktionalisieren, dass die Produkte unlöslich in unpolaren Solventien jedoch löslich in polaren Lösungsmitteln waren. Dazu wurden 2,7-Dibromfluorene mit Polyethylenoxidgruppen synthetisiert, die unterschiedliche Kettenlängen besaßen. Neben monodispersen Verbindungen mit TEG-Ketten konnten auch erfolgreich polydisperse Makromonomere mit etwa 18 bzw. 45 Ethylenoxidwiederholungseinheiten dargestellt werden, deren Polydispersität mit 1,02 sehr niedrig war. Bei den letztgenannten fand die Knüpfung der polaren

Substituenten entweder direkt am C9-Atom des Fluorens oder über einen zuvor eingeführten Arylspaceer statt.

Aufgrund der schlechten Trocknung von ethylenglykolhaltigen Verbindungen und der geringen Wassertoleranz von YAMAMOTO-Reaktionen wurden die Polymere mittels SUZUKI-Polykondensation dargestellt. Die erste Umsetzung erfolgte mit Fluorenmonomeren, die TEG-Gruppen trugen. Das erhaltene hochmolekulare Polymer zeigte weder in Lösung noch als Film während der Fluoreszenzmessungen eine zusätzliche Bande, die auf Fluorenonbildung und somit auf eine Defektstruktur hindeuten würde. Dennoch konnte dieses Polyfluoren nicht für den Aufbau von Mehrschichtsystem eingesetzt werden, da nur eine unvollständige Methanollöslichkeit vorlag. Um eine höhere Polarität der Polymere zu erreichen, wurden Fluorenmonomere (sowohl Dibrom- als auch Diboronsäureesterderivate) mit Polyethylenglykolketten *via* SUZUKI-Reaktion umgesetzt, wodurch ein Homopolymer mit PEO-Ketten synthetisiert werden sollte.

Es zeigte sich allerdings, dass keine Polymerisation zu hochmolekularen Verbindungen stattfand. Da dies auf sterische Hinderungen aufgrund der langen Seitenketten zurückgeführt wurde, fand ein Synthesestrategiewechsel dahingehend statt, dass Fluorene mit TEG- und PEO-Ketten alternierend im Polymer eingebaut wurden. Dadurch erfolgte in Folge kürzerer Seitenkettensegmente eine Verringerung der sterischen Hinderung, ohne jedoch die gewünschte Methanollöslichkeit herabzusetzen.

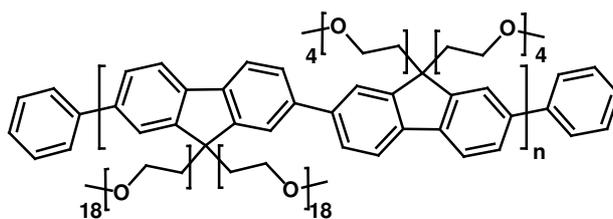


Abbildung 8-2: Methanollösliches Polyfluoren mit alternierenden TEG- und PEO-Substituenten.

Mittels SUZUKI-Reaktion gelang erstmals die Darstellung von Polyfluorenen mit alternierenden TEG- und PEO-Ketten, die vollständig in Methanol löslich waren (Abbildung 8-2). Allerdings zeigten die Fluoreszenzmessungen der Polymerfilme eine zusätzliche Bande bei etwa 540 nm, die auf die Bildung von Fluorenon zurückgeführt wurde. Da bei dem Polyfluoren mit TEG-Ketten keine Hinweise für die Ketonbildung auftraten, wurde davon ausgegangen, dass die Ursache für das Oxidationsprodukt bei den Fluorenmonomeren mit Polyethylenoxidketten lagen. Anhand von IR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen sowie

MALDI-TOF-spektrometrischen Messungen der Monomere wurden innerhalb der Nachweisgrenzen keine Hinweise auf eine unvollständige Substitution des C9-Kohlenstoffatoms gefunden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde angenommen, dass der Anteil des Strukturdefektes bei 0,5 - 1 % lag. Um eine quantitative Substitution des Brückenkopfatoms zu gewährleisten, wurde die Synthese derart geändert, dass die Kupplung der PEO-Seitenketten nicht direkt am Fluoren stattfand, sondern über einen zuvor eingeführten Arylspaceer.

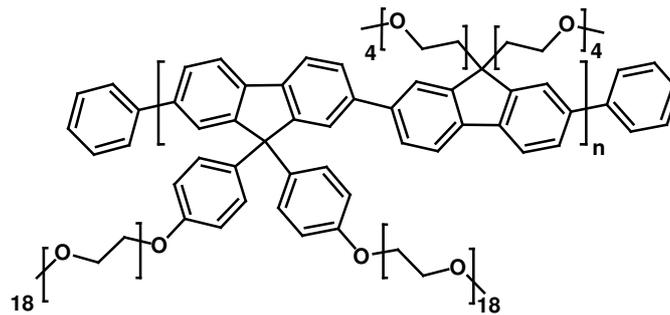


Abbildung 8-3: Ketonfreies Polyfluoren mit alternierenden TEG- und PEO-Ketten, wobei letztere über einen Arylspaceer an das konjugierte Rückgrat gebunden sind.

Nach der Polykondensation dieses Monomers mit einem TEG-funktionalisierten Derivat wurden Polyfluorene erhalten, die keine Fluorenonbande in den PL-Spektren zeigten, so dass die Darstellung eines defektfreien, blauemittierenden Polyfluorens gelungen war. Des Weiteren lag die geforderte Löslichkeit in Methanol vor, wodurch ein mehrschichtiger Aufbau *via* nasschemischer Verfahren ohne Durchmischungen der einzelnen Polymerschichten untersucht werden konnten. Darüber hinaus konnte dieses Synthesekonzept erfolgreich auf polare Fluoren-BTDA-Copolymere übertragen werden, die unter Erwärmen ebenfalls eine gute Methanollöslichkeit aufwiesen. Folglich konnte eine Abwendbarkeit des Konzeptes auf unterschiedliche Emitterpolymere sowie Emissionsfarben bewiesen werden.

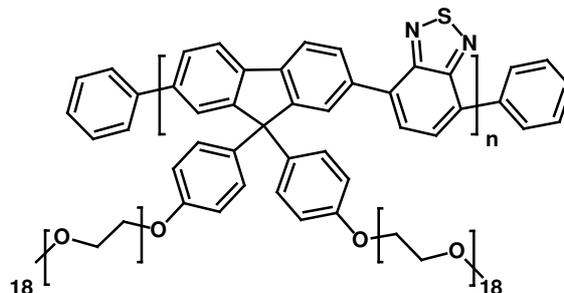


Abbildung 8-4: Methanollösliches alternierendes Fluoren-BTDA-Copolymer.

In Zusammenarbeit mit Prof. List (TU Graz) erfolgten der Aufbau und die Charakterisierung von Mehrschicht-PLEDs aus den polaren Polyfluorenen mit alternierenden TEG- und PEO-Ketten, wobei sowohl die Polymere ohne (Abbildung 8-2) als auch mit Arylspacer (Abbildung 8-3) untersucht wurden. Dabei zeigte sich, dass die Herstellung einer mehrschichtigen Diode unter Einsatz von orthogonal löslichen Blauemittern realisierbar war. Als unpolares Derivat wurde Polyindenofluoren (PIF) eingesetzt, welches als erste Polymerschicht mittels „spin coating“ aus Toluol aufgebracht wurde. Anhand von AFM-Untersuchungen konnten nachgewiesen werden, dass durch die Verwendung eines polaren Lösungsmittels für die Polyfluorene keine Solubilisierung der PIF-Schicht stattfand. Somit wurde das Konzept zur Darstellung mehrere Polymerschichten mit Hilfe nasschemischer Verfahren ohne Durchmischungen der Verbindung durch den Einsatz von neutralen Polymeren mit unterschiedlichen Polaritäten erfolgreich umgesetzt. Zudem konnte List *et al.* zeigen, dass infolge der gestapelten Anordnung von verschiedenen Blauemittern eine Effizienzsteigerung um das fünffache gegenüber einer PLED mit einzelner PIF-Schicht erreicht werden konnte. Es stellte sich heraus, dass die detektierte Elektrolumineszenz ausschließlich aus der PIF-Schicht erfolgte. Als Ursache konnte ein Energietransfer vom polaren Polyfluoren auf das PIF ausgeschlossen werden. Quanten-chemische Berechnungen von Zojer *et al.* ergaben nahezu identische LUMO-Level der konjugierten Polymere. Im Gegensatz dazu lag bei den HOMO-Niveaus eine Differenz von etwa 100 meV vor. Dies resultierte in einer Lochbarriere an der Polymer-Polymer-Grenzfläche, wodurch die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Excitonen in der PIF-Schicht anstieg und strahlungslose Nebenreaktionen in Elektrodennähe vermieden wurden. Zusammenfassend zeigten die Resultate, dass die Modifizierung von konjugierten Polymeren im Hinblick auf ihre Polarität die Möglichkeit zum Aufbau von effektiveren, mehrschichtigen, optoelektronischen Bauteilen durch nasschemische Verfahren eröffnete.

Zur Erweiterung des Konzeptes ist eine Erhöhung der Anzahl an Polymerschichten sowie Emittermaterialien denkbar. Jenes könnte zu einer weiteren Steigerung der PLED Effektivität, zu geänderten Emissionsfarben sowie einer höheren Lebensdauer der Dioden führen. Um die Anzahl an möglichen Schichten steigern zu können, müssen die Polaritätsunterschiede zwischen den verwendeten Polymeren gegenüber den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen erhöht werden. Beispielsweise könnte durch den Einsatz von verzweigten PEO-Ketten eine höhere Polarität des konjugierten Polymers erreicht werden. Jenes könnte zur Folge haben, dass für dieses Material lediglich eine Löslichkeit in stark polaren Lösungsmitteln gegeben ist. Dadurch würde beim Aufbringen eines weiteren Polymer mittels

nasschemischer Verfahren auch aus Toluol kein Quellen oder Anlösen des polaren Materials stattfinden.

Die Zielsetzung des dritten Themenbereiches bestand in der Synthese neuartiger, amphiphiler, konjugierter Polymere, die als Emulgatoren zur Stabilisierung von inversen Emulsionen eingesetzt werden konnten (Kapitel 6). Dabei galt es, das bereits für die Darstellung von anorganisch-organischen Kern-Schale-Partikeln etablierte *in situ*-Verfahren zu übertragen. Daher wurde untersucht, ob die Darstellung von statistischen Polycarbazolen und Polyfluorenen, die Alkyl- und 5, 10 oder 15 % TEG-Ketten besaßen, zugänglich war. Während keine hochmolekularen und löslichen Polycarbazole dargestellt werden konnten, fanden die SUZUKI-Polykondensationen der Polyfluorene sowohl mit 2-Ethylhexyl- als auch mit *n*-Octylsubstituenten (Abbildung 8-5) erfolgreich statt. Des Weiteren konnte anhand von $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messungen gezeigt werden, dass über das Verhältnis zwischen polaren und unpolaren Monomeren im Reaktionsansatz gezielt Einfluss auf die Zusammensetzung des Polymers genommen werden konnte. Die anschließend durchgeführten Untersuchungen an Toluol-Wasser-Gemischen ergaben, dass unter Verwendung der konjugierten Amphiphile nach dem Ultraschalleintrag stabilisierte inverse Emulsionen erhalten wurden. Dies eröffnete die Möglichkeit zur Darstellung von anorganischen Partikeln, die eine konjugierte Polymerhülle besaßen. Da das *in situ*-Verfahren zur Bildung von Zinkoxid durch die Fällung von Zinkhydroxid aus Precursorsalzen mit anschließender thermischer Überführung bereits erfolgreich beschrieben wurde, sollte es ebenfalls Bestandteil der in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen sein. Darüber hinaus stellten derartige Kern-Schale-Partikel ein Modellsystem im Hinblick auf die Kombination von Elektronen- und Lochleitern dar.

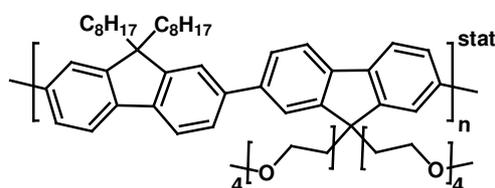


Abbildung 8-5: Polyfluoren mit statistisch eingebauten *n*-Octyl- und TEG-Ketten (5-15 %).

Die Charakterisierung nach den Umsetzungen ergab, dass die Verwendung von amphiphilen Polyfluorenen mit verzweigten Alkylketten zu großen Aggregaten von bis zu 500 nm führte.

Zudem wurde anhand von pulverdiffraktometrischen Messungen keine vollständige Überführung in kristallines Zinkoxid detektiert. Im Gegensatz dazu gelang durch den Einsatz von konjugierten Emulgatoren mit *n*-Octylketten die Synthese von separierten, form-anisotropen Kern-Schale-Partikeln (Abbildung 8-6).

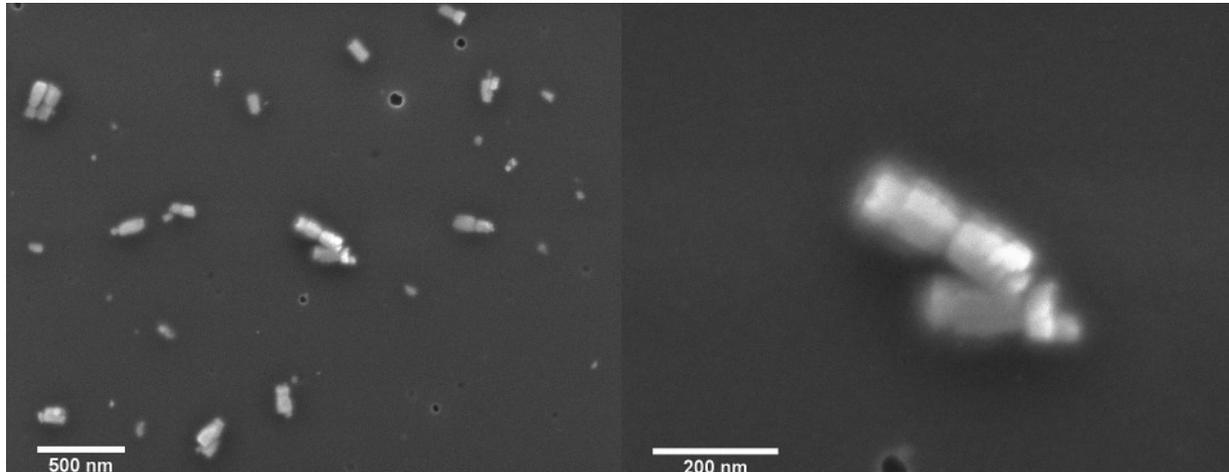


Abbildung 8-6: SEM-Aufnahme (Übersicht links, vergrößerter Ausschnitt rechts) von ZnO-Partikeln; TEG-Anteil im Polyfluoren 11,3 %, $c(\text{ZnAc}_2) = 0,6 \text{ mol/L}$.

