

Effiziente Strategie zur Herstellung von engverteilten Polyfluorenen und monodispersen, diskreten Oligofluorenen durch präparative GPC

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von
Julia Wollmann
geboren in Augsburg

1. Gutachter Prof. Dr. Peter Strohriegl
2. Gutachterin Prof. Dr. Anna Köhler

Tag der Einreichung: 28.04.2020

Tag des Kolloquiums: 17.09.2020

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2016 bis April 2020 in Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Peter Strohriegl angefertigt.

Amtierender Direktor der Graduiertenschule: Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Peter Strohriegl, Gutachter

Prof. Dr. Anna Köhler, Gutachterin

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt, Ersatzprüfer

Prof. Dr. Rainer Schobert

Prof. Dr. Markus Retsch, Vorsitzender des Prüfungsausschusses

*Depending on the circumstance, you should be: hard as a diamond, flexible as a willow,
smooth-flowing like water, or as empty as space.*

- O-Sensei Morihei Ueshiba (1883 – 1969, Begründer der Kampfkunst Aikido)

Abkürzungsverzeichnis

Moleküle und Polymere

AcOH	Essigsäure
AlOx	Aluminiumoxid
Br	Brom
B(OR) ₂	Bororsäureestereinheit
(Bu) ₄ NBr	Tetrabutylammoniumbromid
C18	<i>n</i> -Octadecylgruppe
C-Atom	Kohlenstoffatom
CBP	4,4'-Di(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl
C ₆ D ₆	deutertes Benzol
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CHCl ₃	Chloroform
COD	1,5-Cyclooctadien
DCTB	Trans-2-(3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden)malononitril
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid
H-Atom	Wasserstoffatom
HCl	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
KOH	Kaliumhydroxid
mCBP	3,3-Di(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)biphenyl
mCP	1,3-Di(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)benzol
Milli-Q Wasser	Reinstwasser
mTHF	2-Methyltetrahydrofuran
MEH-PPV	Poly(2-mehtoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinylen)
NaCl	Natriumchlorid
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat

NaOH	Natriumhydroxid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NH ₃	Ammoniak
Ni	Nickel
Ni(COD) ₂	Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel
Ni(dppp)Cl ₂	Dichloro[1,3-bis(diphenylphosphin)propan]nickel
OCz	Oligo(2,7-heptadecan-9-yl)-9 <i>H</i> -carbazol
OFO	Oligo(9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren)
OH	Hydroxygruppe
P3AT	Poly(3-alkylthiophen-2,5-diyl)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
Ph	Phenyleinheit
PBI	Perylenbisimid
PCz	Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9 <i>H</i> -carbazol
PEG	Polyethylenglykol
PFO	Poly(9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren)
Pd	Palladium
Pd(dppf)Cl ₂	1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)-dichlorid
Pd(P(<i>o</i> -Tol) ₃) ₄	Tetrakis(tri- <i>o</i> -tolyl-phosphin)palladium(0)
Pd(P ^{<i>t</i>} Bu ₃) ₂	Bis(tri- <i>tert</i> -butylphosphin)palladium(0)
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)
Pd(PPh ₃)Cl	Bis(triphenylphosphin)palladium-chlorid
P(OEt) ₃	Triethylphosphit
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)
TCB	4,4',4''-Tris(<i>N</i> -carbazolyl)phenyl)
TCTA	4,4',4''-Tris(<i>N</i> -carbazolyl)triphenylamin
THF	Tetrahydrofuran
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser

Physikalische Größen und Einheiten

Å	Angström
a.u.	arbitrary units – willkürliche Einheit
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
δ	chemische Verschiebung
D_M	Dispersität
E	Schwingungsenergie
eV	Elektronenvolt
f_β	Anteil der β -Phase im Absorptionsspektrum
g	Gramm
μg	Mikrogramm
Gew. %	Gewichtsprozent
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
Hz	Hertz
kDa/Da	Kilodalton/Dalton
K	Kelvin
λ	Wellenlänge
L	Liter
ppm	parts per million - Millionstel
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
M_n	Zahlenmittel
mol %	Molprozent
mol	Mol
M_w	Gewichtsmittel
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
μg	Mikrogramm
n	Schwingungsquantenzahl
N	Stoffmenge / Kettenlänge

nm	Nanometer
o.d.	optical density – optische Dichte
p	Umsatz
ps	Pikosekunden
Q_i	Normalkoordinate
r	Verhältnis der Monomere zum Zeitpunkt Null
R_i	Position des Atomkerns
T_c	kritische Übergangstemperatur
T_g	Glastemperatur
T_β	Übergangstemperatur von der amorphen zur β -Phase
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ω	Frequenz
$\bar{\chi}$	Polymerisationsgrad

Sonstiges

CTCP	Catalyst Transfer Condensation Polymerisation
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DOS	Density of States
dd	dupliziertes Dublett (NMR)
EC	Endcapper
et al.	et alii – und andere
Excimer	Excited Dimer – angeregtes Dimer
GDM	Gaussian Disorder Model
GRIM	Grignard Metathese
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital - höchstes besetztes Orbital eines Moleküls
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography - Hochdruckflüssigchromatographie
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry - Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma

LC	Liquid Chromatography - Flüssigchromatographie
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital - niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls
m	Multiplett (NMR)
MALDI-ToF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization — Time of Flight Mass Spectrometry - Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse
MPLC	Middle Pressure Liquid Chromatography - Mitteldruckflüssigchromatographie
MW	Molekulargewicht
n	Wiederholungseinheit
NMR	Nuclear Magnetic Resonance - Kernspinresonanz
NP	Normalphasen(kieselgel)
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OPV	organische Photovoltaik
OLED	Organic Light Emitting Diode – organische Leuchtdiode
p.a.	pro analysi – zur Analyse
PL	Photolumineszenz
prepGPC	präparative Gelpermeationschromatographie
RP	Reversed Phase (Kieselgel)
rr	regioregulär
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
S ₀	Singulett-Grundzustand
S ₁	erster angeregter Singulett-Zustand
SEC	Size Exclusion Chromatography - Gelpermeationschromatographie
t	Triplett (NMR)
T ₁	erster angeregter Triplett-Zustand
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
ü.N.	über Nacht
UV	Ultraviolett

Inhaltsverzeichnis

1	Summary / Zusammenfassung.....	1
1.1	Summary	1
1.2	Zusammenfassung.....	5
2	Einleitung.....	9
2.1	Organische Halbleiter	9
2.1.1	Überblick	9
2.1.2	Elektronische Prozesse	12
2.2	Synthese konjugierter Polymere	18
2.2.1	Klassische Polymerisationen	18
2.2.2	Kontrollierte Polymerisationen	22
2.3	Polyfluorene und Polycarbazole.....	28
2.3.1	Polyfluorene	28
2.3.2	Polycarbazole	30
2.3.3	Struktur-Eigenschafts-Beziehung.....	33
2.4	Oligofluorene und Oligocarbazole	37
2.4.1	Oligofluorene.....	37
2.4.2	Oligocarbazole.....	40
3	Ziel der Arbeit	45
4	Ergebnisse.....	49
4.1	Kontrollierte Polymerisation	49
4.1.1	Synthese des Katalysators.....	50
4.1.2	Synthese des AB-Monomers	51
4.1.3	Polymerisation.....	61
4.1.4	Fazit	66
4.2	Klassische Polymerisation und Separation durch präparative GPC.....	67
4.2.1	Suzuki Kupplung als klassische Polykondensation	68
4.2.2	Yamamoto Kupplung als klassische Polykondensation.....	77

4.2.3	Separation durch Gelpermeationschromatographie.....	82
4.2.4	Separation von monodispersen Oligo(2,7-carbazolen) und engverteilten Poly(2,7-carbazolen).....	93
4.2.5	Fazit	102
4.3	Spektroskopische Untersuchungen	103
4.3.1	Temperaturabhängige Absorptions- und Emissionsmessungen	104
4.3.2	Untersuchung des Aggregationsverhaltens	109
4.3.3	Fazit	112
5	Experimenteller Teil	113
5.1	Chemikalien und Lösungsmittel	113
5.2	Messgeräte und Hilfsmittel	114
5.3	Synthesen	117
5.3.1	Monomere.....	117
5.3.2	Katalysator.....	121
5.3.3	Endcapper.....	122
5.3.4	Polymere	124
5.4	Separation monodisperser Oligomere und engverteilter Polymere mittels präparativer GPC	135
5.5	Probenaufschluss für die ICP-MS Messungen.....	136
6	Literaturverzeichnis.....	137
7	Poster, Präsentation und Publikation.....	147
8	Anhang	149
9	Danksagung	155
10	Eidesstattliche Versicherung und Einverständniserklärung.....	157

1 Summary / Zusammenfassung

1.1 Summary

Conjugated polymers are typically used as organic semiconductors in organic solar cells, light emitting diodes (OLED) and field effect transistors (OFET).

Their electrical and optical properties depend on their chemical structure, molecular weight, its distribution, and end groups. For the investigation of this structure-property-relationship narrowly distributed polymers and discrete, monodisperse oligomers as model samples are required. Poly(9,9-di-*n*-octylfluorene) (PFO) is an established conjugated polymer with a broad spectrum of attractive properties, such as efficient blue photo- and electroluminescence and interesting phase behaviour. Whilst the structurally very similar poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazole (PCz) has been much less investigated, it is highly interesting due to its properties such as high carrier mobility, stability, and similarities to polyfluorene which have to be investigated.

Two synthetic strategies were used for a comparative study. Firstly, the controlled polycondensation (Catalyst-Transfer Condensation Polymerization - CTCP) and, secondly, a classical polycondensation with subsequent separation by preparative size exclusion chromatography (prepSEC). The temperature-dependent absorption and emission as well as their aggregation behaviour of a set of narrowly distributed polyfluorenes and discrete oligofluorenes were spectroscopically investigated in more detail.

CTCP compares to classical polycondensation by being based on intramolecular transfer of the catalyst $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ to the growing chain end and the resulting chain growth mechanism. Controlled polymerization has been used to obtain narrowly distributed PFOs.^[1-6] The selected conditions allowed us to achieve a high molecular weight whilst maintaining narrow distribution (M_n 17.7 kDa, Đ_M 1.33).^[2]

First the catalyst $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ was synthesized according to the literature.^[7] The successful reaction was monitored by $^1\text{H-NMR}$ measurements.

The AB-monomer 9,9-dioctyl-2-bromo-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl-fluorene, which was required for the polymerisation, was synthesized by bromination of the

monobrominated fluorine derivative 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-*n*-octylfluorene with bromine and *N*-bromosuccinimide (NBS) as reactants. However, this reaction has limited success and alternative reactions had to be considered. Thus, the fluorene derivative 2,7-dibromodioctylfluorene was borylated with 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan. The raw product was further purified by two following liquid chromatographies (with reversed phase and normal silica gel) and resulted in an increase of purity from 52.0 % to 98.9 % verified by HPLC measurements.

Next, the controlled Suzuki coupling was performed. Due to the oxygen sensitivity of the catalyst $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$, the polymerization was carried out in inert gas and was stopped by the addition of hydrochloric acid.^[2] The light yellow polymer is obtained in a yield of 94 % with a molecular weight M_n of 6.5 kDa and a dispersity of 2.6. We concluded from our results and a comparison with Yokozawa et al.^[2] (M_n 17.7 kDa, \bar{D} of 1.33) that an additional reaction mechanism had taken place.

Furthermore, the end-group analysis using MALDI-ToF measurements verified Ph/H end groups as the expected main series and Ph/Ph and H/Ph as sub-series. The sub-series confirmed our earlier conclusions regarding the reaction mechanism. Until now, CTCP is reported mainly for polythiophenes (P3HT) and has resulted in low dispersity and defined end groups (M_n 17.6 kDa, \bar{D} 1.28).^[8] Adapting the method for other conjugated polymers, such as polyfluorenes, causes further unsatisfying results (M_n 17.7 kDa, \bar{D} 1.33).^[2]

Alternatively, we studied a novel concept – the combination of a classical Suzuki polymerization with an additional endcapper followed by a separation with preparative size exclusion chromatography (prepSEC). This gives simultaneous access to narrowly distributed polymers and discrete, monodisperse oligomers. A similar concept has only been described by Lawrence et al.^[9] with oligo-9,9-di-*n*-fluorene synthesized from dimer to pentamer and without narrowly distributed polymers.

The first step of our method is the classical Suzuki polymerizations with $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ and different amounts of endcapper. The end group analysis shows that an aryl-aryl exchange occurred at the palladium centre between a monomer unit and a phenyl group from the phenylphosphine ligand and thus an additional (Ph/H) was found in addition to the end group combination (H/H) generated by the endcappers.

Therefore, the polymerization was carried out as a Yamamoto coupling with Ni(COD)₂/COD as catalyst.^[10] It was possible to synthesize a broad range of polyfluorenes with different molecular weights using different amounts of endcapper, with a single end group combination. The final separation into narrowly distributed polymers fractions and discrete, monodisperse oligomers was realized by prepSEC using the recycle mode. The recycle mode improves the separation due to iterative cycles of the sample through the column set. Narrowly distributed PFOs with molecular weights M_n of 7.0 kDa to 105.1 kDa with dispersity of 1.06 to 1.16 as well as oligomers from trimer to octamer and a mixture of oligomers from octamer to tridecamer were observed. This goes beyond reported narrowly distributed polyfluorene with a molecular weight of 17.7 kDa and a distribution of 1.33.^[2]

The developed system was transferred to poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazole to illustrate its generic applicability. From a single Yamamoto polymerization, it was possible to separate a set of narrowly distributed polymers (M_n 5.5 - 21.8, \bar{D} 1.09 - 1.16) and discrete, monodispersed oligomers from dimer to hexamer and an oligomer mixture of hepta- and octamer. With prepSEC it can be achieved narrowly distributed polycarbazoles with significantly smaller dispersities than comparative samples synthesized using controlled polymerization (M_n 17.4 kDa, \bar{D} 1.27).^[11]

In cooperation with the chair of Soft Matter Physics at the University of Bayreuth, temperature-dependent spectroscopic experiments were carried out with discrete and monodisperse penta-, hexa-, hepta- and octamer and an oligomer mixture as well as with narrowly distributed fractions (14.5 kDa \bar{D} 1.07, 105 kDa \bar{D} 1.16) of polyfluorenes. Temperature dependent absorption and emission measurements confirmed the expected increase of the critical transition temperature from amorphous to β -phase as function of the number of repeat units according to the Sanchez model.^[12] In contrast to earlier work, we even found a measureable fraction of β -phase in a PFO heptamer.^[13] Precise determination of the phase transitions is only possible with monodisperse oligomers and narrowly distributed polymers, since phase transitions occur more broadly with broad distribution and the associated influence of chains of different lengths.

With the concept of classical polycondensation and subsequent separation by SEC to obtain narrowly distributed polymers and discrete, monodisperse oligomers, a powerful and generally applicable tool has been developed. Thus, samples suitable for fundamental studies on the role of molecular weight and its distribution on electronic properties and aggregation behaviour are now accessible.

This method - utilising a single starting polymer with minimum working steps – allows, in comparison to multi-step oligomer synthesis, the simultaneous synthesis of numerous oligomer species and narrowly distributed polymers.

Furthermore, the synthesis of such carbazole samples has previously not been reported and emphasize the potential, adaptability, and transferability of our method.

1.2 Zusammenfassung

Konjugierte Polymere werden als organische Halbleiter typischerweise in organisch Solarzelle, Leuchtdioden (OLED) und Feldeffekttransistoren (OFET) angewendet. Ihre elektrischen und optischen Eigenschaften sind von Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Endgruppen abhängig. Um diese Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersuchen zu können, sind eng verteilte Polymere mit verschiedenen Molekulargewichten und diskrete, monodisperse Oligomere als Modellsubstanzen notwendig.

Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) (PFO) ist ein etabliertes konjugiertes Polymer mit einer Bandbreite an attraktiven Eigenschaften, wie einer effizienten blauen Photo- und Elektrolumineszenz und einem interessanten Phasenverhalten. Das strukturell sehr ähnliche Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazol (PCz) ist bisher weit weniger erforscht, jedoch aufgrund seiner hohen Ladungsträgerbeweglichkeit, seiner Stabilität und hinsichtlich zu untersuchender Gemeinsamkeiten zu Polyfluoren sehr vielversprechend.

Um hierfür entsprechende Proben zu erhalten, wurden zwei Synthesestrategien angewendet. Einerseits eine kontrollierte Polykondensation (Catalyst-Transfer Condensation Polymerization - CTCP) und zum anderen eine klassische Polykondensation mit anschließender Separation durch präparative Gelpermeationschromatographie (prepGPC). Ein Teil der engverteilten Polymere und diskreten Oligomere der PFO-Proben wurden anschließend spektroskopisch auf ihre temperaturabhängige Absorption und Emission sowie ihr Aggregationsverhalten untersucht.

CTCP basiert, verglichen zu einer klassischen Polykondensation, auf dem intramolekularen Transfer des Katalysators $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ zum wachsenden Kettenende und dem daraus resultierenden Kettenwachstumsmechanismus. Diese Polymerisation wurde bereits für die Gewinnung engverteilter PFOs angewendet.^[1-6] Das gewählte System liefert ausgezeichnete Werte hinsichtlich der Erreichung eines hohen Molekulargewichts mit enger Verteilung (M_n 17,7 kDa, Đ_M 1,33) für PFOs.^[2]

Zuerst wurde der Katalysator $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ entsprechend der Literatur synthetisiert.^[7] Der erfolgreiche Umsatz wurde durch ^1H -NMR Messungen bestätigt.

Für die Polymerisation wird das AB-Monomer 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren benötigt. Die Bromierungen des monobromierten Fluorenderivates 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-*n*-octylfluoren mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und elementarem Brom konnten keine zufriedenstellende Umsetzung des Edukts vorweisen. Daher wurde das Fluorenderivat 2,7-Dibromdioctylfluoren mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan boryliert und anschließend mit zwei aufeinander folgenden Flüssigchromatographien (sowohl mit Reversed Phase als auch mit normalem Kieselgel) gereinigt. Dabei wurde der Anstieg der Reinheit von 52,0 % auf 98,9 % mittels HPLC-Messungen nachgewiesen.

Des Weiteren erfolgte die kontrollierte Suzuki Kupplung. Die Polymerisation fand aufgrund der Sauerstoffsensitivität des Katalysators unter Schutzgas statt und wurde durch die Zugabe von Salzsäure abgebrochen.^[2] Das hellgelbe Polymer wurde in einer Ausbeute von 94 % mit einem Molekulargewicht M_n von 6,5 kDa und einer Dispersität von 2,6 gewonnen. Dies lässt durch den Vergleich mit Literaturwerten (M_n 17,7 kDa, \bar{D} 1,33)^[2] die Schlussfolgerung zu, dass die Polymerisation nicht oder nicht nur nach dem vorgeschlagenen Mechanismus abläuft und daher kein engverteiltes Polymer erreicht wird.

Die Endgruppenanalyse mittels MALDI-ToF Messungen zeigt neben der erwarteten Hauptserie Ph/H, auch Ph/Ph und H/Ph als Nebenserien. Dies deutet auf einen weiteren Mechanismus hin. Bisher hat der CTCP-Mechanismus vor allem bei Polythiophenen (P3HT) zu sehr gut definierten Polymeren mit geringer Dispersität und definierten Endgruppen geführt (M_n 17,6 kDa, \bar{D} 1,28).^[8] Die Übertragung auf andere konjugierte Polymere, wie Polyfluorene, führt zu schlechteren Ergebnissen.^[2]

Als Alternative zur kontrollierten Polymerisation wurde ein neues Konzept entwickelt, welches auf der Kombination aus klassischer Polykondensation unter Zugabe eines Endcappers und anschließender Separation der Reaktionsprodukte durch präparative Gelpermeationschromatographie (prepGPC) beruht. Dadurch werden sowohl engverteilte Polymere als auch diskrete, monodisperse Oligomere zugänglich. Ein ähnliches Konzept wurde bisher nur einmal von Lawrence et al.^[9] beschrieben. Hierbei wurden ausschließlich Oligo-9,9-di-*n*-fluoren bis zum Pentamer und keine engverteilten Polyfluorene gewonnen.

Zunächst wurden in der entwickelten Methode eine klassische Suzuki-Polymerisationen mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und verschiedenen Endcapperanteilen durchgeführt. Die Endgruppenanalyse zeigte, dass es zu einem Aryl-Aryl-Austausch am Palladiumzentrum zwischen einer Monomeinheit und einem Phenyl vom Phenylphosphinliganden kam und dadurch neben der durch die Endcapper erzeugten Endgruppenkombination (H/H) eine weitere (Ph/H) zu finden war. Deshalb wurde daraufhin eine Yamamoto-Polymerisation mit $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{COD}$ als Katalysator durchgeführt.^[10] Es konnte durch verschiedene Endcapperanteilen ein weites Spektrum an Polyfluorenen in verschiedenen Molekulargewichtsbereichen und mit einer einzigen Endgruppenkombination synthetisiert werden.

Im finalen Schritt wurden engverteilte Polymere und diskrete, monodisperse Oligomere durch die prepGPC im Recyclemodus separiert. Der Recycle-Modus erlaubt aufgrund wiederholender Zyklen der Probe über den Säulensatz eine hohe Separationsleistung. Es konnten sehr engverteilte (Đ 1,06 – 1,16) PFOs mit Molekulargewichten von 7,0 kDa bis 105,1 kDa, sowie Oligofluorene vom Trimer bis zum Oktamer und ein Oligomergemisch vom Oktamer bis zum Tridecamer gewonnen werden. Die in der Literatur bekannten engverteilten PFOs sind deutlich breiter verteilt (M_n 17,7 kDa, Đ 1,33).^[2]

Das entwickelte System wurde auf Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol übertragen, um dessen allgemeine Anwendbarkeit zu testen. Aus einer einzigen Yamamoto Polymerisation konnten engverteilte Polymere (M_n 5,5 kDa – 21,8 kDa, Đ 1,09 – 1,16) und diskrete, monodisperse Oligomere vom Dimer bis zum Hexamer sowie eine Oligomergemisch vom Hepta- und Oktamer separiert werden. Die gewonnenen Polycarbazole zeigen deutlich engere Molekulargewichtsverteilungen als die bisher mit kontrollierter Polymerisation synthetisierten Materialien (M_n 17,4 kDa, Đ 1,27).^[11]

In Kooperation mit dem Lehrstuhl Optoelektronik Weicher Materie der Universität Bayreuth wurden die optischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden temperaturabhängige spektroskopische Experimente mit diskreten und monodispersen Penta-, Hexa-, Hepta- und Oktafluoren und einem Oligomergemisch sowie mit engverteilten Polyfluorenen (14,5 kDa Đ 1,07, 105 kDa Đ 1,16) durchgeführt. Dabei wurde die Zunahme der kritischen Übergangstemperatur von der amorphen zur hochgeordneten β -Phase in Abhängigkeit zur Anzahl der Wiederholungseinheiten mit dem Sanchez Modell bestätigt.^[12]

Zudem wurde im Gegensatz zu früheren Ergebnissen die β -Phase bereits im Heptamer beobachtet.^[13] Präzise Bestimmungen der Phasenübergänge sind nur mit monodispersen Oligomeren und engverteilten Polymeren möglich, da Phasenübergänge bei breiten Dispersitäten und des damit verbundenen Einflusses unterschiedlicher Kettenlängen verbreitert auftreten.

Mit dem Konzept aus klassischer Polykondensation und anschließender Separation durch prepGPC wurde ein leistungsfähiges und allgemein anwendbares Werkzeug zur Gewinnung von engverteilten Polymeren und diskreten, monodispersen Oligomeren entwickelt. Die gewonnenen PFO-Proben konnten für grundlegende Studien der elektronischen Eigenschaften und des Aggregationsverhalten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht und dessen Verteilung verwendet werden.

Im Vergleich zu mehrstufigen Oligomersynthesen konnten in wenigen Arbeitsschritten aus einer einzigen Rohprobe mehrere Oligomerspezies und gleichzeitig Polymere mit engen Dispersitäten, wie sie in der Literatur noch nicht bekannt sind, gewonnen werden.

Zudem beweist die Übertragung der entwickelten Methode auf Polycarbazole, dass sie mit großer Wahrscheinlichkeit für weitere Polymere geeignet ist.

2 Einleitung

2.1 Organische Halbleiter

2.1.1 Überblick

Pioniere im Bereich der elektrisch leitfähigen Polymere sind Heeger, MacDiarmid und Shirakawa, die für ihre Arbeit 2000 den Nobelpreis erhielten.^[14,15] Leitfähige Polymere werden durch Dotierung hauptsächlich im Bereich der organischen Halbleiter eingesetzt. Diese organischen Halbleiter bestehen aus H- und C-Atomen und unter Umständen aus wenigen Heteroatomen, wie Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoff. Dies ist ein großer Unterschied zu anorganischen Halbleitern, welche beispielsweise aus elementarem Silizium oder Galliumarsenid aufgebaut sind.

Typische Anwendungsbereiche für organische Halbleiter sind organische Solarzellen (OSC), organische Leuchtdioden (OLED) und organische Feldeffekttransistoren (OFET) (Abbildung 1).

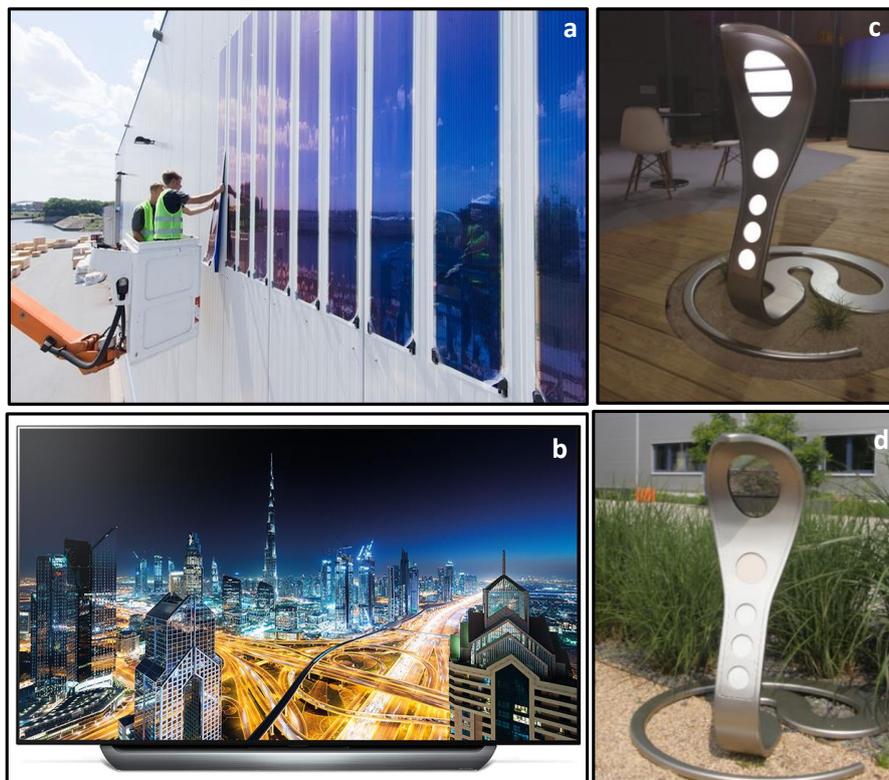
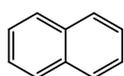


Abbildung 1: a) Solarzellenpanels HeliaSol® der Firma Heliatek für Gebäudefassaden.^[16] b) OLED TV der Firma LG (LG OLED65C8 Smart TV).^[17] c) und d) Lampe „Copra“ aus OLED-Bauteilen der Firma Osram von der Firma Leipziger Leuchten mit einem semitransparenten OLED-Panels. ^[18]

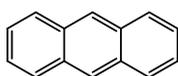
Generell können zwei Materialklassen innerhalb der organischen Halbleiter unterschieden werden, niedermolekulare Moleküle und Polymere (Abbildung 2).

Kleine Moleküle

Molekulare Kristalle

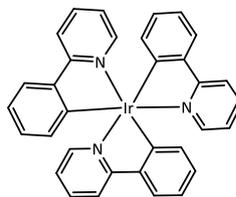


Naphthalin

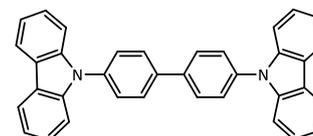


Anthracen

Amorphe molekulare Filme

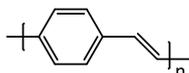


Ir(ppy)₃

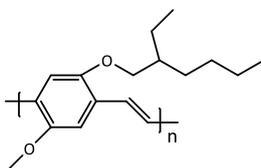


CBP

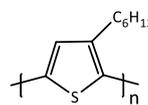
Polymere



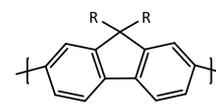
PPV



MEH-PPV



P3HT



Polydialkylfluoren

Abbildung 2: Beispielstrukturen von kleinen Molekülen und Polymere als organische Halbleiter.

Die ersten Untersuchungen^[19] zu organischen Halbleitern erfolgten an Kristallen kleiner Moleküle, vor allem Anthracen und Naphthalin. In den späten 1960er Jahren wurde die Elektrolumineszenz in einem Anthracenkristall entdeckt.^[20] Weitere 20 Jahre später wurden bereits in den 1980ern erste Solarzellen^[21], OLEDs^[21,22] und Dünnschichttransistoren^[23] hergestellt. 1990 begründet Bradley dann das Zeitalter der ‚plastic electronics‘ aufgrund der Beobachtung der Elektrolumineszenz in einem konjugierten Polymer.^[24]

Um eine höhere Elastizität, dünnere Filme und niedrigere Betriebsspannung für die entwickelten Anwendungen zu ermöglichen, begann man amorphe molekulare Filme durch Gasphasenabscheidungsverfahren, wie Vakuumbedampfen oder Sublimation von kleinen Molekülen, herzustellen und Polymerfilme aus der Lösung zu prozessieren (Spin-coat Verfahren und Drucktechniken).^[15,22,25] Vorteile von halbleitenden Polymeren und niedermolekularen Verbindungen gegenüber anderen Werkstoffen sind die Prozessierbarkeit bei niedrigen Temperaturen sowie aus Lösung. Hierdurch ist es möglich Printtechniken einzusetzen. Zudem weisen halbleitende Polymere eine hohe mechanische Flexibilität und ein geringes Eigengewicht auf. Ein weiterer großer Vorteil ist die Einstellbarkeit der elektronischen Eigenschaften durch die Veränderung der chemischen Struktur.

Elektrisch leitfähige Polymere zeichnen sich durch ihr Polymerrückgrat aus, welches aus Kohlenstoffatomen, aromatischen oder heteroaromatischen Ringen, mit alternierenden Einzel- und Doppelbindungen besteht. Seitenketten verbessern die Löslichkeit, kontrollieren die Orientierung der Polymerkette und beeinflussen die intermolekularen elektronischen Wechselwirkungen, sodass signifikant die Lumineszenz von OLEDs^[26,27], Ladungsträgererzeugung in Solarzellen^[28,29] und die Ladungsträgermobilität in OFETs^[30] positiv beeinflusst werden können. Bei den Seitenketten handelt es sich üblicherweise um Alkylketten, die verzweigt sein können, wodurch die intermolekularen Wechselwirkungen sterisch effektiver unterdrückt werden.^[29,31] Eines der ersten elektrisch leitfähigen Polymere, welches entdeckt und untersucht wurde, ist Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV). Der große Nachteil von PPV ist das Fehlen von Seitenketten und die daraus resultierende Unlöslichkeit. Dies führt dazu, dass eine aufwendige Synthese über eine Precourseroute durchgeführt werden muss. Deshalb liegt das Hauptaugenmerk auf löslichen Polymeren wie alkylsubstituierte Polythiophene, Polyfluorene und Polycarbazole.

2.1.2 Elektronische Prozesse

Organische Halbleiter zeichnen sich durch ihr delokalisiertes π -Elektronensystem aus. Dies bedeutet konkret, dass C-C-Einfach- und Doppelbindungen alternieren und sich somit im Falle eines Polymers Elektronen über mehrere Wiederholungseinheiten verteilen.

Die kovalente Bindung zwischen zwei benachbarten Atomen entsteht durch die Überlappung benachbarter Atomorbitale. Dabei entstehen neue bindende (σ , π) und antibindende (σ^* , π^*) Molekülorbitale, deren Aufspaltung vom Grad der Überlappung abhängig ist. Je größer der Überlapp ist, desto größer ist die Aufspaltung.

Eine C-C-Einfachbindung bzw. σ -Bindung entsteht aus der Überlappung zweier sp^2 -Orbitale. Dabei entsteht, wie bereits erläutert, ein bindendes (σ) und ein antibindendes (σ^*) σ -Molekülorbital. Eine C-C-Doppelbindung besteht aus einer σ - und π -Bindung. Die π -Bindung bzw. die π -Molekülorbitale entstehen aus der Überlappung zweier benachbarter $2p_z$ -Orbitale oberhalb und unterhalb der Molekülebene durch die Verbindungsachse der Atome (Abbildung 3).

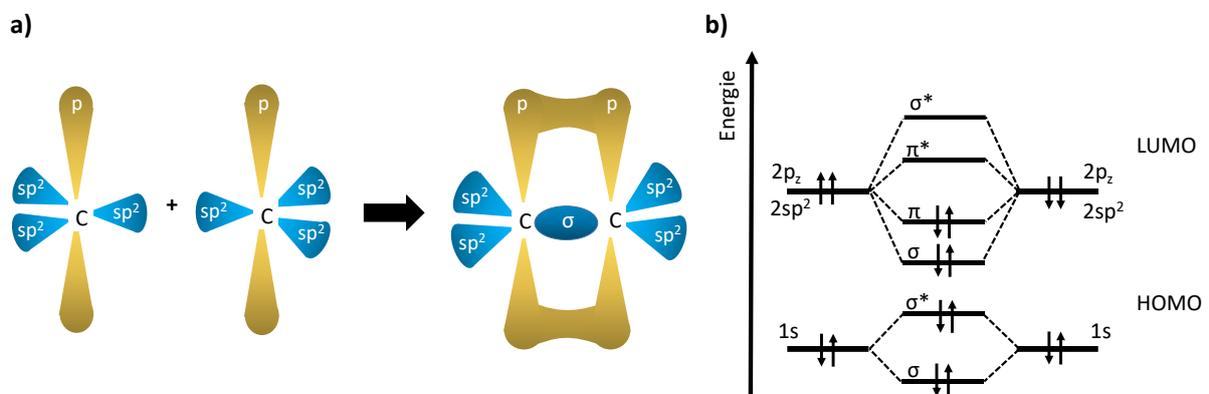


Abbildung 3: a) σ - und π -Bindungen in einem Ethen Molekül. (nach Köhler^[32]) b) Energieleveldiagramm von Ethen. (nach Atkins^[33])

Die vorhandenen Molekülorbitale werden abhängig von ihrem Energieniveau (beginnend mit der geringsten Potentialenergie) mit den an der Bindung beteiligten Elektronen aufgefüllt. Somit kann ein sogenanntes ‚highest occupied molecular orbital‘ (höchstes besetztes Orbital eines Moleküls, HOMO) und ein ‚lowest unoccupied molecular orbital‘ (niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls, LUMO) definiert werden. Beide nehmen eine essentielle Rolle für op-

tische und elektronische Prozesse ein. So zum Beispiel ermöglichen die π -/ π^* -Orbitale, welche nur wenig energetisch aufgespalten sind, die Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich, die σ -/ σ^* -Orbitale hingegen sorgen für eine Absorption im UV-Bereich. Während der Absorption wird in diesem vereinfachten Bild ein Elektron vom HOMO in das LUMO angehoben. Das HOMO lässt sich mit dem aus der klassischen Halbleitertechnologie bekannten Valenzband und das LUMO mit dem Leitungsband vergleichen.

Werden dem Energiediagramm der Orbitale Informationen zu Elektronen-Elektronen Wechselwirkungen, wie Elektronenspin und Coulombanziehung, hinzugefügt, können Elektronenzustände beschrieben werden. Der niedrigste Elektronenzustand wird als Grundzustand S_0 bezeichnet. Er dient als Referenz und wird daher willkürlich auf Null gesetzt. Die Energien der angeregten Zustände, wie Singulett- oder Triplettzustände, sind dementsprechend größer Null.