Diese wiesen sowohl alle für das Wurtzit charakteristischen Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen als auch die typische Doppelzwillingsbildung in den SEM- und TEM-Aufnahmen auf. Allerdings unterlagen die Partikel in Längsrichtung Größenschwankungen von bis zu 300 nm. Um eine höhere Einheitlichkeit einhergehend mit einer Verkleinerung der Zinkoxidkerne zu erzielen, wurde eine Beeinflussung durch die Zugabe des Cotensids Span 80, die Variation der Precursorkonzentration sowie die Lösungsmittelwahl untersucht. Die Resultate ergaben, dass diese geänderten Reaktionsbedingungen nicht die gewünschten Optimierungen ermöglichten. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde angenommen, dass die Kettensteifigkeit der konjugierten Emulgatoren einen Einfluss auf die Stabilisierung der inversen Emulsion im Hinblick auf die Größe der Tröpfchen hat. Möglicherweise fand bei kleinen Durchmessern der diskontinuierlichen Phase keine vollständige Umhüllung durch das Amphiphil statt, wodurch Koaleszenz begünstigt wurde. Letzteres könnte wiederum einen Partikelgrößenanstieg verursacht haben.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das beschriebene Verfahren die Darstellung von anorganischen Partikeln, die eine konjugierte Polymerhülle besitzen, ermöglicht. Nach Verkleinerung der Kern-Schale-Partikel könnten diese Elektronen- und Lochtransporteigen-

schaften kombinieren und eine verbesserte Kompatibilität von anorganischen Halbleitern in organischen Matrices ermöglichen, ohne das die Polymerhülle als Isolator wirkt. Eine Verkleinerung der Kristalle ist gegebenenfalls durch andere Cotenside, geringere Reaktionszeiten oder kurzkettigere, konjugierte Emulgatoren, die eine Stabilisierung von Tröpfchen mit kleineren Durchmessern ermöglichen, erreichbar. Zudem wäre eine Übertragung auf andere konjugierte Polymere sowie anorganische Halbleitermaterialien (z.B. Titandioxid) von Interesse, da dies eine Beeinflussung der optoelektronischen Eigenschaften bewirken könnte.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Anmerkungen zu Arbeitstechniken und Chemikalien

Synthesen unter Schutzgasatmosphäre

Für Synthesen unter Inertgasatmosphäre wurde Argon verwendet. Die eingesetzten Schlenk-Glasgeräte wurden vor der Reaktion mit einem Heißluftfön ausgeheizt und durch mehrfaches Evakuieren und anschließendem Schutzgaseinleiten von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit.

Chemikalien und Lösungsmittel

N,N-Dimethylformamid wurde vor der Verwendung über Molsieb (4 Å) für 24 Stunden getrocknet. Alle weiteren absolutierten Lösungsmittel wurden bei Sigma Aldrich oder Acros Organics erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Aldrich, ABCR, Fluka, Merck, STREM und Rapp Polymere bezogen und in den jeweils kommerziell erhältlichen Reinheiten umgesetzt. *tert.*-Butylacrylat wurde vor der Polymerisation über Calciumhydrid destilliert. AIBN wurde vor der Reaktion aus Methanol umkristallisiert. Das für „Click“-Reaktionen und für die ATRP verwendete Kupfer-(I)-bromid wurde analog der Literaturvorschrift gereinigt.¹

Säulenchromatographische Reinigung

Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mittels Kieselgel KG60 (Korngröße 0,04 - 0,063 mm) der Firma Merck als stationäre Phase. Die verwendeten Laufmittelgemische werden bei der jeweiligen Synthesevorschrift genannt. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumplatten der Firma Machery-Nagel (Alugram SIL G/UV₂₅₄) verwendet. Je nach Substanz wurde zur Detektion entweder die Fluoreszenzlösung bei 254 nm oder eine Anisaldehydlösung (Anisaldehyd/Schwefelsäure/Essigsäure/Methanol 1/5/10/85) zur Färbung genutzt.²

8.2 Verwendete Geräte zur Charakterisierung der Verbindungen

NMR-Spektroskopie

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Avance 250, AC 300, AMX 500 und Avance 700 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (δ-Skala) und die Kopplungskonstanten *J* in Hertz (Hz) angegeben. Als interner Standard diente das jeweils verwendete Lösungsmittelsignal (CDCl₃ ¹H / ¹³C: δ = 7,24 ppm / 77,0 ppm;

CD_2Cl_2 $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$: $\delta = 5,32$ ppm / 53,8 ppm, THF- D_8 $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$: $\delta = 1,73$ und 3,58 ppm / 25,37 und 67,57 ppm, Aceton- D_6 $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$: $\delta = 2,05$ ppm / 29,92 und 206,68 ppm, DMF- D_7 $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$: $\delta = 2,75$, 2,92 und 8,03 ppm / 29,76, 34,89 und 163,15 ppm). Die Angaben zur Multiplizität der Signale erfolgt unter Verwendung folgender Abkürzungen: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, q = Quartett, dd = Dublett eines Dubletts.

Bestimmung der Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Gerätes Büchi Melting Point B-545 in offenen Kapillaren bestimmt und nicht korrigiert.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Nicolet FT-IR 730 im MID-IR Bereich ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) unter Stickstoffschutzgasatmosphäre aufgenommen.

Massenspektrometrie

Die FD-Massenspektren der Monomere wurden mit dem Gerät VG ZAB 2-SE-FPD (Messbereich: 110 - 3300 amu) aufgenommen. Die Bestimmung der Polymere erfolgte mittels MALDI-TOF Reflex III der Firma Bruker. Als Matrix fanden sowohl DHB als auch Dithranol Anwendung.

UV-vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV-vis-Spektren der Polymerlösungen und -filme wurde das Gerät Perkin-Elmer Lambda 900 verwendet.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Fluoreszenzmessungen der Polymerlösungen und -filme wurden mittels SPEX USA Fluorolog II Typ F 212 Spektrometers durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einer Xe-Bogenlampe (450 Watt) der Firma Osram.

Dynamische und statische Lichtstreuung

Die Lichtstreuexperimente wurden mittels ALV 5000 Korrelator ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) durchgeführt.

Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit einem Multimode Torsion TUNA Mikroskop unter Verwendung eines E-Scanners von Veeco Instruments (Santa Barbara, USA) durchgeführt. Als Controller wurde Nanoscope IIIa verwendet. Für die Messungen im Soft tapping mode wurden Cantilever von Olympus mit einer Federkonstante von 42 N/m und einer

Resonanzfrequenz von 300 kHz eingesetzt. Die Aufnahme der AFM-Bilder erfolgte mit einer Auflösung von 512 x 512 Pixel.

Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme wurde mit einem Philips PW 1820 Pulverdiffraktometer in Reflexionsgeometrie aufgenommen: Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), sekundärer Graphit-Monochromator, Aluminiumträger.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die rasterelektronischen Aufnahmen der Core-Shell-Partikel erfolgten mit einem LEO 1530 Gemini.

Transmissionselektronenmikroskopie TEM

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurden mit einem FEI Technai F20 (200 kV) durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassenverteilungen der Polymere wurde die GPC eingesetzt. Als Eluent wurde sowohl THF als auch DMF mit einer Durchflussrate von 1 mL/min verwendet. Die Konzentration der Polymerlösungen betrug 1 mg/mL.

Mobile Phase: THF 30 °C; Pumpe : Waters 515; Detektoren: PI 101 ERC und UV-vis S-3702 Soma (225 nm); Kalibrierung: Polystyrolstandard, Poly(*para*-phenylen)standard; Säule: „MZ-Gel“ Sdplus, Porengröße: 500 Å, 10⁴ Å, 10⁶ Å; Korngröße 10 µm.

Mobile Phase: DMF 60 °C; Pumpe: Waters 590; Detektoren: RI ERC 7512 und UV-vis S-3702 Soma (225 nm), Kalibrierung: Polystyrolstandard; Säulen: „MZ-Gel“ Sdplus, Porengröße 500 Å, 10⁴ Å, 10⁶ Å, Korngröße 10 µm.

Thermogravimetrie (TGA)

Zur thermogravimetrischen Analyse der Polymere und Core-Shell-Partikel wurde ein Gerät der Firma Mettler (TGA851e) verwendet. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 10 K pro Minute von 20 °C auf 900 °C unter Stickstoff- bzw. Sauerstoffatmosphäre aufgeheizt.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mittels DSC30 der Firma Mettler mit einer Heizrate von 10 K pro Minute durchgeführt.

Elementaranalyse

Der Massenanteil an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mit einem Foss Heraeus Vario EL bestimmt. Der Nachweis erfolgte als N₂, CO₂ und H₂O.

Ultraschallfingering

Die inversen Emulsionen für die Bildung der Core-Shell-Partikel wurden unter Einsatz eines Ultraschallfingers (Brandson-250D) bei einer Frequenz von 20 kHz und einer Leistung von 70 W erzeugt.

Bestimmung der Schichtdicke

Die Messung der Schichtdicke erfolgte unter Verwendung eines Step Profiler Tencor P-10.

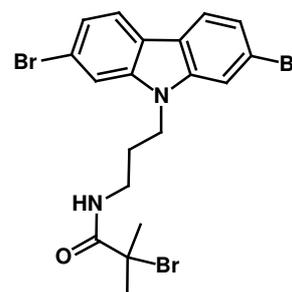
8.3 Synthesevorschriften der Monomere und Polymere

8.3.1 Darstellung der Monomere

Die Synthesevorschriften von 2,7-Dibromcarbazol (**3**),³ 2,7-Dibrom-*N*-(3-phthalimidopropyl)-carbazol (**4**),⁵ 2,7-Dibrom-*N*-(3-aminopropyl)-carbazol (**5**),⁵ 2,7-Dibrom-*N*-(2-ethylhexyl)-carbazol (**15**),³ 2,7-Dibrom-*N*-(2-decyltetradecyl)-carbazol (**16**),⁴ 2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-carbazol (**17**),⁵ 2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-(5-(triisopropylsilyl)-4-pentynyl)-carbazol (**18**),⁵ 2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-(2-ethylhexyl)-carbazol (**19**),⁴ 2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-(2-decyltetradecyl)-carbazol (**20**),⁴ 1-(*p*-Tolylsulfonyl)-3,6,9,12-tetraoxotridecan (**29**),⁶ 2,7-Dibrom-(9,9-dioctyl)-fluoren (**33**),⁷ 2,7-Dibrom-(9,9-di(2-ethylhexyl))-fluoren (**34**),⁸ 2,7-Dibrom-(9,9-di(2-decyltetradecyl))-fluoren (**35**),^{4,8} 2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-(9,9-dioctyl)-fluoren (**37**),⁹ 2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-(9,9-di(2-decyltetradecyl))-fluoren (**38**),⁸ 2,7-*Bis*(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-(9,9-di(2-ethylhexyl))-fluoren (**39**),⁸ 2,7-Dibrom-(9,9-di(4-hydroxyphenyl))-fluoren (**76**)¹⁰ können den angegebenen Literaturstellen entnommen werden.

8.3.1.1 2,7-Dibrom-*N*-(3-(2-brom-2-methylpropionamid)-propyl)-carbazol (6)

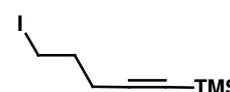
Es wird 1,00 g (2,6 mmol) 2,7-Dibrom-*N*-(3-aminopropyl)-carbazol (5) in ein Gemisch aus 35 mL Dichlormethan und 4,40 g wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (5 %ig) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 10 °C gekühlt. Dann werden innerhalb von zwei Minuten 0,4 mL (2,9 mmol) 2-Bromisobuttersäurebromid zuge-



getropft. Anschließend wird bei Raumtemperatur gerührt bis die Reaktionslösung klar ist. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Zur Reinigung wird das Produkt in einem *n*-Hexan-Ethylacetat-Gemisch (2:1) umkristallisiert. Ausbeute: 1,00 g (81 %) eines farblosen Feststoffes. Smp.: 145 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7,93 (d, *J* = 8,3 Hz, 2 H, Cz), 7,60 (d, *J* = 1,4 Hz, 2 H, Cz), 7,36 (dd, *J* = 1,6 Hz, *J* = 8,3 Hz, 2 H, Cz), 6,65 (bs, 1 H, (-NH-CO-)), 4,29 (t, *J* = 7,2 Hz, 2 H, (Cz-CH₂-)), 3,28 (q, *J* = 6,7 Hz, 2 H, (-CH₂-NH-)), 2,10 (q, *J* = 6,9 Hz, 2 H, (-CH₂-CH₂-CH₂-)), 1,90 (s, 6 H, (-C(CH₃)₂Br)). ¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 172,34, 141,54, 123,08, 122,00, 121,75, 120,12, 112,28, 62,90, 41,21, 38,31, 32,53, 28,69. FD-MS: *m/z* = 530,8 [M⁺] (calcd.: 531,08). Elementaranalyse für (C₁₉H₁₉Br₃N₂O) gem.: 42,96 % C, 3,57 % H, 5,26 % N; calcd.: 42,97 % C, 3,61 % H, 5,27 % N.

8.3.1.2 (5-Iod-1-pentynyl)-trimethylsilan (8)¹¹

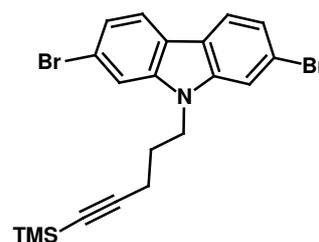
Es werden 42,90 g (286,0 mmol) Natriumiodid in 150 mL Aceton gelöst und mit 5,00 g (28,6 mmol) (5-Chlor-1-pentynyl)-trimethylsilan (7) versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung drei Tage zum



Sieden erhitzt. Das Einsetzen der FINKELSTEIN-Reaktion wird durch die Bildung eines Natriumchloridniederschlages sichtbar. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan) gereinigt. Ausbeute: 6,30 g (83 %) eines farblosen Öles. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3,27 (t, *J* = 6,8 Hz, 2 H, (I-CH₂-)), 2,34 (t, *J* = 6,8 Hz, 2 H, (I-CH₂-CH₂-CH₂-)), 2,03 - 1,92 (m, 2 H, (-CH₂-CH₂-CH₂-)), 0,13 (s, 9 H, (-Si(CH₃)₃)). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 104,84, 85,84, 32,05, 20,88, 5,13, 0,07. Elementaranalyse (C₈H₁₅ISi): gem.: 36,03 % C, 5,46 % H; calcd.: 36,10 % C, 5,68 % H.

8.3.1.3 2,7-Dibrom-*N*-(5-trimethylsilyl-4-pentynyl)-carbazol (9)

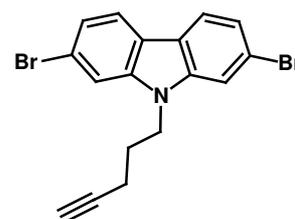
Es werden 4,10 g (12,5 mmol) 2,7-Dibromcarbazol (**3**) in 50 mL wasserfreiem DMF unter Argonatmosphäre gelöst und mit 450 mg (18,8 mmol) NaH (60 %ige Mineralölsuspension) versetzt. Nach 30 minütigem Rühren erfolgt die Zugabe von 5,00 g (18,8 mmol) (5-Iod-1-pentynyl)-trimethylsilan (**8**). Die Reaktionslösung wird bei



Raumtemperatur zwei Tage gerührt. Anschließend erfolgen der Reaktionsabbruch durch Wasserzugabe und die dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und der Filtration wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Abschließend wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan:DCM 4:1) gereinigt. Ausbeute: 4,20 g (73 %) eines farblosen Feststoffes. Smp.: 82 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,87 (d, *J* = 8,3 Hz, 2 H, Cz), 7,62 (d, *J* = 1,5 Hz, 2 H, Cz), 7,33 (dd, *J* = 1,5 Hz, *J* = 8,3 Hz, 2 H, Cz), 4,36 (t, *J* = 6,7 Hz, 2 H, (Cz-CH₂-)), 2,24 (t, *J* = 6,4 Hz, 2 H, (-CH₂-C≡C-TMS)), 2,08 - 1,98 (m, 2 H, (-CH₂-CH₂-CH₂-)), 0,24 (s, 9 H, (-C≡C-Si(CH₃)₃)). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141,44, 122,75, 121,46, 119,82, 112,05, 105,45, 86,61, 41,64, 27,50, 17,41, 0,18. FD-MS: *m/z* = 463,6 [M⁺] (calcd.: 463,28). Elementaranalyse (C₂₀H₂₁Br₂NSi): gem.: 51,76 % C, 4,41 % H, 3,04 % N; calcd.: 51,85 % C, 4,57 % H, 3,02 % N.

8.3.1.4 2,7-Dibrom-*N*-(4-pentynyl)-carbazol (10)

Es werden 4,00 g (8,71 mmol) 2,7-Dibrom-*N*-(5-trimethylsilyl-4-pentynyl)-carbazol (**9**) in 100 mL THF gelöst und mit 50 mL Methanol sowie 6 mL einer 10 %igen Kalilauge versetzt. Die Reaktionslösung wird bei RT unter Lichtausschluss über Nacht

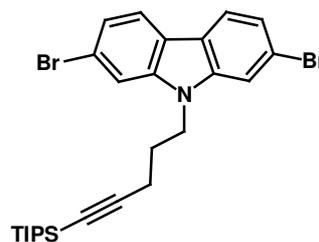


gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abgetrennt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan:DCM 4:1) gereinigt. Ausbeute: 3,00 g (88 %) eines farblosen Feststoffes. Smp.: 85 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7,87 (d, *J* = 8,3 Hz, 2 H, Cz), 7,61 (d, *J* = 1,4 Hz, 2 H, Cz), 7,33 (dd, *J* = 1,5 Hz, *J* = 8,3 Hz, 2 H, Cz), 4,36 (t, *J* = 6,8 Hz, 2 H, (Cz-CH₂-)), 2,37 - 1,85 (m, 5 H, (-CH₂-CH₂-C≡CH)). ¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 141,77, 122,96, 121,85, 121,67, 120,00, 112,51, 83,37, 69,96, 42,12, 27,74, 16,31. FD-MS: *m/z* = 391,8 [M⁺] (calcd.: 391,10). Elementaranalyse (C₁₇H₁₃Br₂N): gem.: 52,22 % C, 3,44 % H, 3,39 % N; calcd.: 52,21 % C, 3,35 % H, 3,58 % N.

8.3.1.5 2,7-Dibrom-*N*-(5-triisopropylsilyl-4-pentynyl)-carbazol (11)

4,80 g (12,2 mmol) 2,7-Dibrom-*N*-(4-pentynyl)-carbazol (10)

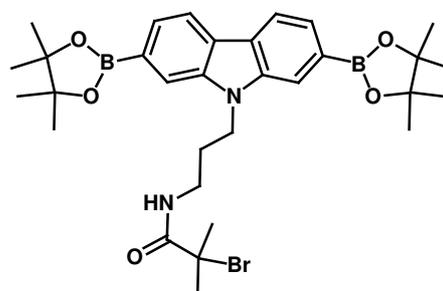
werden in einem ausgeheizten Kolben unter Inertgasatmosphäre in 40 mL abs. THF vorgelegt und auf $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach der tropfenweisen Zugabe von 7,3 mL (14,7 mmol) Lithiumdiisopropylamid wird die Reaktionslösung eine Stunde gerührt.



Anschließend erfolgt die Zugabe von 5,2 mL (24,4 mmol) TIPS-Cl in 30 mL abs. THF und 9,5 mL abs. DMSO. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemperatur ansteigt. Abschließend werden 500 mL 2N Salzsäure zugeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration und dem Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer erfolgt die säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan:EE 95:5). Ausbeute: 3,40 g (51 %) eines farblosen Feststoffes. Smp.: $82\text{ }^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,87 (d, $J = 8,3$ Hz, 2 H, Cz), 7,58 (d, $J = 1,5$ Hz, 2 H, Cz), 7,33 (dd, $J = 1,6$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 2 H, Cz), 4,37 (t, $J = 7,1$ Hz, 2 H, (Cz- CH_2 -)), 2,35 (t, $J = 6,5$ Hz, 2 H, (Cz- CH_2 - CH_2 - CH_2 -)), 2,13 - 1,89 (m, 2 H, (Cz- CH_2 - CH_2 - CH_2 -)), 1,12 (s, 21 H, TIPS). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141,38, 122,77, 121,46, 121,32, 119,84, 111,89, 106,91, 82,29, 41,99, 27,88, 18,77, 17,66, 11,34. FD-MS: $m/z = 547,8$ [M^+] (calcd.: 547,44). Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{NSi}$): gem.: 57,32 % C, 6,23 % H, 2,35 % N; calcd.: 57,04 % C, 6,08 % H, 2,56 % N.

8.3.1.6 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-*N*-(3-(2-brom-2-methylpropionamid)-propyl)-carbazol (13)

1,00 g (1,9 mmol) 2,7-Dibrom-*N*-(3-(2-brom-2-methylpropionamid)-propyl)-carbazol (6) wird in 60 mL abs. Dioxan unter Argonschutzgasatmosphäre gelöst, mit 1,20 g (4,8 mmol) Bis(pinakolatodiboran), 1,80 g (18,0 mmol) Kaliumacetat und 47 mg (3 mol% bezogen auf das Carbazolderivat) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ versetzt und über

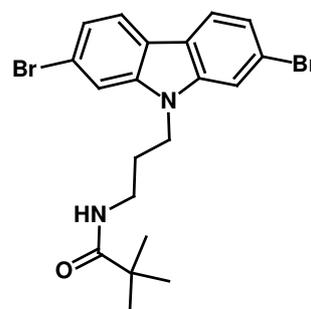


Nacht auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung über Kieselgel filtriert. Abschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (*n*-Hexan:EE 2:1) gereinigt. Ausbeute:

1,00 g (79 %) eines farblosen Feststoffes. Smp.: 223 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8,12 (dd, $J = 0,6$ Hz, 2 H, Cz), 7,90 (s, 2 H, Cz), 7,63 (dd, $J = 0,7$ Hz, $J = 7,8$ Hz, 2 H, Cz), 6,65 (bs, 1 H, (-NH-CO-)), 4,47 (t, $J = 7,2$ Hz, 2 H, (Cz- CH_2 -)), 3,30 (q, $J = 6,5$ Hz, 2 H, (- CH_2 -NH-)), 2,26 - 2,07 (m, 2 H, (- CH_2 - CH_2 - CH_2 -)), 1,91 (s, 6 H, (- $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$)), 1,38 (s, 24 H, (- $\text{B}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_2$)). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 172,37, 140,62, 125,44, 120,39, 115,39, 84,25, 62,60, 40,82, 38,35, 32,59, 29,09, 25,14. FD-MS: $m/z = 623,9$ [M^+] (calcd.: 624,25). Elementaranalyse ($\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{B}_2\text{BrN}_2\text{O}_5$): gem.: 59,54 % C, 7,06 % H, 4,31 % N; calcd.: 59,55 % C, 6,93 % H, 4,48 % N.

8.3.1.7 2,7-Dibrom-*N*-(3-(2,2-dimethylpropionamid)-propyl)-carbazol (14)

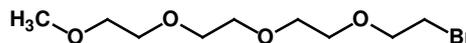
Es werden 0,70 g (1,9 mmol) 2,7-Dibrom-*N*-(3-aminopropyl)-carbazol (5) in ein Gemisch aus 30 mL Dichlormethan und 3,20 g wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (5 %ig) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 10 °C gekühlt. Dann wird innerhalb von zwei Minuten 0,3 mL (2,1 mmol) Pivalinsäurechlorid zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Abtrennung der wässrigen Phase und deren Extraktion mit



Dichlormethan werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und abschließend filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt in einem *n*-Hexan-Ethylacetat-Gemisch (2:1) umkristallisiert. Ausbeute: 0,60 g (67 %) eines farblosen Feststoffes. Smp.: 163 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,86 (d, $J = 8,3$ Hz, 2 H, Cz), 7,49 (d, $J = 1,4$ Hz, 2 H, Cz), 7,32 (dd, $J = 1,5$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 2 H, Cz), 5,60 (bs, 1 H, (-NH-CO-)), 4,24 (t, $J = 7,0$ Hz, 2 H, (Cz- CH_2 -)), 3,24 (q, $J = 6,7$ Hz, 2 H, (- CH_2 -NH-)), 2,07 (q, $J = 6,7$ Hz, 2 H, (- CH_2 - CH_2 - CH_2 -)), 1,11 (s, 9 H, (- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 178,76, 141,07, 122,87, 121,61, 121,36, 119,89, 111,81, 40,99, 38,63, 37,39, 28,74, 27,49. FD-MS: $m/z = 466,2$ [M^+] (calcd.: 466,21). Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$): gem.: 51,50 % C, 4,90 % H, 5,95 % N; calcd.: 51,52 % C, 4,76 % H, 6,01 % N.

8.3.1.8 1-{2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-bromethan (30)

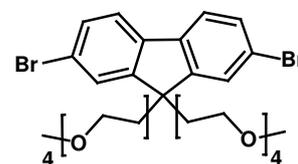
5,80 g (16,1 mmol) 1-(*p*-Tolylsulfonyl)-3,6,9,12-tetraoxotridecan (29) werden unter Argonatmosphäre in



50 mL abs. Aceton gelöst und mit 5,60 g (64,4 mmol) Lithiumbromid versetzt. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von ges. Natriumhydrogencarbonatlösung wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Ausbeute: 4,00 g (92 %) eines farblosen Öles. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3,70 (t, J = 6,3 Hz, 2 H, (Br- CH_2 - CH_2 -O-)) 3,56 - 3,52 (m, 10 H, (-O- CH_2 - CH_2 -O)), 3,44 (dd, J = 3,2 Hz, J = 6,1 Hz, 2 H, (-O- CH_2 - CH_2 -O- CH_3)), 3,36 (t, J = 6,3 Hz, 2 H, (Br- CH_2 - CH_2 -O-)), 3,27 (s, 3 H, (-O- CH_3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 71,63, 70,90, 70,34, 70,31, 70,22, 58,74, 30,10. Elementaranalyse ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BrO}_4$): gem.: 39,76 % C, 7,05 % H; calcd.: 39,87 % C, 7,06 % H.