Im Fall von Absorption geht das Molekül vom Grundzustand in einen angeregten Zustand über. Jedoch ist der Grundzustand nicht mit dem HOMO und der angeregte Zustand nicht mit dem LUMO gleichzusetzen. Bei diesen handelt es sich weiterhin um Orbitale, also Einelektronenzustände. Somit ist die Energielücke zwischen HOMO-LUMO nicht derjenigen von Grund- und Anregungszustand gleichzusetzen. Jene Energiedifferenz lässt sich über Absorptions- und Emissionsmessungen ermitteln.

Das Zustandsdiagramm (Abbildung 4) zeigt, dass es für die verschiedenen Anregungszustände unterschiedliche Relaxationsmöglichkeiten gibt.^[32]

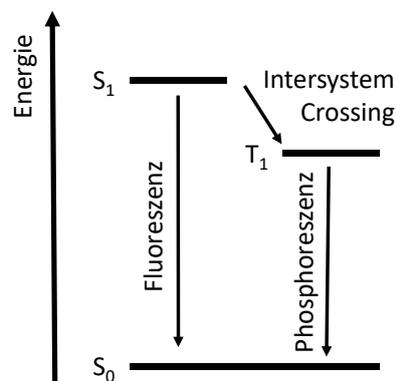


Abbildung 4: Zustandsdiagramm mit Singulett-Grundzustand (S_0), erstem angeregten Singulett- (S_1) und erstem Triplett-Zustand (T_1). Die radiativen Übergänge Fluoreszenz und Phosphoreszenz von den angeregten Zuständen zum Grundzustand sowie der interne, nicht radiative Übergang (intersystem crossing) vom S_1 zum T_1 Zustand sind durch Pfeile gekennzeichnet. (nach Köhler et al.^[32])

Strahlende Rekombination vom S_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 , also Fluoreszenz, weist typische Lebenszeiten von ca. 100 ps auf, die Übergänge vom Triplett- (T_1) zum Grundzustand (S_0), also Phosphoreszenz, hingegen im Bereich von Millisekunden zu Sekunden.^[25]

Franck-Condon-Prinzip

Wird dem bisher entwickelten Modell die Information hinzugefügt, dass der Atomkern nicht an einer Position R_i fixiert ist, sondern realistischer um ein Gleichgewicht oszilliert und sich die Lage der Atomkerne bei Anregung verändern kann, erhält man das Franck-Condon-Prinzip. Dabei trifft man die Annahme, dass Elektronenübergänge deutlich schneller erfolgen als Positionsänderungen der Kerne. Mit dem Franck-Condon-Prinzip können Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von Übergängen zwischen verschiedenen Schwingungszuständen sowie elektronischen Zuständen eines Moleküls getroffen werden.

Jeder Kern schwingt mit einer bestimmten Frequenz ω und der zugehörigen Schwingungsenergie E (Gleichung 1). Wobei n die Schwingungsquantenzahl bezeichnet.

$$E = n + \frac{1}{2} * \hbar\omega \quad \text{Gl. 1}$$

Im Verbund eines Moleküls bilden die einzeln schwingenden Atomkerne einen gekoppelten Oszillator mit verschiedenen Normalkoordinaten Q_i . In Abbildung 5 ist die Potentialenergie entlang einer Normalkoordinate Q_i dargestellt. Die horizontalen Linien stellen die Energie der Schwingungsquanten für diese Normalschwingung dar. Diese wird meist als Wellenzahl $\tilde{\nu}$, also Kehrwert der Wellenlänge λ angegeben. Typische Normalschwingungen sind die C=C- und C-C-Streckschwingung, die C-H-Deformationsschwingung und Torsionsschwingung des Phenylrings. In der Struktur der Absorptions- und Emissionsspektren sind die Energien der verschiedenen Vibrationsmoden wiederzufinden.

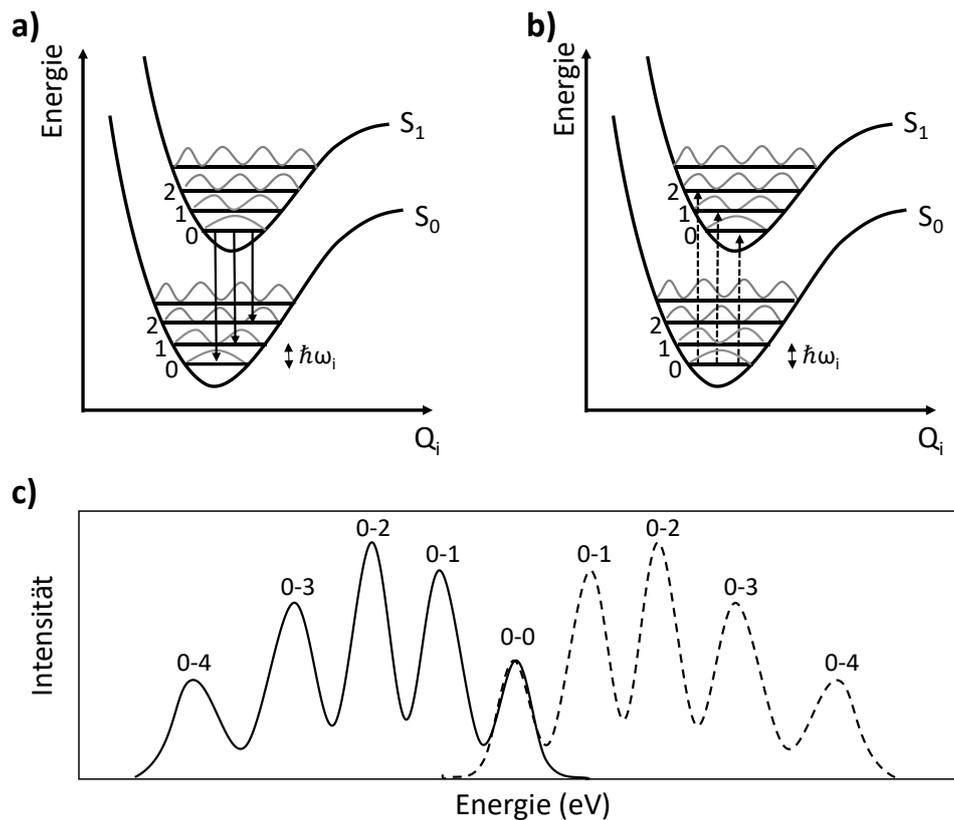


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips durch Energiepotentialkurven eines Moleküls inklusive Vibrationslevels mit Relaxation (a) und Anregung (b). c) Dazugehöriges Absorptions- (gestrichelte Linien) und Emissionsspektrum (durchgezogene Linie). (nach Kearwell et al.^[34])

Optische Übergänge, also Absorption oder Emission, finden zwischen S_0 und einem angeregten Zustand statt. Je nach Normalschwingung werden verschiedene Vibrationslevel bedient. Daher können mittels Absorptions- oder Fluoreszenzspektrum die Energien der Vibrationschwingungen beobachtet werden.^[32]

Die Intensität des Übergangs ist abhängig von der Überlappung der Wellenfunktion des Anfangs- und Endzustands.^[35] Wie in Abbildung 5a und b zu sehen, wird der Übergang wahrscheinlicher wenn ähnliche Normalkoordinaten Q_i vorliegen. In realen Systemen wie einem konjugierten Polymer sind die Übergänge im Gegensatz zum Franck-Condon-Prinzip nicht scharf, sondern, aufgrund von struktureller Unordnung, gaußförmig verbreitert. Des Weiteren ist nach dem Franck-Condon-Prinzip eine Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum zu erwarten, jedoch trifft dies nicht auf konjugierte Polymere zu. Hier liegt eine strukturelle Unordnung beispielsweise in der Verteilung der Konjugationslängen vor.^[32]

Ladungstransport in der Polymerkette

Der Ladungstransport erfolgt in organischen Halbleitern durch Elektronentransfer im LUMO einer Donorstelle zu einem leeren LUMO einer Akzeptorstelle. Analog dazu wird ein positiv geladenes Loch vom HOMO zu einem anderen HOMO übertragen. Dieser Transfer kann zwischen verschiedenen Segmenten eines konjugierten Polymers stattfinden.

Grundlegend wird von lokalisierten Ladungen ausgegangen, die willkürlich zwischen benachbarten gaußverteilten Transportzuständen hüpfen, das heißt die Zustandsdichte ist gaußförmig. Dieses Modell beschreibt die Verteilung der Energielevel der Moleküle in einem amorphen Film. Diese haben willkürliche, also gaußverteilte intermolekulare Abstände. Unterschiedliche Längen der Kettensegmente und die Unterschiede in der Van-der-Waals-Wechselwirkung, aufgrund der variierenden Abstände, führen zu einer energetischen Verteilung der Transportzustände.

Ein einfaches Konzept zur Beschreibung des Hüpfprozesses von Ladungen innerhalb einer gaußverteilten Zustandsdichte ist das sogenannte ‚Gaussian Disorder Model‘ (GDM) bzw. Bässler Modell. Dabei treten überwiegend energetisch abwärts gerichtete Sprünge gegenüber thermisch aktivierten Aufwärtssprüngen auf (Abbildung 6).^[26,36]

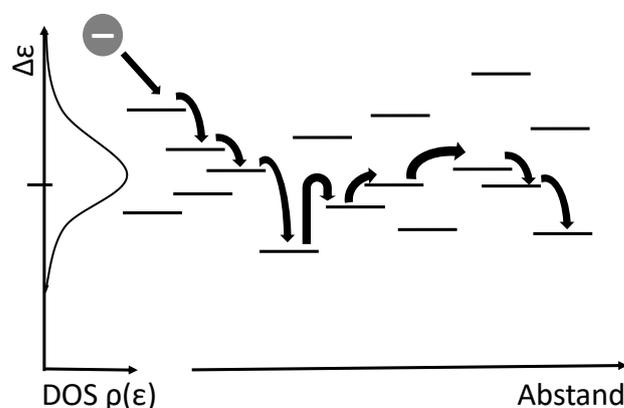


Abbildung 6: Hüpfprozess eines Ladungsträgers entlang der durch die Zustandsdichte (Density of States – DOS) beschriebenen Energielevel eines Moleküls im amorphen Film. (nach Köhler et al.^[32])

Während des Hüpfprozesses kann ein Ladungsträger in eine Falle (trap) geraten. Fallen können strukturelle Defekte oder hinzugefügte Dotandenmoleküle sein. Excimere („excited dimer“ – angeregtes Dimer) stellen ebenfalls Ladungsträgerfallen dar. Diese sind vor allem in kristallinen Bereichen zu finden und leicht durch Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzspektroskopie

zu detektieren.^[37] Die Bildung von Excimeren kann durch sterisch anspruchsvolle Gruppen unterdrückt werden.

Die Ladungsträgermobilität ist stark von elektronischen Kopplungen zwischen Zuständen und der strukturellen Unordnung abhängig. Diese kann durch eine erhöhte strukturelle Ordnung verbessert werden. Jedoch wird dies im Polymerfilm nur im mikro- oder mesoskopischen Größenbereich erreicht. Konjugierte Polymere, wie Polyfluoren, bilden häufig aufgrund ihres starren Rückgrats planar ausgerichtete Kettensegmente.^[27,31,38-42] So entstehen Aggregate oder kristallähnliche Strukturen. Die Planarisierung, verursacht durch Kristallisation langer linearer Alkylseitenketten, wird durch das delokalisierte π -Elektronen System stabilisiert.^[43] Die Aggregation wird durch Verarbeitungsbedingungen wie Wahl des Lösungsmittels oder Temperaturen und durch Eigenschaften des Polymers selbst, wie Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und beispielsweise für P3HT Regioregularität, beeinflusst. Durch die Kettenplanarisierung und durch das Vorhandensein von kristallinen Domänen in einem amorphen Film, werden die Konjugationslänge und die Intrakettenmobilität erhöht.

2.2 Synthese konjugierter Polymere

2.2.1 Klassische Polymerisationen

Konjugierte Polymere werden durch die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen zwischen zwei ungesättigten Kohlenstoffen gebildet. Grundsätzlich kann dies durch elektrochemische, oxidative Reaktionen und vor allem durch Übergangsmetallkatalysierte Polykondensationen stattfinden.^[25,44]

Die Polykondensation verläuft nach dem Stufenwachstumsmechanismus, dabei reagieren während der Reaktion Moleküle mit funktionellen Gruppen untereinander. Hierfür können bifunktionelle AB-Monomere, also pro Monomer zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen, oder bifunktionelle AA-/BB-Monomere (jeweils eine Art von funktioneller Gruppe) verwendet werden. Zunächst reagieren zwei Monomere zu einem Dimer (Abbildung 7a). Im weiteren Verlauf ist eine Verknüpfung zweier Moleküle vom Polymerisationsgrad unabhängig. Somit können Ketten mit Monomeren, aber auch mit Oligomer- oder anderen Polymerketten reagieren.

Die Molmassenverteilung einer Polykondensation gleicht daher einer Schulz-Flory-Verteilung. Eine enge Molekulargewichtsverteilung kann aufgrund des Mechanismus nicht erreicht werden. Die theoretische Dispersität ($\mathcal{D}_M = M_w/M_n$) beträgt für Stufenwachstumspolymerisationen Zwei.

Die hohen Polymerisationsgrade werden erst bei hohen Umsätzen erreicht (Abbildung 7b). Notwendig dafür ist eine hohe Reinheit der Edukte, Äquimolarität der funktionellen Gruppen, beziehungsweise der Einsatz eines AB-Monomers und die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung der Produktseite.

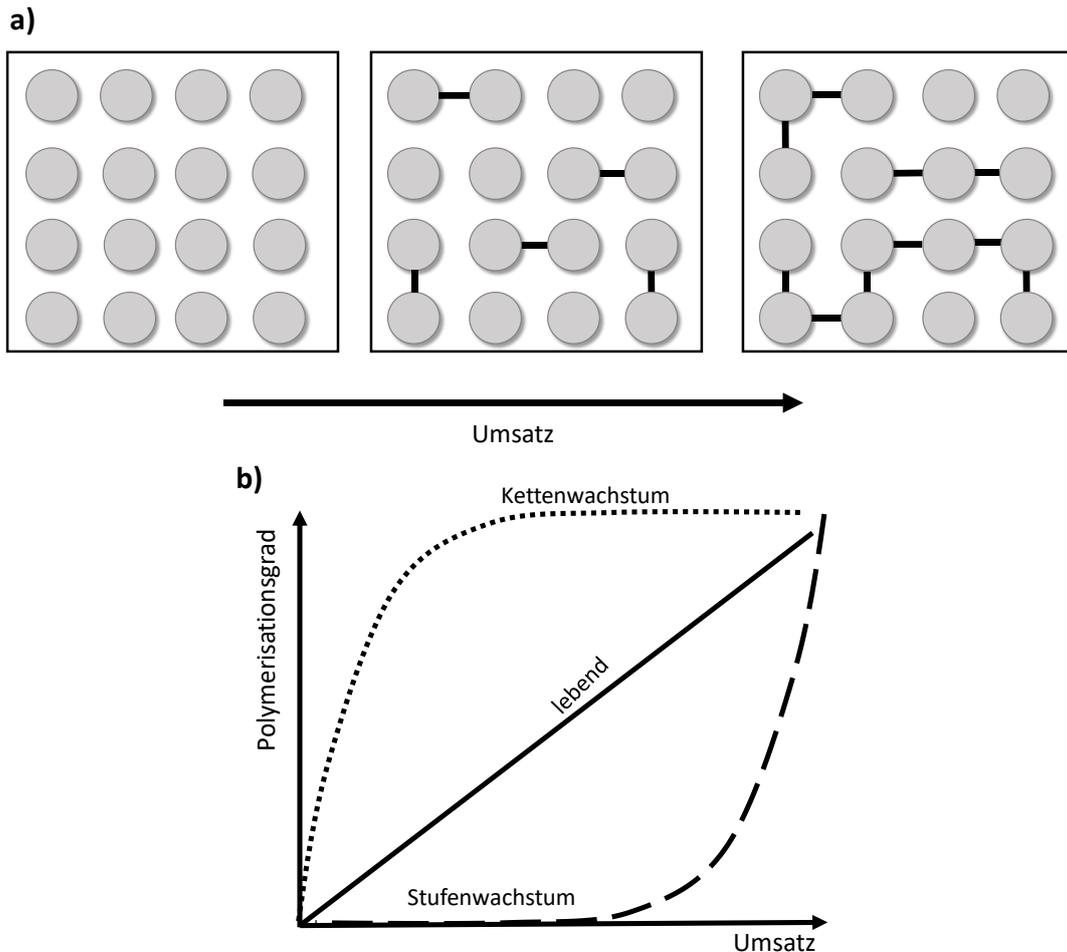


Abbildung 7: a) Schematische Darstellung des Stufenwachstumsmechanismus. b) Verlauf des Polymerisationsgrades mit steigendem Umsatz für eine Kettenwachstums-, Stufenwachstumsreaktion und lebende Polymerisation. (nach Elias et al. ^[45])

Die Carothers-Gleichung in ihrer allgemeinen Form (Gleichung 2) beschreibt den Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad $\bar{\chi}$, Stoffmengenverhältnis der funktionellen Gruppen N_{A0} und N_{B0} zum Zeitpunkt Null und dem Umsatz p . r beschreibt das Verhältnis der Monomere zum Zeitpunkt Null.^[46]

$$\bar{\chi} = \frac{r+1}{r+1-2rp} \quad \text{Gl. 2}$$

$$r = \frac{N_{A0}}{N_{B0}} \quad \text{Gl. 3}$$

Bei einem kompletten Umsatz ($p = 1$) ist das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads nur von r abhängig und bei 100%iger Stöchiometrie ($r = 1$) nur vom Umsatz.

$$\bar{\chi} = \frac{1}{1-p}$$

Gl. 4

Um das Molekulargewicht zu beeinflussen können monofunktionelle Verbindungen, sogenannte Endcapper, zur Reaktionslösung gegeben werden. Bei Endcappern fehlt eine reaktive Gruppe, sodass die Kette nicht mehr weiterreagieren kann und gleichzeitig die chemische Struktur der Kettenenden kontrolliert ist.

Übergangsmetallkatalysierte Polykondensationen verlaufen häufig in dem in Abbildung 8 dargestellten Reaktionszyklus. Zuerst erfolgt eine oxidative Addition des Katalysators von $M(0)$ zu $M(II)$, dabei insertiert dieser in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Während der anschließenden Transmetallierung wird ein Ligand mit einem anderen Liganden eines anderen Katalysatormoleküls getauscht. Als letztes erfolgt die reduktive Eliminierung. Dabei wird eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geknüpft und der Katalysator zurückgebildet.^[47] Alle drei Reaktionen hintereinander bilden einen Reaktionszyklus. Währenddessen wird die $M(0)$ -Spezies immer wieder nachgebildet, sodass vom Katalysator lediglich Mengen von 1 – 5 mol% benötigt werden. Aus der meistens käuflich erwerbbaeren $M(0)$ -Spezies entsteht dann erst in situ die katalytisch aktive $M(II)$ -Spezies. Mit jedem Durchlauf wächst die Polymerkette um eine weitere Monomereinheit.

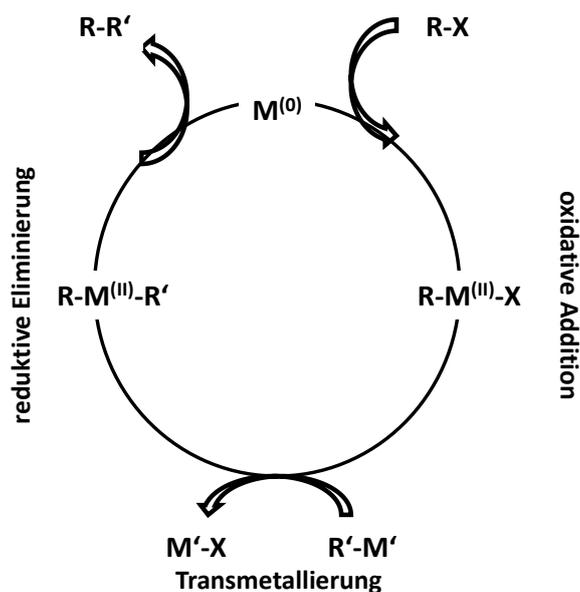


Abbildung 8: Katalytischer Zyklus einer Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion. (nach Cheng et al.^[47])

Üblicherweise handelt es sich bei dem Katalysator um ein d^{10} -Metall wie Nickel oder Palladium mit einer quadratisch planaren Koordination bei Oxidationsstufe +II. Je nach Metall hat die Reaktion einen anderen Namen, jedoch ist das Reaktionsprinzip bzw. der Reaktionszyklus immer der Gleiche. Dies verdeutlicht Tabelle 1 mit einer Auswahl an Namensreaktionen, deren Katalysatoren und oft verwendeten funktionellen Gruppen.^[48]

Tabelle 1: Auswahl verschiedener Namensreaktionen mit den jeweiligen Katalysatoren und funktionellen Gruppen.

Metall	funktionelle Gruppen	Name
Ni, Pd	-MgX, -Br / -ZnBr, -Br	Kumada Kupplung
Ni	-Br	Yamamoto Kupplung
Pd	-SnX ₃	Stille Kupplung
Pd	-Cu	Sonogashira Kupplung
Pd	-BX ₂ , -Br	Suzuki Kupplung
Pd	-Br/, -COOX	Heck Kupplung

Für die Herstellung von Polyfluoren sind die Suzuki und die Yamamoto Kupplung sehr geeignet. Die Suzuki Kupplung ist äußerst tolerant gegenüber funktionellen Gruppen. Mit Hilfe einer starken Base kann der Katalysator aktiviert und die Nukleophilie der Boronverbindung erhöht werden. Bei der Yamamoto Kupplung handelt es sich um eine Homokupplungsvariante. Sie eignet sich, um zwei halogenierte Aromaten zu verbinden.

Um hohe Molekulargewichte zu generieren, ist es bei der Verwendung von AA- und BB-Monomeren notwendig, dass die Edukte in hoher Reinheit vorliegen und exakt äquimolar eingewogen werden. Dies kann mit Hilfe von AB-Monomeren vermieden werden.^[49]

2.2.2 Kontrollierte Polymerisationen

Konjugierte Polymere können neben oxidativer und elektrochemischen Reaktionen ausschließlich über Polykondensationen gewonnen werden. Aufgrund des damit einhergehenden Stufenwachstumsmechanismus ist es nicht möglich, eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erreichen. Es gibt keine ausreichende Kontrolle, ob eine Polymerkette mit einem weiteren Monomer oder einem Oligomer oder gar mit einer anderen Polymerkette reagiert. Abhilfe schaffte dabei die Entdeckung des Kettenwachstumsmechanismus für bestimmte Polykondensationen. Mit Hilfe der Catalyst-Transfer Condensation Polymerization (CTCP) wurde es möglich, neben Endgruppen- und Molekulargewichtskontrolle, enge Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten. Dies ist notwendig, da die Kettenlänge Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat (Kapitel 2.1.2 und 2.3.3). Die CTCP zeichnet sich dadurch aus, dass ein intramolekularer Katalysatortransfer zum wachsenden Kettenende stattfindet. Monomere reagieren somit nicht beliebig untereinander, sondern nur mit dem vom Katalysator aktivierten Polymerende. So wird die Molekulargewichts- und Endgruppenkontrolle sichergestellt.^[1] Dieser Kettenwachstumsmechanismus wurde bisher bei Suzuki und Kumada Kreuzkupplungen beobachtet.

Kontrollierte Kumada Kupplung

Die Kumada Kreuzkupplung wurde 1972 von Kumada et al. erstmals für P3AT (Poly(3-alkylthiophen)) durchgeführt.^[50] In den 90er Jahren entwickelten McCullough et al.^[51] die Kumada Kreuzkupplung weiter, sodass es möglich wurde regioreguläres (rr) head-to-tail P3AT zu synthetisieren. Weitere Monomere für die Kumada Kupplung wurden wenig später von Rieke et al.^[52] (Organozinkthiophenverbindung) entwickelt. 1999 gelang es McCullough et al.^[53] mit Hilfe des Katalysators Ni(dppp)Cl₂, rr head-to-tail Polythiophene zu gewinnen.

2004/2005 wurde parallel von McCullough^[54,55] und Yokozawa et al.^[56,57] erkannt, dass es sich bei der Kumada-Polymerisation via Grignardmetathese (GRIM) um eine CTCP mit Kettenwachstumsmechanismus handelt. Diese ersten Pionierarbeiten beschäftigen sich vor allem mit P3HT. Dabei werden kontrolliert H/Br-Endgruppen erhalten. Thelakkat et al.^[8] konnten durch Untersuchungen von Nebenreaktionen zudem herausfinden, dass Quenchen mit Methanol zu Kupplung zweier Ketten führen kann und somit zu Br/Br-Endgruppen führt. Die

Menge des Grignardreagenzes beeinflusst ebenfalls die Endgruppen. Nicht umgesetzte Bromkettenenden oder Kettenenden, die den aktiven Nickel-Komplex tragen, können mit überschüssigen Grignardreagenz reagieren. Dabei entstehen H/H-Endgruppen. Diese in situ Funktionalisierung ist jedoch gleichzeitig der Ausgangspunkt für Makroinitiatoren, um rod-coil Blockcopolymerer zu erhalten.^[58] Rod-coil Blockcopolymerer bestehen aus einem Polymerrückgrat mit aus Polymeren bestehenden Seitenketten.^[59] Thelakkat et al. erreichten für P3HT ein Molekulargewicht M_n von 17,6 kDa und eine Dispersität von 1,28.

Insgesamt ist die kontrollierte Polymerisation für P3HT sehr weit entwickelt. Polyfluorene wurden deutlich später ab 2008 vor allem von Wang^[60] und McCoullough^[61,62] mit der kontrollierten Kumada-Polymerisation hergestellt. Hierbei konnte Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) (PFO) mit einem Molekulargewicht von 4,8 kDa und einer Dispersität von 1,09 hergestellt werden.^[61] Mit Polycarbazolen hat sich ebenfalls als Erster McCoullough 2009 beschäftigt.^[62] Tan et al.^[11] konnten wenig später Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazol mit einer Dispersität von 1,27 und einem Molekulargewicht von 17,4 kDa erzielen.

Das für die kontrollierte Kumada Kupplung benötigte aktive Monomer wird durch eine Grignardmetathese-Methode (GRIM) gewonnen (Abbildung 9). Die eigentliche nickelkatalysierte Polymerisation ist eine stereoselektive Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit einer metallorganischen Verbindung. Innerhalb des Reaktionszykluses binden sich zwei Grignardmonomere wie Liganden an den Katalysator zu einer Organonickelverbindung (Transmetallierung). Während der darauffolgenden reduktiven Eliminierung entsteht ein Assoziationspaar aus einem Dimer und dem Ni(0)-Komplex. Das Dimer reagiert nun wieder mit dem Ni(0)-Komplex, indem sich der Ni-Komplex in die C-Br-Bindung schiebt (oxidative Addition). Der Dimer-Ni-Br-Komplex ist nun der Ketteninitiator für die eigentliche Polymerisation.^[56] Das danach entstandene Assoziationspaar aus einem Trimer und einem Ni(0)-Komplex (Transmetallierung) wächst nun mit jedem Katalysezyklus um ein weiteres Monomer.^[54] Im Gegensatz zu anderen Übergangsmetallkatalysierten Polymerisationen unüblich ist der Katalysator stets am wachsenden Kettenende assoziiert und nicht frei in Lösung. Er wandert stattdessen am π -System entlang und baut mit jedem neuen Zyklus eine weitere Monomereinheit an das aktivierte Kettenende.

Die Vorteile der CTCP sind, wie bereits erwähnt, die enge Molekulargewichtsverteilung und somit enge Dispersität \mathcal{D} , die lineare Korrelation des mittleren Molekulargewichts M_n mit dem Umsatz und die Möglichkeit der Molekulargewichtskontrolle über das Katalysator-zu-Monomer-Verhältnis. Zusätzlich können, aufgrund des aktiven Kettenendes, Blockcopolymere, durch sequentielle Monomerzugabe und Endgruppenfunktionalisierung des resultierenden Polymers erreicht werden.^[63]

Kontrollierte Suzuki Kupplung

Die kontrollierte palladiumkatalysierte Suzuki-Polymerisation ist ebenfalls eine gut etablierte Methode um definierte konjugierte Polymere zu erhalten.^[2,64,65,66] Sie ist, verglichen zum Grignardreagenz der Kumada Kreuzkupplungen, unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Zudem zeichnet sie sich durch Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus.^[67]

Arylpalladium(II)komplexe sind geeignete Initiatoren um eine Suzuki-Polymerisation mit Kettenwachstumsmechanismus zu erhalten. Hierbei leisteten Yokozawa et al.^[1] mit dem Katalysatorsystem $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ Pionierarbeit und konnte für Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) bei einem Molekulargewicht von 17,7 kDa eine Dispersität von 1,33 erreichen.

Der etablierte Katalysator^[1,3,65,66,68] zeichnet sich durch seinen sterisch hindernden Tertbutylphosphinliganden aus. Der Pd(II)-Komplex wird durch Dissoziation eines $t\text{Bu}_3\text{P}$ – Liganden an einem Pd(0)-Komplex und anschließender oxidativer Addition von Brombenzol gewonnen.^[69]

Der Elektronendonator $t\text{Bu}_3\text{P}$ sorgt dafür, dass durch seinen sterischen Anspruch der Komplex dreifach koordiniert ist. Die freie vierte Koordinationsstelle ermöglicht die intramolekulare Katalysatorwanderung entlang des Polymerrückgrats.^[7,70] Der Katalysator bleibt während der Polymerisation mit dem Kettenende assoziiert. Somit startet ein Katalysatormolekül eine Polymerkette. Es finden weniger Nebenreaktionen statt, die Molekulargewichtsverteilung wird eng und das Molekulargewicht kann durch das Verhältnis von Katalysator zu Monomer bestimmt werden kann.

Zu Beginn der Polymerisation findet zunächst eine oxidative Addition eines Monomers an den Katalysator, die eigentliche Initiierung, statt (Abbildung 10). Der nun an das Monomer gebundene Palladiumkomplex schiebt sich im Transmetallierungsschritt intramolekular in die C-Br-Bindung.^[1] Der intramolekulare Transfer des Katalysators wird durch Wasser unterstützt.^[71] Während der oxidativen Addition wächst das Molekül um eine weitere Monomereinheit. Der Palladiumkomplex bleibt dabei an der wachsenden Kette gebunden. Durch weitere Transmetallierungsschritte und oxidative Additionen wächst die Polymerkette kontinuierlich.

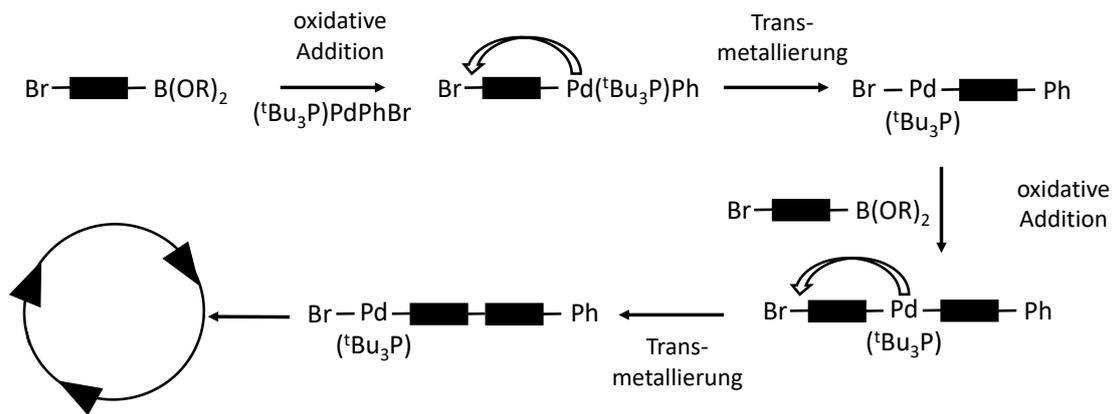


Abbildung 10: Schematische Darstellung der kontrollierten Suzuki-Polymerisation. (nach Yokozawa et al.^[1])

Die zu erwartenden Endgruppen sind ein Wasserstoffatom und eine aromatische Einheit. Die aromatische Einheit stammt von dem Katalysator und das Wasserstoffatom wird beim Quenchen mit HCl eingebracht, welches das ursprünglich aktive Kettenende abbricht.^[72]

Die Endgruppen zeigen ob etwaige Nebenreaktionen stattgefunden haben. Ketten ohne Phenyneinheiten als Kettenende deuten auf eine unkontrollierte Polymerisation durch freigewordene aktive Pd-Spezies hin.^[73] H/H- oder H/Br-Endgruppen zeigen, dass während der Reaktion statt eines intra- ein intermolekularer Transfer des Katalysators, Deboronierung oder Dehalogenierung stattgefunden hat.^[71] Aus statistischen Gründen wird eine Kettenabbruchs- bzw. Übertragungsreaktion mit steigender Reaktionszeit wahrscheinlicher. Dies führt letztendlich zum Verlust der Kontrolle über die Polymerisation und einer breiten Molekulargewichtsverteilung.^[72]

2.3 Polyfluorene und Polycarbazole

Generell werden Polyphenylene für OLEDs^[74], Polymerlaser^[75], im Bereich der Sensoren^[76] und der Photonik^[77,78] verwendet. Um die Löslichkeit zu gewährleisten werden Seitenketten in das Molekül eingebracht.^[79] Jedoch stören sich diese sterisch und es kommt zu einer Verdrehung des Polymerrückgrats^[80], welches eine Verkürzung der Konjugationslänge und eine Verschiebung der Absorption im UV-Bereich verursacht. Dies ist nicht wünschenswert und kann durch eine Verbrückung der Phenyleinheit, wie zum Beispiel im Polyfluorenmolekül, verhindert werden (Abbildung 11 Mitte).

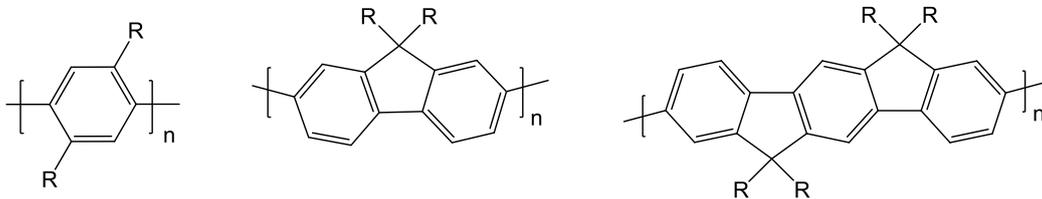


Abbildung 11: Strukturen von alkylierten Polyphenylen, Polyfluoren und eines Leiterpolymers. (nach Grimsdale et al.^[81])

2.3.1 Polyfluorene

Fluoren bzw. Polyfluoren ist nach seiner intensiven blauen Fluoreszenz benannt. Es ist, aufgrund seiner hohen Quanteneffizienz und ausgezeichneter chemischer wie auch thermischer Stabilität, eins der am meisten untersuchten π -konjugierten Polymere.^[31,42,81,82] Es gilt als Prototyp für blau emittierende Polymere, da es ein einfach zu synthetisierendes Homopolymer ist. Somit dienen Polyfluorenderivate als Testsubstanzen, um generell Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und elektronische Prozesse im Bereich der konjugierten Polymere zu verstehen.^[31,83]

Polyfluoren kann prinzipiell durch oxidative Polymerisation oder durch die weitaus üblichere Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation hergestellt werden. Für die oxidative Polymerisation wird Fe(III)Cl_3 ^[84] verwendet. Die üblicherweise verwendeten Übergangsmetallkatalysierte Polymerisation sind die Suzuki^[85] und Yamamoto Kupplung^[86].

Wie bereits erwähnt haben Polydialkylfluorene den Vorteil der besseren Löslichkeit. Hierfür werden die leicht alkylierbaren sauren Protonen an der C9-Position, mit Hilfe eines Alkylhalogenids, einer Base und eines Phasentransferkatalysators, durch zwei Alkylketten ersetzt (Abbildung 12). Oft handelt es sich dabei um *n*-Octyl- und Ethylhexylketten. Diese Reaktion erfolgt unter Ausschluss von Sauerstoff, wodurch die Bildung von grün fluoreszierendem Fluorenon verhindert werden kann.