8.3.1.9 2,7-Dibrom-9,9-di(1-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-fluoren (32)

1,50 g (4,6 mmol) 2,7-Dibromfluoren (31) (Acros) werden unter Inertgasatmosphäre in abs. DMF vorgelegt und mit 508 mg (21,2 mmol, 60 %ige Mineralölsuspension) NaH versetzt. Nach 15 minütigem Rühren bei Raumtemperatur werden entweder a) 4,20 g

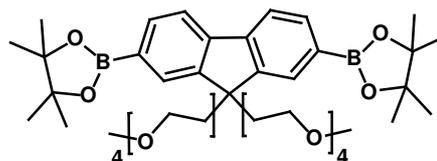


(11,5 mmol) 1-(*p*-Tolylsulfonyl)-3,6,9,12-tetraoxotridecan (29) oder b) 3,10 g (11,6 mmol) 1-{2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-bromethan (30) zugegeben. Anschließend wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wird. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (CHCl_3 :MeOH 9:1) gereinigt. Ausbeute: 3,10 g (96 %) eines gelben Öles für Variante a und b. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,64 - 7,52 (m, 4 H, Fl), 7,49 (dd, J = 1,7 Hz, J = 8,1 Hz, 2 H, Fl), 3,58 - 3,41 (m, 16 H, (-O- CH_2 - CH_2 -O-)), 3,36 - 3,29 (m, 10 H, (- CH_2 -O- CH_3)), 3,16 (dd, J = 3,7 Hz, J = 5,7 Hz, 4 H, (- CH_2 - CH_2 -O- CH_3)), 2,79 (t, J = 7,3 Hz, 4 H, (Fl-(CH_2 - CH_2 -O-) $_2$)), 2,34 (t, J = 7,3 Hz, 4 H, (Fl-(CH_2 - CH_2 -O-) $_2$)). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 151,50, 138,93, 130,87, 127,08, 121,85,

121,63, 72,21, 70,77, 70,66, 70,63, 70,31, 66,98, 58,95, 52,29, 39,75. FD-MS: $m/z = 704,8$ [M^+] (calcd.: 704,48). Elementaranalyse ($C_{31}H_{44}Br_2O_8$): gem.: 52,49 % C, 6,27 % H; calcd.: 52,85 % C, 6,30 % H.

8.3.1.10 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(1-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-fluoren (36)

9,00 g (12,8 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-di(1-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-fluoren (**32**) werden unter Argonschutzgasatmosphäre in 120 mL abs. 1,4-Dioxan gelöst. Nach der Zugabe von 8,10 g (31,9 mmol)



Bis(pinakolatodiboran), 2,90 g (165,5 mmol) Kaliumacetat und 315 mg (3 mol% bezogen auf Fluoren) $PdCl_2(dppf)$ wird das Reaktionsgemisch auf 80 °C über Nacht erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt. Abschließend wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan:EE 5:2) gereinigt. Ausbeute: 4,50 g (44 %) eines farblosen Feststoffes. Smp.: 53 °C. 1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7,85 (s, 2 H, Fl), 7,77 (dd, $J = 0,9$ Hz, $J = 7,5$ Hz, 2 H, Fl), 7,73 (d, $J = 7,5$ Hz, 2 H, Fl), 3,57 - 3,42 (m, 16 H, (- CH_2 -)), 3,36 - 3,28 (m, 10 H, (- CH_2 -O- CH_3)), 3,16 - 3,10 (m, 4 H, (- CH_2 - CH_2 -O- CH_3)), 2,70 - 2,64 (m, 4 H, (Fl-(CH_2 - CH_2 -O-) $_2$)), 2,46 - 2,37 (m, 4 H, (Fl-(CH_2 - CH_2 -O-) $_2$)), 1,37 (s, 24 H, (B-(O-C(CH_3) $_2$) $_2$)). ^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 149,18, 143,56, 134,25, 129,58, 119,89, 84,23, 72,30, 70,84, 70,74, 70,34, 67,23, 58,99, 51,50, 40,01, 25,16. FD-MS: $m/z = 797,1$ [M^+] (calcd.: 798,61). Elementaranalyse ($C_{43}H_{68}Br_2O_{12}$): gem.: 64,41 % C, 8,41 % H; calcd.: 64,67 % C, 8,58 % H.

8.3.2 Synthese der Makromonomere

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ATRP von *tert*-Butylacrylat (1)

CuBr, ggf. $CuBr_2$, *t*-BA, Aceton (p.a.) und destilliertes Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) werden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und mittels „Freeze-and-thaw“-Methode entgast. Vor der Zugabe des ATRP-Initiators (der Carbazol-Starter **6** wird in Aceton gelöst und entgast) wird die Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 60 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktionszeit

wird das Reaktionsgefäß schnell abgekühlt und mit THF verdünnt. Die Abtrennung der Kupferverbindungen erfolgt durch Rühren des Reaktionsgemisches über einen Ionenaustauscher (MARATHON) und anschließende Filtration über neutrales Aluminiumoxid. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in geringen Mengen THF gelöst und in ein Wasser-Methanol-Gemisch (1:1) getropft. Abschließend erfolgt die Gefriertrocknung des Polymers.

Die genauen Mengenangaben, Reaktionszeiten, Ausbeuten und Analysen-Ergebnisse werden für die einzelnen Ansätze im Folgenden beschrieben.

8.3.2.1 Darstellung eines Carbazolmakromonomers durch ATRP (21)

Variante A¹²: Es werden 22 mg (0,15 mmol) CuBr, 47 µL (0,23 mmol) PMDETA, 6,5 mL Aceton und 8,5 mL *t*-BA (58,0 mmol) in einem Schlenkgefäß vorgelegt. Nachdem die Reaktionslösung mittels „Freeze-and-thaw“-Technik entgast wurde, werden 40 mg (0,075 mmol) des ATRP-Starters **6** (gelöst in 1 mL entgastem Aceton) zugegeben und auf 60 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktionszeit (**21a**: 18 Stunden bzw. **21b**: 24 Stunden) wird die Polymerlösung entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift (1) aufgearbeitet.

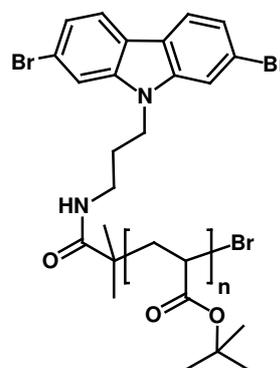


Tabelle 8-1: GPC-Ergebnisse des Carbazolmakromonomers 21a-b (THF/PS-Standard)

Verbindung	t [h]	M _n (UV) [g/mol]	D	M _n (RI) [g/mol]	D	X [%]
21a	18	21 400	1,17	23 800	1,14	20,2
21b	24	24 600	1,17	26 700	1,16	46,3

Variante B¹³: Es werden 240 mg (1,67 mmol) CuBr, 18 mg (0,08 mmol) CuBr₂, 360 µL (1,72 mmol) PMDETA, 3 mL Aceton und 24 mL (164 mmol) *tert.*-Butylacrylat in einem Schlenkgefäß vorgelegt. Das Gemisch wird mittels „Freeze-and-thaw“-Technik entgast und mit 180 mg (0,34 mmol) des ATRP-Starters **6** versetzt, bevor die Reaktionslösung auf 60 °C erwärmt wird. Nach beendeter Reaktionszeit wird die Polymerlösung analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (1) aufgearbeitet.

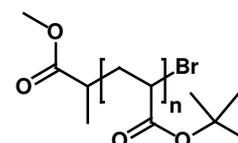
Tabelle 8-2: GPC-Ergebnisse der Carbazolmakromonomere 21c-e (THF/PS-Standard)

Verbindung	t [min]	M _n (UV) [g/mol]	D	M _n (RI) [g/mol]	D	X [%]	M _n (theo.) [g/mol]
21c	180	3760	1,63	5200	1,47	4,6	3380
21d	270	4900	1,30	5600	1,33	2,5	2080
21e	320	6400	1,59	8900	1,35	2,4	2020

Infolge der langen P(*t*-BA)-Ketten zeigten die ¹H-NMR-Spektren für die aromatischen Protonen eine zu geringe Signalintensität, um eine verlässliche Integration und Auswertung der Resultate zu erlauben. Der Nachweis für die Terminierung mit Carbazoleinheiten erfolgte über einen Abgleich der erhaltenen GPC-Ergebnisse mit UV- bzw. RI-Detektoren. Da die Elutionskurven unabhängig vom eingesetzten Detektor nahezu deckungsgleich waren, wurde auf die Anwesenheit von aromatischen Endgruppen geschlossen.

8.3.2.2 ATRP von *tert*-Butylacrylat (42)¹³

In einem Schenkgefäß werden 117 mg (0,81 mmol) CuBr, 9 mg (0,04 mmol) CuBr₂, 3 mL Aceton, 12 mL (82 mmol) *t*-BA, und 180 μL (0,86 mmol) PMDETA vorgelegt und entgast. Nach der Zugabe von 183 μL (1,64 mmol) Methyl-2-brompropionat wird die Reaktionslösung auf 60 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktionszeit erfolgt die Aufreinigung analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (1). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 4,17 - 4,01 (m, (-CH₂-CH(COO(*t*-Butyl)-Br))), 3,63 (s, -(COOCH₃)), 2,21 (bs, (-CH-)), 1,80 (bs, (-CH₂-)), 1,41 (bs, (-C(CH₃)₃)), 1,11 (bs, (-CH-(COOCH₃)-CH₃)). Elementaranalyse (C₂₉₁H₄₉₉BrO₈₄): gem.: 62,31 % C, 10,45 % H; calcd.: 64,48 % C, 9,21 % H.

Tabelle 8-3: Polymerisation von *t*-BA bei 60 °C (THF/PS-Standard)

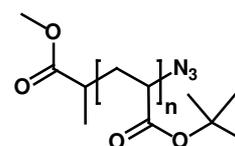
Verbindung	t [min]	M _n (RI) [g/mol]	M _w (RI) [g/mol]	D	P _n	X [%]	M _n (theo.) [g/mol]
42a	280	1700	2100	1,23	13	90	2900
42b	320	5300	6500	1,23	41	95	6080

Tabelle 8-4: Bestimmung der Molmassenverteilung von P(*t*-BA) 42a-b mittels MALDI-TOF (DHB, Kaliumsalz)

Verbindung	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	P _n	M _n (theo.) [g/mol]
42a	1880	2170	1,15	15	2900
42b	4500	4700	1,04	35	6080

8.3.2.3 Azid-Terminierung der Poly(*tert.*-butylacrylat)ketten (43)¹⁴

10,00 g (2,2 mmol) P(*t*-BA) **42b** werden in einem Gemisch aus 155 mL DMF und 6 mL Wasser gelöst und mit 325 mg (5,0 mmol) NaN₃ versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von Dichlormethan wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Polymer durch Gefriertrocknung getrocknet. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 3,78 - 3,71 (m, (-CH₂-CH(COO(*t*-Butyl)-N₃))), 3,63 (s, -(COOCH₃)), 2,20 (bs, (-CH-)), 1,80 (bs, (-CH₂-)), 1,41 (bs, (-C(CH₃)₃)), 1,15 (bs, (-CH-(COOCH₃)-CH₃)). Die Umsetzung von **42a** verläuft analog der beschriebenen Methode. Elementaranalyse (C₃₄₀H₅₈₃N₃O₉₈): gem.: 64,76 % C, 9,26 % H, 0,66 % N; calcd.: 67,52 % C, 8,63 % H, 0,62 % N.

Tabelle 8-5: GPC-Ergebnisse des P(*t*-BA) 43a-b (THF/PS-Standard)

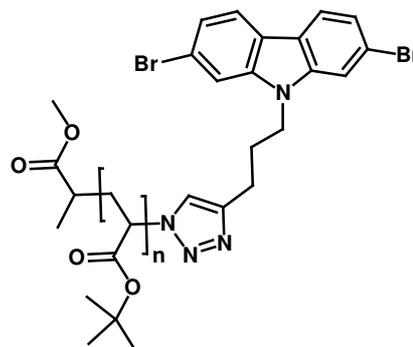
Verbindung	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	P _n	X [%]
43a	2100	2530	1,20	16	86
43b	6100	7000	1,14	48	98

Tabelle 8-6: Ergebnisse der MALDI-TOF-Untersuchungen (DHB, Kaliumsalz) der azidterminierten P(*t*-BA) 43a-b (isotopisch)

43a	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet	43b	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet
P(<i>t</i> -BA) ₁₀ -N ₃	1449 Da	1449 Da	P(<i>t</i> -BA) ₁₀ -N ₃	1450 Da	1449 Da
P(<i>t</i> -BA) ₁₁ -N ₃	1577 Da	1577 Da	P(<i>t</i> -BA) ₁₁ -N ₃	1578 Da	1577 Da
P(<i>t</i> -BA) ₁₂ -N ₃	1705 Da	1705 Da	P(<i>t</i> -BA) ₁₂ -N ₃	1706 Da	1705 Da
P(<i>t</i> -BA) ₁₃ -N ₃	1833 Da	1833 Da	P(<i>t</i> -BA) ₁₃ -N ₃	1834 Da	1833 Da

8.3.2.4 Darstellung eines Carbazolmakromonomers mittels „Click“-Reaktion (44)¹⁵

Es werden unter Argonatmosphäre 50 mg (0,13 mmol) der Alkinkomponente **10** mit 1,5 Äquivalenten des azidterminierten P(*t*-BA) **43b** in 6,6 mL abs. DMF gelöst und mit 0,5 Äquivalenten CuBr sowie 0,5 Äquivalenten PMDETA versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung über neutrales Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Polymerlösung wird in ein Methanol-Wasser-Gemisch (1:1) getropft und abschließend mittels Gefriertrocknung getrocknet. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff erhalten. Die Umsetzung mit **43a** verläuft analog.



Die Polymerlösung wird in ein Methanol-Wasser-Gemisch (1:1) getropft und abschließend mittels Gefriertrocknung getrocknet. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff erhalten. Die Umsetzung mit **43a** verläuft analog. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,87 (d, *J* = 8,3 Hz, Cz), 7,57 (d, *J* = 1,4 Hz, Cz), 7,32 (dd, *J* = 1,4 Hz, *J* = 8,5 Hz, Cz), 4,38 - 4,33 (m, (Cz-CH₂-)), 3,62 (s, (-COOCH₃)), 2,72 (bs, (-CH₂-Triazol)), 2,25 (bs, (-CH-) & (-CH₂-CH₂-CH₂-) im Acrylat), 1,80 (bs, (-CH₂-)), 1,41 (bs, (-C(CH₃)₃)), 1,11 (bs, (-CH-(COOCH₃)-CH₃)). Elementaranalyse (C₁₄₀H₂₂₄Br₂N₄O₃₆): gem.: 65,21 % C, 7,66 % H, 2,03 % N; calcd.: 62,31 % C, 8,31 % H, 2,08 % N.

Tabelle 8-7: GPC-Ergebnisse der Carbazolmakromonomere **44a-b** mittels „Click“-Reaktion (THF/PS-Standard)

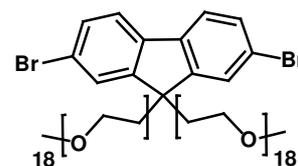
Verbindung	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	X [%]
44a	2250	2570	1,14	97
44b	5100	6300	1,22	97

Tabelle 8-8: Ergebnisse der MALDI-TOF-Untersuchung (DHB, Kaliumsalz) des azidterminierten P(*t*-BA) **44a** (isotopisch) und **44b** (nicht isotopisch)

44a	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet	44b	K-Addukt gemessen	K-Addukt berechnet
Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₁₂	2094	2094	Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₂₄	3635	3635
Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₁₃	2222	2222	Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₂₅	3764	3764
Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₁₄	2350	2350	Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₂₆	3892	3892
Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₁₅	2478	2478	Cz-Triazol-P(<i>t</i> -BA) ₂₇	4019	4020

8.3.2.5 2,7-Dibrom-9,9-di(polyethylenoxidmonomethylether)-fluoren (73)

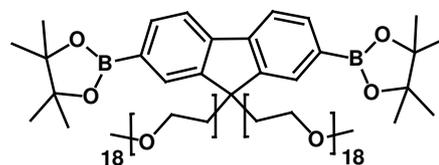
Es werden unter Argonschutzgasatmosphäre 0,87 g (2,67 mmol) 2,7-Dibromfluoren (**31**) (Acros) in wasserfreiem DMF gelöst und mit 293 mg (12,2 mmol) NaH (60 %ige Mineralölsuspension) versetzt. Nach 20 Minuten Rühren werden 5,00 g (2,67 mmol) Methoxy-



(polyethylenoxid)-bromid (750 Da, Rapp Polymere) **72** (**a-b** aufgrund unterschiedlicher Chargen) zugegeben und die Reaktionslösung wird drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Abschließend wird das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (DCM:MeOH 9:1) gereinigt. Ausbeute: 4,57 g (90 %) eines farblosen Öles. MALDI-TOF (Dithranol): **73a** $M_n = 2190$ g/mol, $M_w = 2250$ g/mol, $D = 1,02$. **73b** $M_n = 1910$ g/mol, $M_w = 1950$ g/mol, $D = 1,02$. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 7,58 (d, $J = 1,6$ Hz, 2 H, Fl), 7,55 (d, $J = 8,1$ Hz, 2 H, Fl), 7,48 (dd, $J = 1,7$ Hz, $J = 8,1$ Hz, 2 H, Fl), 3,62 - 3,44 (m, 134 H, (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -)), 3,36 - 3,28 (m, 10 H, (- $\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$)), 3,18 - 3,12 (m, 4 H, (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$)), 2,75 (t, $J = 7,3$ Hz, 4 H, (Fl-($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -) $_2$)), 2,33 (t, $J = 7,3$ Hz, 4 H, (Fl-($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -) $_2$)). $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 151,52, 138,96, 130,89, 127,09, 121,86, 121,66, 72,25, 71,61, 70,85, 70,80, 70,77, 70,72, 70,65, 70,32, 67,00, 58,96, 52,33, 39,79. Elementaranalyse ($\text{C}_{87}\text{H}_{156}\text{Br}_2\text{O}_{36}$): gem.: 52,54 % C, 9,08 % H; calcd.: 53,92 % C, 8,06 % H.

8.3.2.6 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di(polyethylenoxidmonomethylether)-fluoren (74)

Es werden 2,00 g (1,00 mmol) des 2,7-Dibromfluorenderivates **73a** bzw. **73b** unter Argonatmosphäre in 30 mL abs. 1,4-Dioxan gelöst und mit 1,27 g (5,00 mmol) Bis(pinakolatodiboran), 46 mg (0,06 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$

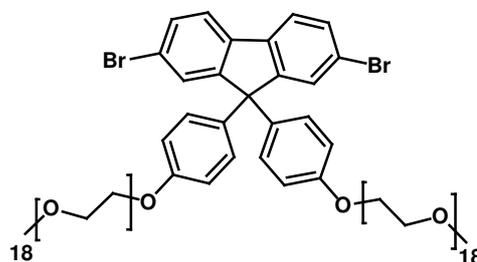


und 2,46 g (25,00 mmol) Kaliumacetat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mittels Säulenchromatographie (DCM:MeOH 9:1). Ausbeute: 1,49 g (68 %) eines wachsartigen Feststoffes. MALDI-TOF (Dithranol): **74a** $M_n = 2260$ g/mol, $M_w =$

2320 g/mol, $D = 1,02$. **74b** $M_n = 1970$ g/mol, $M_w = 2020$ g/mol, $D = 1,02$. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 7,90 - 7,67 (m, 6 H, Fl), 3,69 - 3,42 (m, 134 H, (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -)), 3,38 - 3,27 (m, 10 H, (- $\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$)), 3,18 - 3,09 (m, 4 H, (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$)), 2,73 - 2,62 (m, 4 H, (Fl-($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -) $_2$)), 2,47 - 2,34 (m, 4 H, (Fl-($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -) $_2$)), 1,37 (s, 24 H, TIPS). $^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 149,07, 143,48, 134,18, 129,49, 119,82, 84,15, 72,25, 70,85, 70,78, 70,76, 70,72, 70,64, 70,22, 70,06, 67,14, 58,95, 51,42, 39,90, 25,10. Elementaranalyse ($\text{C}_{99}\text{H}_{180}\text{B}_2\text{O}_{40}$): gem.: 56,82 % C, 9,88 % H; calcd.: 58,53 % C, 8,87 % H.

8.3.2.7 2,7-Dibrom-9,9-di(4-phenyl-(polyethylenglykolmonomethylether))-fluoren (77)¹⁰

Es werden 511 mg (1,00 mmol) des Fluorenderivates **76** und 1,88 g (2,50 mmol) Methoxy-(polyethylenoxid)-bromid (750 Da) in 9,2 mL 4-Methyl-2-pentanone gelöst und mit 251 mg (2,55 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 40 Stunden Erhitzen unter Rückfluss wird das



Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt wurde, erfolgt die säulenchromatographische Reinigung (DCM:MeOH 9:1). Ausbeute: 1,88 g (93 %) eines wachsartigen Feststoffes. MALDI-TOF (Dithranol): **77a** $M_n = 2040$ g/mol, $M_w = 2090$ g/mol, $D = 1,02$. **77b** $M_n = 2060$ g/mol, $M_w = 2100$ g/mol, $D = 1,02$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- D_6) δ [ppm] = 8,01 - 7,78 (m, 2 H, Fl), 7,59 (dd, $J = 1,7$ Hz, $J = 7,3$ Hz, 4 H, Fl), 7,20 - 7,01 (m, 4 H, Ph), 6,89 (d, $J = 8,9$ Hz, 4 H, Ph), 4,24 - 4,00 (m, 4 H, (Ph-O- CH_2 -)), 3,86 - 3,70 (m, 4 H, (Ph-O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -)), 3,68 - 3,38 (m, 136 H, (- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -)), 3,29 (s, 6 H, (-O- CH_3)). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, Aceton- D_6) δ [ppm] = 159,21, 155,00, 139,01, 137,43, 131,85, 130,00, 129,89, 123,35, 122,34, 115,48, 72,73, 71,48, 71,33, 71,15, 70,36, 68,41, 65,41, 58,88. Elementaranalyse ($\text{C}_{99}\text{H}_{164}\text{Br}_2\text{O}_{38}$): gem.: 54,96 % C, 7,79 % H; calcd.: 56,04 % C, 7,74 % H.

8.3.3 Arbeitsvorschriften für Polymersynthesen

8.3.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für SUZUKI-Polykondensationen

Variante A für einen alternierenden Aufbau

Die Dibrom- und die Diboronsäureesterkomponenten werden in äquimolaren Mengen in einem Schlenkgefäß in Toluol gelöst ($c = 0,18 \text{ mol/L}$) und mit 6,5 Moläquivalenten (bezogen auf die Diboronsäureesterkomponente) Tetraethylammoniumhydroxidlösung (Et_4NOH , 35 wt% in H_2O) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch dreimal mittels „Freeze-and-thaw“-Methode entgast. Nach der Zugabe von 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) unter Argongegenstrom wird die Reaktionslösung auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Polykondensation wird beendet, wenn die Viskosität der Lösung deutlich angestiegen ist. Danach erfolgt die Verdünnung der Polymerlösung durch die Zugabe von Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Wasser bis zur pH-Neutralität der wässrigen Phase gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen der organischen Phase erfolgt die Polymerfällung in Abhängigkeit der Polarität des Polymers entweder in Methanol oder *n*-Hexan. Zur Filtration werden Membranfilter verwendet. Die Trocknung der Polymere erfolgt im Hochvakuum bei Raumtemperatur.

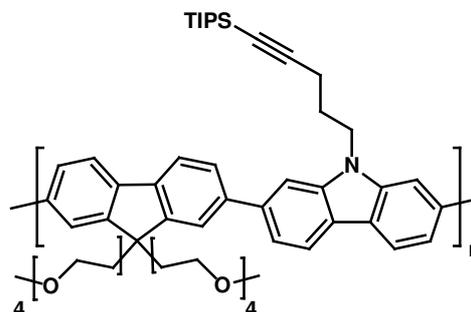
Variante B für einen statistischen Aufbau

Die Synthese der statistisch aufgebauten Polymere erfolgt analog der Variante A. Allerdings wird das Monomer, das mit über 50 % im Produkt enthalten sein soll, sowohl als Dibrom- als auch als Diboronsäureesterderivat eingesetzt. Dabei ist es wichtig, dass die beiden Kupplungsgruppen in äquimolaren Mengen im Reaktionsansatz vorliegen, um eine hohen Umsatz und somit ein hochmolekulares Produkt zu erzielen.

Die exakten Mengenangaben, Ausbeuten und Analysenergebnisse werden im Folgenden aufgeführt. Da es bei den NMR-spektroskopischen Messungen häufig zu Überlagerungen mehrerer Signale gekommen ist, erfolgte die Integration teilweise über einen größeren Bereich. Dies sollte lediglich dazu dienen, um beispielsweise eine Abschätzung der Verhältnisse zwischen unterschiedlichen Polymersegmenten (aromatischer Anteil, funktionelle Gruppen) zu ermöglichen.

8.3.3.2 Synthese von Poly(*N*-(5-(triisopropylsilyl)4-pentynyl)-2,7-carbazol)-(9,9-di-(tetraethylenglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)) (46) und (49)

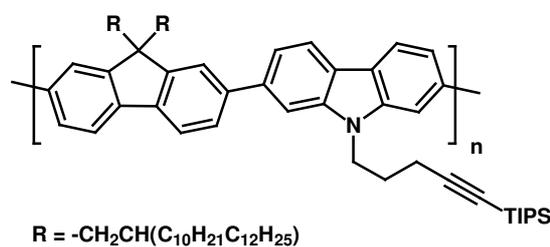
Alternierender Aufbau (46): Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift A werden 1,78 g (3,25 mmol) des 2,7-Dibromcarbazols **11** mit 2,60 g (3,25 mmol) des Diboronsäureesters **36** zwei Stunden bei 90 °C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird das Polymer in Petrolether gefällt. Ausbeute: 2,76 g (63 %) eines gelben Feststoffes. GPC: THF, PS: $M_n = 18100$ g/mol; $M_w = 64800$ g/mol; $D = 3,60$; THF, PPP: $M_n = 13100$ g/mol; $M_w = 34800$ g/mol; $D = 2,65$. UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 392$ nm. PL (THF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 422$ nm. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 8,25 - 7,64 (m, 12 H, (Cz + Fl)), 4,67 (s, 2 H, (Cz-CH₂-)), 3,46 - 2,28 (m, 42 H, ((-CH₂-), (-CH₃))), 1,11 (s, 21 H, TIPS). Elementaranalyse ($\text{C}_{57}\text{H}_{77}\text{O}_8\text{NSi}$): gem.: 70,93 % C, 7,26 % H, 1,35 % N; calcd.: 73,46 % C, 8,27 % H, 1,50 % N.



Statistischer Aufbau (49): Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B für statistisch aufgebaute Copolymere werden 440 mg (0,62 mmol) des 2,7-Dibromfluorenderivates **32** mit 114 mg (0,18 mmol) des Carbazols **18** und 356 mg (0,45 mmol) des Fluorenderivates **36** 30 Minuten bei 90 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung erfolgt die Polymerfällung in *n*-Hexan. Ausbeute: 514 mg (56 %) eines gelben Feststoffes. GPC: THF, PS: $M_n = 41400$ g/mol; $M_w = 151800$ g/mol; $D = 3,70$; THF, PPP: $M_n = 27400$ g/mol; $M_w = 73400$ g/mol; $D = 2,70$. UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 393$ nm. PL (THF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 422$ nm. Elementaranalyse: gem.: 66,21 % C, 8,30 % H, 0,34 % N. Beim alternierenden Copolymer **46** beträgt der berechnete Stickstoffgehalt 1,35 %. Daraus folgt, dass der Carbazolanteil im statistischen Copolymer **49** bei 13 % liegt (Kapitel 3.2.3.3).

8.3.3.3 Synthese von Poly(*N*-(5-(triisopropylsilyl)4-pentynyl)-2,7-carbazol)-(9,9-di(2-decyltetradecyl)-2,7-fluoren)) (47) und (50)

Alternierender Aufbau (47): Die Copolymerisation von 456 mg (0,46 mmol) des Fluorenderivates **35** mit 250 mg (0,46 mmol) des Carbazolmonomers **11** erfolgt unter der allgemeinen Arbeitsvorschrift A für alternierende Copoly-



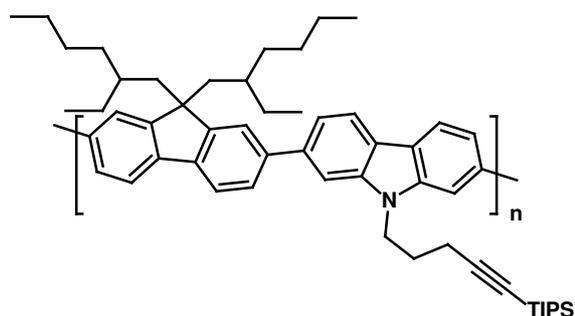
mere. Das Reaktionsgemisch wird für fünf Stunden bei 90 °C gerührt und nach der Aufreinigung in Methanol gefällt. Ausbeute: 478 mg (68 %) eines gelben Feststoffes. GPC: THF, PS: $M_n = 15100$ g/mol; $M_w = 39100$ g/mol; $D = 2,60$; THF, PPP: $M_n = 11000$ g/mol; $M_w = 22800$ g/mol; $D = 2,10$. UV-vis (THF): $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 389$ nm. PL (THF): $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 421$ nm. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 8,41 - 7,28 (m, 12 H, (Cz + Fl)), 4,61 (s, 2 H, (Cz- CH_2 -)), 2,51 - 2,24 (m, 8 H, Alkyl), 1,36 - 0,70 (m, 117 H, (Alkyl, TIPS)). Elementaranalyse ($\text{C}_{87}\text{H}_{137}\text{NSi}$): gem.: 84,53 % C, 11,26 % H, 0,99 % N; calcd.: 85,36 % C, 11,20 % H, 1,14 % N.