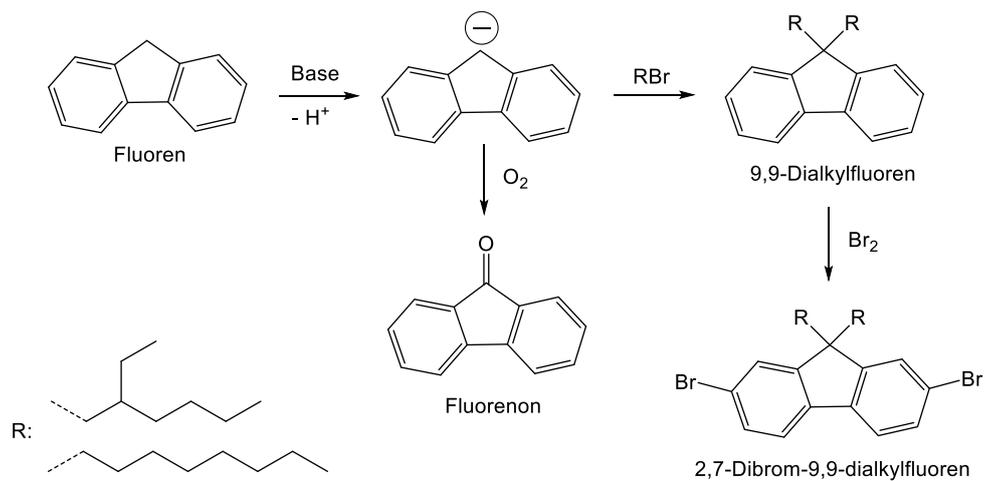


Abbildung 12: Alkylierung von Fluoren zum 9,9-Dialkylfluoren mit der Nebenreaktion zum Fluorenon und der Bromierung zum 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren. (nach Grimsdale et al.^[87])

2.3.2 Polycarbazole

Das zum Polyfluoren strukturell verwandte Polycarbazol gehört ebenfalls zu den konjugierten Polymeren und ist, hinsichtlich der Untersuchungen bezüglich Ähnlichkeiten zu Polyfluoren, äußerst interessant. Die benötigte Ausgangsverbindung 9H-Carbazol ist preiswert. Insgesamt ist das Polymer sehr stabil, da es durchgängig aromatisch ist und am N-Atom können leicht verschiedene Substituenten angebracht werden. Dies wiederum bedeutet, dass die Löslichkeit und die optoelektronischen Eigenschaften ohne weitere Copolymerisation verändert werden können. Generell kann das Carbazol an der Position 3,6 oder 2,7 zum Polymer verknüpft werden (Abbildung 13). Je nach Verknüpfung kommt es zu unterschiedlichen Eigenschaften und letztendlich Anwendungen.

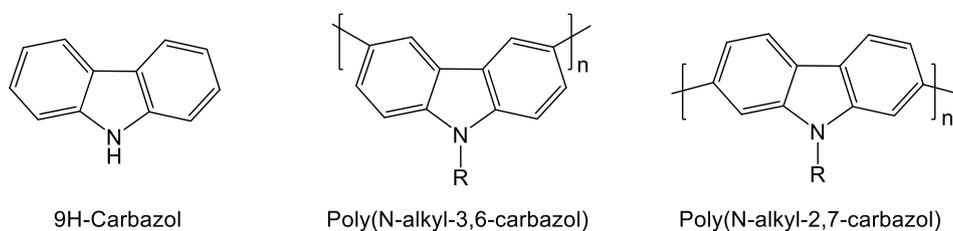
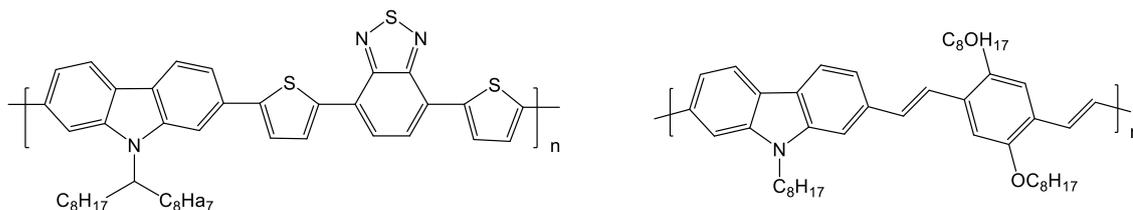


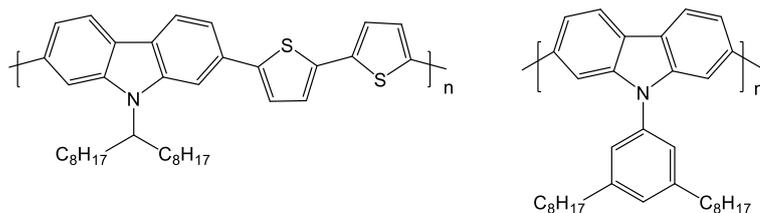
Abbildung 13: Strukturformel von 9H-Carbazol, Poly(N-alkyl-3,6-carbazol) und Poly(N-alkyl-2,7-carbazol). (nach Morin et al. [88])

Das meta-verknüpfte Poly(3,6-carbazol) hat verglichen zum Poly(2,7-carbazol) eine deutlich kürzere Konjugationslänge.^[47,88] Die blaue Lumineszenz und die hohe Ladungsträgermobilität macht dieses Polycarbazol zu einem sehr geeigneten OFET und OLED Material (Abbildung 14).^[88,89] Die 2,7-verknüpfte Variante eignet sich hingegen, aufgrund der größeren Konjugationslänge, als Donorkomponente in low-bandgap Polymeren für organische Solarzellen (Abbildung 14, oben).^[47,88] Die Verknüpfung im Homopolymer ist nur ein Weg die Eigenschaften zu beeinflussen. Ein anderer Weg ergibt sich über die Substituenten am N-Atom. Diese beeinflussen neben der Löslichkeit auch die Morphologie und die Filmbildungseigenschaften. Dies ist beispielsweise für OFETs essentiell, da hier eine hohe strukturelle Ordnung gefordert ist. Das kann man durch Dialkylseitenketten erreichen.^[90] Des Weiteren können Carbazole und seine Derivate mit anderen Monomeren copolymerisiert werden. Dadurch entstehen effiziente low band-gap Polymere für organische Solarzellen.

Low band-gap Polycarbazole für Solarzellenanwendung:



Polycarbazole als OFET Materialien:



Polycarbazole als blau emittierende OLED Materialien:

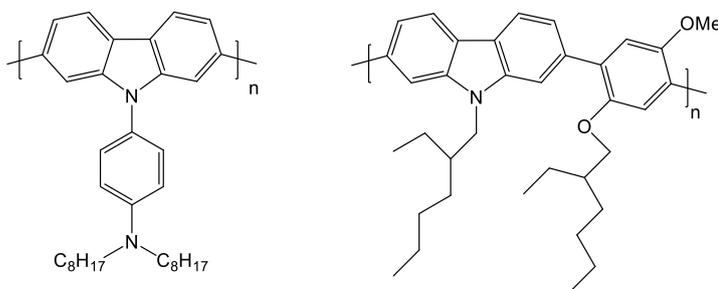


Abbildung 14: Verschiedene Polycarbazolderivate für verschiedene Anwendungen. (nach Barbarella und Yamamoto et al.^[91])

Das für ein Poly(2,7-carbazol) benötigte Monomer ist, verglichen zum 3,6-funktionalisierten Polycarbazol, deutlich komplizierter herzustellen. Die Positionen 1,8 und 3,6 sind bereits stark aktiviert, sodass eine Funktionalisierung des 9H-Carbazols auf meta-Positionen nicht möglich ist. Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, gibt es verschiedene Möglichkeiten mit Hilfe von Biphenyl-Precursor das benötigte Monomer zu erhalten.

Der Ringschluss zum Carbazol erfolgt für verschiedene di- oder monofunktionalisierte Biphenylderivate.^[92] Die üblichste Vorgehensweise ist der Cadogan Ringschluss eines 2-Nitrobiphenyls unter Reflux in P(OEt)₃.^[93] Meist erfolgt, um die Löslichkeit zu erhöhen, eine Alkylierung am Stickstoffatom. Die 2,7-funktionalisierten Monomere können nun noch durch eine Halogen-Lithium Substitution und anschließender Borylierung in die entsprechende Boronsäureesterderivate umgesetzt werden. Dadurch kann das Carbazol nicht nur per Yamamoto Kuppelung (dibromierte Bausteine notwendig), sondern auch per Suzuki (Brom- und Borolanfunktionalisierung notwendig) polymerisiert werden.

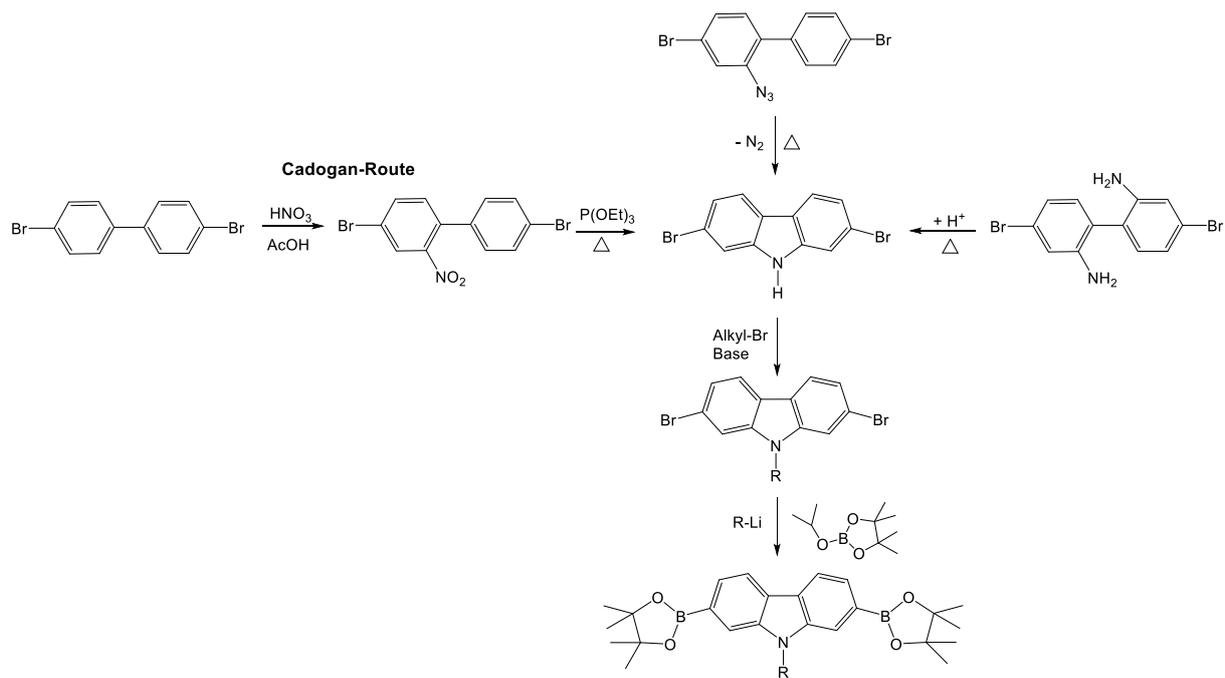


Abbildung 15: Synthesewege zur Gewinnung von Carbazolmonomeren. (nach Morin et al.^[94])

2.3.3 Struktur-Eigenschafts-Beziehung

Generell haben konjugierte Polymere ein hohes Potential als organische Halbleiter verwendet zu werden, da ihre Eigenschaften chemisch maßgeschneidert werden können. Dies zeigt sich beispielsweise in der Abhängigkeit zwischen der Morphologie (diese wird von der chemischen Struktur beeinflusst) und den optoelektronischen Eigenschaften.^[95] Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) ist ein sehr geeignetes Material um die Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu untersuchen und hat als polymorphe Verbindung ein sehr interessantes Phasenverhalten.^[27,96]

Morphologie

Im Festkörper kann PFO in drei Phasen vorliegen: amorph (ungeordnet), teilkristallin (teilweise geordnet) oder als hochgeordnete β -Phase. Je kürzer eine Kette, desto leichter ist sie aus entropischen Gründen in eine geordnete Struktur zu bringen. In verdünnter Lösung liegt das PFO, da es ein halbsteifes π -konjugiertes Polymer ist, als amorphes Knäuel vor. Wird jedoch die Temperatur herabgesetzt, sodass die Qualität des Lösemittels abnimmt, zieht sich die Polymerkette zusammen und es kommt zu einem Knäuel-Kügelchen Übergang (coil-globule-transition).^[12,97]

Betrachtet man den Vorgang bei abnehmender Temperatur genauer, beobachtet man zunächst im zufälligen Knäuel eine Planarisierung des Polymerrückgrates (Abbildung 16). Dabei entsteht ein sogenanntes gequollenes Knäuel. Sinkt die Temperatur weiter, findet ein Unordnung-Ordnungs-Übergang (disorder-order-transition) vom Knäuel zu einem ungeordneten Aggregat statt. Richten sich dann die Rückgrate parallel zueinander aus, kristallisieren sie, indem die π -Systeme der Kettenrückgrate wechselwirken. Es entsteht ein planarisiertes Aggregat. Ordnen sich dann noch die Seitenketten gestreckt und parallel aus, ist von einem kristallisierten Aggregat die Rede.^[83]

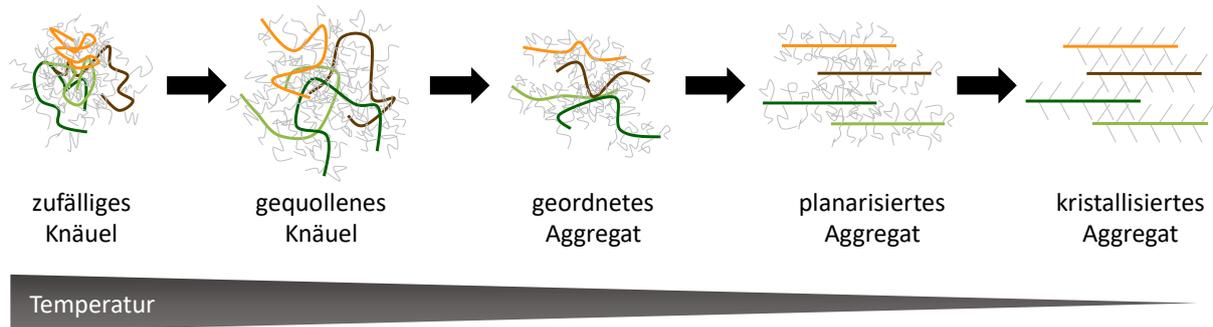


Abbildung 16: Änderung der Morphologie eines konjugierten Polymers in einer gekühlten Lösung. (nach Panzer et al.^[13])

Im Falle von PFO entsteht dabei die sogenannte hochgeordnete β -Phase. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Polymerketten langgestreckt und planarisiert sind und die Octylseitenketten im Wechsel mit jeder Fluoreneinheit von der Hauptkette zu einer anderen Seite wegstehen. Die *n*-Octylketten stabilisieren dadurch insgesamt die Morphologie. Verzweigte Seitenketten hingegen, wie zum Beispiel Ethylhexyl, unterdrücken die Bildung der β -Phase.^[98]

Absorption und Emission

Die beschriebenen Morphologien haben einen großen Einfluss auf die Absorption und Emission. Liegt das Polyfluoren in der amorphen Phase vor, ist die Polymerkette mehrfach geknickt und die Konjugationslänge ist dadurch relativ kurz. Die Absorptions- und Emissionsspektren liegen dabei im blauen Bereich.^[99,100] Dabei zeigen sie die, für konjugierte Polymere typische, fehlende vibronische Struktur und insgesamt eine Verbreiterung des Spektrums.

Polyfluoren weist, aufgrund eines Stokes shifts, keine Spiegelsymmetrie des Absorptions- und Emissionsspektrums auf. Der Stokes shift wird durch die strukturelle Relaxation des Polymermoleküls und der Migration des Exzitons durch energetische Unordnung verursacht und nimmt mit zunehmendem Polymerisationsgrad ab.^[101]

In der β -Phase sind die Ketten gestreckt und parallel zueinander angeordnet. Dadurch ist die Konjugationslänge deutlich länger.^[38-40,102,103] Das Emissionsspektrum der β -Phase weist hohe Ähnlichkeiten zu demjenigen von steifem MEH-PPV auf. Dies verdeutlicht, dass innerhalb der β -Phase die PFO-Ketten steif entfaltet vorliegen.

Die amorphe und die β -Phase können koexistieren, da gerade längere Polymerketten Segmente mit anderen Konformationen beinhalten können. Aber die β -Phase, als hoch definierte energetisch günstigere Phase, dominiert stark die optoelektronischen Eigenschaften.^[104] So

ist beispielsweise der Anregungsübergang von einem Glassegment zu einem β -Phasensegment mit 5 ps äußerst effizient.^[41,105] Dies hat zur Folge, dass das PL-Spektrum selbst bei nur einem geringen Anteil von der β -Phase (ab 7 %) dominiert wird.^[77] Prinzipiell wird der Anteil der β -Phase mit Hilfe der Absorptionssignale der amorphen Phase (390 nm) gegen die β -Phase (437 nm) bestimmt.^[106]

Eine weitere Besonderheit ist in dem Absorptionsspektrum der Oligomere zu beobachten. Hier verschiebt sich das Spektrum mit zunehmenden Wiederholungseinheiten in den roten Bereich. Dies spiegelt die Zunahme der Konjugationslänge mit zunehmenden Wiederholungseinheiten wider.

Beispiele für Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Poly(9,9-dioctylfluoren)

Mit Hilfe von definierten Proben konnten bereits einige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht werden.

Ein für Polyfluorene typisch optisches Phänomen ist die g-band Emission, also eine Emissionsverschiebung in den niederenergetischen bzw. in dem grünen Bereich, die sich negativ auf die Farbreinheit des eigentlich blau emittierenden PFOs und somit seiner kommerziellen Nutzung auswirkt.^[107,108] Umstritten ist die Herkunft dieser Defekt-Emission. Im Verdacht stehen Aggregate-, Keto- und Verschlaufungsdefekte der Polymerkette.^[108,109] Auch durch die Untersuchung von definierten Oligofluorenen mit den jeweiligen Defekten als Modellsubstanzen konnte die genaue Ursache oder das Zusammenspiel nicht geklärt werden.^[110]

Vanden Bout et al.^[111] beschäftigten sich bereits mit der β -Phase von PFO, genauer mit der Abhängigkeit der Übergangstemperatur (T_β) von der amorphen zur β -Phase vom Molekulargewicht. Mit breitverteilten Proben in verschiedenen Molekulargewichtsbereichen (100 bis 6,5 kDa) in verdünnter THF-Lösung (10^{-3} Gew.-%) konnte eine Zunahme von T_β und dem Gesamtanteil der β -Phase mit steigender Kettenlänge beobachtet werden (Abbildung 17).

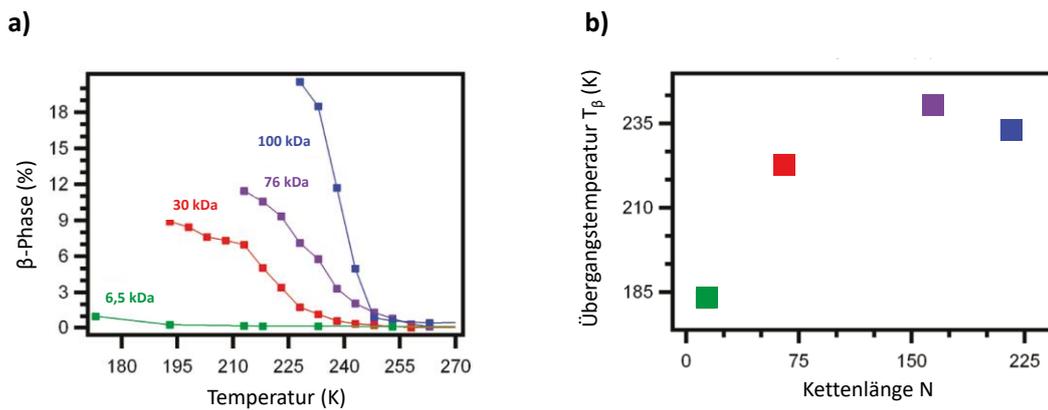


Abbildung 17: a) Anteil der β -Phase bei verschiedenen Temperaturen in verdünnten Lösungen. b) Auftragung der Übergangstemperatur zur β -Phase (T_β) gegen die Kettenlänge N. (nach Vanden Bout et al.^[111])

Beide Beispiele zeigen, dass konjugierte Polymere ein komplexes und noch nicht komplett verstandenes System darstellen, für dessen Verständnis Substanzen, deren molekulare Struktur einwandfrei definiert ist, notwendig sind. Dabei ist zu betonen, dass viele Erkenntnisse über die Eigenschaften eines Polymers durch die Untersuchung einer Reihe von diskreten Oligomeren und anschließende Extrapolation auf unendliches Molekulargewicht gewonnen werden können.^[9,112–115]

2.4 Oligofluorene und Oligocarbazole

Der Begriff ‚Oligomer‘ bezeichnet ein Polymer mit einer kleinen Anzahl an Grundbausteinen pro Molekül (aus dem Griechischen *oligos*: wenige). Dabei wird bei bis zu zwanzig Wiederholungseinheiten von einem Oligomer gesprochen. Somit handelt es sich um ein niedermolekulares Polymer mit einer geringen Dispersität. Zusätzlich beschreibt man als ‚Oligomere‘ auch einzelne monodisperse Verbindungen. Hierbei ist die Zahl der Wiederholungseinheiten namensstiftend. In Anlehnung an altgriechische Zahlwörter werden entsprechend Oligomere Dimere (n: 2), Trimer (n: 3), Tetramer (n: 4), Pentamer (n: 5) usw. genannt.^[45]

Oligomere können, verglichen zu Polymeren, bezüglich der Kettenlänge präzise definiert hergestellt werden. Dadurch ist der Einfluss der Anzahl der Wiederholungseinheit (n) auf verschiedenste physikalische Eigenschaften besser zu beobachten. Somit dient ein entsprechendes monodisperses und defektfreies Oligomer als Modellsubstanz für das entsprechende Polymer, da die Eigenschaft für eine unendliche Polymerkette extrapoliert werden kann. Dies eignet sich vor allem für elektronische,^[116] photonische,^[117] thermische und morphologische^[118] Untersuchungen.

Einsatzmöglichkeiten von konjugierten Oligomeren lassen sich in OLEDs,^[119,120] Solarzellen^[121] und Feldeffekttransistoren^[122] finden. So wurde beispielsweise bereits 1997 Oligophenylvinyl von Goodson et al.^[119] als geeignetes Material für OLEDs entdeckt.

2.4.1 Oligofluorene

Oligofluorene werden in aller Regel in mehrstufigen Synthesen hergestellt. Dabei kommen oft Suzuki und Yamamoto Kupplungen zur Anwendung. Zunächst werden einzelne funktionalisierte Monomereinheiten aneinander gekuppelt, anschließend wieder funktionalisiert, um dann diese größeren Einheiten miteinander zu verbinden. Lee et al.^[123] stellten mit Hilfe einer Mischung aus Suzuki und Yamamoto Kupplungen Tetradihexylfluorene her.

Wie in Abbildung 18 zu erkennen, werden an einem bromfunktionalisierten Monomer zwei Einheiten gekuppelt, um das Trimer herzustellen bzw. an einem bromfunktionalisierten Dimer zwei Einheiten, um das Tetramer zu gewinnen. Da die Suzuki Kupplung zwei verschiedene funktionelle Gruppen benötigt und A-/B-Monomere verwendet werden, kann gezielt an die

AA-Einheit (funktionalisiert mit Brom) eine B-Einheit (funktionalisiert mit einer Boronsäuregruppe) geknüpft werden, ohne dass die B-Einheiten miteinander reagieren. Dies wäre im Falle der nickelkatalysierten Yamamoto Kupplung nicht möglich.

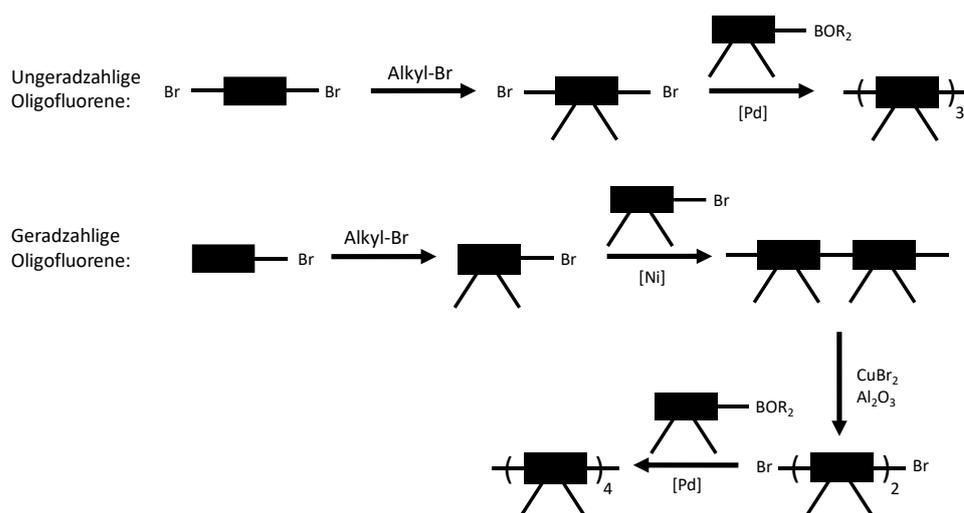


Abbildung 18: Syntheschema für Oligofluorene bis zum Tetramer. (nach Lee et al.^[123])

Bisher wurden mehrere mehrstufige Syntheserouten für die Gewinnung diskreter Fluorenoligomere entwickelt. Jedoch erreichen sie nur geringe Ausbeuten.^[9,10,103,124–126] Die Syntheserouten bestehen aus einer Mischung aus Suzuki und Yamamoto Kupplungen von mono- und difunktionalisierten Einheiten. Dabei sticht die Arbeit von Geng et al.^[125] heraus, da hierbei Fluorenoligomere bis zum Hexadecamer synthetisiert wurden. Jedoch ist zu bedenken, dass bereits für ein Oktamer dreizehn Syntheseschritte notwendig sind und letztendlich die Ausbeute ca. 3 % beträgt. So sind zum Beispiel das Pentamer und das Hexamer nur das jeweilige Nebenprodukt im jeweiligen Syntheseschritt mit 15 bzw. 5 % Ausbeute. Daher wird auch eine große Menge (mehr als 10 g insgesamt) der Edukte eingesetzt. Zudem muss nach jedem Syntheseschritt, der je 48 Stunden Reaktionszeit beansprucht, das Zwischenprodukt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt werden, um eine Reinheit von 99 % zu erreichen.

Eine andere und synthetisch weniger aufwendige Strategie wendeten Hawker et al. an.^[9] Hierbei wurde eine kontrollierte Kumada-Polymerisation mit einer anschließenden Flüssigchromatographietechnik kombiniert, um diskrete Oligo-3-ethylhexylthiophene zu erreichen. Diese

Methode wurde auf Oligo-9,9-di-*n*-octylfluorene übertragen und bis zum Pentamer Oligomere separiert. Die Separation wurde mit Normalphasenkieselgel und basierend auf verschiedenen Polaritäten der Spezies durchgeführt. Längere Oligomere weisen keine ausreichenden Unterschiede innerhalb ihrer Polarität auf, sodass diese Chromatographiemethode für deren Separation ungeeignet ist. So wurden bisher basierend auf Flüssigchromatographie verschiedene kurze Oligomere (Oligohexylthiophene, Oligo-9,9-dioctylfluorene^[112], auf 2-Aryl-2*H*-benzotriazole und Thiophen basierende Cooligomere^[125] und Oligo-*p*-phenylen-butadienylene^[9,127,128]) getrennt. Aber auch anspruchsvolle zyklische Verbindungen wie auf Poly(4-vinylpyridin) basierende multizyklische Polymere^[129] und makrozyklische Thiophene^[130] wurden erfolgreich getrennt. So konnte zum Beispiel mittels der Gelpermeationschromatographie Maier et al.^[130] ein zyklisches Thiophen von höhermolekularen Oligomeren trennen und anschließend mit PBI (Perylenbisimid) funktionalisieren (Abbildung 19). Die gewonnene Verbindung stellt ein interessantes Donor-Akzeptor-Material für Solarzellen dar.

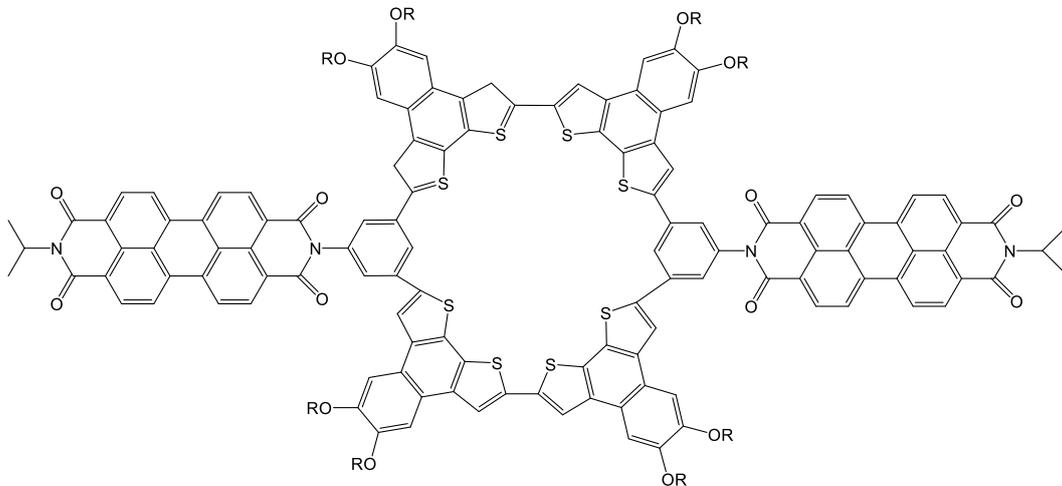


Abbildung 19: Mit PBI funktionalisierte makrozyklisches Thiophen. (nach Maier et al.^[130])

2.4.2 Oligocarbazole

Bisher gibt es keine gezielten Syntheserouten für längere 2,7-verknüpfte Oligocarbazole. Weitaus mehr Arbeiten existieren zu 3,6-verknüpften und über das N-Atom zu einem Zentralmolekül verbundenen Oligocarbazolderivaten. Im Folgenden werden hierzu einige interessante Verbindungen vorgestellt.

Carbazolverbindungen werden erfolgreich als Matrixmaterialien für Phosphoreszenz- und TADF-Emitter (thermally activated delay emitter) eingesetzt. Anforderungen wie chemische und thermische Stabilität, hohe Triplettenergie, um ein Zurückfließen der Energie vom Dopant zur Matrix zu verhindern, ausreichende Löslichkeit, für die Verarbeitung, usw. können mit den entsprechenden Verbindungen erfüllt werden. Vor allem mCP (1,3-Di(9*H*-carbazol-9-yl)benzol), mCBP (3,3-Di(9*H*-carbazol-9-yl)biphenyl) und CBP (4,4'-Di(9*H*-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl) sind etablierte Matrixmaterialien mit einem Triplettniveau von 2,6 bis 2,9 eV. ^[131] Diese Verbindungen sind in Abbildung 20 dargestellt.

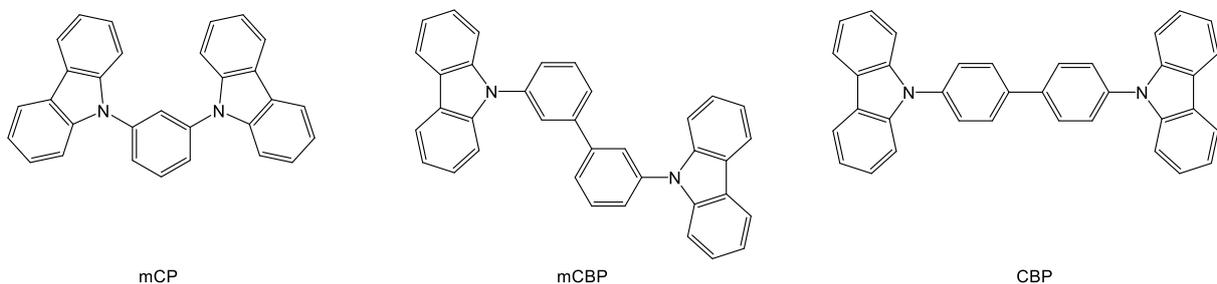


Abbildung 20: TADF Emitter für OLEDs auf Carbazolbasis. (nach Wong et al.^[132])

Eine weitere interessante Anwendung für Carbazolverbindungen sind molekulare Gläser. Shirota et al.^[133] entwickelten carbazolbasierte, thermisch stabile amorphe Verbindungen TCB (4,4',4''-Tris(*N*-carbazolyl)phenyl) und TCTA (4,4',4''-Tris(*N*-carbazolyl)triphenylamin), wie in Abbildung 21 dargestellt.

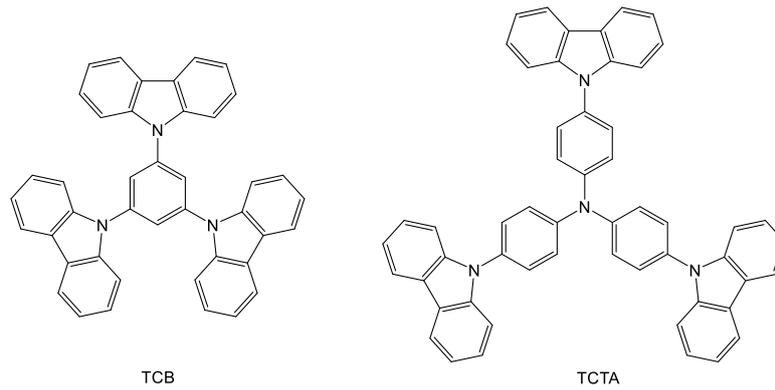


Abbildung 21: Carbazolbasierende molekulare Gläser. (nach Shirota et al.^[133])

Hameurlaine et al.^[134] beschreiben beispielsweise die kupferkatalysierter Ullmann-Synthese von dendritischen Carbazolverbindungen. Im Detail handeln es sich um sternförmige Verbindungen, bestehend aus 3,6- substituierten Carbazolen (Abbildung 22).

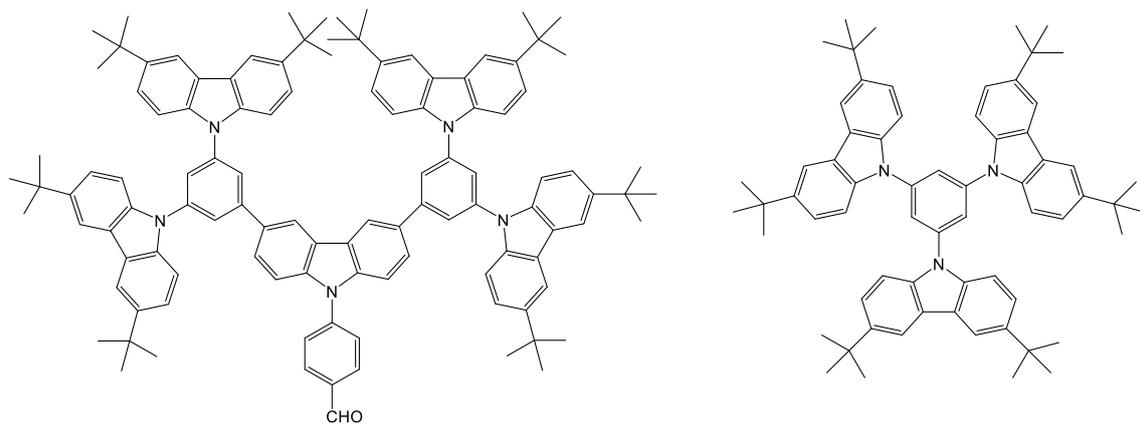


Abbildung 22: Sternförmige gut lösliche Carbazolderivate.^[134]

Ähnliche dendritische Verbindungen wurden von Zhang et al.^[135] ausgearbeitet (Abbildung 23). Die tert-Butylgruppen in 3,6-Position der Carbazoleinheiten haben gelbildende Eigenschaften.