Statistischer Aufbau (50): Für ein statistisch aufgebautes Copolymer werden 574 nm (0,58 mmol) des Dibromfluorenmonomers **35**, 450 mg (0,41 mmol) des Boronsäureesters **38** und 106 mg (0,17 mmol) des Carbazolderivates **18** unter den allgemein beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei 90 °C wird die Reaktionslösung aufgereinigt und zur Polymerfällung in Methanol getropft. Ausbeute: 723 mg (65 %) eines gelben, zähen Feststoffes. GPC: THF, PS: $M_n = 15200$ g/mol; $M_w = 28200$ g/mol; $D = 1,85$; THF, PPP: $M_n = 10800$ g/mol; $M_w = 17300$ g/mol; $D = 1,60$. UV-vis (THF): $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 382$ nm. PL (THF): $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 418$ nm. Elementaranalyse: gem.: 86,14 % C, 14,01 % H, 0,25 % N \rightarrow 14 % Carbazolanteil im Copolymer (Berechnung siehe 8.3.3.2).

8.3.3.4 Synthese von Poly((*N*-(5-(triisopropylsilyl)-4-pentynyl)-2,7-carbazol)-((9,9-di(2-ethylhexyl)-2,7-fluoren)) (48) und (51)

Alternierender Aufbau (48): Für den alternierenden Aufbau werden 587 mg (0,91 mmol) des Boronsäureesters **39** und 500 mg (0,91 mmol) des Carbazols **11** für drei Stunden bei 90 °C gerührt. Nach der Reinigung wird das Polymer in Petrolether gefällt. Ausbeute: 972 mg (89 %) eines gelben Feststoffes. GPC:

THF, PS: $M_n = 18600$ g/mol; $M_w = 38100$ g/mol; $D = 2,05$; THF, PPP: $M_n = 13000$ g/mol; $M_w = 22400$ g/mol; $D = 1,73$. UV-vis (THF): $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 391$ nm. PL (THF): $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 419$ nm. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 8,24 - 7,18 (m, 12 H, (Cz + Fl)), 4,61 (s, 2 H, (Cz- CH_2 -)), 2,49 - 2,22 (m, 8 H, ($-\text{CH}_2-$) + (Cz- CH_2 - CH_2 - CH_2 -)), 1,36 - 0,65 (m, 51 H, (Alkyl,

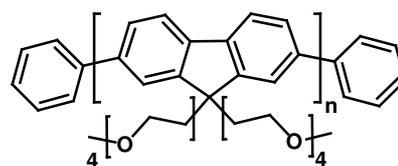


TIPS)). Elementaranalyse ($C_{55}H_{73}NSi$): gem.: 84,23 % C, 8,87 % H, 1,58 % N; calcd.: 85,16 % C, 9,41 % H, 1,80 % N.

Statistischer Aufbau (51): Die Umsetzung von 316 mg (0,58 mmol) des 2,7-Dibromfluorenderivates **34**, 265 mg (0,41 mmol) des Boronsäureesters **39** und 106 mg (0,17 mmol) des Carbazolderivates **18** erfolgt unter den allgemein beschriebenen Arbeitsvorschriften für statistische Copolymere. Die Reaktionszeit beträgt eine Stunde bei 90 °C. Nach der Aufreinigung wird das Polymer in Methanol gefällt. Ausbeute: 408 mg (59 %) eines gelben Feststoffes. GPC: THF, PS: $M_n = 20000$ g/mol; $M_w = 47100$ g/mol; $D = 2,40$; THF, PPP: $M_n = 14000$ g/mol; $M_w = 27000$ g/mol; $D = 1,93$. UV-vis (THF): $\lambda_{max}^{abs} = 386$ nm. PL (THF): $\lambda_{max}^{em} = 418$ nm. Elementaranalyse: 85,33 % C, 10,81 % H, 0,41 % N \rightarrow 11 % Carbazolanteil im Copolymer (Berechnung siehe 8.3.3.2).

8.3.3.5 Synthese von Poly(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (79)

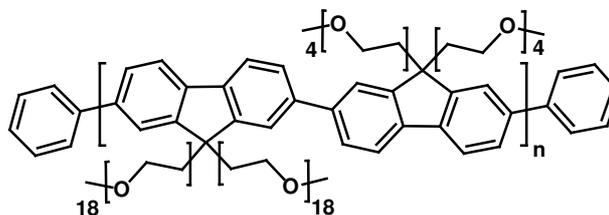
Es werden analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für alternierend aufgebaute Polymere 617 mg (0,88 mmol) der Boronsäurekomponente **36** mit 700 mg (0,88 mmol) des Dibromfluorenmonomers **32** für eine Stunde bei 90 °C



gerührt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von 0,19 mL (1,75 mmol) Brombenzol beendet. Nach weiteren 30 Minuten werden 213 mg (1,75 mmol) Phenylboronsäure unter Argongegenstrom als zweites Endcapping-Reagenz zugesetzt. Nachdem die Reaktionslösung nochmals 30 Minuten bei 90 °C gerührt wurde, wird die Polymerlösung mit Dichlormethan verdünnt und entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift gereinigt. Abschließend wird das Polymer in Petrolether gefällt. Ausbeute: 981 mg (75 %) eines gelben Feststoffes. GPC: THF, PS: $M_n = 22300$ g/mol; $M_w = 77650$ g/mol; $D = 3,50$; THF, PPP: $M_n = 15900$ g/mol; $M_w = 39700$ g/mol; $D = 2,50$. UV-vis (THF): $\lambda_{max}^{abs} = 393$ nm; Film = $\lambda_{max}^{abs} = 384$ nm. PL (THF): $\lambda_{max}^{em} = 422$ nm; Film = $\lambda_{max}^{em} = 431$ nm. 1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 7,98 - 7,68 (m, 6 H, Fl), 3,53 - 3,18 (m, 30 H, (-CH₂-), (-O-CH₃)), 2,93 (s, 4 H, (-CH₂-)), 2,60 (s, 4 H, (-CH₂-)) Elementaranalyse ($C_{31}H_{44}O_8$): gem.: 68,79 % C, 8,36 % H; calcd.: 68,38 % C, 8,09 % H.

8.3.3.6 Synthese von Poly[(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-di(polyethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)] (81)

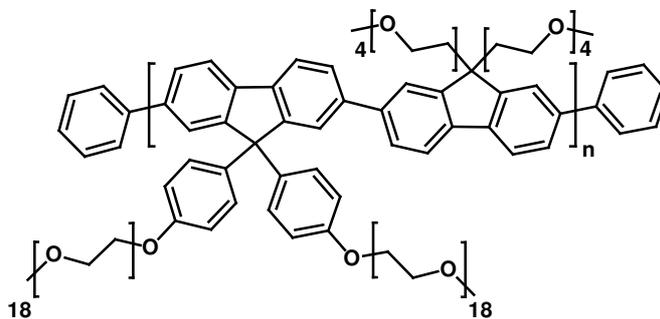
Es werden 488 mg (0,26 mmol) des Makromonomers **73** mit 205 mg (0,26 mmol) des Boronsäureesters **36** in 20 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit 10 mL einer 1M Natriumhydrogencarbonatlösung



versetzt. Anschließend erfolgen die Entgasung mittels „Freeze-and-thaw“-Technik und die Zugabe von 2,7 mg Pd(PPh₃)₄ unter Argongegenstrom. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 90 °C gerührt. Danach werden erneut 10 mg (5 mol%) des Boronsäureesters zugegeben und die Reaktion für drei Tage fortgesetzt. Zur Terminierung der Kupplungsgruppen erfolgt zunächst die Zugabe von 0,05 mL (0,50 mmol) Brombenzol und nach weiteren 12 Stunden von 62 mg (0,50 mmol) Phenylboronsäure. Nachdem die Reaktionslösung nochmals über Nacht bei 90 °C gerührt wurde, wird die Polymerlösung mit Dichlormethan verdünnt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abschließend erfolgt die Polymerfällung in *n*-Hexan. Ausbeute: **81a** 515 mg (74 %), **81b** 544 mg (78 %) eines zähen Feststoffs (a und b infolge zwei getrennter Reaktionsansätze). GPC: **81a** THF, PS: M_n = 23400 g/mol; M_w = 149400 g/mol; D = 6,40; **81b** THF, PS: M_n = 11200 g/mol; M_w = 29800 g/mol; D = 2,65; **81a** THF, PPP: M_n = 17000 g/mol; M_w = 70100 g/mol; D = 4,15; **81b** THF, PPP: M_n = 9700 g/mol; M_w = 19100 g/mol; D = 1,97. UV-vis (THF): **81a** λ_{max}^{abs} = 392 nm; Film: λ_{max}^{abs} = 397 nm; **81b** λ_{max}^{abs} = 385 nm; Film: λ_{max}^{abs} = 388 nm. PL (THF): **81a** λ_{max}^{em} = 421 nm; Film: λ_{max}^{em} = 425 nm; **81b** λ_{max}^{em} = 420 nm; Film: λ_{max}^{em} = 424 nm. ¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 7,86 - 7,78 (m, 12 H, Fl), 3,65 - 3,29 (m, 168 H (-CH₂-), (-CH₃)), 3,25 (s, 4 H, (-CH₂-)), 2,92 (s, 4 H, (-CH₂-)), 2,58 (s, 4 H, (-CH₂-)), 2,06 (s, 8 H, (-CH₂-)). Elementaranalyse (C₁₁₈H₂₀₀O₄₄): gem.: 62,35 % C, 8,79 % H; calcd.: 61,03 % C, 8,62 % H.

8.3.3.7 Synthese von Poly[(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-di(4-phenyl-(polyethylglykolmonomethylether))-2,7-fluoren)] (82)

Variante A: Es werden 612 mg (0,30 mmol) des Makromonomers **77** und 240 mg (0,30 mmol) des Boronsäureesters **36** in 15 mL 1,4 Dioxan gelöst und mit 10 mL 1M Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach dem Entgasen mittels „Freeze-and-



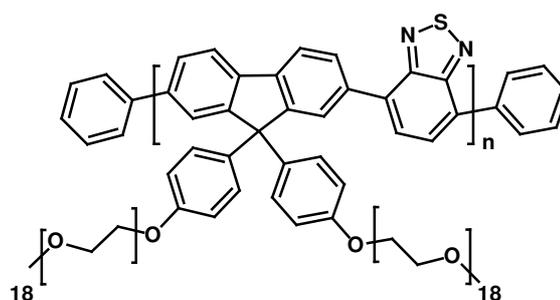
thaw“-Technik erfolgt die Zugabe von 3,2 mg Pd(PPh₃)₄ im Argongegenstrom. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage auf 90 °C erhitzt, bevor erneut 12 mg des Boronsäureesters **36** zugegeben werden. Nach weiteren drei Tagen wird die Reaktion durch die Zugabe von 0,03 mL (0,30 mmol) Brombenzol beendet. Die Lösung wird für weitere drei Stunden bei 90 °C gerührt, bevor als zweites Endcapping-Reagenz 37 mg (0,30 mmol) Phenylboronsäure zugegeben werden. Nachdem die Reaktion für ebenfalls drei Stunden fortgesetzt wurde, wird die Polymerlösung mit Dichlormethan verdünnt, mit Wasser bis zur pH-Neutralität der wässrigen Phase gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die eingeeengte Lösung wird zur Polymerfällung in *n*-Hexan getropft. Das Polymer wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 432 mg (51 %) eines zähen, gelben Feststoffs. GPC: THF, PS: M_n = 14600 g/mol; M_w = 22800 g/mol; D = 1,57; THF, PPP: M_n = 10300 g/mol; M_w = 14500 g/mol; D = 1,41. UV-vis (THF): λ_{max}^{abs} = 386 nm; Film: λ_{max}^{abs} = 390 nm. PL (THF): λ_{max}^{em} = 421 nm; Film: λ_{max}^{em} = 425 nm.

Variante B: Es werden 240 mg (0,30 mmol) des Boronsäureesters **36** mit 612 mg (0,30 mmol) des Makromonomers **77** in 7 mL THF gelöst und mit 0,82 mL Et₄NOH (35 wt%, H₂O) versetzt. Nach dem Entgasen durch „Freeze-and-thaw“-Methode werden unter Argongegenstrom 3,3 mg Pd(PPh₃)₄ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für sechs Stunden auf 80 °C erwärmt, bevor erneut 12 mg des Boronsäureesters **36** zugesetzt werden. Nach weiteren zwei Stunden Reaktionszeit erfolgt der Abbruch der Polykondensation durch die Zugabe von 0,03 mL (0,30 mmol) Brombenzol. Der Reaktionsansatz wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Anschließend werden 37 mg (0,30 mmol) Phenylboronsäure als zweites Endcappings-Reagenz zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird die Polymerlösung mit Dichlormethan verdünnt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die eingeeengte Lösung wird zur Polymerfällung in *n*-Hexan getropft. Abschließend wird das Polymer im

Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 633 mg (74 %) eines zähen, gelben Feststoffes. GPC: THF, PS: $M_n = 22300$ g/mol; $M_w = 43100$ g/mol; $D = 1,93$; THF, PPP: $M_n = 15200$ g/mol; $M_w = 25100$ g/mol; $D = 1,65$. UV-vis (THF): $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 391$ nm; Film: $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 392$ nm. PL (THF): $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 421$ nm; Film: $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 426$ nm. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 7,92 - 6,84 (m, 20 H, Fl + Cz + Ph), 4,07 (s, 4 H, (Ph-O- CH_2 -)), 3,79 (s, 4 H, (Ph-O- CH_2 - CH_2 -)), 3,58 (bs, 148 H, (- CH_2 -)), 3,49 - 3,29 (m, 20 H, (- CH_2 -)), 3,18 (s, 4 H, (- CH_2 -)), 2,85 (s, 4 H (- CH_2 -)), 2,48 (s, 4 H, (- CH_2 -)). Elementaranalyse ($\text{C}_{130}\text{H}_{208}\text{O}_{46}$): gem.: 61,16 % C, 8,41 % H; calcd.: 62,30 % C, 8,31 % H.