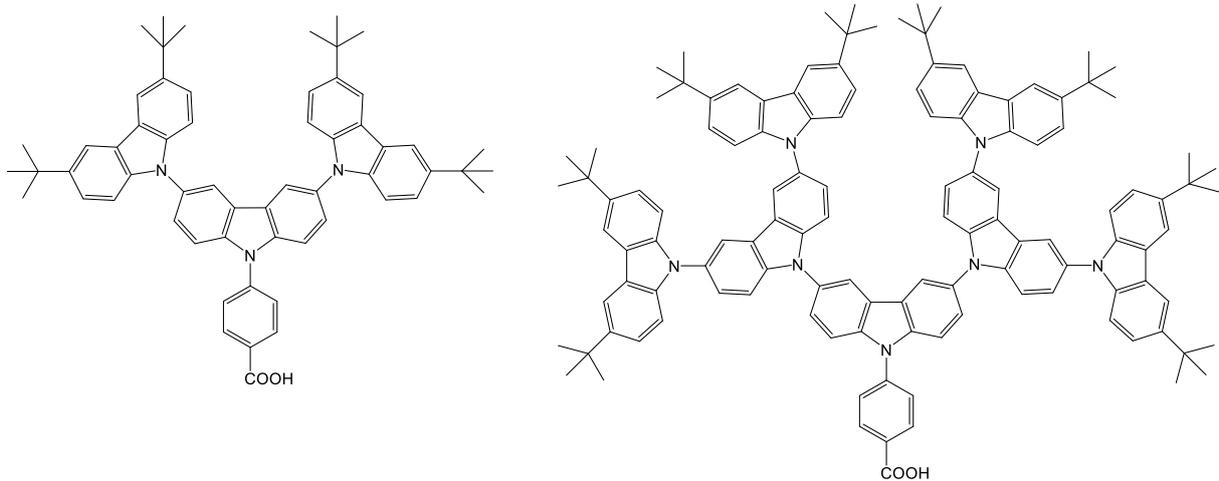


Abbildung 23: Sternförmige Carbazolderivate mit gelbildenden Eigenschaften.^[135]

Ebenfalls dendritische Strukturen, jedoch mit einem Porphyrin-Kern und 3,9-verknüpften Oligocarbazolen, synthetisierten Zhang et al.^[136,137]. Diese zeigen intensive Emissionen nicht mehr im carbazol-typischen blauen sondern im roten^[136] bzw. gelb-grünen Bereich^[137] (Abbildung 24).

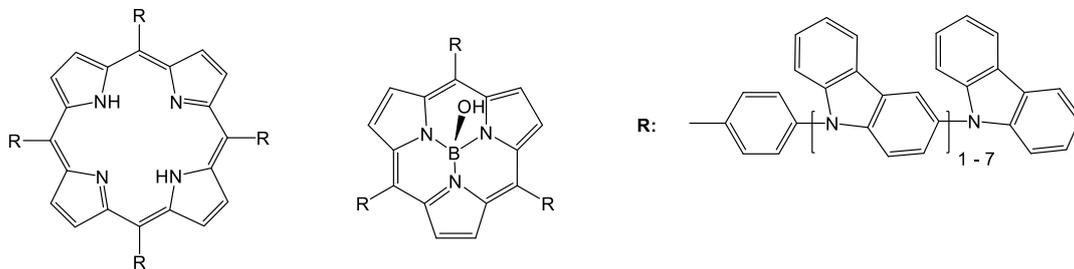


Abbildung 24: An Porphyrinringe verknüpfte Carbazolderivate.^[136,137]

Lineare 3,6-verknüpfte Oligocarbazole wurden über die letzten 15 Jahre von verschiedenen Forschergruppen synthetisiert (Abbildung 25).

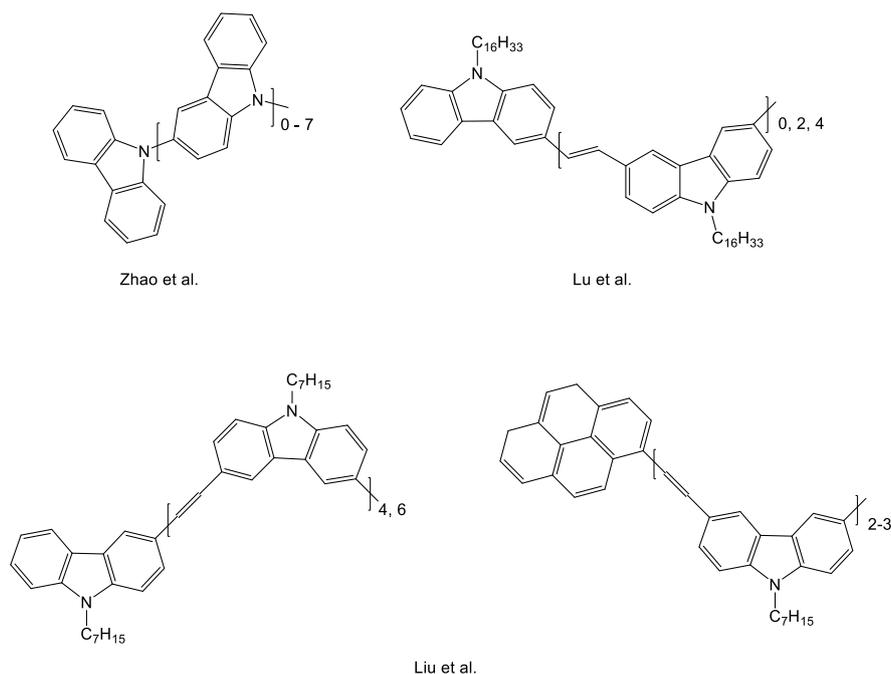


Abbildung 25: Verschiedene 3,6-verknüpfte Carbazolderivate aus den Arbeiten von Zhao et al.^[138], Lu et al.^[139] und Liu et al.^[140]

Zhao et al.^[138] synthetisierten durch stufenweise Ullmann-Kupplungen ein 3,6-verknüpftes Dimer, Tetramer, Hexamer und Oktamer. Mit Hilfe dieser Proben konnten unter anderem die Abhängigkeit der Absorption, Emission und molare Extinktionskoeffizienten von der Anzahl der Wiederholungseinheit bestimmt werden. Somit wurde beispielsweise per Fluoreszenzmessungen eine Konjugationslänge von vier Wiederholungseinheiten bestimmt.

Die von Lu et al.^[139] 3,6-verknüpften und über eine Doppelbindung verbrückten Oligomere bilden Gele. Diese sind fluoreszierenden Sensoren für aromatische Nitroverbindungen, also Sprengstoffen wie TNT oder DNT. Die eigentlich fluoreszierenden Carbazolderivate werden aufgrund von photoinduzierten Elektronentransfer (PET) oder der Bildung von Charge-Transfer-Komplexen gequencht.^[141] Die entwickelten Monomer-, Trimer- und Pentamerderivate haben ausgezeichnete Gelbildungs- und Sensoreigenschaften.

Liu et al.^[140] synthetisierten strukturell sehr ähnliche Verbindungen. Hierbei handelt es sich um eine Serie von Ethen-verknüpften monodispersen Oligocarbazolen. Diese sind 3,6-verknüpft und an Position-9, also dem Stickstoffatom substituiert. Mit Hilfe der palladium-/kupfer-katalysierten Sonogashira-Kupplung wurden definierte, monodisperse Carbazolderivate synthetisiert. Diese stellen hoch definierte und reine Chromophore dar, welche für eine systematische Untersuchung der Struktur-Eigenschaften-Beziehung interessant sind.

Liu et al.^[140] beschäftigten sich ebenfalls mit 3,6-verknüpften Oligocarbazolen. Um die Bildung von Excimeren zu verhindern und dadurch ein blau emittierendes Material mit hoher Fluoreszenzeffizienz zu erreichen, wurden Anthracengruppen in die Molekülstruktur eingefügt. Somit wurden Fluoreszenzquantenausbeuten von 0,66 — 0,76 erreicht.

Arbeiten zu 2,7-verknüpften Oligocarbazolen sind, wie bereits erwähnt, im Vergleich zu den 3,6-Verknüpfungen wesentlich rarer gesät. Die entsprechenden Moleküle sind deutlich kettensteifer und eher stäbchenförmig als ihre 3,6-verknüpften Gegenspieler. Dadurch können sie eine flüssigkristalline Phase bilden. Carbazol lässt sich sehr leicht in 3,6-Position, das heißt in der p-Stellung zum N-Atom, substituieren. Die 2- und die 7-Position sind synthetisch praktisch nicht zugänglich. Die 2,7-substituierten Carbazole werden meist durch Reaktion und anschließender Cyclisierung von 2-Nitro-biphenylen hergestellt (Abbildung 15).^[88]

Ein erfolgreiches Beispiel hierfür ist die Arbeit von Strohriegl et al.^[142]. Es wurden Trimere mit verschiedenen Alkylsubstituenten an Position-9 durch Suzuki Kupplung hergestellt (Abbildung 26). Alle Trimervarianten zeigten glasbildende Eigenschaften mit einem T_g von 73 bis 124 °C. Mit Hilfe des *N*-Isobutyl-Substituenten wurde sogar eine Kristallinität mit einem Schmelzpunkt von 285 °C erreicht.

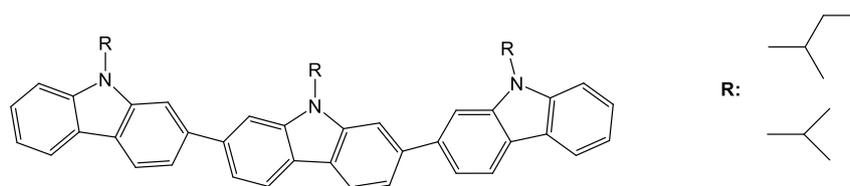


Abbildung 26: 2,7-verknüpfte Oligocarbazole aus der Arbeit von Strohriegl et al.^[142]

Zusammenfassend ist zu sagen, dass 2,7-verknüpfte Oligocarbazole im Vergleich zu 3,6-verknüpfte Oligofluorene synthetisch schwieriger zu verwirklichen sind. Ebenso wurde bis dato keine präparative Separation, beispielsweise durch Flüssigchromatographie, von entsprechenden Oligocarbazolen durchgeführt. Wie Fluoren ist das Carbazol ein blauer Emitter und mindestens genauso interessant, jedoch weit weniger untersucht. Daher sind genau definierte, monodisperse Proben von höchstem Interesse.

3 Ziel der Arbeit

Konjugierte Polymere sind eine wichtige Klasse von Polymeren und werden häufig als organische Halbleiter verwendet. Ihre elektrischen und optischen Eigenschaften, sowie ihre kostengünstige Herstellung machen sie zu begehrten Materialien für innovative Anwendungen, wie organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Photovoltaik (OPVs) und organische Feldeffekttransistoren (OFETs). Die Polymereigenschaften hängen von der chemischen Struktur, dem Molekulargewicht, seiner Verteilung und den Endgruppen ab. Zum besseren Verständnis der physikalischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren sind eng verteilte Polymere und diskrete, monodisperse Oligomere notwendig. Diese ermöglichen die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Molekulargewicht und elektronischen, thermischen oder spektroskopischen Eigenschaften.

Poly(9,9-dioctylfluoren) (PFO) ist ein bereits etabliertes konjugiertes Polymer mit einem breiten Spektrum an attraktiven Eigenschaften und gilt aufgrund seiner intensiven blauen Fluoreszenz als Prototyp für blau emittierende Polymere. PFO zeigt eine effiziente blaue Photo- und Elektrolumineszenz und ein interessantes Phasenverhalten. Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol ist bisher weit weniger untersucht, jedoch aufgrund seiner Eigenschaften wie der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit und seiner Stabilität sehr vielversprechend.

Konjugierte Polymere werden in der Regel durch Stufenwachstumspolymerisation synthetisiert. Die Katalysatoren basieren dabei auf Übergangsmetallen, wie Palladium für die Stille- oder Suzuki Kreuzkupplung sowie Nickel für die Kumada oder Yamamoto Kupplung. Stufenwachstumspolymerisationen führen zu Polymeren mit einer breiten Dispersität ($\mathcal{D}_M \geq 2$). Besonders für grundlegende Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind breite Molekulargewichtsverteilungen hinderlich.

Durch Arbeiten von Yokozawa^[2] und McCollough^[62] wurden auf Kettenwachstum basierende Polykondensationen, sogenannte Catalyst-Transfer Condensation Polymerisation (CTCP), entwickelt. Dabei handelt es sich entweder um eine Suzuki oder Kumada Kupplungen. Mit einem palladiumbasierten Katalysator ($t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$) konnte für PFO ein Molekulargewicht von 17,7 kDa und einer Dispersität von 1,33 erreicht werden.^[2] Unter Verwendung eines nickelbasierenden Katalysators ($\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{dppp}$) wurde eine Dispersität von 1,15 und ein M_n von

13,1 kDa erreicht.^[143] Tan et al.^[11] synthetisierten mittels des Metallkomplexes Ni(dppp)Cl₂ ein Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazol mit einer Dispersität von 1,27 und einem Molekulargewicht von 17,4 kDa.

CTCP ist ein Weg um engverteilte Polymere zu erhalten. Diskrete, monodisperse Oligomere werden über mehrstufige Synthesen gewonnen. Gerade diese ermöglichen viel Einsicht in die Eigenschaften des jeweiligen Polymers, da sie als Modellsubstanzen dienen.^[9,112–115] Die Syntheserouten bestehen meist aus einer Kombination von Suzuki und Yamamoto Kupplungen aus mono- und difunktionalisierten Bausteinen. Auf diese Weise synthetisierten Chen et al.^[125] Oligodioctylfluorene bis hin zum Hexadecamer. Insgesamt sinkt die Ausbeute erheblich mit jedem weiteren Syntheseschritt, sodass bereits zu Anfang mit hohen Eduktmengen gearbeitet werden muss. Zusätzlich nimmt jede Reaktion 48 Stunden in Anspruch und muss chromatographisch aufgereinigt werden.

Ähnliche Arbeiten für Oligo(2,7-carbazole) existieren nicht. Der Fokus im Bereich der Oligo-carbazole liegt mehr auf der Synthese von dendritischen und 3,6-verknüpften Derivaten.^[134–136,138–140]

Ein anderer Ansatz zur Gewinnung von monodispersen Oligomeren ist die Separation durch Flüssigchromatographie. Bislang wurde das Konzept für kurze diskrete Oligomere (Oligoheptylthiophen, Oligo-9,9-dioctylfluoren^[112], Oligothiophene auf 2-Aryl-2*H*-benzotriazolderivate^[125], Oligo-*p*-phenylen-butadiynylene^[9,127,128]) und multizyklische Polymere (Poly(4-vinylpyridin)^[129]) realisiert.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, engverteilte und endgruppenkontrollierte Poly(9,9-dioctylfluoren) und Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazol) sowie deren diskrete, monodisperse Oligomere herzustellen (Abbildung 27).

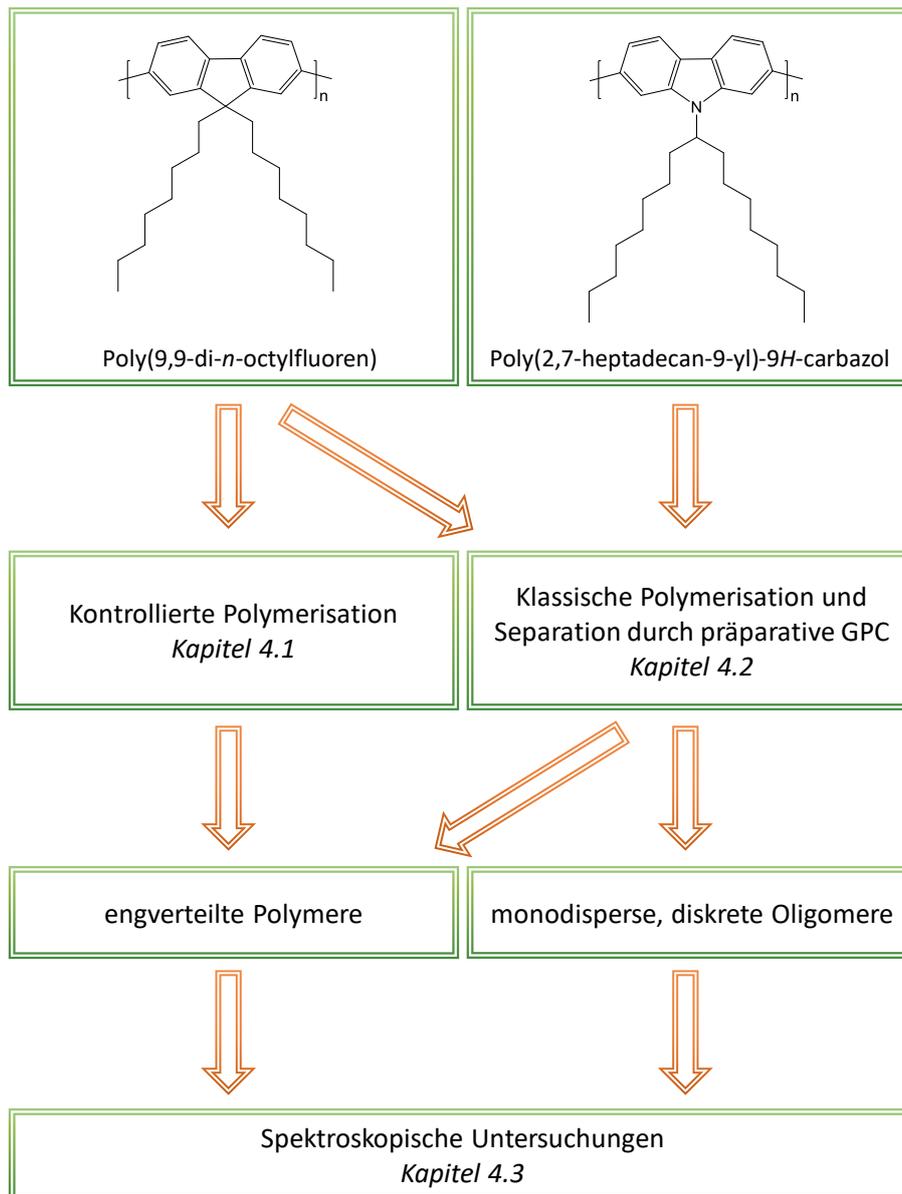


Abbildung 27: Graphische Darstellung der Zielsetzung zur Gewinnung von engverteilten Polymeren und monodispersen und diskreten Oligomeren für spektroskopische Untersuchungen.

Dafür wird einerseits die CTCP verwendet. Der kommerziell nicht erwerbbarer Katalysator, sowie das entsprechende AB-Monomer sind selbst zu synthetisieren. Gerade an dem Monomer besteht ein hoher Anspruch des Reinheitsgrades. Um etwaige Nebenreaktionen zu verhindern, muss dies mit geeigneten Techniken sichergestellt werden.

Andererseits ist es das Ziel, mittels der präparativen Gelpermeationschromatographie, sowohl engverteilte Polymere als auch diskrete Oligomere zu erhalten. Das Vorhaben besteht darin,

Ausgangspolymere durch eine unkomplizierte, endgruppenkontrollierte Polykondensation herzustellen. Für die Endgruppenkontrolle werden Endcapper verwendet. Durch den Einsatz verschiedener Mengen an Endcapper soll zudem eine Serie an Proben in verschiedenen Molekulargewichtsbereichen sichergestellt werden. Anschließend werden aus einem passenden Ausgangspolymer diskrete, monodisperse Oligomere oder engverteilte Polymere separiert. Mit geeigneten analytischen Verfahren werden die Molekulargewichte und deren Verteilung untersucht. Für Oligomere werden MALDI-ToF Messungen und für engverteilte Polymere werden analytischen GPC Messungen durchgeführt.

Die gewonnenen Proben sollten sich ausgezeichnet für grundlegende Erforschung der Struktur-Eigenschaften-Beziehung konjugierter Polymere eignen. Spektroskopische Untersuchungen können in Kooperation mit dem Lehrstuhl Optoelektronik Weicher Materie der Universität Bayreuth bezüglich des Phasenverhaltens von PFO getätigt werden. Hierbei ist es interessant zu beobachten, ab welcher Kettenlänge die sogenannte β -Phase entsteht und wie sich deren Anteil bei engverteilten Polymeren in verschiedenen Molekulargewichtsbereichen verhält.

4 Ergebnisse

4.1 Kontrollierte Polymerisation

Essentiell für grundlegende Untersuchungen, über den Einfluss von Molekulargewicht und dessen Verteilung auf elektronische Eigenschaften und Aggregationsverhalten, sind genau definierte und engverteilte Proben.^[13] Diese können mit Hilfe der Catalyst-Transfer Condensation Polymerization (CTCP) hergestellt werden.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, gibt es für P3HT und Polyfluoren zwei bekannte Polymerisationen, die nach dem CTCP-Schema verlaufen können: die Kumada und die Suzuki Kupplung. Die Besonderheit der CTCP, verglichen zu einer klassischen Polykondensation, ist der intramolekulare Transfer des Katalysators zum wachsenden Kettenende. Somit wachsen die Ketten an einem Ende stets kontrolliert um eine Monomereinheit. Dies entspricht dem Kettenwachstumsmechanismus.

Die kontrollierte Suzuki Kupplung wird für die Gewinnung engverteilter PFOs angewendet.^[1-6] Für die Polymerisation wird ein AB-Monomer verwendet, da für den intramolekularen Katalysatortransfer beide funktionellen Gruppen an einem Monomer notwendig sind. Des Weiteren wird der etablierte Katalysator $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ und die in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen verwendet. Das gewählte System liefert die besten Werte für Polyfluorene hinsichtlich der Erreichung eines hohen Molekulargewichts bei gleichzeitig enger Verteilung (M_n 17,7 kDa, Đ_M 1,33).^[2]

4.1.1 Synthese des Katalysators

Der für die CTCP notwendige Katalysator $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ wird entsprechend der Literatur synthetisiert.^[7] Hierbei reagiert $\text{Pd}[t\text{Bu}_3\text{P}]_2$ mit Brombenzol, welches gleichzeitig als Lösemittel agiert (Abbildung 28). Der Metallkomplex entsteht innerhalb einer zweistufigen Ligandenaustauschreaktion. Temperaturinduziert dissoziiert irreversibel einer der zwei Phosphinliganden am Ausgangskomplex. Dieser addiert anschließend Brombenzol. Dabei schiebt sich das Palladium zwischen die Brom-Phenyl-Bindung, sodass die neue Komplexverbindung letztendlich drei Liganden hat. Mit Hilfe der vierten freien Koordinationsstelle, kann der Katalysator während der Polymerisation intramolekular an das Kettenende transferieren (Kapitel 2.2.2, Abbildung 10).^[69]

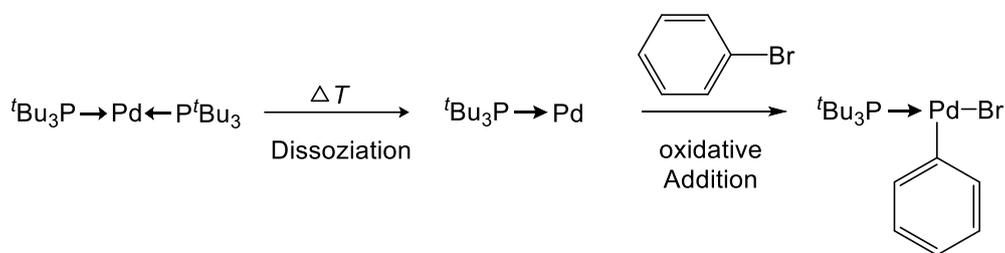


Abbildung 28: Synthese des Katalysators $\text{Pd}[t\text{Bu}_3\text{P}]_2$ (nach Barrios-Landeros et al. .^[69])

Sowohl das Edukt $\text{Pd}[t\text{Bu}_3\text{P}]_2$ als auch das Produkt sind stark sauerstoffempfindlich, sodass das Abwiegen des Edukts, die Zugabe des trockenen, sauerstofffreien Fällungsmittels Pentan und die Ausbeutebestimmung in der Glovebox unter Schutzgas stattfand. Das Brombenzol wurde vor der Verwendung durch drei freeze-pump-thaw-Zyklen entgast. Die 2 ½-stündige Reaktion und das Filtrieren des Produkts aus dem Fällungsmittels fand mit Schlenktechnik ebenfalls unter Schutzgas statt. Eine weitere Aufreinigung des mit 33,5 % Ausbeute gewonnenen Katalysators ist nicht notwendig. Das zugehörige $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist im Anhang (Kapitel 8, Abbildung 80) zu finden.

4.1.2 Synthese des AB-Monomers

Um eine nebenreaktionsfreie Polymerisation und einen hohen Umsatz zu gewährleisten, ist es unabdingbar, dass das AB-Monomer rein vorliegt. Das AB-Monomer zeichnet sich dadurch aus, dass es jeweils die zwei für den Mechanismus benötigten funktionellen Gruppen trägt. Für die Suzuki Kreuzkupplung bedeutet dies konkret, dass beim Monomer sowohl eine Brom- als auch eine Boronsäureestereinheit vorliegen.

Um das benötigte Fluorenderivat 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren herzustellen, gibt es prinzipiell zwei Herangehensweisen. Da das jeweils einfach funktionalisierte und bereits mit Octylketten alkylierte Fluorenderivat kommerziell erhältlich ist, muss noch jeweils die andere Funktionalisierung hinzugefügt werden. Folglich muss ein Dibromfluoren boryliert bzw. ein Monoboronsäureesterfluoren bromiert werden. Schematisch ist dies in Abbildung 29 dargestellt.

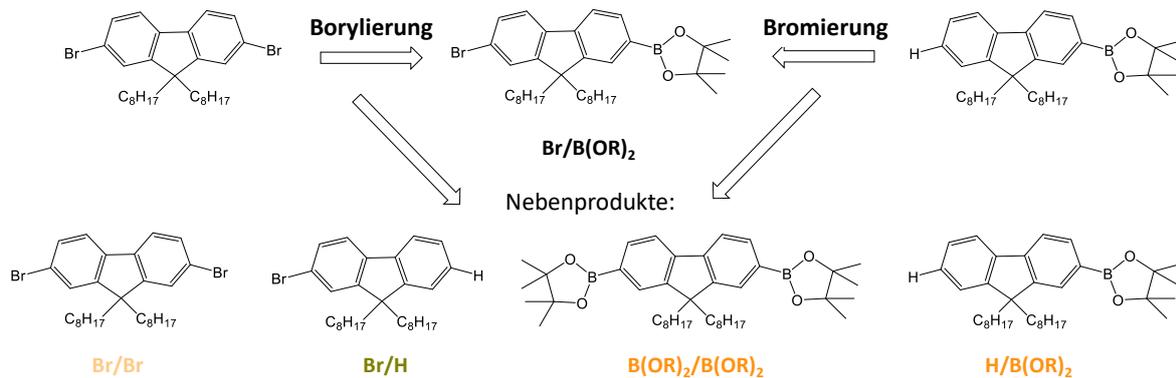


Abbildung 29: Zwei Synthesestrategien zur Gewinnung des AB-Monomers 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren mit möglichen Nebenprodukten.

Wie ebenfalls in Abbildung 29 ersichtlich, entstehen neben dem Hauptprodukt auch Nebenprodukte. In diesem Fall sind es die monobromierte (Br/H) und die diborylierte (B(OR)₂/B(OR)₂) Spezies. Es ist davon auszugehen, dass durch unvollständige Umsetzung Reste des jeweiligen Edukts zu finden sind (Br/Br und H/B(OR)₂).

Daraus entwickeln sich zwei Probleme. Zum einen wird durch das Monomer-Katalysator-Verhältnis das Molekulargewicht beeinflusst. Daher ist es das Ziel ein sehr reines Monomer zu

erhalten, um das Molekulargewicht allein durch das Monomer-Katalystor-Verhältnis bestimmen zu können. Zum Anderen stören die Boronsäurenebenprodukte den Reaktionsmechanismus. Das Schema in Abbildung 30 zeigt, dass das Fehlen der Br-Einheit und somit der Brom-Kohlenstoff-Bindung den intramolekularen Kettentransfer stört. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Katalysator sich dadurch frei in der Lösung befindet und eine neue Kette starten kann. Zudem kann die Boronsäureestergruppe am Kettenende mit der Bromgruppe an einer anderen Polymerkette reagieren.

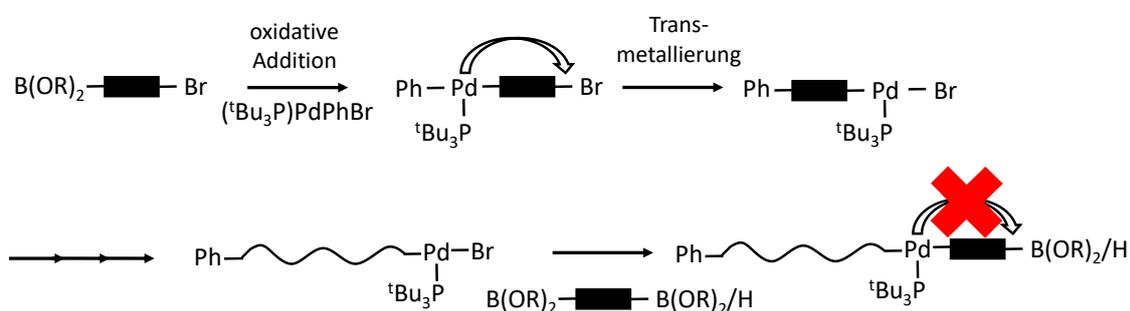


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Kettenabbruchs durch das Fehlen einer C-Br-Bindung am Monomer.

Letztendlich verläuft vermutlich parallel neben der CTCP ein anderer Polymerisationsmechanismus ab. Somit kann keine Kontrolle über die Endgruppen, das Molekulargewicht und eine enge Dispersität garantiert werden.

Daher ist es das Ziel, eine Synthese für das AB-Monomer mit einem hohen Umsatz der Edukte zu etablieren und eine wirksame Methode zu entwickeln, um Nebenprodukte und restliche Edukte zu entfernen und dies analytisch nachzuvollziehen.

4.1.2.1 Bromierung mit NBS

Zunächst wird der Versuch unternommen ein Monoboronsäureesterfluoren zu bromieren. Das für die Bromierung benötigte monoborylierte 9,9-Dioctylfluorenderivat ist kommerziell erhältlich, sodass Alkylieren und Borylieren von 9H-Fluoren entfällt. Die Bromierung an sich kann mit Hilfe von elementarem Brom oder des *N*-Bromsuccinimid (NBS) erfolgen. Zunächst erfolgt die Bromierung mit NBS (via aromatischer Substitution).

Die Reaktion erfolgt nach entsprechender Literaturvorgabe.^[144] Hierbei dient NBS als Bromquelle (Abbildung 31).

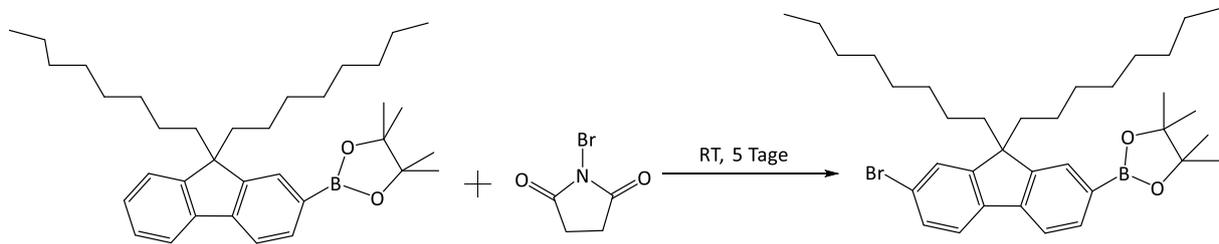


Abbildung 31: Bromierung des Boronsäureesterderivats mit NBS zur Herstellung des AB-Monomers.

HPLC-Analyse (High Pressure Liquid Chromatography) in Kombination mit einem UV-Detektor hat sich als geeignetes Mittel erwiesen, um den Reaktionsverlauf zu kontrollieren. Edukt, Produkt und Nebenprodukte sind aufgrund ihrer Aromatizität einwandfrei und schon bei kleinen Mengen durch ihre Absorption im UV-Bereich zu detektieren. Dies ist ein Vorteil im Vergleich zu anderen gängigen aber weitaus weniger sensitiven Analysemethoden, wie beispielsweise dem $^1\text{H-NMR}$.

Als Säulenmaterial dient sogenanntes Reversed Phase (RP) bzw. Umkehrphasenkieselgel. Im Vergleich zum normalen bzw. Normalphasenkieselgel (Normal Phase, NP) sind die Silicapartikel an der Oberfläche nicht mit polaren OH-Gruppen, sondern mit Alkylketten bestehend aus 18 Kohlenstoffatomen versehen (Abbildung 32a). Dadurch besitzt das RP Kieselgel einen unpolaren Charakter und das Adsorption- und Desorptionsverhalten des zu trennenden Probenmischs verhält sich konträr im Vergleich zum normalen Kieselgel. Folglich adsorbieren unpolare Moleküle besser als polare.

Die Trennung des Gemischs ist abhängig von den Wechselwirkungen mit der stationären Phase, also den C18-Ketten am Kieselgel. Es entsteht dabei ein Gleichgewicht zwischen adsorbierten und desorbierten Molekülen der gleichen Art, welches sich immer wieder auf der Säule einstellt. Die unterschiedlichen Tendenzen zur Adsorption der Komponenten des Gemischs sorgen für unterschiedliche Dauern der Gleichgewichtseinstellung und damit Verweilzeiten auf der chromatographischen Säule (Abbildung 32b). Typische Lösemittelgemische bestehen beispielsweise aus Wasser und weniger polaren Komponenten wie THF, oder Isopropanol. Im Folgenden wurden alle HPLC-Messungen mit dem Lösemittelgemisch Isopropanol/Wasser im Volumenverhältnis 85:15 bei einer Flussrate von $0,7 \text{ mLmin}^{-1}$ durchgeführt.

Ergebnisse

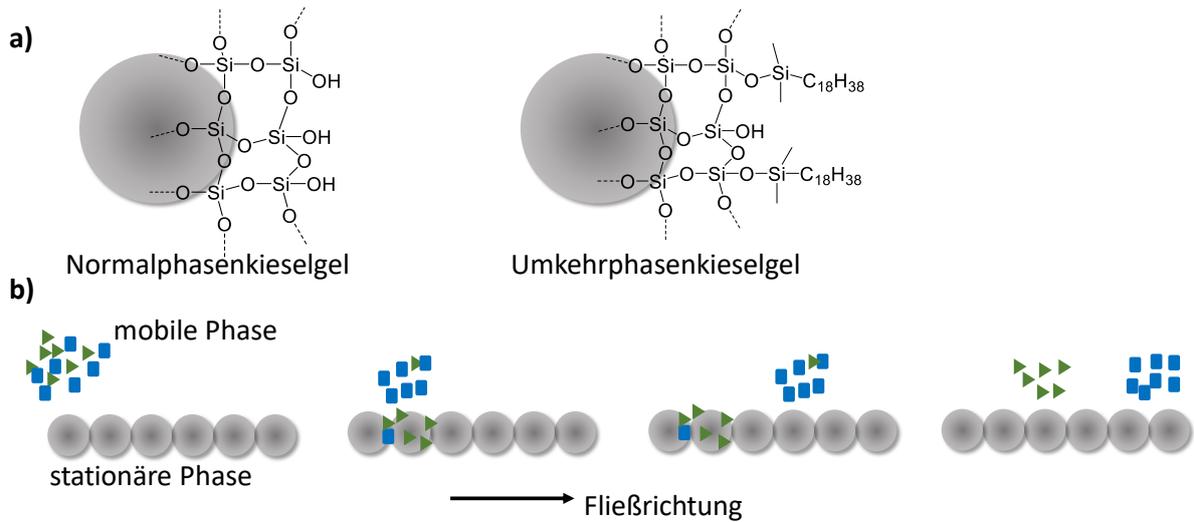


Abbildung 32: Funktionalisiertes Normalphasen- (links) und Reversed Phase Kieselgel (rechts). b) Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer Flüssigchromatographie (nach Meyer ^[145])

Die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Verbindungen erfolgt durch die Messung der entsprechenden kommerziell erhältlichen Referenzsubstanzen. Abbildung 33a zeigt die jeweiligen Referenzspektren und Abbildung 33b das Spektrum des Rohprodukts. Darin wurden alle Signale den jeweiligen Verbindungen zugeordnet.

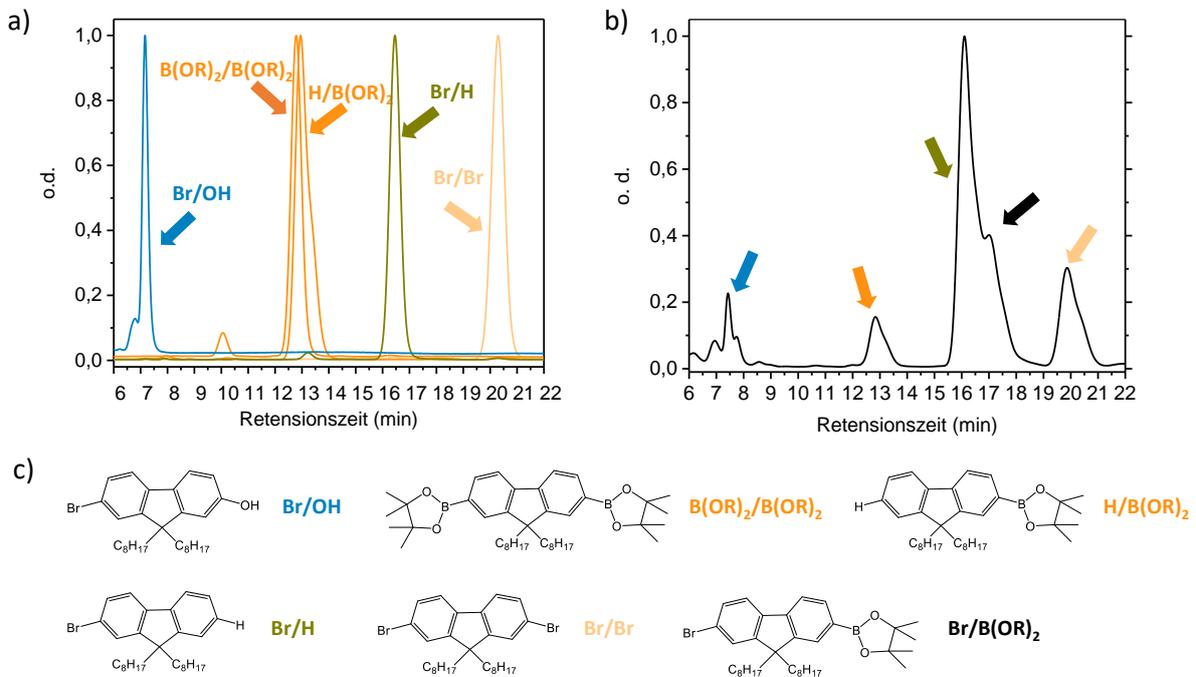


Abbildung 33: a) HPLC Spektrum der Referenzsubstanzen. b) HPLC Spektrum des Rohprodukts aus der Bromierung mit NBS. c) Strukturformel der jeweiligen Signale im HPLC Spektrum zugeordnete Verbindungen.

Für die Zuordnung des Signals bei rund 13 Minuten kommt theoretisch sowohl $B(OR)_2/B(OR)_2$ als auch $H/B(OR)_2$ in Frage kommt. Hinsichtlich der ablaufenden Reaktion kann es sich hierbei nur um das Edukt $H/B(OR)_2$ handeln. Beide Derivate würden, nach der in Abbildung 30 dargestellten Art und Weise, den CTCP-Mechanismus stören. Daher muss das überschüssige Edukt entfernt werden. Der unzureichend stattgefundenen Umsatz des Edukts $H/B(OR)_2$ lässt sich dadurch erklären, dass neben der einfachen Bromierung zur $Br/B(OR)_2$ -Verbindung (Signal bei 17 Minuten) auch die Dibromierung zur Br/Br -Spezies (Signal bei 20 Minuten) stattgefunden hat und dies die Bromquelle NBS, die im 1,1-fachen Überschuss vorlag erschöpfte. Die dibromierte Spezies Br/Br ist zudem nahezu mit gleicher Signalstärke wie das eigentliche Produkt ($Br/B(OR)_2$) vorhanden. Das Hauptsignal ist das Nebenprodukt H/Br (Signal bei 16 Minuten). Dies spricht dafür, dass die Boronsäureestergruppe in Lösung instabil ist und zur Br/OH -Spezies (Signal bei 7 Minuten) reagiert. Somit erfolgt die Reaktion nicht den gesteckten Kriterien hinsichtlich eines hohen Umsatzes des Eduktes. Auf eine weitere Aufreinigung und Charakterisierung wird daher verzichtet.

4.1.2.2 Bromierung mit elementarem Brom

Als nächstes erfolgt die Bromierung der gleichen Ausgangssubstanz mit elementarem Brom und $FeCl_3$ als Katalysator.^[146] Es wird erwartet, dass durch eine verkürzte Reaktionszeit weniger Nebenreaktionen auftreten können und entsprechend schonender für die sensitive $B(OR)_2$ -Gruppe ist.

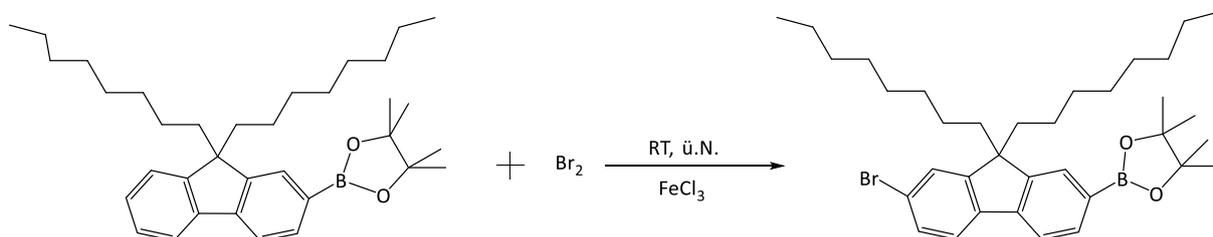


Abbildung 34: Bromierung des Boronsäureesterderivats mit elementarem Brom zur Herstellung des AB-Monomers.

Die HPLC-Spektren (Abbildung 35) zeigen, dass sich bereits nach zwei Stunden das Produkt $Br/B(OR)_2$ ungefähr zum gleichen Anteil wie das Nebenprodukt Br/H bildet.

Die Entstehung der Br/Br-Verbindung ist zu diesem Zeitpunkt und auch für den Rest der Reaktionszeit verglichen zu der Reaktion mit NBS deutlich verringert. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt zwar der Anteil des Produkts zu, jedoch wächst das Br/H-Signal verhältnismäßig schneller und selbst nach fünf Tagen ist noch immer ein erheblicher Anteil an Edukt (Signal bei 13 Minuten) zu erkennen. Letztendlich wird auch hier auf eine weitere Aufreinigung und Charakterisierung verzichtet, da keine zufriedenstellenden Umsätze erreicht werden.

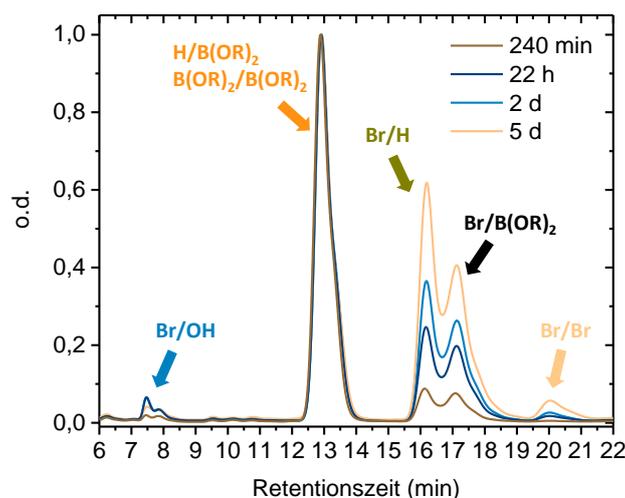


Abbildung 35: HPLC Spektrum des Rohprodukts aus der Bromierung mit elementarem Brom nach unterschiedlicher Reaktionsdauer.

4.1.2.3 Borylierung mit Boronsäureester

Da die Umsetzung des monoborylierten Derivates durch Bromierung nicht den Kriterien von wenig Nebenprodukten und hohem Umsatz entspricht, wird nun, wie in Abbildung 36 dargestellt, die dibromierte Variante mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan zum AB-Monomer Br/B(OR)₂ mittels *n*-BuLi umgesetzt.^[147] Die Lithiierung findet bei niedrigen Temperaturen (-78 °C bis -60 °C) statt.

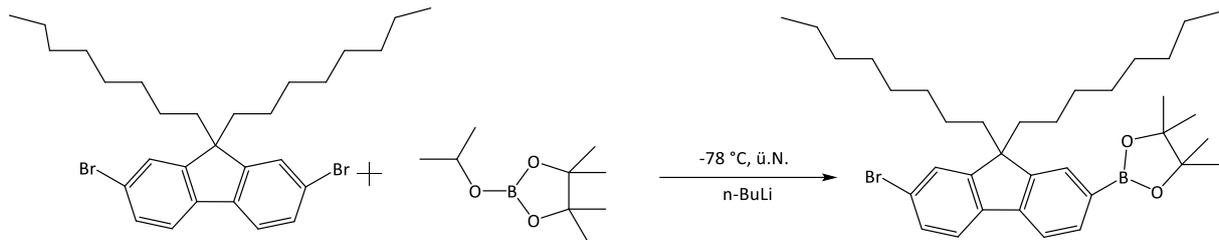


Abbildung 36: Borylierung des Bromderivats zur Herstellung des AB-Monomers.

Das HPLC-Spektrum (Abbildung 37a, erstes Spektrum) des Rohprodukts nach 18 Stunden zeigt deutlich das Produktsignal als Hauptsignal (52 %). Die Intensitäten der weiteren Signale sind im Rahmen dessen, dass eine Methodenentwicklung zur Aufreinigung lohnend erscheint.

Aus der Übersicht in Abbildung 37 wird ersichtlich, dass das Rohprodukt (Abbildung 37a, erstes Spektrum) durch zwei Flüssigchromatographien (LC) zu einer Reinheit mit 98,9 % gebracht werden kann (Abbildung 37b, unterstes Spektrum). Beide Chromatographien werden mit Hilfe einer MPLC (Middle Pressure Liquid Chromatography) durchgeführt.

Ergebnisse

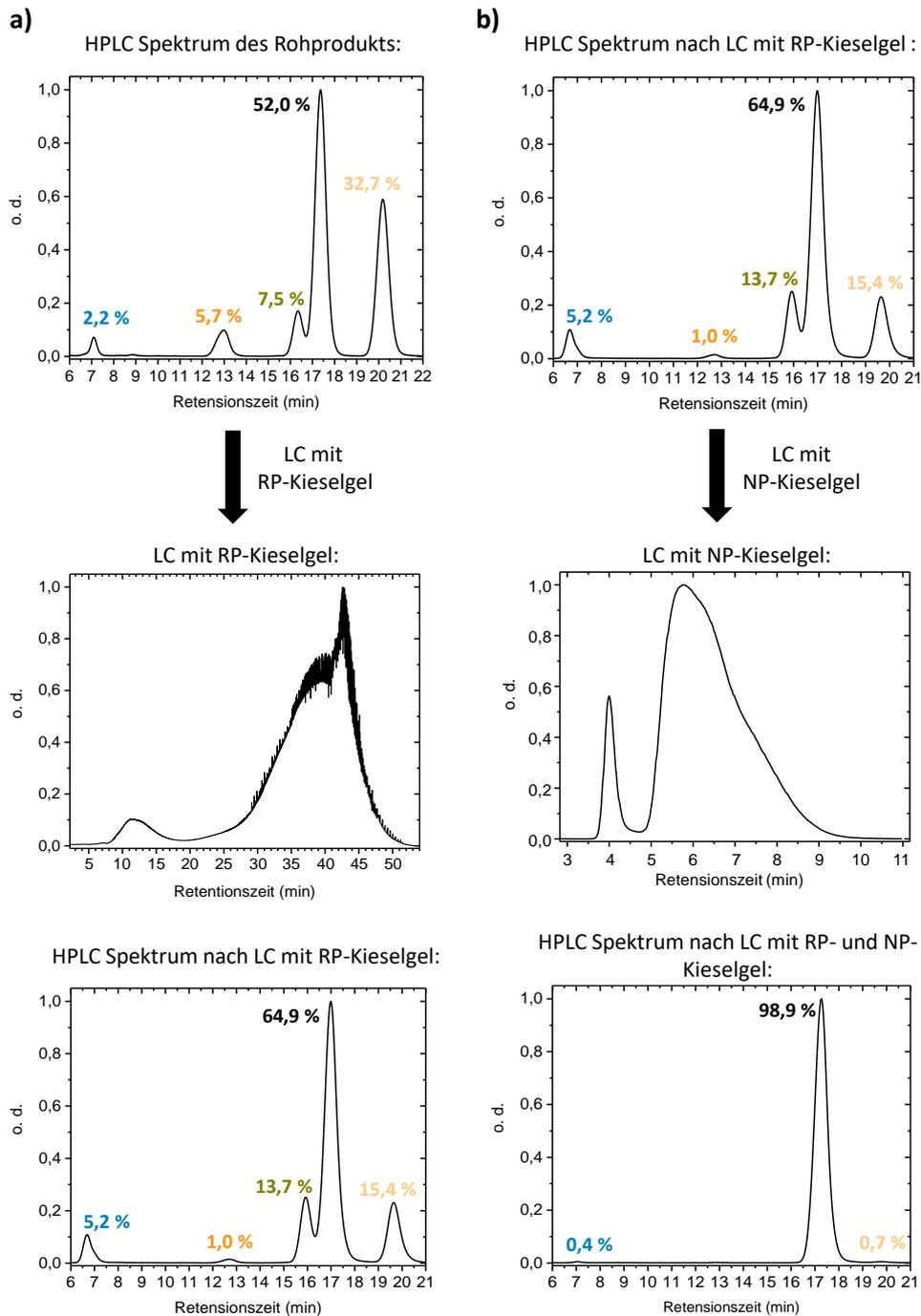


Abbildung 37: a) Säulenchromatographische Aufreinigung des Rohprodukts mit RP-Kieselgel aus der Borylierung des Bromderivats. b) Zweiter säulenchromatographischer Reinigungsschritt mit NP-Kieselgel.

Für den ersten Schritt wird RP-Kieselgel verwendet (Abbildung 37a, mittleres Spektrum), mit dem Ziel das Nebenprodukt $H/B(OR)_2$ bzw. $B(OR)_2/B(OR)_2$ (Signal bei 13 min) zu entfernen. Die Trennung erfolgt mit dem Lösemittelgemisch Isopropanol/Wasser mit einem Volumenverhältnis von 85:15 und einer Flussrate von 50 mLmin^{-1} . Wie bereits erläutert,

stören beide theoretisch möglichen Spezies den Mechanismus (Abbildung 30) und können aufgrund ihrer ähnlichen Eluitionszeit (Abbildung 33a) schwer unterschieden werden.

In Abbildung 38 ist der Prozess der Trennung an der MPLC mit dem Umkehrphasenkieselgel dargestellt. Es wird deutlich erkennbar, dass zunächst das Zerfallsprodukt (Br/OH-Verbindung) der instabilen Boronsäureestergruppe eluiert (Probe A). Jedoch ist die Spezies aufgrund der ständigen Neubildung in allen anderen Proben wiederzufinden. Das Nebenprodukt $H/B(OR)_2/B(OR)_2/B(OR)_2$ eluiert gleichzeitig mit dem Doppelsignal aus Br/H und $Br/B(OR)_2$ als nächstes (Probe B-E). Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erreichen, wird das Probengemisch kurz nach der Probe C (also ohne das 13 Minuten Signal) bis zur Probe F gesammelt. Danach befindet sich kaum Produkt $Br/B(OR)_2$ und ausschließlich Br/Br-Edukt in den gesammelten Proben (Abbildung 37a, unteres Spektrum).

Das Entfernen der $H/B(OR)_2$ bzw. $B(OR)_2/B(OR)_2$ -Spezies gelingt sehr zufriedenstellend (von 5,7 % auf 1,0 %) (Abbildung 37a, unterstes Spektrum). Gleichzeitig kann bereits der Anteil des Br/Br-Eduktes (Signal ca. 20 Minuten) ebenfalls reduziert werden (von 32,7 % auf 15,4 %), jedoch gelingt dies für das Br/OH Signal (bei 7 Minuten) nicht (von 2,2 % auf 5,2 %).

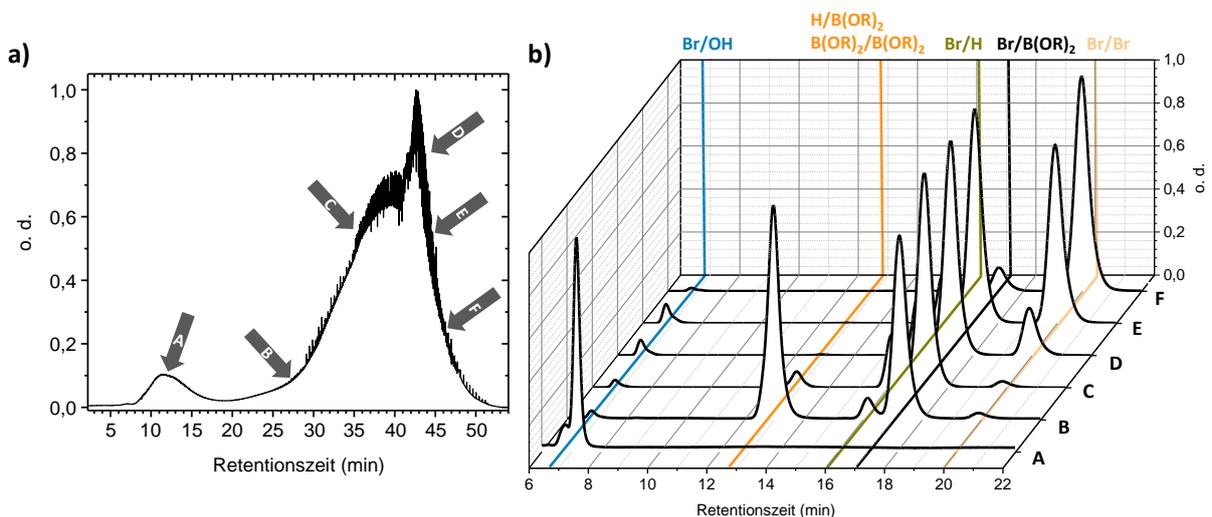


Abbildung 38: a) MPLC Spektrum mit RP Kieselgel. b) HPLC Spektren verschiedener Proben während der MPLC mit RP Kieselgel.

Der nächste Schritt der Aufreinigung der Probenfraktionen C-F ist eine Flüssigchromatographie mit NP-Kieselgel (Abbildung 37b, mittleres Spektrum).

Für die Trennung wird mit einer Flussrate von 50mLmin^{-1} das Lösemittelgemisch Hexan/Diethylether im Volumenverhältnis von 98:2 verwendet. Ziel ist es nun alle verbliebenen Nebenprodukte möglichst restlos zu entfernen. Dies gelingt sehr gut, da das Produkt mit einer Reinheit von 98,9 % erhalten wurde (Abbildung 37b, unteres Spektrum).

In Abbildung 39 ist zu sehen, dass zu Beginn in einem deutlich abgesetzten Signal im MPLC-Spektrum (Abbildung 39b, Probe A) die Nebenprodukte Br/Br und Br/H eluiert werden. Im Zuge dessen wird auch die Br/OH-Spezies (Signal bei 7 Minuten), welches aufgrund seiner schwachen Intensität schwer zu erkennen ist, abgetrennt. Im Laufe des zweiten Signals im MPLC-Spektrums wird zunehmend das Produkt Br/B(OR)₂ detektiert (Probe B), sodass ab dem Maximum nahezu ohne Reste der Br/Br- und Br/H-Verbindungen das Produkt gewonnen werden kann (Probe D). Da die Dauer der Chromatographie mit knapp zehn Minuten nur kurz dauerte, bildete sich in dieser Zeit kaum Zerfallsprodukt, sodass der Anteil an Br/OH-Spezies von 5,2 % auf 0,4 % gedrückt werden konnte.

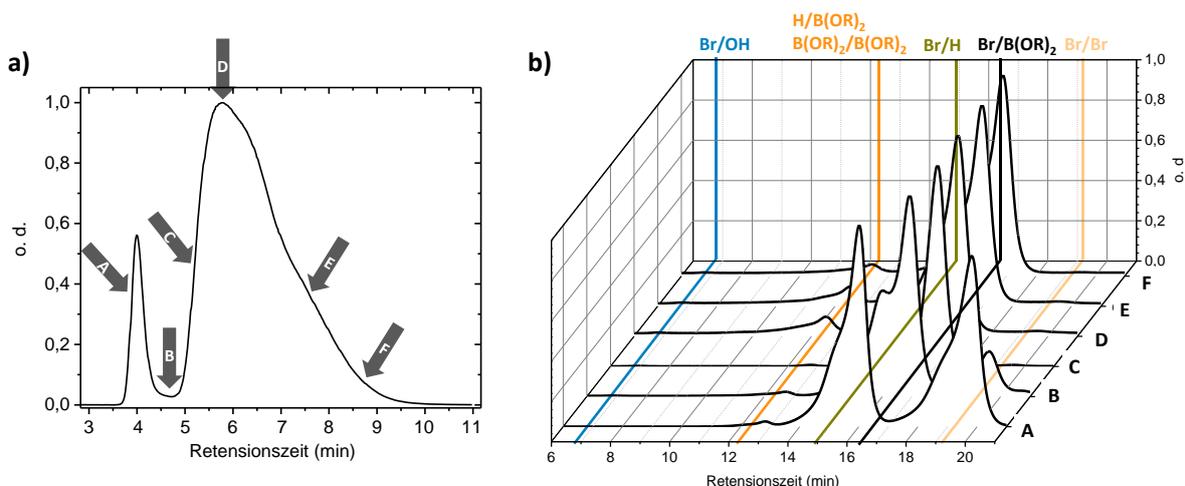


Abbildung 39: a) MPLC Spektrum mit NP Kieselgel. b) HPLC Spektren verschiedener Proben während der MPLC mit NP Kieselgel.

Somit entspricht die Borylierung des Monobromfluorenderivats in Kombination mit zwei Flüssigchromatographien, unter Verwendung von verschiedenen Kieselgelen, dem gesetzten Anspruch an einem Syntheseverfahren mit hoher Ausbeute und Reinheit. Letztendlich wurden im ersten Chromatographieschritt 59,3 % Ausbeute und nach dem zweiten Schritt 34,6 % Ausbeute (bezogen auf das Rohprodukt) erzielt. Das zugehörige ¹H-NMR Spektrum ist im Anhang (Kapitel 8, Abbildung 79) zu finden.

4.1.3 Polymerisation

Als nächstes erfolgte die kontrollierte Suzuki Kupplung nach einer Vorschrift aus der Literatur.^[2] Die Polymerisation findet aufgrund der Sauerstoffsensitivität des Katalysators $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ unter Schutzgas und mit sauerstofffreien THF statt. Als AB-Monomer wird das 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren verwendet (Kapitel 4.1.2.3). Die eigentliche Reaktion ist nach Yokozawa et al.^[2] nach 30 Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen.

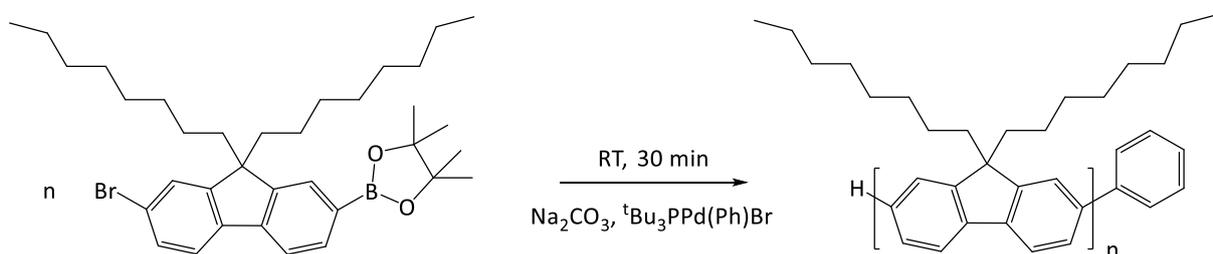


Abbildung 40: Kontrollierte Polymerisation des AB-Monomers 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren mit Hilfe des Katalysators $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$. (nach Yokozawa et al.^[2])

Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure abgebrochen. Nach dem Ausfällen in Methanol wird das hellgelbe Polymer in einer Ausbeute von 94 % gewonnen. Die Molekulargewichtsanalyse mit GPC zeigt, dass ein Polyfluoren mit einem Molekulargewicht von 6,5 kDa erhalten wurde (Abbildung 41). Neben dem Hauptsignal ist im GPC Diagramm ein weiteres Signal bei ca. 400 gmol^{-1} zu sehen. Dies entspricht dem Molekulargewicht des Monomers. Überwiegend handelt es sich um eine polymere Probe mit deutlichem Anteil an nicht umgesetzten Monomeren. Dabei handelt es sich mit einer Dispersität von 2,6 um eine breitverteilte Probe. Scheinbar verläuft die Polymerisation nicht nach dem vorgeschlagenen Mechanismus ab. Unter gleichen Bedingungen erreichten Yokozawa et al.^[2] nach 30 Minuten ein Molekulargewicht (M_n) von 17,7 kDa und eine Dispersität von 1,33.

Trotz Variieren des Lösemittels, der Reaktionszeit und der Base konnte keine Verbesserung im Bereich der Molekulargewichtsverteilung erreicht werden.

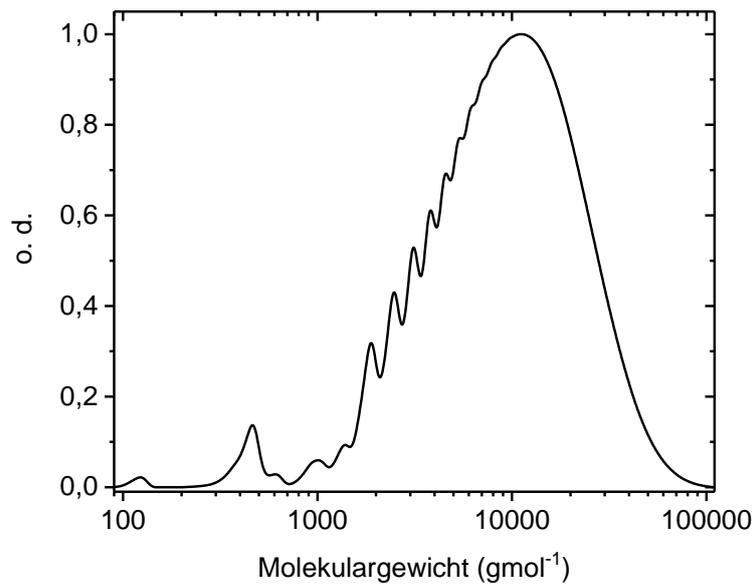


Abbildung 41: GPC Diagramm des Produkts der kontrollierte Polymerisation mit Polystyrol-Eichung.

Da das Monomer durch eine sorgfältige Aufreinigung eine hohe Reinheit besitzt ist fraglich, ob der Katalysator das Problem verursacht. Aufgrund der hohen Sauerstoffsensitivität des Katalysators $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ ist es denkbar, dass sich teilweise eine oxidierte Spezies während der Polymerisation bildet. Durch eine weitere katalytisch aktive Spezies würde nicht mehr nur eine reine CTCP stattfinden, sondern eine Mischung mit einer klassischen Polykondensation, die nach dem Stufenwachstumsmechanismus verläuft. Des Weiteren ist es möglich, dass Reste des Präkatalysators, aus dem der eigentliche Katalysator $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ entsteht, die Reaktion ebenfalls katalysiert. Um dies zu überprüfen wurde eine Polymerisation unter den gleichen Bedingungen mit dem Präkatalysator $\text{Pd}[t\text{Bu}_3\text{P}]_2$ durchgeführt.

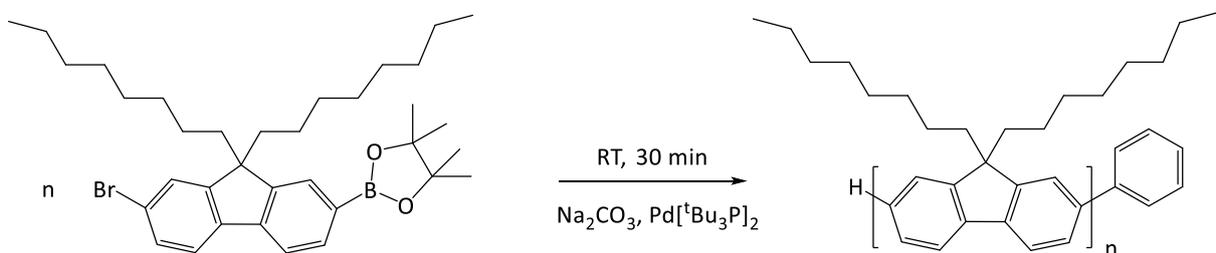


Abbildung 42: Klassische Polymerisation des AB-Monomers 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren mit Hilfe des Katalysators $\text{Pd}[t\text{Bu}_3\text{P}]_2$. (nach Yokozawa et al. [2])

Abbildung 43 zeigt, dass ebenfalls ein Signal bei ca. 600 g mol^{-1} vorhanden ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Palladiumkomplex $\text{Pd}[\text{tBu}_3\text{P}]_2$ katalytisch aktiv ist und nach einer halben Stunde ein breit verteiltes Polymer entstanden ist. Insgesamt ist die Dispersität mit 1,6 enger als mit dem eigentlich dafür vorgesehenen Katalysator $\text{tBu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$, jedoch bleiben die Polymerketten verglichen zu Abbildung 41 vergleichsweise kurz ($< 20 \text{ kDa}$).

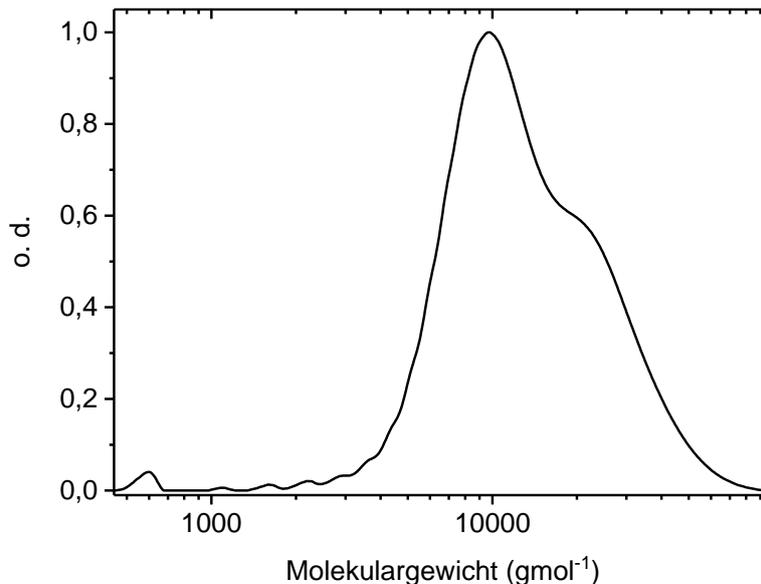


Abbildung 43: GPC Diagramm des Produkts der klassischen Polymerisation mit $\text{Pd}[\text{tBu}_3\text{P}]_2$ mit Polystyrol-Eichung.

Da bereits die GPC Daten (Abbildung 41) einen Hinweis darauf geben, dass der CTCIP-Mechanismus nicht wie erwartet erfolgte, wird eine MALDI-ToF Messung zur Überprüfung der Endgruppen durchgeführt. Laut Literatur sind für die Reaktion mit $\text{tBu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ die Endgruppenkombinationen Ph/H als Hauptserie und Ph/Br als Nebenserie zu erwarten.^[2] Phenyl (Ph) als Endgruppe stammt vom Katalysator und Wasserstoff (H) von der Salzsäure, mit der die Reaktion abgebrochen wird. Brom (Br) als Endgruppe lässt sich daher durch unvollständiges Abbrechen erklären. Wie in Abbildung 44a zu sehen, gibt es drei polymerhomologe Reihen. Jedes Signal der einzelnen Reihe unterscheidet sich genau um eine Wiederholungseinheit. Insgesamt liegt das Maximum bei ca. 2 kDa, dies stimmt nicht mit dem GPC Diagramm überein (Maximum bei 10 kDa). Einerseits ist der Grund dafür, dass die GPC eine Relativmethode bezüglich des hydrodynamischen Radius basierend auf einer Polystyrolkalibrierung ist. Polyfluoren an sich ist kettensteifer als Polystyrol, dadurch kommt es zu einem relativ zum tatsächlichen Molekulargewicht größeren hydrodynamischen Radius. Daher wird ab ca. 2 kDa zuneh-

ment das Molekulargewicht von Polyfluoren bis zu einem Faktor von 2,7 überschätzt.^[99] Andererseits findet für eine MALDI-Messung eine Ionisierung der Ketten statt. Dies gelingt besser bei kürzeren Ketten als bei längeren. Gleichzeitig besteht bei längeren Ketten die erhöhte Gefahr der Fragmentierung in kürzere Segmente. So kommt es zu einer Unterschätzung des Molekulargewichtes. Daher eignet sich MALDI-ToF Messungen von Polyfluorene nur bedingt zur Bestimmung von Molekulargewicht und Dispersität, jedoch sehr wohl zur Endgruppenbestimmung. Als Matrix wird DCTB (Trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malonitril) verwendet.

Die Signalserien in Abbildung 44a können den Endgruppenkombinationen Ph/H (orange), OH/H (braun) und Ph/Ph (grün) zugeordnet werden. Mit Hilfe der charakteristischen Isotopenaufspaltung können Ph/H (Abbildung 44b) und Ph/Ph (Abbildung 44d) einwandfrei zugeordnet werden. Für OH/H gibt es eine kleine Abweichung beim ersten Signal der Isotopenaufspaltung zum berechneten Spektrum (Abbildung 44c).

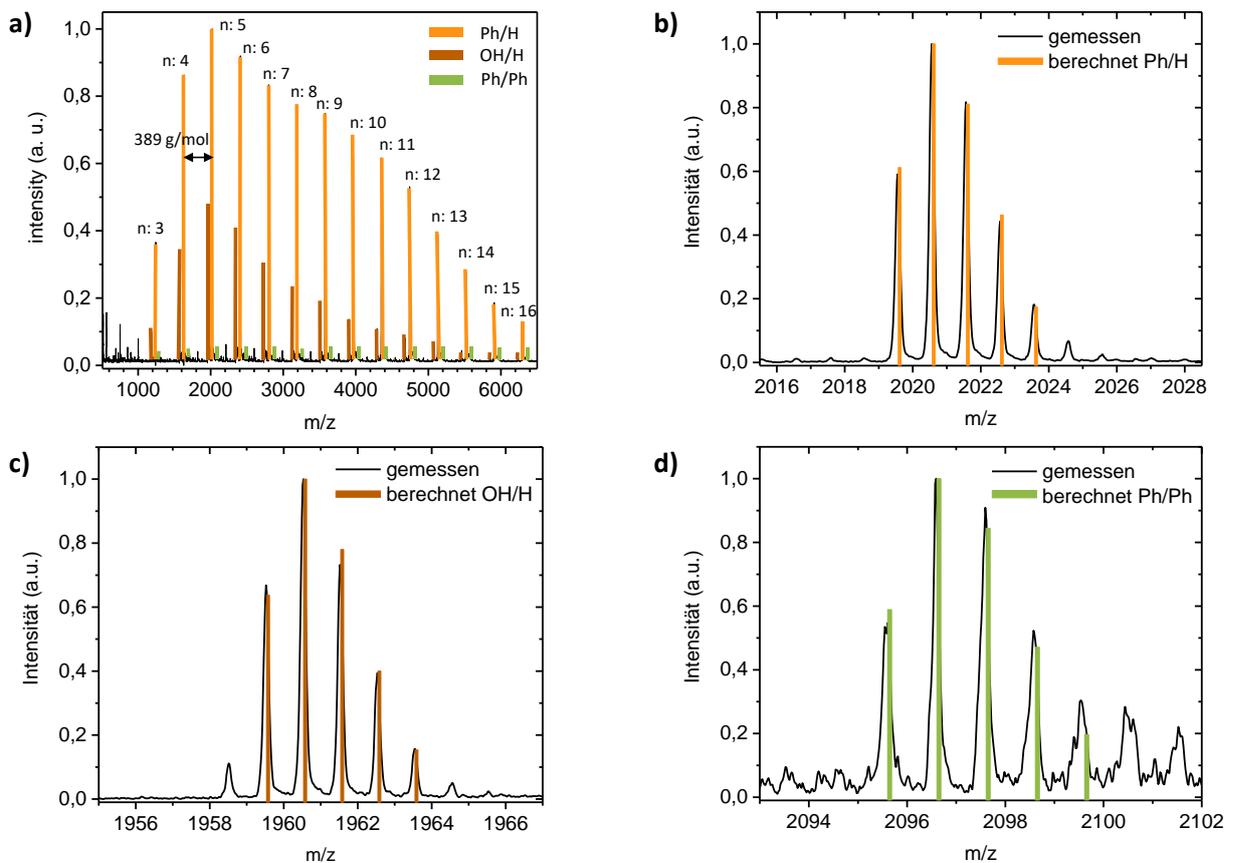


Abbildung 44: a) MALDI Spektrum des Produkts der kontrollierten Polymerisation. b) Isotopenaufspaltung bei $n=5$ für die Ph/H Serie. c) Isotopenaufspaltung bei $n=5$ für die OH/H Serie. d) Isotopenaufspaltung bei $n=5$ für die Ph/Ph Serie.