8.3.3.8 Synthese von Poly[(9,9-di(4-phenyl-(polyethylenglykolmonomethylether))-2,7-fluoren)-*alt*-benzothiadiazol] (84)

Es werden 100 mg (0,26 mmol) des Boronsäureesters **83** (Synthese Don Cho, MPI für Polymerforschung¹⁶) mit 526 mg (0,26 mmol) des Dibromfluorenderivates **77** in 6 mL THF gelöst und mit 0,70 mL Et_4NOH versetzt. Anschließend erfolgen die Entgasung mittels



„Freeze-and-thaw“-Methode und die Zugabe von 2,8 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ im Argongegenstrom. Das Reaktionsgemisch wird für drei Stunden auf 80 °C erwärmt. Die Polykondensation wird durch die Zugabe von 0,05 mL Brombenzol beendet. Nachdem die Reaktion für eine Stunde fortgesetzt wurde, werden 62,7 mg Phenylboronsäure als zweites Terminierungsreagenz zugesetzt und die Reaktionslösung für weitere zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Abschließend wird die Polymerlösung mit Dichlormethan verdünnt, mit Wasser bis zur pH-Neutralität der wässrigen Phase gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Polymer wird in *n*-Hexan gefällt. Ausbeute: 394 mg (63 %) eines gelben Feststoffes. GPC: THF, PS: $M_n = 24200$ g/mol; $M_w = 39100$ g/mol; $D = 1,62$; THF, PPP: $M_n = 16000$ g/mol; $M_w = 23200$ g/mol; $D = 1,45$. UV-vis (THF): $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 321$ nm, 450 nm; Film: $\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 321$ nm, 450 nm. PL (THF): $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 532$ nm; Film: $\lambda_{\max}^{\text{em}} = 548$ nm. $^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 8,11 - 6,82 (m, 16 H, (Fl + Ph + BTDA)), 4,06 (bs, 4 H, (Ph-O- CH_2 -)), 3,78 (bs, 4 H, (Ph-O- CH_2 - CH_2 -)), 3,57 - 3,49 (m, 136 H, (- CH_2 -)), 3,33 (s, 6 H, (-O- CH_3)). Elementaranalyse ($\text{C}_{105}\text{H}_{166}\text{O}_{44}\text{N}_2\text{S}$): gem.: 58,52 % C, 7,73 % H, 1,40 % N, 0,89 % S; calcd.: 57,53 % C, 7,58 % H, 1,28 % N, 1,46 % S.

8.3.3.9 Synthese von Poly[(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)-stat-(9,9-di(2-ethylhexyl)-2,7-fluoren)] (86)

Die Darstellung erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für statistische Copolymere. Dazu werden 5, 10 bzw. 15 mol% des polaren Fluorens **32** mit 50 mol% des Boronsäureesters **39** und 45, 40 bzw. 35 mol% des Fluorens **34** für 1,5 Stunden bei 90 °C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wird das Polymer (gelb) in Methanol gefällt. UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 391 \text{ nm}$. PL (THF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 419 \text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 7,87 - 7,36 (m, 6 H, Fl), 3,48 - 3,32 (m, (-CH₂-CH₂-O-)), 2,91 (s, (-CH₂-)_{TEG}), 2,55 (s, (-CH₂-)_{TEG}), 2,11 (s, Alkyl), 0,91 - 0,60 (m, Alkyl).

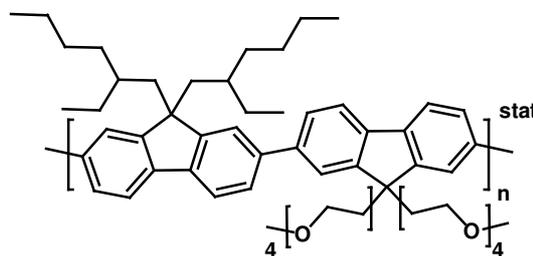
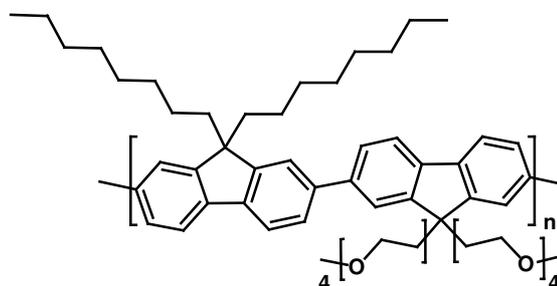


Tabelle 8-9: Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung des polaren Anteils und GPC-Ergebnisse der Polyfluorene 86a-c (THF/PS-Standard, PPP-Standard)

Verbindung	Fl-TEG im Ansatz [%]	Fl-TEG im Polymer [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	Ausbeute [%]
86a	5	4,7	16000 11900	50100 28300	3,10 2,40	64
86b	10	10,1	12900 9700	36600 21600	2,85 2,20	57
86c	15	15,6	20500 14900	69800 37700	3,40 2,55	68

8.3.3.10 Synthese von Poly[(9,9-di(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren)-stat-(9,9-di(*n*-octyl)-2,7-fluoren)] (87)

Die Polymerisation erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für statistisch aufgebaute Copolymere. In Abhängigkeit des zu erzielenden Anteils an TEG-Seitenketten werden 5, 10 bzw. 15 mol% des polaren Fluorenderivates **32** mit 50 mol% des



Diboronsäureesters **37** und 45, 40 bzw. 35 mol% des Dibromfluorenenmonomers **33** umgesetzt. Die Reaktionszeit beträgt 1,5 Stunden. Nach der Aufreinigung wird das Copolymer (gelb) in Methanol gefällt. UV-vis (THF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 393 \text{ nm}$. PL (THF): $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} = 420 \text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] = 7,87 - 7,73 (m, Fl), 3,64 - 3,26 (m, (-CH₂-CH₂-O-)), 2,86 (s,

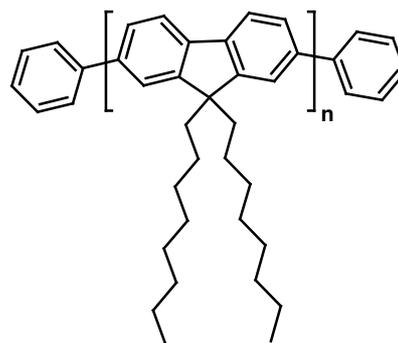
(-CH₂-)_{TEG}, 2,68 (s, (-CH₂-)_{TEG}), 2,17 (s, Alkyl), 1,22 - 1,16 (m, Alkyl), 0,84 - 0,81 (m, Alkyl).

Tabelle 8-10: Ergebnisse der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung des polaren Anteils und GPC-Ergebnisse der Polyfluorene 87a-c (THF/PS-Standard, PPP-Standard)

Verbindung	Fl-TEG im Ansatz [%]	Fl-TEG im Copolymer [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Ausbeute [%]
87a₁	5	5,3	15700 11800	58200 31900	3,70 2,70	65
87a₂	5	4,7	40400 26600	159700 76300	3,95 2,90	67
87b₁	10	11,4	16900 12400	53500 29900	3,15 2,40	68
87b₂	10	11,3	16800 12600	69200 37000	4,10 2,95	65
87b₃	10	9,4	20200 14300	59400 32700	2,95 2,30	63
87b₄	10	10,3	16200 23300	37000 68800	2,30 2,95	59
87c₁	15	14,8	11400 8500	24000 14900	2,10 1,76	36
87c₂	15	16,1	18400 13500	74000 39200	4,00 2,90	68

8.3.3.11. Synthese von Poly(9,9-di(*n*-octyl)-2,7-fluoren) (93)

Die Polymerisation erfolgt unter den in der allgemeinen Arbeitsvorschrift beschriebenen Bedingungen. Dazu werden 500 mg (0,91 mmol) der Dibromkomponente **33** mit 586 mg (0,91 mmol) des Boronsäureesters **37** für eine Stunde bei 90 °C umgesetzt. Nach der Aufreinigung wird das Polymer in Methanol gefällt. Ausbeute: 696 mg (98 %) eines gelben Feststoffes. GPC: THF, PS: M_n =

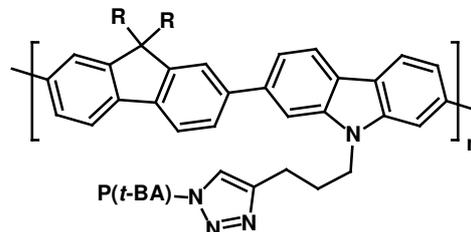


16000 g/mol; M_w = 44000 g/mol; D = 2,75; THF, PPP: M_n = 11600 g/mol; M_w = 25000 g/mol; D = 2,15. ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] = 7,89 - 7,74 (m, 6 H, Fl), 2,17 (bs, 4 H, (Fl-(CH₂)₂-)), 1,23 - 1,15 (m, 24 H, (-CH₂-)), 0,84 - 0,80 (m, 6 H, (-CH₃)). ¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 152,25, 140,89, 140,47, 129,15, 127,48, 126,50, 126,50, 121,90, 120,35, 55,82, 40,77, 32,19, 30,40, 29,65, 29,62, 24,36, 23,00, 14,23. Elementaranalyse (C₂₉H₄₀): gem.: 89,03 % C, 10,00 % H; calcd.: 89,69 % C, 10,31 % H

8.3.4 Polymeranaloge Reaktionen

8.3.4.1 Einführung der P(*t*-BA)-Seitenketten mittels *in situ* „Click“-Reaktion (52-53)¹⁷

Für die *in situ* „Click“-Reaktion werden jeweils 100 mg der Copolymere **47** und **51** mit 1,25 Äquivalenten des azidterminierten P(*t*-BA) **43b** in 15 mL THF gelöst. Nach dem Entgasen mittels „Freeze-and-thaw“-Technik werden 0,008 Äquivalente Kupfersulfat, 0,08 Äquivalente Natriumascorbat sowie 1,10 Äquivalente Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, 1M THF mit 5 % H₂O) unter Argongegenstrom zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 40 °C erwärmt und für drei Tage gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Abschließend werden die Polymere in Methanol gefällt und im Hochvakuum getrocknet.



Ra = -CH₂CH(C₁₀H₂₁C₁₂H₂₅)
Rb = -CH₂CH(C₂H₅C₄H₉)

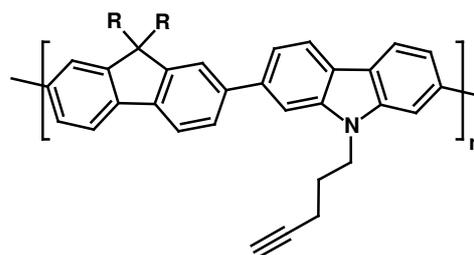
Tabelle 8-11: GPC-Ergebnisse der Copolymere 52-53 nach der *in situ* „Click“-Reaktion (THF, PS-Standard; PPP-Standard), statistisches Polymer ist grau unterlegt

Verbindung	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Ausbeute [mg]
52	29200 20000	209100 91500	7,15 4,60	66,7
53	35100 24100	395000 148300	11,25 7,85	88,5

Die Bestimmung des Pfropfungsgrades erfolgte anhand von ¹H-NMR- und IR-spektroskopischen Messungen. Dabei zeigte sich, dass für **52** und **53** mittels beider Analysemethoden eine quantitative Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe erzielt wurde. Allerdings war für beide Verbindungen keine Umsetzung aller Alkylgruppen erreicht worden.

8.3.4.2 Darstellung der Copolymere 54-59 durch Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe¹⁸

Jeweils 100 mg der Copolymere **46-51** werden in 25 mL THF gelöst und mit 1,2 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, 1M THF) pro TIPS-Schutzgruppe versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der Rückstand in Dichlormethan gelöst, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Polymere mit Alkylsubstituenten werden in Methanol und die mit TEG-Seitenketten in *n*-Hexan gefällt.



Ra = $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}_{12}\text{H}_{25})$
 Rb = $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9)$
 Rc = $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$

Tabelle 8-12: GPC-Ergebnisse der Copolymere 54-59 nach der Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe (THF, PS-Standard; PPP-Standard); statistische Polymer sind grau unterlegt

Verbindung	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Ausbeute [mg]
54	13900* -	26000* -	1,88* -	1700
55	16400 11800	58800 31400	3,60 2,65	134
56	21500 14700	62600 33000	2,90 2,25	64
57	39200 25700	143200 69000	3,65 2,70	247
58	12800 9300	23600 14800	1,84 1,60	96
59	21600 15200	96800 47700	4,50 3,10	158

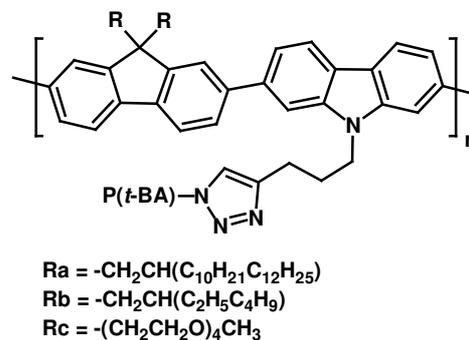
*Aufgrund der schlechten Löslichkeit in THF wurde stattdessen DMF verwendet.