Die Hauptserie ist wie erwartet die Endgruppenkombination Ph/H (orange). Eine Ph/Br-Reihe wie in der Literatur, ist nicht zu finden. Die Reaktion wurde vollständig durch HCl abgebrochen. Die zweit intensivste Reihe sind die OH/H-Endgruppen (braun). Das Fehlen der Phenylgruppe verdeutlicht, dass diese Ketten nicht von dem Katalysator $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ gestartet wurden. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass mindestens eine weitere katalytisch aktive Palladiumspezies, vermutlich der Präkatalysator $\text{Pd}[t\text{Bu}_3\text{P}]_2$, konkurrierend zur Polymerisation beiträgt. Im Verlauf der Monomerreinigung durch mehrere Chromatographieschritte ist durch die Bildung der Br/OH-Spezies bereits aufgefallen, dass das die Boronsäureestergruppe des Monomers instabil ist und hydroxyliert wird (Kapitel 4.1.2.3). Ein äquivalenter Vorgang während der Polymerisation kann die Hydroxy-Gruppe erklären. Als dritte und schwächste polymerhomologe Reihe ist die Kombination Ph/Ph zu finden (grün). Dies spricht für Rekombination von Polymer- oder Oligomerketten, die jeweils von $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$ gestartet wurden. Dies macht klar, dass entgegen des angenommenen intramolekularen Transfers, der Katalysator sich von einer wachsenden Kette mit einer geringen Wahrscheinlichkeit löst.

4.1.4 Fazit

Das Ziel eines engverteilten Polyfluorens mit kontrollierten Endgruppen konnte mit Hilfe der kontrollierten Suzuki Polymerisation nicht erreicht werden. Trotz der erfolgreichen Ausarbeitung einer effizienten Synthese des AB-Monomers und anschließender Aufreinigung konnte weder eine geringe Dispersität noch einheitliche Endgruppen erreicht werden.

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert, haben bisher die CTCP-Mechanismen vor allem bei Polythiophenen (P3HT) zu sehr gut definierten Polymeren mit geringer Dispersität und definierten Endgruppen geführt. So konnte beispielsweise Thelakkat et al.^[8] ein Molekulargewicht von 17,6 kDa und eine Dispersität von 1,28 erreichen. Die Übertragung auf andere konjugierte Polymere, wie Polyfluorene, führt, wie in Kapitel 4.1.3 zu sehen bzw. wie auch in der Literatur (M_n 30,3 kDa, \bar{D} 1,24)^[3] beschrieben, zu schlechteren Ergebnissen.

Daher wird in den folgenden Kapiteln eine Methode zur Gewinnung von engverteilten Polymeren und zusätzlich diskreten, monodispersen Oligomeren mittels präparativer GPC vorgestellt.

4.2 Klassische Polymerisation und Separation durch präparative GPC

Als Alternative zur kontrollierten Polymerisation wurde eine Kombination aus einer klassischen Suzuki-Polymerisation unter Zugabe eines Endcappers und anschließender Separation der Reaktionsprodukte durch präparative Gelpermeationschromatographie (prepGPC) als neues Konzept entwickelt. Dadurch werden sowohl engverteilte Polymere als auch diskrete, monodisperse Oligomere zugänglich.

Neue Erkenntnisse über die Eigenschaften eines Polymers können durch die Untersuchung einer Reihe von diskreten Oligomeren und anschließender Extrapolation auf unendliches Molekulargewicht gewonnen werden.^[9,112–115] Zur Herstellung dieser monodispersen Modellverbindungen bedarf es aufwendige, mehrstufige Syntheserouten.^[9,10,103,124–126] So wird beispielsweise, wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben, das Oktamer des PFOs von Geng et al.^[125] in insgesamt dreizehn Schritten gewonnen.

Die präparative GPC stellt eine attraktive Alternative zu mehrstufigen Syntheserouten dar. Einen entsprechend ähnlichen Ansatz verfolgten Lawrence et al.^[9]. Sie kombinierten eine kontrollierte, nickelbasierte Kumada-Polymerisation und Flüssigchromatographie mit Normalphasenkieselgel, um diskrete PFO-Oligomere zu erhalten. Da u.a. diese Chromatographietechnik für längere Oligomere und Polymere ungeeignet ist, wurden bisher nur kurze Oligomere bis zum Pentamer und keine eng verteilten Polymere gewonnen.^[9,112,125,127,128]

Zur Umsetzung unseres Konzepts ist es im ersten Schritt notwendig einen einfachen, reproduzierbaren Syntheseweg für gut definierte Polyfluorene zu entwickeln. Aus diesen breit verteilten Polymeren werden dann im zweiten Schritt monodisperse Fluoreno oligomere und engverteilte Polyfluorene mittels prepGPC hergestellt.

4.2.1 Suzuki Kupplung als klassische Polykondensation

4.2.1.1 Polymerisation

Wie bereits in Kapitel 2.2 und 4.1 beschrieben ist die Suzuki-Polymerisation, als Übergangsmetallkatalysierte Polykondensation, ein probates Mittel um konjugierte Polymere herzustellen. Um geeignetes Material für die Separation mit Hilfe der präparativen GPC zu erhalten, wird daher auf die klassische Suzuki Kupplung mit Stufenwachstumsmechanismus zurückgegriffen. Der gewählte Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ist ein kommerziell erhältlicher Metallkomplex. Zudem werden die entsprechenden benötigten, kommerziell erhältlichen AA/BB-Monomere verwendet. Zunächst wird die Polymerisation ohne Endcapper und mit einer Dauer von vier Tagen durchgeführt (Abbildung 45).

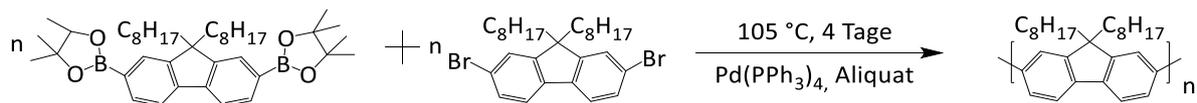


Abbildung 45: Klassische Suzuki Polymerisation.

Dabei wurde ein M_n von 19,9 kDa und eine Dispersität von 3,17 erreicht. Dies entspricht den Erwartungen an eine klassische Polykondensation. Durch diesen Vorversuch wird ersichtlich, dass auch Polymerketten mit mehr als 100 kDa mit einer Reaktionszeit von vier Tagen erhalten werden (Abbildung 48, oben). Für die nächsten zwei Versuche wird die Reaktionszeit auf zwei Tage halbiert und Endcapper bereits zu Beginn der Reaktion hinzugegeben, da neben engverteilten Polymeren auch diskrete Oligomere benötigt werden.

Um H/H-Endgruppen zu erhalten werden die entsprechenden, ebenfalls kommerziell erhältlichen, monofunktionalisierte Fluorenderivate (2-Brom-9,9-di-*n*-octylfluoren und 9,9-Dioctylfluoren-2-boronsäurepinakolester) zu einem Anteil von 40 und 65 mol% verwendet (Abbildung 46).

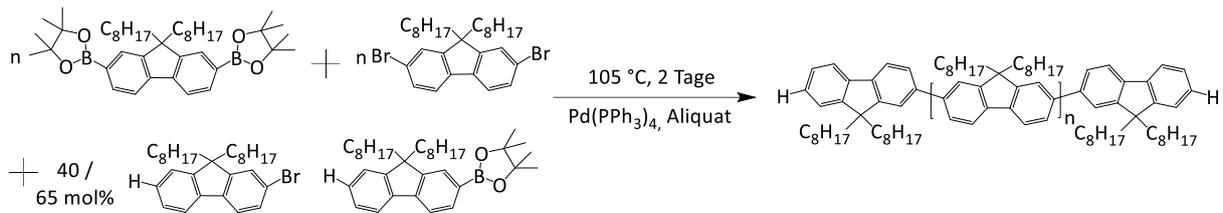
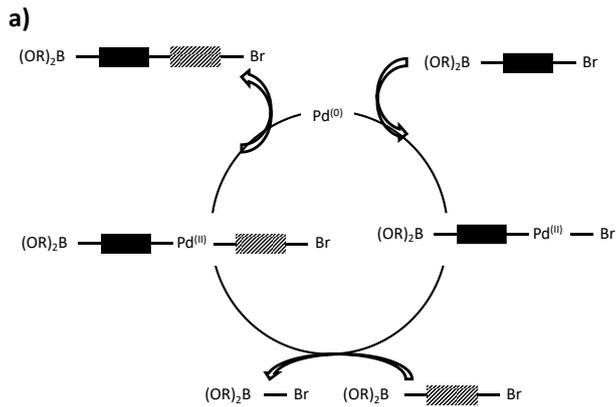
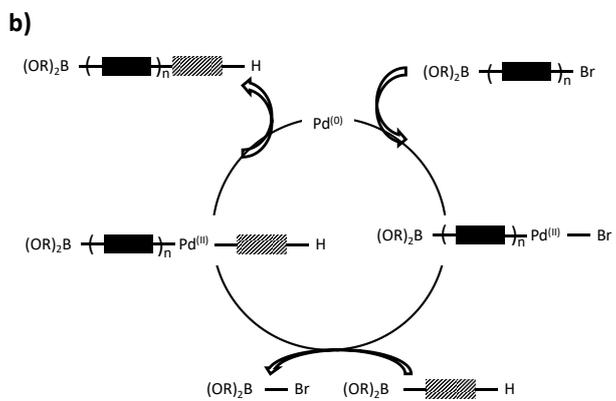


Abbildung 46: Klassische Suzuki Polymerisation mit Endcapper.

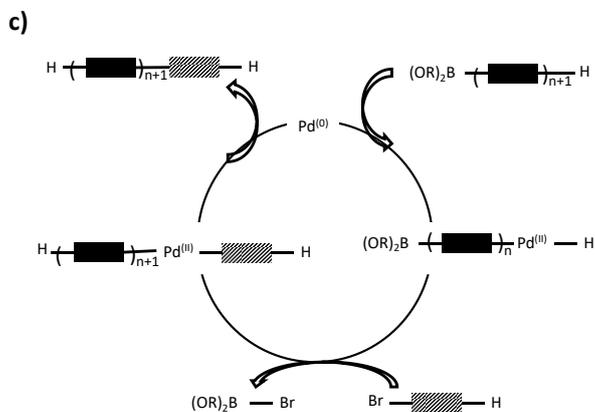
Endcapping ermöglicht es, das Molekulargewicht zu limitieren und gleichzeitig gezielt Endgruppen einzuführen. Aufgrund der fehlenden zweiten funktionellen Gruppe am Endcapper wird an der Polymerkette eine weitere Reaktion verhindert. Je nach gewähltem Baustein bleibt dieser am Kettenende und bildet die Endgruppe. Im Folgenden ist der normale Mechanismus ohne Endcapper (Abbildung 47a) und mit Endcappern (Abbildung 47b und c) als Katalyzyklus dargestellt. Die Endcapper greifen in den Mechanismus ein und verhindern ein weiteres Wachstum der Kette.



Polymerisation mit AA- u. BB-Monomere



Zugabe von B(OR)₂-Endcapper



Zugabe von Br-Endcapper

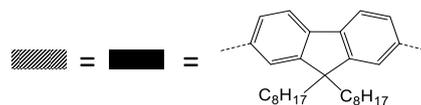


Abbildung 47: a) Suzukizyklus mit AA- und BB-Monomere. b) Abbruchsreaktion mit dem B(OR)₂-Endcapper. c) Abbruchsreaktion mit dem Br-Endcapper.

Die Molekulargewichtsbereiche der verschiedenen Proben mit und ohne Endcapper verschieben sich kohärent mit zunehmendem Anteil an Endcapper und verminderter Reaktionszeit. Das M_n beträgt nun lediglich 2,3 kDa (40 mol%) bzw. 1,9 kDa (65 mol%).

Tabelle 2: Molekulargewichte und Dispersität der Proben mit klassischer Suzuki Polymerisation und Endcapper von GPC Messungen mit Polystyrol-Eichung.

Anteil EC [mol%]	Reaktionszeit [d]	M_n [kDa]	M_w [kDa]	\bar{D}_M
0	4	19,9	41,7	3,17
40	2	2,3	6,6	2,27
65	2	1,9	3,6	1,91

Die Dispersitäten entsprechen mit ca. 2 den Erwartungen einer Polykondensation. Insgesamt bleiben die Ketten durch das vermehrte Abbrechen, verursacht durch die Zugabe der Endcapper, in einem ähnlicheren Molekulargewichtsbereich und die Verteilung nimmt etwas ab (Abbildung 48).

Alle drei Spektren zeigen, dass bis ca. 13 kDa deutliche einzelne Signale von konkreten Oligomeren zu sehen sind. Die Probe mit 65 mol% EC zeigt einen hohen Anteil im oligomeren Bereich, sodass sie vor allem zur Gewinnung von diskreten Oligomeren geeignet ist. Der hohe Anteil an Oligomeren ermöglicht hier eine zufriedenstellende Ausbeute der separierten einzelnen Oligomere. Ihr verminderter Anteil von hochmolekularen Polymerketten macht sie ungeeignet für die Gewinnung von engverteilten Polymeren. Dies verdeutlicht, dass durch die Wahl der Menge des Endcappers gezielt Proben hergestellt werden können, die dann für die spätere Separation als Ressource für monodisperse Oligomere oder engverteilte Polymere in verschiedenen MW-Bereichen dienen.

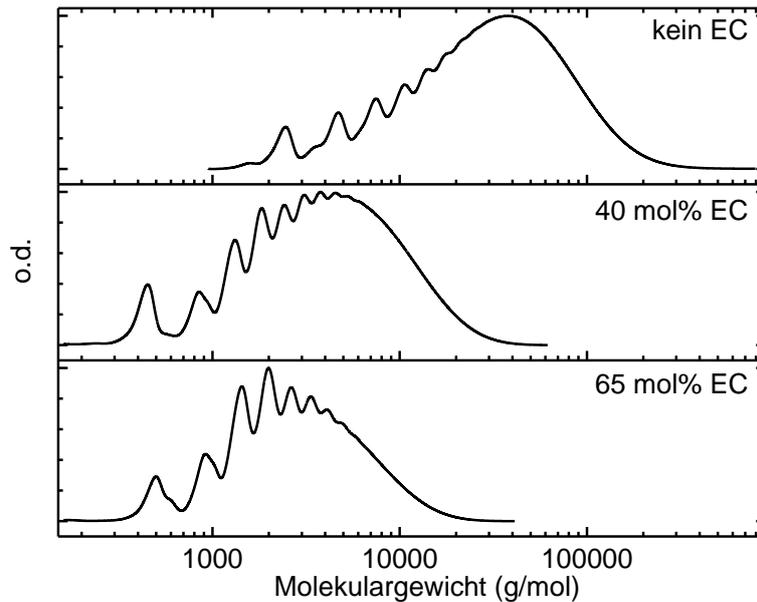


Abbildung 48: GPC Diagramme der klassischen Polymerisation ohne und mit (40 und 65 mol%) Endcapper mit Polystyrol-Eichung.

4.2.1.2 Katalysator entfernen

Die in Kapitel 4.2.1.1 hergestellten PFOs haben nicht wie erwartet eine hellgelbe Färbung, sondern zeigen einen deutlichen Graustich. Dies spricht für eine Verunreinigung mit Katalysatorresten, da die Edukte und mögliche Nebenprodukte von weißer Farbe sind und bisher keine Technik angewendet wurde, um Palladiumreste zu entfernen. Exemplarisch wird mit Hilfe der hochsensitiven ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) der Palladiumgehalt der 65 mol%-Probe bestimmt. Die ICP-MS als Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ermöglicht die Spurenanalyse von Metallen. Dabei wird ionisiertes Argon induziert und die Probe erhitzt. Die dabei erzeugten ionisierten Atome, Plasma genannt, werden anschließend in Richtung des Detektors beschleunigt und von diesem erfasst.

Der Anteil an Palladium in der Probe mit 65 mol% Endcapper beträgt 0,2947 Gew.-%. Versuche zur Entfernung der Katalysatorreste mit Zentrifugation, Filtration mit normalem Kieselgel, neutralem Aluminiumoxid und Soxhlet-Extraktion blieben erfolglos, da weiterhin eine deutliche Graufärbung zu erkennen ist.

Aus Arbeiten von Jones et al.^[148] ist bekannt, dass das Scavenger Harz 3-Mercatopropyl funktionalisierter Kieselgel geeignet ist um Palladium zu binden. Wie in Abbildung 49a zu sehen,

koordiniert dafür das Metallzentrum mit den SH-Gruppen, die wiederum an das Silicagel gebunden sind.

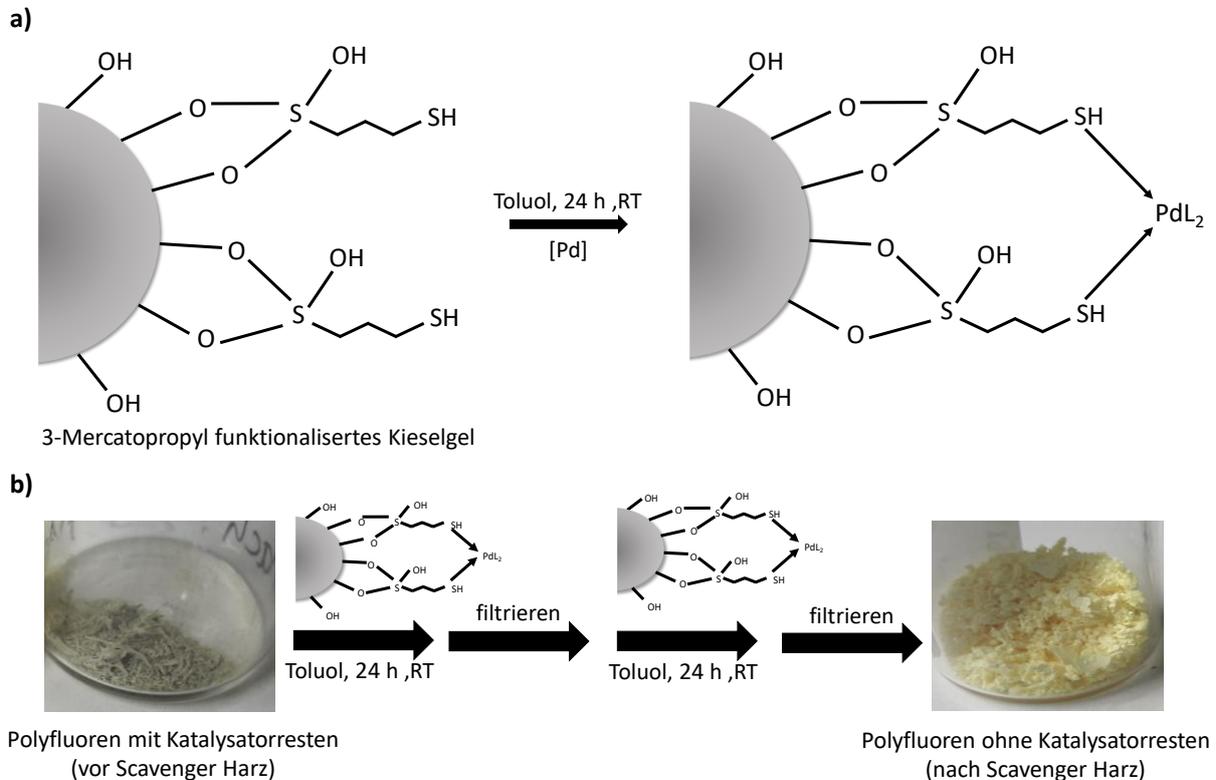


Abbildung 49: a) Struktur und Funktionsweise des Scavenger Harzes 3-Mercatopropyl funktionalisiertes Kieselgel. (nach Jones et al. ^[148]) b) Reinigungseffekt des Scavenger Harzes für Palladiumreste im Polyfluoren mit 65 mol% Endcapper.

Das Scavenger Harz wurde von der Firma Sigma Aldrich gekauft. In einer Toluol-Suspension wurde das Polymer und die vierfache Menge Harz für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dieser Vorgang wurde nach Entfernen des Harzes und Trocknen des Polymers wiederholt (Abbildung 49b). Dabei wird die Palladiummenge von ursprünglich 2947 ppm (0,2947 Gew.-%) auf 13 ppm und letztendlich auf 8 ppm reduziert (Tabelle 3). Nach diesem Vorgang ist jeglicher Grauschimmer von der Probe entfernt (Abbildung 49b, rechts).

Tabelle 3: Überblick über den Palladiumgehalt im Polyfluoren mit 65 mol% Endcapper nach mehrmaligen Behandlungen mit Scavenger Harz.

Anzahl der Behandlungen mit Scavenger Harz	Palladium [ppm]
0	2947
1	13
2	8

4.2.1.3 Endgruppenanalyse

Endcapping ermöglicht es, gezielt das Molekulargewicht eines Polymers zu verringern und dessen Endgruppen zu kontrollieren. Aufgrund der verwendeten monofunktionalisierten Fluorene als Endcapper (Abbildung 46) sind H/H bzw. Fluoreinheiten als Endgruppen zu erwarten. Dies wurde mit Hilfe von MALDI-ToF Messungen überprüft.

Im MALDI-Spektrum für die Probe 65 mol% EC (Abbildung 50a) ist zu sehen, dass die höchsten Molekulargewichte (ca. 4,5 kDa) deutlich geringer als im GPC Diagramm (Abbildung 48) sind. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 erläutert, wird das Molekulargewicht in der GPC aufgrund der Polystyrolkalibrierung um bis zu einem Faktor 2,7 überschätzt und aufgrund der mangelnden Ionisierbarkeit in der MALDI Methode unterschätzt. Des Weiteren sind deutlich zwei polymerhomologe Reihen zu erkennen. Anhand der charakteristischen Isotopenaufspaltung können die Serien den jeweiligen Endgruppenkombinationen zugeordnet werden (Abbildung 50b). Die Hauptserie (orange) entspricht den erwarteten Endgruppen H/H (also jeweils eine Fluoreinheit als Endgruppe). Die Nebenserie (grün), die parallel zur Hauptserie bei jeder zusätzlichen Wiederholungseinheit erscheint und die gleiche Verteilung zeigt, ist der Endgruppenkombination H/Ph zuzuordnen.

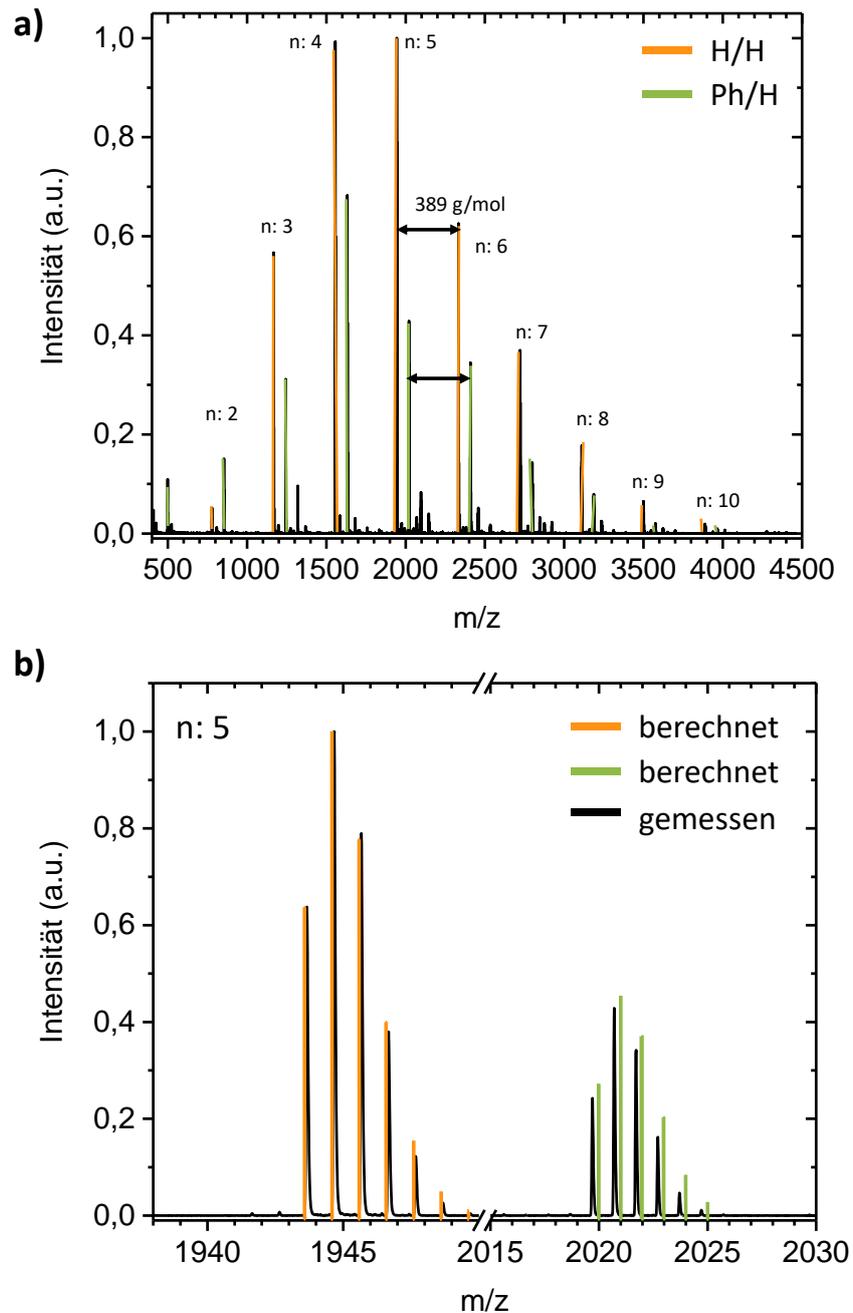


Abbildung 50: a) MALDI Spektrum der Probe aus der klassischen Suzuki Polymerisation mit 65 mol% Endcapper. b) Isotopenaufspaltung bei n:5 für die Endgruppenkombinationen H/H (orange) und Ph/H (grün).

Phenyl als Endgruppe ist zunächst mit Hilfe der verwendeten Edukte nicht zu erklären. Jedoch ist in der Literatur ein Aryl-Aryl-Austausch am Palladiumzentrum bekannt. Jansen et al.^[149] beschreiben dies für den verwendeten Katalysator Pd(PPh₃)₄. Wie in Abbildung 51 deutlich wird findet dieser Austausch zwischen dem PPh₃-Liganden und dem Monomer statt. Dabei tauschen das Monomer und die Phenylgruppe die Koordinationsstelle am Palladiumkomplex

4.2.2 Yamamoto Kupplung als klassische Polykondensation

4.2.2.1 Polymerisation

Für die Yamamoto Kupplung wird das für die Synthese von PFO etablierte Katalysatorsystem $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{COD}$ (Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel / 1,5-Cyclooctadien) gewählt.^[10] Die Reaktion dauert fünf Tage und verläuft mit Zugabe des Endcappers direkt zu Beginn der Reaktion (2 – 40 mol%). Für die Yamamoto Kupplung ist mit Brom nur eine Art von funktioneller Gruppe notwendig. Als Endcapper wurde 2-Brom-9,9-di-*n*-octylfluoren eingesetzt (Abbildung 52).

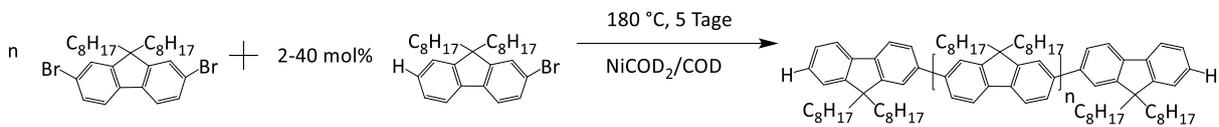


Abbildung 52: Klassische Yamamoto Polymerisation mit verschiedenen Anteilen an Endcapper zur Synthese von Poly(9,9-dioctylfluoren). (nach Strohriegl et al.^[10])

Durch das Variieren der Menge des Endcappers mit 2, 5, 10, 20, 30 und 40 mol% kann eine Serie von sechs PFOs mit verschiedenen Molekulargewichten hergestellt werden (siehe Abbildung 53).

Dabei verschiebt sich mit zunehmenden EC-Anteil das MW zu kürzeren Ketten. Je mehr Endcapper verwendet wird, desto mehr Ketten werden frühzeitig endgecappt und damit das Wachstum abgebrochen. Die Probe mit dem höchsten EC-Anteil (40 mol%) zeigt die engste Verteilung, da hier die Bildung langer Ketten im hohen Molekulargewichtsbereich durch das Endcapping verhindert wurde und insgesamt die Ketten eine einheitlichere Länge haben. Die längsten Ketten in dieser Probe haben nur ein Molekulargewicht von ca. 50 kDa. Ebenfalls sind deutliche Signale der einzelnen Oligomere (ca. 800 – 5000 Da) zu erkennen. Diese treten verglichen zu den anderen Proben deutlicher zu tage, da ihr Anteil in der Gesamtprobe größer ist. Die Proben mit dem geringsten Anteil an Endcapper (2 mol%) enthält sogar einen großen Anteil an langen Ketten mit ca. 100 kDa.

So werden Proben in verschiedenen Molekulargewichtsbereichen von längeren Polymeren (≥ 100 kDa, 2 mol% EC) bis hin zu kurzen Oligomeren (≤ 4 kDa, 40 mol% EC) erreicht.

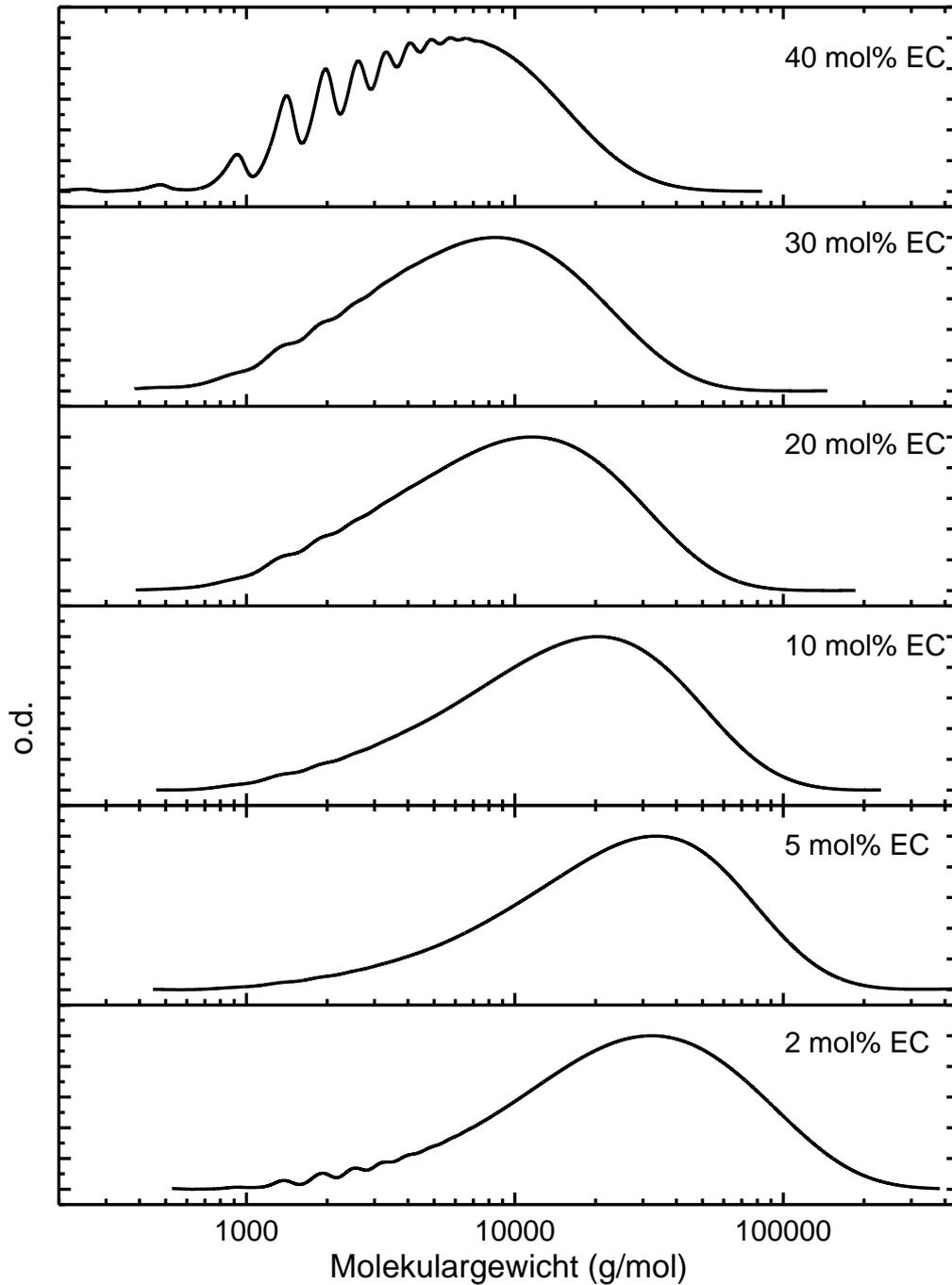


Abbildung 53: GPC Diagramme von PFOs durch klassische Yamamoto Polymerisation und verschiedenen Anteilen an End-capper mit Polystyrol-Eichung.

Wie in Tabelle 4 zu sehen, reichen die M_n der verschiedenen PFOs von 3,6 bis 14,3 kDa mit jeweils, wie für eine klassische Polykondensation üblich, einer Dispersität von ca. 2.

Tabelle 4: Molekulargewichte und Dispersität der PFOs aus der klassischen Yamamoto Polymerisation mit verschiedenen Anteilen an Endcapper durch GPC Messungen mit Polystyrol-Eichung.

Endcapper [mol%]	M_n [g mol^{-1}]	M_w [g mol^{-1}]	\bar{D}_M
40	3580	7200	2,01
30	4410	9980	2,26
20	5480	13120	2,40
10	8560	21650	2,53
5	13170	37290	2,83
2	14350	39470	2,75

Es zeigt sich wie bereits in Kapitel 4.2.1.1 (Tabelle 2), dass gezielte Molekulargewichtsbereiche mit Hilfe des Anteils an Endcapper angesteuert werden können. Für die spätere Separation mit Hilfe der präparativen GPC können daher engverteilte Polymere mit ≥ 100 kDa aus Proben mit einem niedrigen EC-Anteil und diskrete, monodisperse Oligomere aus Proben mit einem hohen Endcapperanteil und niedrigem Molekulargewicht gewonnen werden. Da jeweils das Maximum der Anzahl der Ketten in diesen Bereichen liegen, kann mit einer zufriedenstellenden Ausbeute gerechnet werden.

4.2.2.2 Katalysator entfernen

Alle Proben werden nach der Polymerisation mit EDTA-Lösung (Ethylendiamintetraessigsäure) behandelt. EDTA als Komplexbildner eignet sich ideal um Ni^{2+} -Reste zu entfernen, sodass jede Probe die typisch hellgelbe Farbe ohne einen Graustich zeigt. Im alkalischen pH-Bereich liegt das EDTA als Anion vor und bindet über die Stickstoffatome und Carboxygruppen sechsfach an das Metallkation. Dabei entsteht der in Abbildung 54 gezeigte Chelatkomplex.

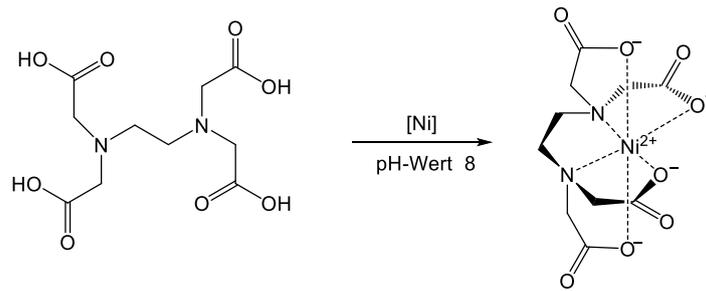


Abbildung 54: Bildung eines Chelatkomplexes mit EDTA und Nickel.

4.2.2.3 Endgruppenanalyse

Wie bereits in Kapitel 4.2.1.3 wird erneut MALDI-ToF Massenspektrometrie für die Endgruppenanalyse verwendet. Unabhängig vom Anteil des Endcappers sehen alle MALDI Spektren ähnlich aus (Abbildung 55a). Aus den GPC Messungen (Abbildung 53) ist bekannt, dass hochmolekulare Proben, wie 2 mol% EC Ketten mit Molekulargewicht über 100 kDa aufweisen. Im MALDI Spektrum gehen die Signale jedoch nur bis ca. 6 kDa. Wie bereits in Kapitel 4.1.3 erläutert ist MALDI als Methode aufgrund von Fragmentierungsprozessen und Schwierigkeiten der Ionisierung langer Ketten für die Bestimmung von M_n und M_w ungeeignet. Bei allen Proben ist genau eine polymerhomologe Reihe zu erkennen. Bei einem genaueren Blick auf die Probe 20 mol% EC (Abbildung 55b) wird deutlich, dass die Signale genau um eine Wiederholungseinheit verschoben sind. Diese polymerhomologe Reihe kann mit Hilfe der entsprechenden Isotopenaufspaltung der Endgruppenkombination H/H zugeordnet werden (Abbildung 55c). Dies bedeutet, dass das Endcapping perfekt funktioniert und eine Serie an Proben mit kontrollierten Molekulargewichten und kontrollierten Endgruppen synthetisiert werden konnte.

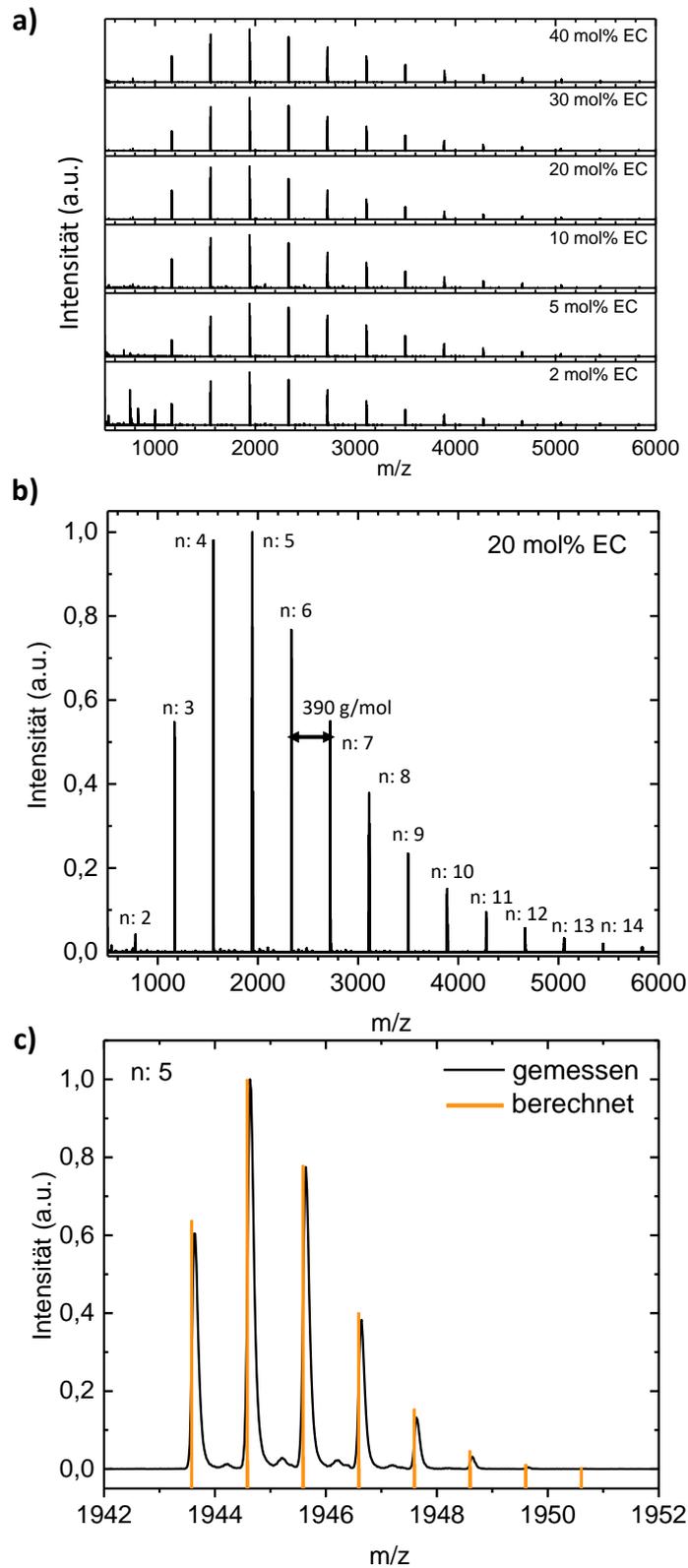


Abbildung 55: a) MALDI-ToF Spektren der PFOs aus der klassischen Yamamoto Polymerisationen mit verschiedenen Anteilen an Endcapper. b) MALDI-ToF Spektrum des PFOs mit 20 mol% EC. c) Isotopenaufspaltung bei n: 5 für die Endgruppenkombination H/H des PFOs mit 20 mol% EC.

4.2.3 Separation durch Gelpermeationschromatographie

4.2.3.1 Wirkungsweise und Aufbau

Zur Separation der breitverteilten Polymere in diskrete und monodisperse Oligomere und engverteilte Polymerfraktionen wird eine präparative GPC (prepGPC) verwendet. Die Separationswirkung in der Gelpermeationschromatographie beruht auf dem hydrodynamischen Radius und damit auf der Größe der Probe und nicht wie für andere Flüssigchromatographien üblich auf der Polarität (Kapitel 4.1.2.3). Diese Methode ist also geeignet, sowohl kürzere als auch längere Oligomere und Polymere zu trennen. Wie in Abbildung 56 dargestellt, besteht das Packungsmaterial einer GPC Säule aus porösen Polystyrolkugeln. Je kleiner das Molekül bzw. je kleiner dessen hydrodynamischer Radius ist, desto mehr Poren stehen für die Diffusion in diese zur Verfügung. Mit zunehmender Molekülgröße nimmt die Anzahl der für die Diffusion zu kleinen Poren zu und die Probe passiert schneller die Säule. So eluieren größere vor kleineren Molekülen. Eine Säule, die für eine große Bandbreite an Molekulargewichten geeignet ist, verfügt über viele unterschiedlich große Poren. Eine auf einen bestimmten Molekulargewichtsbereich spezialisierte Säule verfügt hingegen über eine deutlich einheitlichere Porengröße.

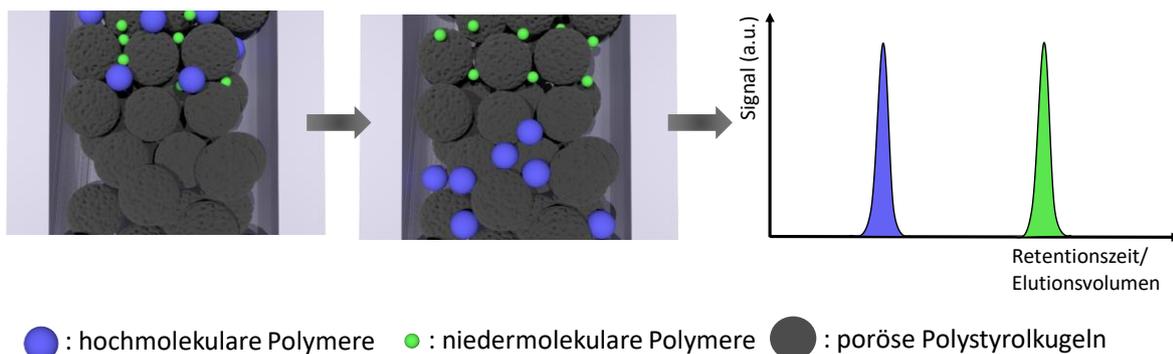


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der Gelpermeationschromatographie.

Die verwendete präparative GPC besteht im Wesentlichen aus einem Lösemittelreservoir aus dem die Pumpe das Lösemittel vorbei am Probeninjektor zu den vier Säulen mit einer Flussrate von 10 mLmin^{-1} befördert (Abbildung 57). Nach den Säulen befindet sich der UV-Detektor und danach der Fraktionensammler. Die $30 \times 2,5 \text{ cm}$ Säulen der Firma Agilent sind für verschiedene

Molekulargewichtsbereich konzipiert. Die PLgel MIXED-D deckt den breitesten und gleichzeitig höchsten Molekulargewichtsbereich (200 – 400.000 g/mol) ab, die PLgel 500 Å ist bereits für kürzere Ketten (500 – 25.000 g/mol) geeignet und die zwei PLgel 100 Å mit dem Molekulargewichtsbereich bis 5.000 g/mol sind für die Trennung von Oligomeren geeignet. Die Verwendung von zwei PLgel 100 Å verstärkt die Separationsleistung im oligomeren MW-Bereich und somit die Gewinnung von monodispersen Oligofluorenen. Durch die PLgel MIXED-D und PLgel 500 Å können Polymere im längeren und kürzeren Kettenlängenbereich separiert werden. Durch die Kombination dieser vier Säulen stellt die prepGPC einen Allrounder für die Gewinnung von engverteilten Polymeren und diskreten, monodispersen Oligomeren dar.

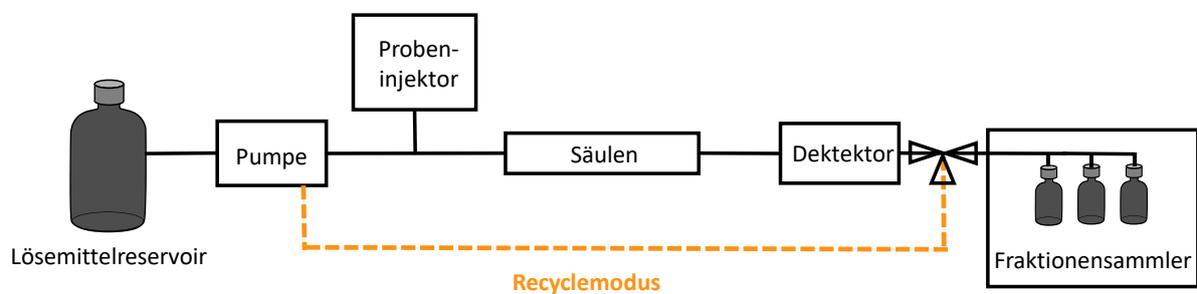


Abbildung 57: Aufbau der präparativen GPC Anlage mit Recyclemodus.

Eine weitere Besonderheit der prepGPC ist das Dreiwegeventil zwischen Detektor und Fraktionensammler. Wird dieses entsprechend umgestellt, fließt die Probe nicht mehr zum Fraktionensammler, sondern den in Abbildung 57 orange eingezeichneten Weg zurück zur Pumpe. Das System befindet sich nun im Recyclemodus. Das bedeutet, dass das Lösemittelreservoir und der Fraktionensammler ausgeschlossen sind und die Proben in diesem nun geschlossenen System mehrfach über den Säulensatz fließen. Dadurch wird die effektive Säulenlänge verlängert ohne weitere Säulen einbauen zu müssen. Gegen den Einsatz von weiteren Säulen spricht, dass dadurch der Druck insgesamt erhöht wird. Am druckempfindlichsten ist die Säulenpackung aus dem vernetzten Polystyrolgel, die Drücke bis zu 150 bar erlaubt. Wird dieser Maximaldruck überschritten, nimmt die Packung Schaden.

Die Auswirkung der verlängerten effektiven Säulenlänge auf die Separation kann in Abbildung 58 beobachtet werden. Hierfür läuft eine GPC Standardprobe der Firma PSS, also ein Oligostyrol (M_n 470 g/mol, D_M 1,11), insgesamt sechs Zyklen über die Säule. Es wird deutlich, dass im

ersten Durchlauf (1. Run) das Signalmuster noch relativ schmal und hoch ist. Einzelne Oligomere sind kaum zu erkennen. Mit zunehmenden Runs flacht das Signal ab und verbreitert sich. Gleichzeitig werden einzelne Oligomere besser aufgelöst und die Minima zwischen den einzelnen Oligomerspezies nähern sich immer mehr der Basislinie an, sodass eine Basislinientrennung und somit die Isolierung monodisperser Oligomere möglich wird (6. Run).

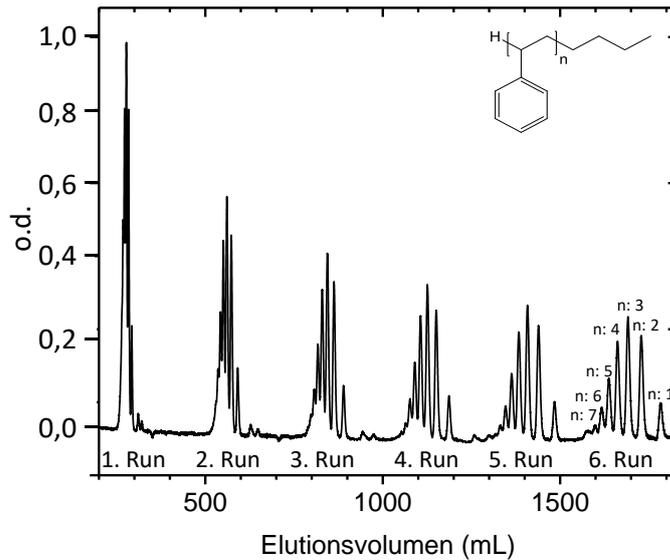


Abbildung 58: Diagramm einer präparativen GPC im Recyclemodus für eine definierte Oligostyrolprobe.

Als Lösemittel für die prepGPC wird entstabilisiertes THF verwendet. Auf einen Stabilisator wird bewusst verzichtet, da die gesammelten Proben nach Entfernen des Lösemittels diesen in unerwünschter Weise enthalten würden. Um eine Manipulation der Molekulargewichtsverteilung vor der eigentlichen Separation zu vermeiden, wird auf etwaiges Filtern bewusst verzichtet. THF mit seiner guten Löslichkeit für PFO stellt sicher, dass die Proben vollständig gelöst sind.

4.2.3.2 Separation von monodispersen Oligo(9,9-di-*n*-octylfluorenen)

Wie im Elutionsdiagramm der 5 mol% EC Probe zu sehen (Abbildung 59a), wird das Signal mit jedem weiteren Run breiter und es werden mehr Details der Oligomersignale erkennbar. Ab dem dritten Run ist zu erkennen, dass die Oligomere schon fast mit den hochmolekularen Polymeren des darauffolgenden Durchlaufs zusammenfließen. Dies zeigt, dass die gleichzei-

tige Gewinnung von engverteilten Polymeren und diskreten Oligomeren aus dem ursprünglichen Polymergemisch nicht in einem Separationsschritt möglich ist. Besser ist es das ursprüngliche Polymer im ersten Schritt in drei Fraktionen, hoch- und niedermolekulare Polymere und Oligomere zu teilen (Abbildung 59b).

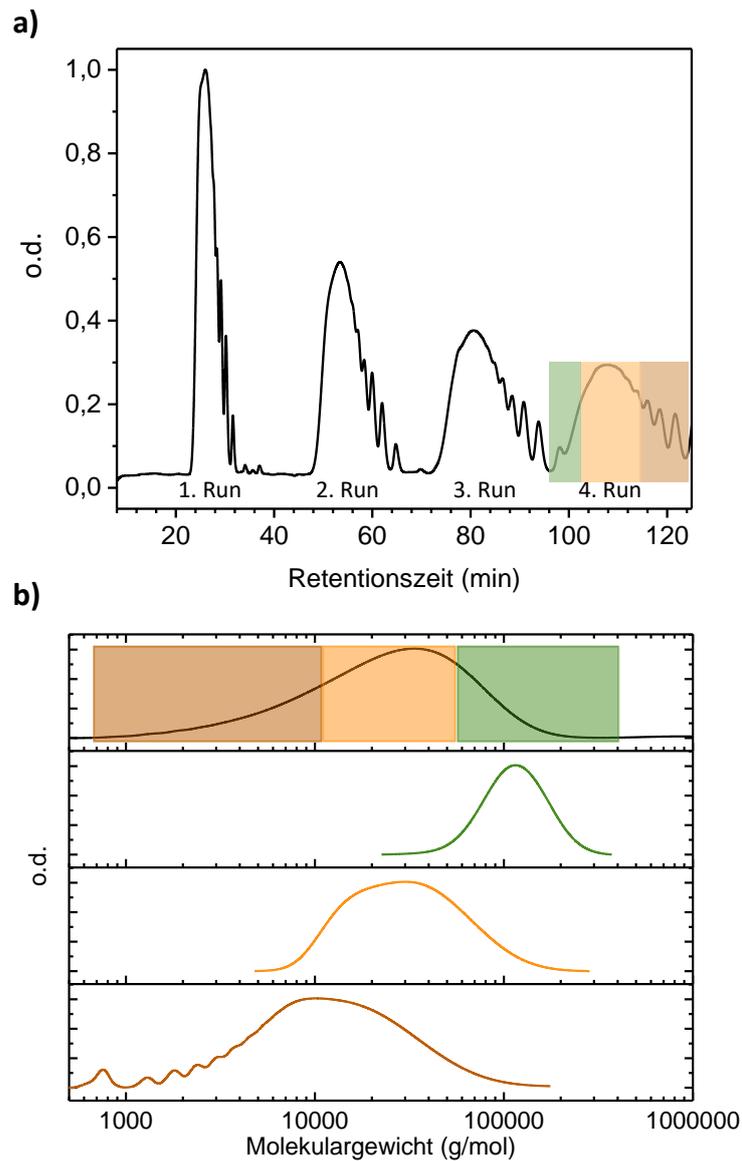


Abbildung 59: a) Darstellung der Fraktionierung des PFOs mit 5 mol% EC mit Hilfe der prepGPC. b) GPC Diagramme der Fraktionen der 5 mol% EC Probe mit Polystyrol-Eichung.

Durch die entsprechende Wahl des Ausgangspolymers wird die Ausbeute der isolierten Probe erhöht. So eignen sich PFOs mit 2 – 20 mol% Endcapper für die Gewinnung von engverteilten Polymeren in verschiedenen Molekulargewichtsbereichen.

Aus den PFOs 2 und 5 mol% EC können beispielsweise Proben mit ≥ 100 kDa gewonnen werden. Des Weiteren werden gute Ausbeuten für den Bereich von 20 bis 50 kDa von diesen Proben erwartet, da in diesem Bereich ihr Maximum liegt. Dem entsprechend attraktiv ist die Probe 40 oder 30 mol% EC für die Isolierung von Oligomeren (Abbildung 53).

Gibt man nun eine oligomere Fraktion wieder auf die prepGPC, können diskrete, monodisperse Oligomere gesammelt werden. Eine solche Separation von einigen der gewonnenen Oligomeren ist beispielhaft in Abbildung 60 für das PFO mit 30 mol% Endcapper dargestellt. Das Elutionsdiagramm wird mit jedem Run breiter und die einzelnen Oligomersignale trennen sich zunehmend deutlicher voneinander. Die Separation diskreter, monodisperser Oligomere ist ab dem fünften Durchlauf möglich. Im fünften Run wird das Tetramer isoliert, im nächsten eine Mischung aus längeren Oligomeren. Dies ist notwendig, da sonst die Gesamtprobe ineinanderfließen würde. Im neunten Durchlauf wird das Pentamer gewonnen und im zehnten das Hexa- und Heptamer.

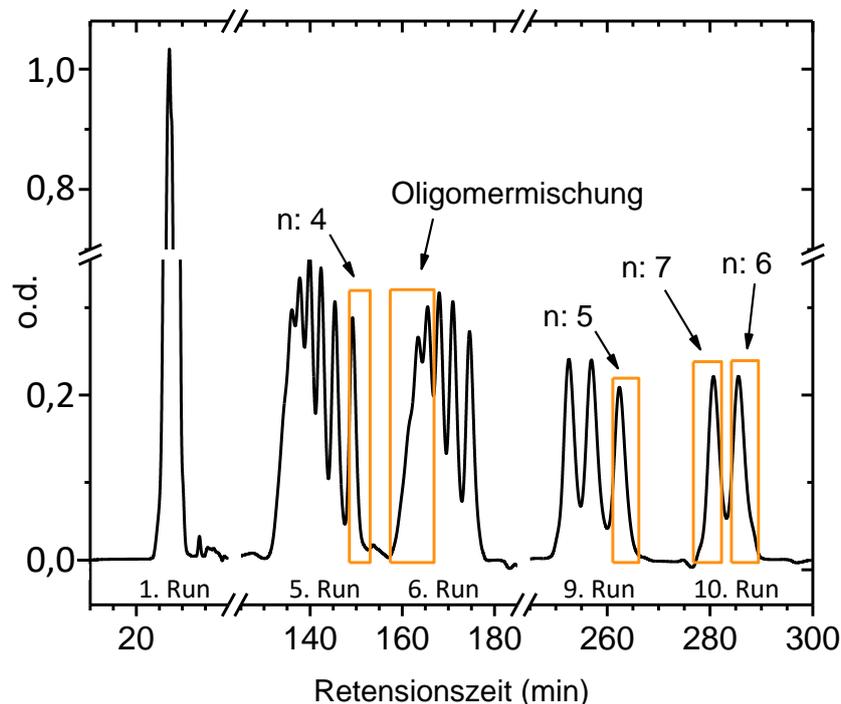


Abbildung 60: Separation einzelner Oligomere aus der Probe mit 30 mol% EC im Recyclemodus der prepGPC.

Wie in Abbildung 61 und Tabelle 5 zusehen werden insgesamt auf diese Weise monodisperse Oligomere vom Trimer bis zum Oktamer gewonnen

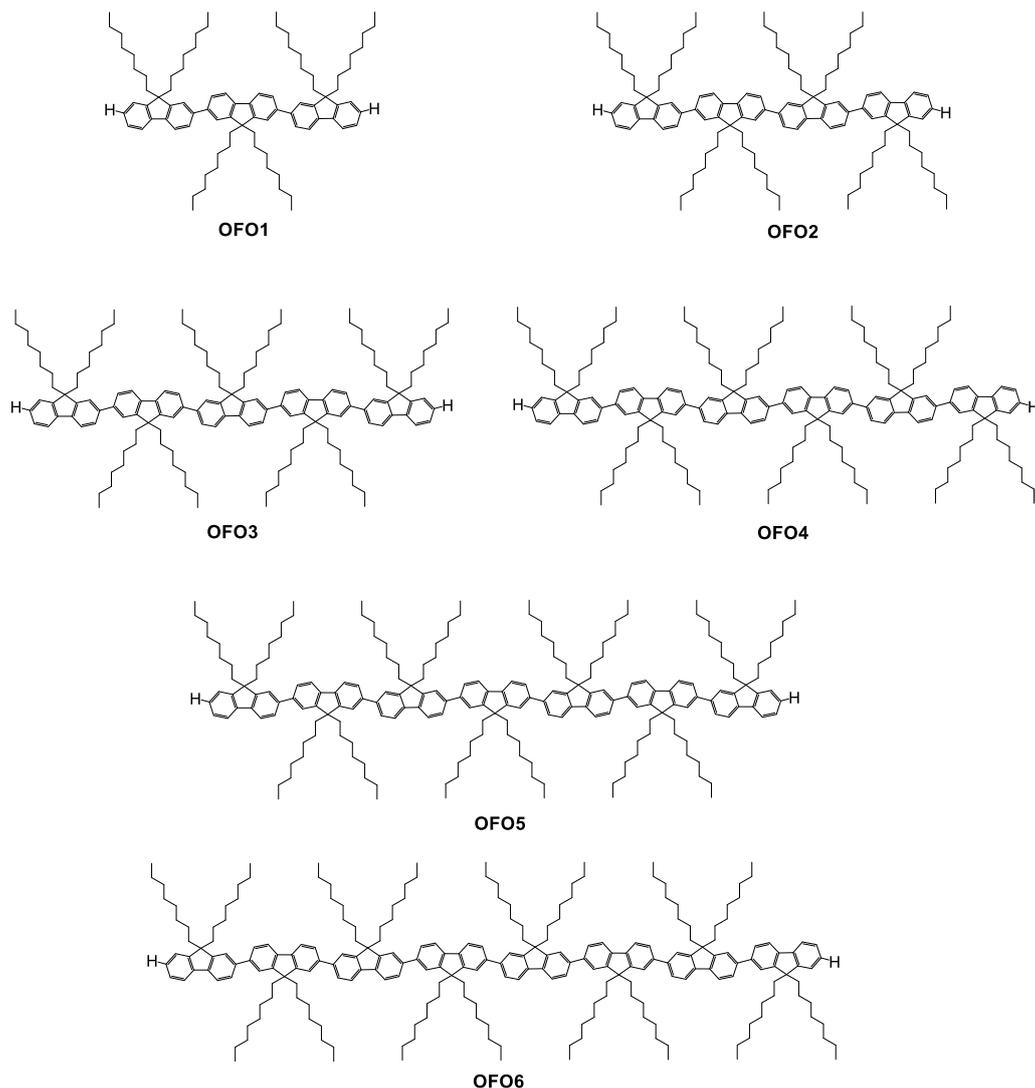


Abbildung 61: Strukturformeln der diskreten, monodispersen Oligo-di-9,9-n-octylfluorene OFO1 - 6.

Tabelle 5: Molekulargewichte, Dispersität und Anteil der n+1 Oligomere der gesammelten diskreten, monodispersen Oligo(9,9-dioctylfluorene) OFO1 - 6.

Probe	n	MW [Da] ^a	M _n [Da] ^b	n+1 [%] ^a
OFO1	3	1168	1350	0,3
OFO2	4	1557	1920	2,4
OFO3	5	1945	2520	2,4
OFO4	6	2333	3160	4,1
OFO5	7	2722	3830	2,2
OFO6	8	3111	4540	2,8

^a MALDI-ToF Messung

^b GPC Messung mit Polystyrol-Eichung

Ergebnisse

Aus ungefähr 150 mg Rohprodukt werden ca. 30 mg diskrete Oligomere gewonnen. Abbildung 62a zeigt die GPC Diagramme und Abbildung 62b die MALDI Spektren der diskreten Oligomere OFO1 - 6.

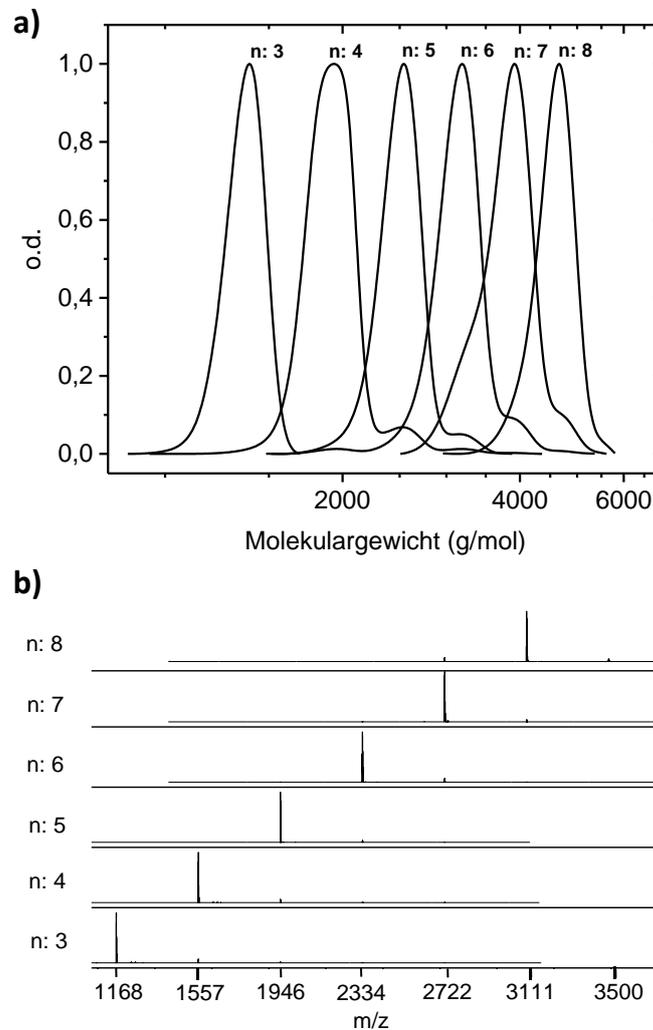


Abbildung 62: a) GPC Diagramme der diskreten, monodispersen Oligo(9,9-dioctylfluorene) OFO1 - 6 mit Polystyrol-Eichung. b) MALDI-ToF Spektren der diskreten, monodispersen Oligo(9,9-dioctylfluorene) OFO1 - 6.

Die Molekulargewichte aus den GPC Diagramme stimmen, trotz Kalibrierung mit Polystyrol, gut mit den Werten der Absolutmethode MALDI überein. Kurze Fluorenologomere haben eine ähnliche Steifigkeit und folglich hydrodynamischen Radius wie entsprechende Styrololigomere. MALDI als Absolutmethode ist jedoch für die Molekulargewichtsbestimmung der Oligomere das Mittel der Wahl. Anders als in Abbildung 55 der breit verteilten Rohpolymere gibt es keine signifikanten Unterschiede der Ionisierbarkeit der einzelnen Oligomere. In den GPC

Diagrammen ist jeweils eine Schulter zu erkennen, die sich mit Hilfe der MALDI Spektren erklären lassen. Neben den eigentlichen Oligomeren sind zu einem Anteil von 0,3 – 4,1 % die jeweiligen n+1-Spezies vorhanden.

Neben den monodispersen Oligomeren kann auch eine engverteilte Oligomermischung (OFO7), bestehend aus 8- bis 13-mer, isoliert werden (Abbildung 63). Im Vergleich vom GPC Diagramm (Abbildung 63a) zum MALDI Spektrum (Abbildung 63b) wird deutlich, dass einzelne Spezies allein aus dem GPC Diagramm nicht zu erkennen und zu identifizieren wären. Anhand des MALDI Spektrums kann der jeweilige Anteil des Oligomers durch den Vergleich der Integrale bestimmt werden. Das Oligomergemisch OFO7 besteht zu 2 % aus Oktamer, 47 % Nonamer, 34 % Decamer, 13 % Undecamer, 3% Dodecamer und 1 % Tridecamer.

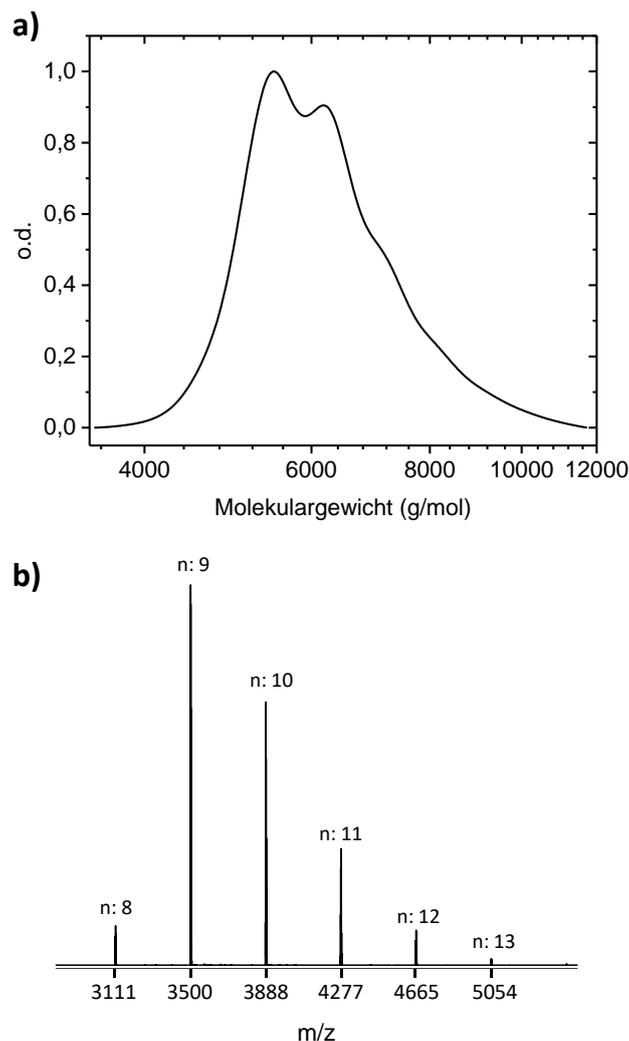


Abbildung 63: a) GPC Diagramm der Oligomermischung OFO7 mit Polystyrol-Eichung. b) MALDI-ToF Spektren der Oligomermischung OFO7.

Die Mischung aus sechs Oligomerspezies vom Oktamer bis zum Tridecamer hat anhand der GPC Daten eine Dispersität von 1,03. Die Dispersität bzw. das Zahlen- (M_n) und das Gewichtsmittel (M_w) können mit Hilfe folgender Formel, mit n_i als die jeweilige Signalintensität für ein bestimmtes Molekulargewicht (M_i), ebenfalls aus den MALDI Daten berechnet werden. Die einzelnen Werte sind im Anhang (Kapitel 8) in Tabelle 10 zu finden.

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \text{Gl. 5}$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{Gl. 6}$$

$$D_M = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Gl. 7}$$

Dabei beträgt M_n 3831 Da, M_w 3876 Da und die Dispersität 1,01. Vergleicht man diese Werte mit denen der GPC (M_n 6030 Da, M_w 6220 Da, D 1,03) zeigt sich, dass in diesem Fall die GPC nicht nur das Molekulargewicht, sondern auch die Verteilung aufgrund von Diffusionseffekten überschätzt.

4.2.3.3 Separation von engverteilten Poly(9,9-di-*n*-octylfluorenen)

Aus den Ausgangspolymeren mit 10 – 40 mol% EC können neun engverteilte Proben gewonnen werden (Tabelle 6).

Ergebnisse

Tabelle 6: Molekulargewichte und Dispersität der gesammelten engverteilten Poly(9,9-dioctylfluorene) PFO1 - 8 durch GPC-Messungen mit Polystyrol-Eichung.

Probe	M_n	M_w	\mathcal{D}_M
PFO1	7020	7430	1,06
PFO2	8580	9380	1,09
PFO3	9900	10580	1,07
PFO4	14530	15510	1,07
PFO5	28690	31050	1,08
PFO6	44150	49160	1,11
PFO7	758520	80940	1,07
PFO8	105140	122050	1,16

Wie in den GPC Diagrammen zu sehen (Abbildung 64), wird ein Molekulargewichtsbereich von 7 kDa bis 105 kDa mit jeweils einer engen Verteilung abgedeckt.

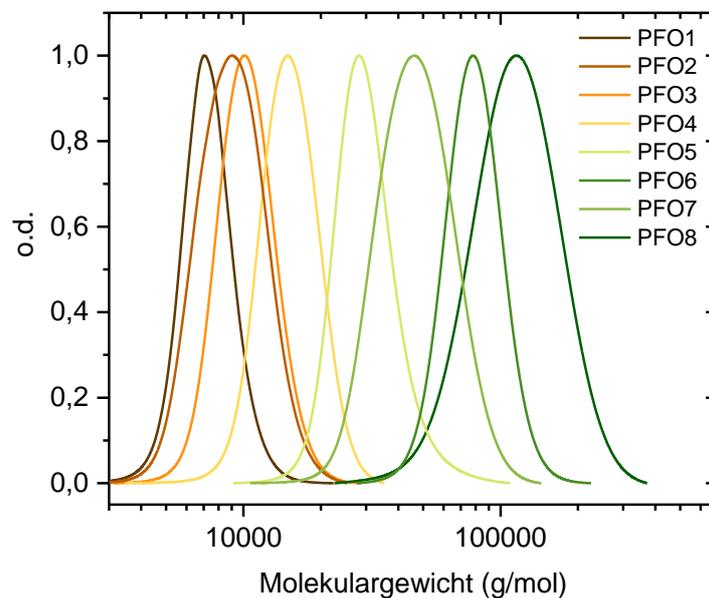


Abbildung 64: GPC Diagramme der engverteilten Poly(9,9-dioctylfluorene) PFO1 - 8 mit Polystyrol-Eichung.