54: ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8,25 - 7,64 (m, 12 H, (Cz + Fl)), 4,72 (bs, 2 H, (Cz-CH₂-)), 3,46 - 2,28 (m, 42 H (-CH₂-), (-CH₃)). **56:** ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8,21 - 7,49 (m, 12 H, (Cz + Fl)), 4,64 (bs, 2 H, (Cz-CH₂-)), 2,34 - 2,16 (m, 5 H, (Cz-CH₂-CH₂-CH₂-C≡CH)), 0,93 - 0,61 (m, 34, (-CH₂-) + (-CH₃)). **55:** ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 8,66 - 7,19 (m, 12 H, (Cz + Fl)), 4,64 (s, 2 H, (Cz-CH₂-)), 2,35 - 2,09 (m, 5 H, (Cz-CH₂-CH₂-CH₂-C≡CH)), 1,26 - 0,82 (m, 98 H, (-CH₂-), (-CH₃)).

Infolgedessen, dass die Lage der detektierten Peaks unabhängig vom Polymeraufbau (statistisch oder alternierend) war, wurden an dieser Stelle die alternierenden Derivate beschrieben. Diese hatten den Vorteil, dass die Signalintensitäten des Carbazolbaustein höher als bei den statistischen Polymeren waren.

8.3.4.3 Darstellung der Kammpolymere 60-65 durch „Click“-Reaktion der P(*t*-BA)-Ketten

Für die Einführung der geschützten Polyelektrolytseitenketten werden die Copolymere ohne TIPS-Schutzgruppe **54-59** mit 1,20 Äquivalenten der azidterminierten P(*t*-BA)-Kette **43b** unter Argonatmosphäre in 20 mL abs. Toluol gelöst und mit 0,5 Äquivalenten frisch gereinigtem CuBr^I versetzt. Anschließend werden 0,50 Äquivalente PMDETA



zugegeben, wobei die Lösung klar, grün wird. Dann wird die Reaktionslösung für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wird die Polymerlösung über neutrales Aluminiumoxid filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in THF aufgenommen. Die Copolymere mit Alkylketten werden in Methanol und die mit TEG-Ketten in Hexan gefällt.

Tabelle 8-13: Charakterisierung der Kammpolymere 60-65 nach der „Click“-Reaktion der P(*t*-BA)-Ketten (THF, PS-Standard; PPP-Standard), statistische Polymere sind grau unterlegt; die UV-vis- und Fluoreszenzmessungen wurden in THF durchgeführt

Verbindung	m (Hauptkette) [mg]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	Ausbeute [mg]	λ _{max} ^{abs} [nm]	λ _{max} ^{em} [nm]
60	300*	103800 58300	316400 138300	3,05 2,35	560	395	424
61	100	47900 44800	133500 64900	2,80 2,20	108	395	422
62	80	66000 40300	688000 224400	10,40 5,55	113	393	420
63	200	74100 47000	229000 106800	3,10 2,30	221	394	421
64	100	15300 10900	35200 20500	2,30 1,88	78	379	417
65	100	41000 25500	70100 38400	1,70 1,51	15	387	419

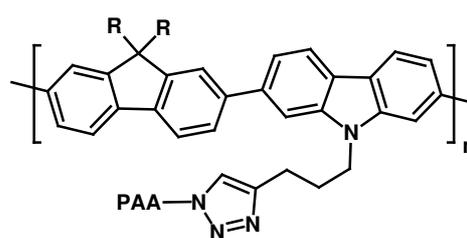
* in 20 mL abs. DMF gelöst

Die durchgeführten ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass eine genaue Zuordnung der Signale im Aromatenbereich aufgrund von Signalüberlagerungen des 1,2,3-Triazol-Protons mit den Peaks der konjugierten Hauptkette nicht möglich war. Des Weiteren besaßen einige Signale, wie z. B. das für die Methylengruppe direkt am Carbazolstickstoff, infolge des hohen Anteils an *t*-BA-Gruppen eine zu geringe Intensität, so dass keine

Detektion möglich war. Aus diesem Grund erfolgten ergänzend IR-spektroskopische Messungen. Diese zeigten, dass die Schwingungsbande für endständige Alkine bei 3300 cm^{-1} bei den Copolymeren **60-65** vollständig verschwunden war. Daraus wurde geschlussfolgert, dass eine quantitative Pfropfung aller Kupplungsgruppen entlang der Rückgrate mit P(*t*-BA)-Ketten stattgefunden hat.

8.3.4.4 Synthese der Polyelektrolytkampolymere (66-71)¹⁹

Für die Überführung der geschützten Precursorpolymere **60-65** in die Polyelektrolytkampolymere **66-71** werden diese in Dichlormethan gelöst und mit 5,0 Äquivalenten Trifluoressigsäure versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein brauner Niederschlag gebildet wird. Nach beendeter Reaktionszeit



Ra = $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}_{12}\text{H}_{25})$
 Rb = $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9)$
 Rc = $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$

wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mehrmals mit Wasser bis zur pH-Neutralität der wässrigen Phase gewaschen. Abschließend wird das Polymer mittels Gefriertrocknung getrocknet.

Tabelle 8-14: Charakterisierung der Polyelektrolytkampolymere 66-71; statistische Polymere sind grau unterlegt; die UV-vis- und Fluoreszenzmessung wurden in DMF durchgeführt

Verbindung	m (Precursor) [mg]	Ausbeute [mg]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm]
66	100	93	402	427
67	95	93	404	428
68	65	29	398	426
69	185	100	404	427
70	37	36	380	423
71	15	10	unlöslich	unlöslich

Infolge der geringen Löslichkeit der Polyelektrolytkampolymere **66-70** sowie der langen PAA-Seitenketten wurden mittels NMR-Spektroskopie (DMF- D_7) keine integrierbaren Signale für die aromatischen Protonen der konjugierten Rückgrate detektiert. Folglich war eine Angabe dieser Daten nicht möglich. Um jedoch eine Aussage über die Quantität der Schutzgruppenabspaltung treffen zu können, wurde überprüft ob der Signal für die *tert.*-

Butylgruppe bei 1,44 ppm nicht mehr vorlag. Es zeigte sich, dass bei den Kammpolymeren **66-69** keine vollständige Freisetzung der Polyacrylsäure stattgefunden hat. Zur Abschätzung des Hydrolysegrades wurde das Integrationsverhältnis zwischen der Methylestergruppe am ATRP-Initiator zu den Methylgruppen in der Schutzgruppe ermittelt. Dieses betrug maximal 3:2, so dass eine nahezu quantitative Abspaltung erzielt wurde.

8.4 Synthese von Kern-Schale-Partikeln

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Kern-Schale-Partikeln

Es werden zwei Lösungen (1 + 2) aus jeweils 100 mg des konjugierten Emulgators **86** bzw. **87** und 11,7 g Toluol hergestellt. Zur Polymerlösung 1 wird 1,0 g Natronlauge und zu Polymerlösung 2 1,0 g Zinkacetatlösung gegeben. Durch Ultraschalleintrag mittels Ultraschallfingers (70 Watt, 3 Minuten, 20 kHz) werden aus den jeweiligen Polymerlösungen 1 + 2 die inverse Emulsionen 1 + 2 gebildet. Diese beiden inversen Emulsionen (1 + 2) werden vereint und nochmals durch Ultraschall (70 Watt, 3 Minuten, 20 kHz) behandelt. Danach wird die resultierende inverse Emulsion 3 auf 65 °C am Rotationsverdampfer erwärmt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird zunächst die wässrige Phase und dann die organische Phase bei vermindertem Druck entfernt. Nachdem die Kern-Schale-Partikel über Nacht im Hochvakuum getrocknet worden sind, werden 100 mL Milli-Q-Wasser zugegeben. Zum Entfernen von Salzurückständen wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Kern-Schale-Partikel filtriert und mittels Gefriertrocknung getrocknet.

8.4.1 Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle

8.4.1.1 Zinkoxid-Partikel Synthese unter Verwendung des Polyfluorens **86a-c**

Die Darstellung erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Kapitel 8.4).

Tabelle 8-15: Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle **86a-c, $c(\text{Zn}(\text{Ac})_2) = 0,60 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaOH}) = 1,02 \text{ mol/L}$**

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	Reflexe der Wurtzitstruktur	Anorganischer Anteil im Partikel (TGA) [%]	R_h (DLS) [nm]
88a	86a	~ 5	Schwach und breit	24	85
88b	86b	~ 10	Schwach und breit	7	115
88c	86c	~ 15	Schwach und breit	35	7 & 90

8.4.1.2 Zinkoxid-Partikel Synthese unter Verwendung des Polyfluorens 87a-c

Die Darstellung erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Kapitel 8.4).

Tabelle 8-16: Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle, L = Länge der Partikel

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	c (NaOH) [mol/L]	c (Zn(Ac) ₂) [mol/L]	L (TEM) [nm]	R _h (DLS) [nm]
89	87b ₃	~ 10	2,04	1,20	300	143

Tabelle 8-17: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung der Tröpfchengröße in der Emulsion und der redispersierten Partikel

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	c (NaOH) [mol/L]	c (Zn(Ac) ₂) [mol/L]	R _h (Emulsion) [nm]	R _h (Partikel) [nm]
89a	87a ₁	~ 5	2,04	1,20	72	112
89b	87a ₁	~ 5	1,02	0,60	106	117
90a	87b ₂	~ 10	2,04	1,20	87	112
90b	87b ₂	~ 10	1,02	0,60	99	123
91a	87c ₂	~ 15	2,04	1,20	100	165
91b	87c ₂	~ 15	1,02	0,60	102	116

Tabelle 8-18: Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle unter Verwendung unterschiedlich konzentrierter Zinksalzlösungen

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	c (NaOH) [mol/L]	c (Zn(Ac) ₂) [mol/L]	Anorganischer Anteil im Partikel (TGA) [%]
89a	87a ₁	~ 5	2,04	1,20	31
89b	87a ₁	~ 5	1,02	0,60	18
90a	87b ₂	~ 10	2,04	1,20	32
90b	87b ₂	~ 10	1,02	0,60	28
91a	87c ₂	~ 15	2,04	1,20	34
91b	87c ₂	~ 15	1,02	0,60	23

8.4.1.3 Darstellung von Zinkoxid-Partikeln in Gegenwart eines Cotensids

Das Zwei-Emulsions-Verfahren wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (Kapitel 8.4) durchgeführt. Allerdings erfolgt eine Zugabe von jeweils 50 mg Span 80 zu den Polymerlösungen 1 + 2.

Tabelle 8-19: Synthese von Zinkoxid-Partikeln mit Polyfluorenhülle unter Einsatz von je 50 mg Span 80 pro inverser Emulsion

Verbindung	Emulgator	TEG-Anteil [%]	c (NaOH) [mol/L]	c (Zn(Ac) ₂) [mol/L]	R _h (DLS) [nm]
92	87b ₁	~ 10	1,02	0,60	~ 200

8.5 Allgemeine Angaben zur Probenvorbereitung

Probenvorbereitung für UV-vis- und PL-Spektroskopie

Die Polymerfilme für die UV-vis- und Fluoreszenzmessungen wurden durch „drop-casting“ auf Quarzglas-Objekträgern, die zuvor mit „Helmanex“-Lösung gereinigt worden waren, hergestellt. Die Einstellung der unterschiedlichen pH-Werte erfolgte durch Zugabe von verdünnter Natronlauge bzw. Salzsäure.

Probenvorbereitung für die dynamische Lichtstreuung

Die zu untersuchenden Polymerproben wurden im jeweiligen Lösungsmittel mit einer Konzentration von 1 mg/mL gelöst und direkt vor der Messung mittels Spritzenfilter (5,0 µm bzw. 0,45 µm) filtriert. Für die Untersuchung der Kern-Schale-Partikel wurden die für die SEM-Aufnahmen hergestellten Dispersionen mittels Spritzenfilter (5,0 µm bzw. 0,45 µm) filtriert und gemessen.

Probenvorbereitung für die AFM-Messungen

Die Polymerlösung ($c \sim 10^{-6}$ mol/L) wurde entweder mittels „drop-casting“ oder „spin-coating“ auf eine frisch gereinigte Mica-Oberfläche aufgetragen. Bei dem „drop-casting“ Verfahren fand die anschließende Lösungsmittelverdampfung in einer gesättigten Atmosphäre statt.

Probenvorbereitung für SEM-Aufnahmen der Kern-Schale-Partikel

Für SEM-Aufnahmen wurden 32 mg der Kern-Schale-Partikel in 20 mL Toluol über Nacht redispersiert und mittels „drop-casting“ auf einen Siliziumwafer aufgebracht.

8.6 Literaturverzeichnis

- ¹ Lutz, J. F.; Börner, H. G.; Weichenhan, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 514.
- ² Leonard, L.; Lygo, B.; Procter, G. *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- ³ Dierschke, F.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Synthesis* **2003**, *16*, 2470.
- ⁴ Dierschke, F. *Dissertation* Universität Mainz **2005**.
- ⁵ Fruth, A. *Dissertation* Universität Mainz **2009**.
- ⁶ Snow, A. W.; Foos, E. E. *Synthesis* **2003**, *4*, 509.
- ⁷ Xia, C.; Advincula, R. C. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5854.
- ⁸ Thiem, H.; Jandke, M.; Hanft, D.; Strohrriegel, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 370.
- ⁹ Park, J.-H.; Cho, N. S.; Jung, Y. K.; Cho, H.-J.; Shim, H.-K.; Kim, H.; Lee, Y. S. *Organic Electronics* **2007**, *8*, 272.
- ¹⁰ Brunner, K.; van Dijken, A.; Börner, H.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035.
- ¹¹ Becker, H. G. O. *Organikum*, 21 Aufl.; Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 552.
- ¹² Treat, N. D.; Ayres, N.; Boyes, S. G.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 26.
- ¹³ Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4039.
- ¹⁴ Golas, P. L.; Tsarevsky, N. V.; Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6451.
- ¹⁵ Vogt, A. P.; Sumerlin, B. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5286.
- ¹⁶ Don, C. *Dissertation* Universität Mainz **2010**.
- ¹⁷ Englert, D. C.; Bakbak, S.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5868.
- ¹⁸ Bauer, R. E.; Clark, C. G.; Müllen, K. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1275.
- ¹⁹ Zhang, M.; Breiner, T.; Mori, H.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2003**, *44*, 1449.