Bis zu einem Molekulargewicht von 75,8 kDa liegt die Dispersität zwischen 1,06 und 1,11. Selbst für die Probe mit dem höchsten Molekulargewicht (PFO8) beträgt die Molekulargewichtsverteilung nur 1,16. In der Gegenüberstellung dieser Dispersitäten zu den bisher in der

Literatur bekannten Werten für die kontrollierte Polymerisation wird klar, dass die gewonnenen Proben deutlich besser sind. Yokoyama et al.^[2] erreichten für PFO mit einem Molekulargewicht von 17,7 kDa lediglich eine Dispersität von 1,33 und Grisorio et al.^[3] 1,24 für 30,3 kDa.

4.2.4 Separation von monodispersen Oligo(2,7-carbazolen) und engverteilten Poly(2,7-carbazolen)

Das in Kapitel 4.2 dargestellte Konzept aus klassischer Polykondensation und anschließender Separation durch GPC zur Gewinnung von engverteilten Polymeren und gleichzeitig diskreten, monodispersen Oligomeren ist flexibel auf weitere Polymere übertragbar. Um dies zu verdeutlichen wurde, das entwickelte System auf Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol (PCz) übertragen. Die Wahl fiel auf PCz, da es bisher weit weniger untersucht, jedoch aufgrund seiner strukturellen hohen Ähnlichkeit zum PFO hoch interessant ist.

4.2.4.1 Synthese des Endcappers

Zum Erhalten von Proben mit H/H als Endgruppen, wie in Kapitel 4.2.2.1, muss die entsprechende monobromierte Carbazolspezies als Endcapper verwendet werden. Diese Verbindung ist nicht kommerziell erhältlich und wird daher selbst synthetisiert (Abbildung 65).

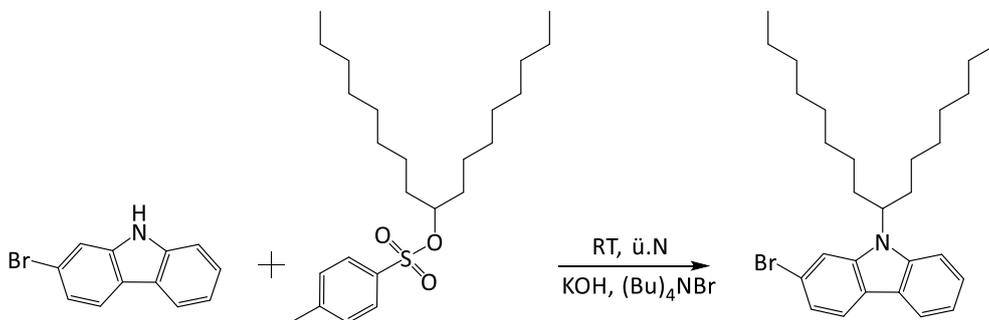


Abbildung 65: Synthese des Carbazol-Endcappers durch Alkylierung. (nach Marzoni und Blouin et al.^[150])

Hierfür wird ein kommerziell erhältlicher monobromierter Carbazolbaustein mit Hilfe einer entsprechende Tosylatverbindung am Stickstoff alkyliert. Zunächst wird das Stickstoffatom am Carbazol durch die Base KOH teilweise deprotoniert. Dieses greift das positiv geladene Kohlenstoffatom der Tosylatverbindung an (nucleophile Substitution, S_N2). Die Tosylatverbindung wird als gute Abgangsgruppe abgespalten und man erhält 2-Brom-9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazol. Nach Säulenchromatographie wird das Produkt mit 99,7 % Reinheit erhalten (Ausbeute 76,5 %). Die zugehörigen HPLC und ¹H-NMR Spektren sind im Anhang (Kapitel 8, Abbildung 81 und Abbildung 82) zu finden.

4.2.4.2 Polymerisation

Die Polymerisation wird, wie in Kapitel 4.2.2 gezeigt, als Yamamoto Kupplung durchgeführt (Abbildung 66).

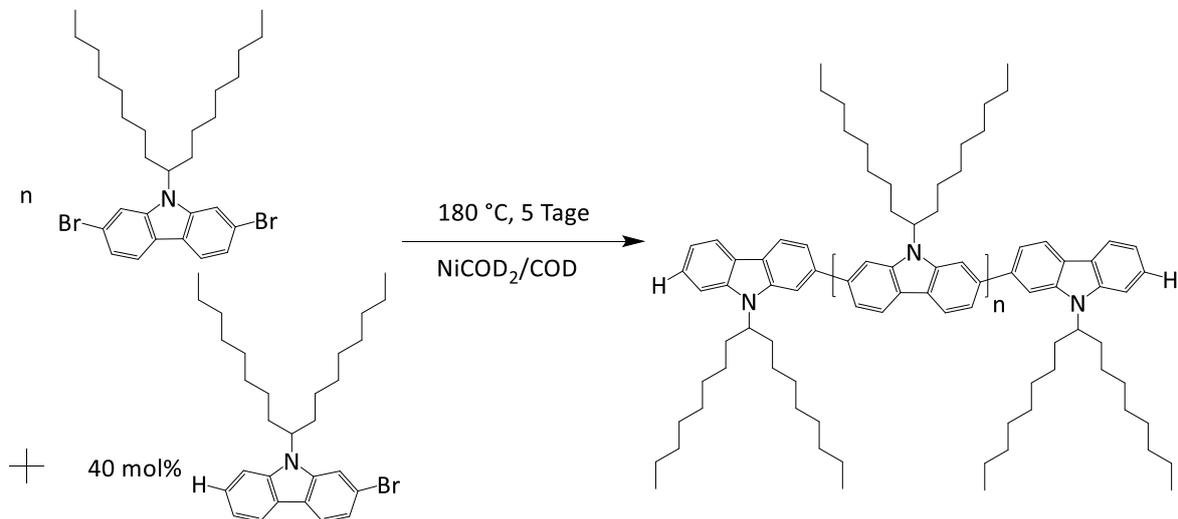


Abbildung 66: Klassische Yamamoto Polymerisation mit 40 mol% Endcapper zur Synthese von Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol.

Um direkt eine Polymermischung zu erhalten, die sowohl Oligomere als Polymere beinhaltet, wird 40 mol% Endcapper verwendet.

Laut der GPC Messungen (Abbildung 67a) beträgt das Zahlenmittel 4,3 kDa, das Gewichtsmittel 9,7 kDa und die Dispersität 2,25. Verglichen zur PFO Probe (40 mol% EC, Tabelle 4) liegt das Molekulargewicht höher und die Verteilung ist etwas breiter. Das MALDI Spektrum (Abbildung 67b) hingegen ähnelt den MALDI Spektren der PFO Proben sehr (Abbildung 55). In beiden Spektren ist nur eine polymerhomologe Reihe, mit dem Abstand einer Wiederholungseinheit zu erkennen. Ebenfalls erstreckt sich das Spektrum nur bis ca. 6 kDa und das Maximum liegt bei ca. 2 kDa. Dies lässt sich wieder mit Fragmentierungsprozessen und Schwierigkeiten der Ionisierung langer Ketten erklären. Die polymerhomologe Reihe kann anhand der Isotopenaufspaltung (Abbildung 67c) eindeutig der Endgruppenkombination H/H bzw. Carbazoleinheiten zugeordnet werden. Die Endgruppen sowie das Molekulargewicht wurden erneut mittels Yamamoto Kupplung mit Endcapping kontrolliert. Die Molekulargewichtsverteilung ist vielversprechend, um sowohl einzelne Oligomere als auch engverteilte, niedermolekulare Polymere zu gewinnen.

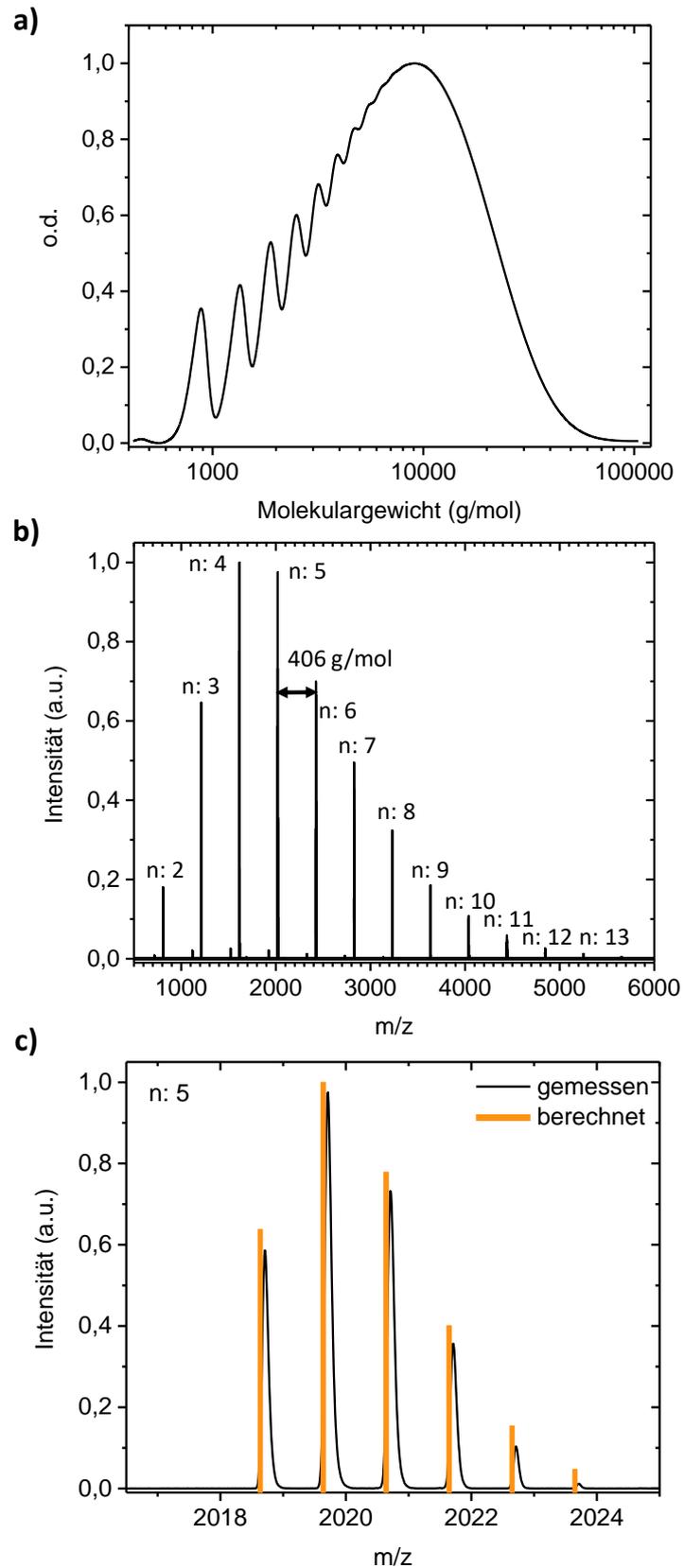


Abbildung 67: a) GPC Diagramm von Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol mit 40 mol% Endcapper mit Polystyrol-Eichung. b) MALDI-ToF Spektrum von Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol mit 40 mol% Endcapper. c) Isotopenaufspaltung bei n: 5 für die Endgruppenkombination H/H von Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol mit 40 mol% Endcapper.

4.2.4.3 Separation von monodispersen Oligo(2,7-carbazolen)

Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie wird erneut zunächst eine grobe Unterteilung der gesamten Polycarbazolprobe vorgenommen und anschließend diskrete, monodisperse Oligomere und engverteilte Polymere separiert. Das genaue Vorgehen ist bereits in Kapitel 4.2.3 erläutert.

Insgesamt werden fünf diskrete, monodisperse Oligo(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazole vom Dimer bis zum Hexamer (OCz1 – OCz5) gewonnen (Abbildung 68 und Tabelle 7).

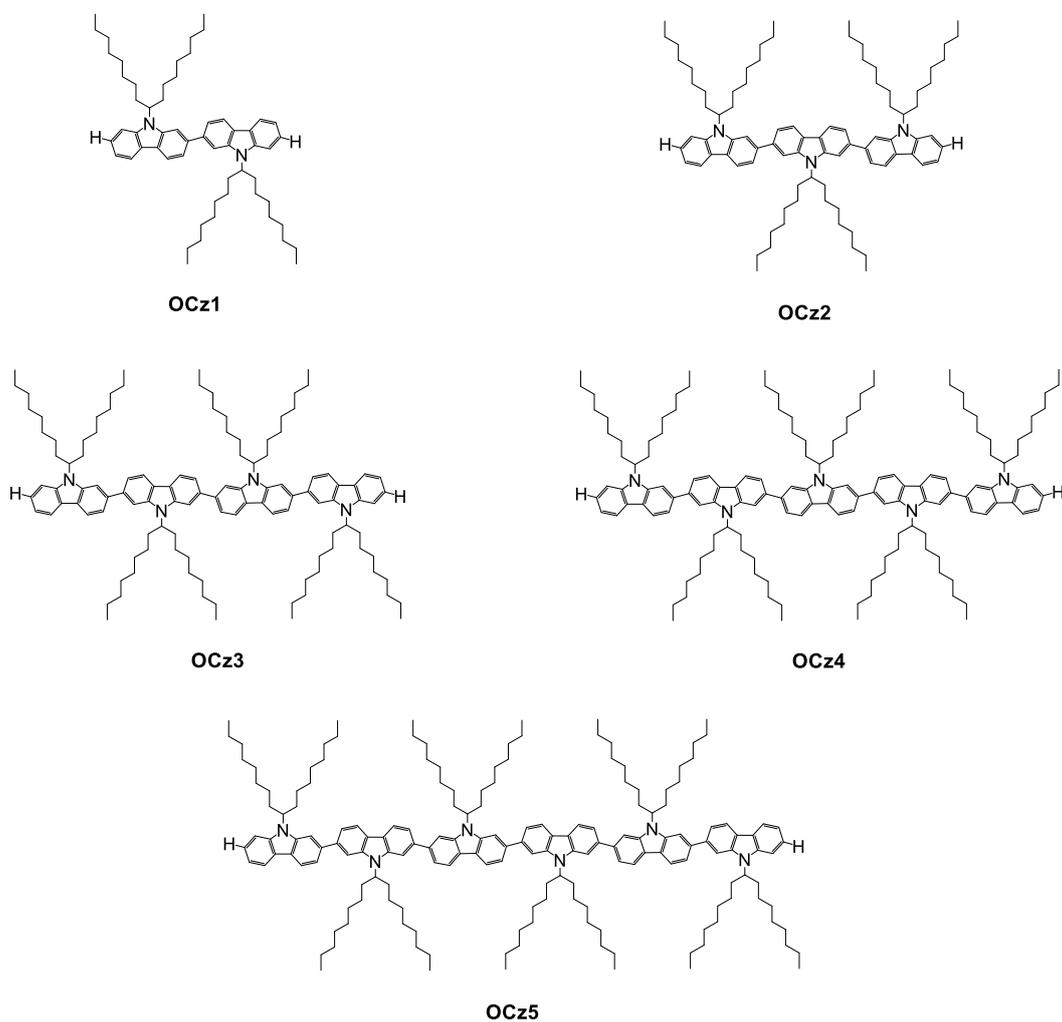


Abbildung 68: Strukturformeln der monodispersen, diskrete Oligo(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol OCz1 - 5.

Ergebnisse

Tabelle 7: Molekulargewichte, Dispersität und Anteil der n+1 Oligomere der diskreten, monodispersen Oligo(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol) OCz1 - 5.

Probe	n	MW [Da] ^a	M _n [Da] ^b	n+1 [%] ^a
OCz1	2	810	910	2,4
OCz2	3	1214	1360	2,3
OCz3	4	1618	1915	6,0
OCz4	5	2021	2515	4,2
OCz5	6	2425	3140	1,9

^a MALDI-ToF Messung

^b GPC Messung mit Polystyrol-Eichung

In Abbildung 69 sind die GPC Diagramme und MALDI Spektren der Proben OCz1-5 zu sehen. Insgesamt stimmen die Molekulargewichte aus den GPC Diagrammen gut mit den Werten der MALDI Messungen überein. Je kürzer die Ketten sind, desto ähnlicher ist die Kettensteifigkeit zu Polystyrol und folglich der hydrodynamische Radius. Dadurch sind die GPC Daten sehr realistisch. Die MALDI Spektren zeigen, dass neben den eigentlichen Oligomeren zu einem Anteil von 1,9 – 6,0 % die n+1-Spezies vorhanden sind.

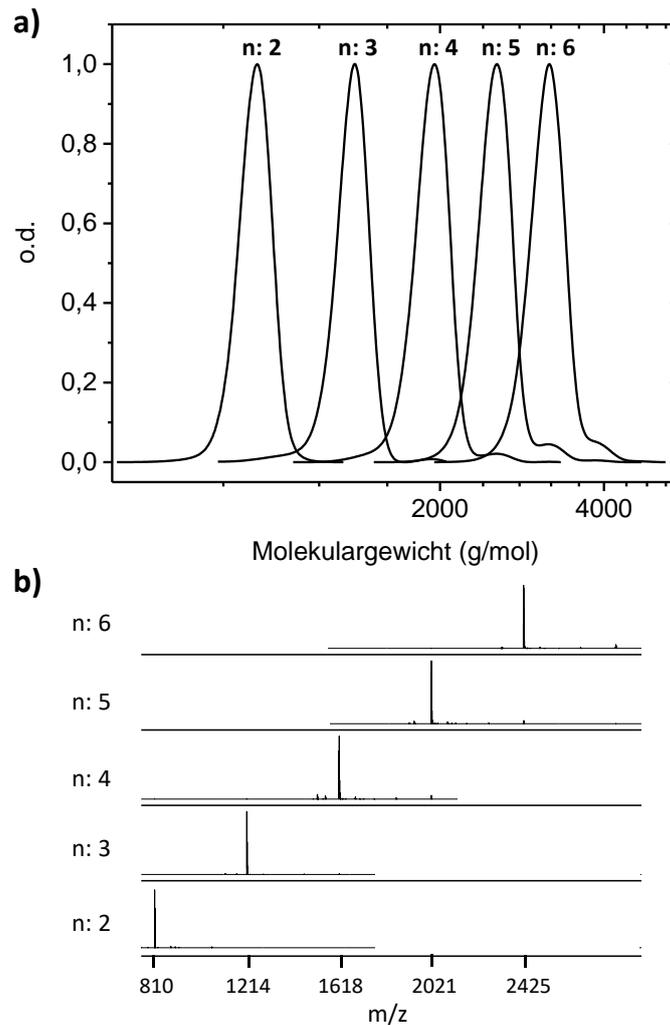


Abbildung 69: a) GPC Diagramme der diskreten, monodispersen Oligo(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol) OCz1 - 5 mit Polystyrol-Eichung. b) MALDI-ToF Spektren der diskreten, monodispersen Oligo(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol) OCz1 - 5.

Neben den monodispersen Oligomeren wird erneut eine Oligomermischung OCz6 separiert. In dem GPC Diagramm (Abbildung 70a) ist deutlich eine Schulter zu erkennen, die mit Hilfe des MALDI Spektrums (Abbildung 70b) dem Oktamer zugeordnet werden kann. Die MALDI Messungen ermöglichen die Bestimmung des Anteils des Heptamers (65 %) und Oktamers (35 %) im Gemisch.

Vergleicht man das Molekulargewicht M_n aus der GPC Messungen (3910 Da) mit den Molekulargewichten der einzelnen Oligomere aus der MALDI-ToF Messungen (2830 Da für das Heptamer und 3235 Da für das Oktamer) wird deutlich, dass die Überschätzung des Molekulargewichts in der GPC Methode mit der Kettenlänge zunimmt.

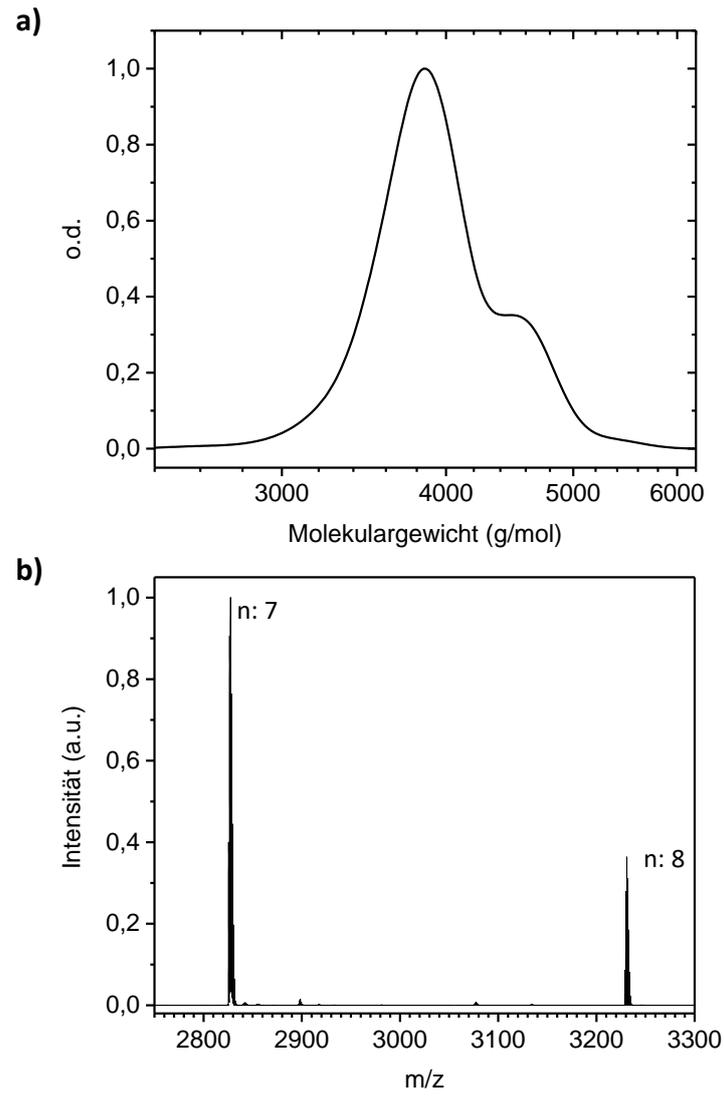


Abbildung 70: a) GPC Diagramm der Oligormischung OCz6 mit Polystyrol-Eichung. b) MALDI-ToF Spektren der Oligormischung OCz6.

4.2.4.4 Separation von engverteilten Poly(2,7-carbazolen)

Neben diskreten Oligomeren werden engverteilte Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazole (PCz1 - 6) gewonnen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Molekulargewichte und Dispersität der engverteilten Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazole PCz1 - 6 durch GPC Messungen mit Polystyrol-Eichung.

Probe	M_n [Da]	M_w [Da]	\bar{M}_w
PCz1	5530	6210	1,12
PCz2	6620	7280	1,10
PCz3	6890	7500	1,09
PCz4	9110	9940	1,09
PCz5	13470	14760	1,10
PCz6	21800	25390	1,16

Die GPC Diagramme (Abbildung 71) zeigen, dass die Proben PCz1 - 6 insgesamt einen Molekulargewichtsbereich von 2 kDa bis 100 kDa abdecken. Die einzelnen Proben haben eine enge Verteilung von 1,09 bis 1,16.

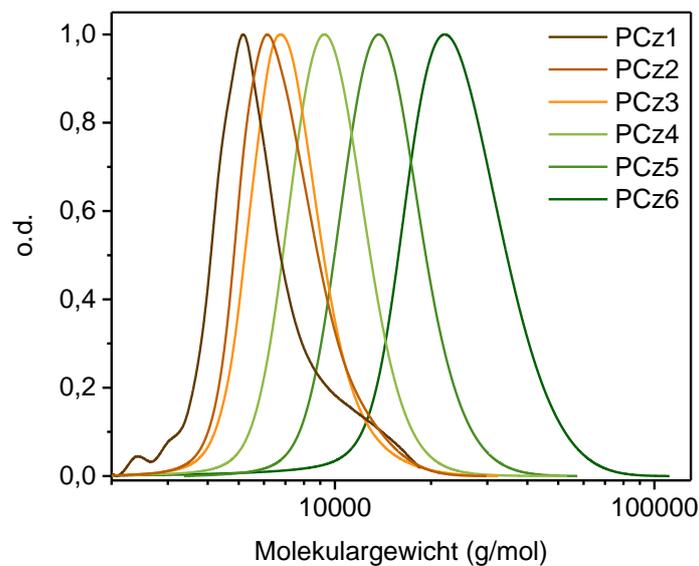


Abbildung 71: GPC Diagramme der engverteilten Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazole PCz1 - 6 mit Polystyrol-Eichung.

PCz1 zeigt eine kleine Schulter und weist eine zu den anderen Proben verglichene breitere Dispersität von 1,12 auf. Ansonsten beträgt die Dispersität bis zum Molekulargewicht 13,5 kDa ca. 1,1 (PCz2 – 5). Die höhermolekulare Probe PCz6 (21,8 kDa) besitzt mit 1,16 die breiteste Verteilung.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Resultaten für eine kontrollierte Polymerisation eines engverteilten Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazol aus der Literatur, wurde hierfür von Tan et al.^[11] lediglich ein Polymer mit einer deutlich breiteren Dispersität von 1,27 und einem Molekulargewicht von 17,4 kDa erreicht.

Aus insgesamt 130 mg Rohprodukt konnten ca. 15 mg diskrete Oligomere und ca. 55 mg engverteilte Polymere gewonnen werden. Der Vergleich zu den Polyfluorenproben (Kapitel 4.2.3.2 und 4.2.3.3) zeigt, dass nur Oligocarbazole bis zum Hexamer isoliert werden konnten. Das Heptamer und Oktamer waren nur als Mischung erhältlich. Mit Hilfe einer 30 mol% EC Probe ist die erfolgreiche Separation vom Heptamer und Oktamer mit einer beachtenswerten Ausbeute denkbar, da der Anteil an längeren Oligomeren, ähnlich wie für die entsprechende PFO Probe, größer sein sollte.

Die diskreten Oligomere sind ähnlich monodispers (1,9 - 6,0 % bzw. 0,3 – 4,1 %) wie die OFO1 - 6 und die engverteilten Polycarbazole PCz1 - 6 decken einen kleineren Molekulargewichtsbereich als die engverteilten Polyfluorene PFO1 - 8 ab. Dies liegt daran, dass für die Polycarbazolproben ausschließlich ein Ausgangspolymer mit bereits 40 mol% Endcapper zur Verfügung stand. Aufgrund der hohen Menge an EC liegen bereits im Ausgangspolymer keine hochmolekularen Polymerketten zur Verfügung. Diese wären mit Ausgangspolymeren mit einem kleineren Anteil an EC (z.B. 2 oder 5 mol%) denkbar.

Generell ist das entwickelte System aus klassischer Polykondensation und anschließender Separation durch prepGPC erfolgreich auf Polycarbazol übertragen worden. Es konnten diskrete monodisperse Oligomere bis zum Hexamer und engverteilte Polymere mit einer Dispersität von 1,1 bis 1,16 gewonnen werden. Die Synthese von derartigen Carbazolproben wurde bisher in der Literatur noch nicht berichtet. Die entwickelte, vielversprechende Methode ist mit großer Wahrscheinlichkeit auch auf weitere Polymere übertragbar.

4.2.5 Fazit

Mit dem Konzept aus klassischer Polykondensation und Separation durch prepGPC zur Gewinnung von engverteilten Polymeren und diskreten, monodispersen Oligomeren wurde ein leistungsfähiges und allgemeines Werkzeug entwickelt. Durch die Zugabe von Endcapper wurden reproduzierbar die Endgruppen kontrolliert. Somit konnten Oligo(9,9-dioctylfluorene) vom Trimer bis zum Oktamer und ein Gemisch aus 8- bis 13-mer und engverteilte Poly(9,9-dioctylfluorene) gewonnen werden. Diese decken einen Molekulargewichtsbereich von 7 kDa bis 105 kDa mit einer Dispersität von 1,06 bis 1,16 ab.

Das entwickelte Konzept ließ sich flexibel und erfolgreich auf das strukturverwandte Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9*H*-carbazol übertragen. Dabei konnten aus einer einzelnen Probe diskrete und monodisperse Oligomere vom Di- bis zum Hexamer, ein Oligomergemisch aus Hepta- und Oktamer, sowie engverteilte Polymere im Molekulargewichtsbereich von 5,5 kDa bis 21,8 kDa mit einer Dispersität von 1,09 bis 1,16 separiert werden.

4.3 Spektroskopische Untersuchungen

Mit dem Konzept aus klassischer Polykondensation und anschließender Separation durch GPC zur Gewinnung von engverteilten Polymeren und diskreten, monodispersen Oligomeren wurde ein leistungsfähiges und allgemeines Werkzeug entwickelt. So können Proben, die für grundlegende Studien über den Einfluss von Molekulargewicht und Dispersität auf elektronische Eigenschaften und Aggregationsverhalten geeignet sind, gewonnen werden. Die Proben wurden chemisch defektfrei und verlässlich reproduzierbar hergestellt. Laut Panzer et al.^[13] sind für Grundlagenstudien genau definierte und eng verteilte Proben essentiell wichtig.

In diesem Sinne wurden in Kooperation und unter der Durchführung von Dr. Frank-Julian Kahle (Lehrstuhl Optoelektronik Weicher Materie, Universität Bayreuth) temperaturabhängige spektroskopische Experimente mit einer Serie von diskreten, monodispersen Oligomeren (Pentamer bis Oktamer (OFO3 – OFO6)), einem Oligomergemisch (OFO7) und engverteilten Polymeren (14,5 kDa (PFO4), 105 kDa (PFO8)) durchgeführt. Dabei wurde die Bildung der hochgeordneten β -Phase und die Entwicklung der kritischen Übergangstemperatur zur β -Phase in Abhängigkeit der Anzahl der Wiederholungseinheiten untersucht.

4.3.1 Temperaturabhängige Absorptions- und Emissionsmessungen

Im Folgenden wurde das Absorption- und Emissionsverhalten von verschiedenen diskreten, monodispersen Oligofluorenen (Pentamer bis Oktamer (OFO3 – OFO6)), einem Oligomergemisch (OFO7) und engverteilten Polyfluorenen (14,5 kDa (PFO4), 105 kDa (PFO8)) bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Abbildung 72 zeigt die Absorptionsspektren der verschiedenen Proben bei Raumtemperatur. Es ist zu erkennen, dass sich das Absorptionsmaximum mit höheren Kettenlängen, also erhöhter Anzahl der Wiederholungseinheiten n , zu niedrigeren Energien bzw. längeren Wellenlängen verschiebt. Der Absorptionsbeginn (Onset) verschiebt sich hingegen nur geringfügig, wenn mehr als 8 - 13 Wiederholungseinheiten (OFO7) erreicht werden.

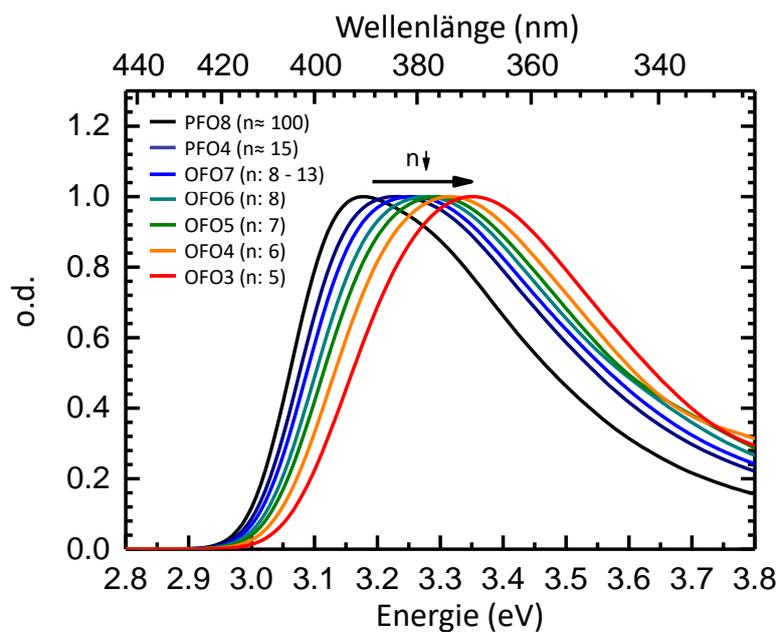


Abbildung 72: Normalisierte Absorptionsspektren bei Raumtemperatur für verschiedene PFO Proben. (von Dr. F.-J. Kahle, Universität Bayreuth)

Die beobachtete Rotverschiebung des Maximums und des Onsets mit steigender Kettenlänge lässt sich durch die erwartete größere Konjugationslänge für längere Ketten erklären.^[151] Da sich die Onset Wellenlänge, beim Erreichen von 8 - 13 Wiederholungseinheiten (OFO7) nicht weiter verschiebt, ist von einer erreichten maximalen effektiven Konjugationslänge in der amorphen Phase auszugehen.^[152] Mit Hilfe der Photolumineszenz lässt sich eine effektive Konjugationslänge von acht bis neun Wiederholungseinheiten für 300 K ermitteln (Abbildung 73).

Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass ab Probe OFO7 kaum eine Verschiebung stattfindet. Zur Vereinfachung wird für das Oligomergemisch OFO7 eine durchschnittliche Anzahl der Wiederholungseinheiten von 10 angenommen, die sich aus der Mittelung der jeweiligen prozentualen Anteile der Oligomere im Gemisch ergibt (2 % Oktamer, 47 % Nonamer, 34 % Decamer, 13 % Undecamer, 3% Dodecamer und 1 % Tridecamer) (Kapitel 4.2.3.2).

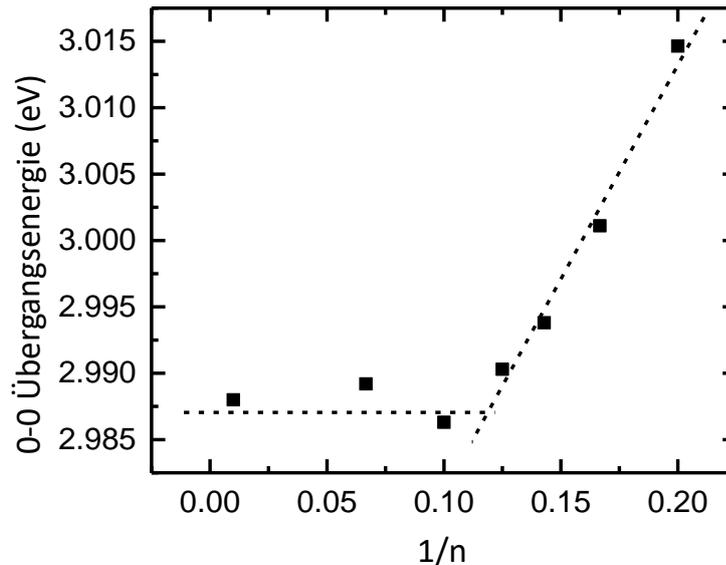


Abbildung 73: 0-0 ($S_1 \rightarrow S_0$) Übergangsenergie der Photolumineszenz bei 300 K für verschiedene Wiederholungseinheiten. (von Dr. F.-J. Kahle, Universität Bayreuth)

Im nächsten Schritt wurden die Absorptionen von OFO3 – 7, PFO4 und PFO8 bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Abbildung 74). Dabei ist zu erkennen, dass ab bzw. oberhalb der Raumtemperatur (273 K) das energetische Absorptionsspektrum einer amorphen, unstrukturierten Phase von PFO zu beobachten ist. Dies entspricht den Beobachtungen aus der Literatur.^[31,41,153,154] Ab einer bestimmten Temperatur entsteht bei 2,84 eV ein neues Signal, dass aus der Bildung der gut geordneten β -Phase resultiert.^[31,41,153,154]

Die Temperatur bei der sich das neue Signal bildet nimmt parallel mit der Kettenlänge ab. Das letzte Spektrum innerhalb der temperaturabhängigen Messreihe, welches dieses 2,84 eV-Signal noch nicht aufzeigt, ist jeweils in hellgrün markiert.

Die energetische Verschiebung während des Abkühlens, die bei allen Proben beobachtet werden kann, resultiert aus der geänderten Polarisierbarkeit des umgebenden Lösemittels.

Insgesamt fällt auf, dass die β -Phase erst ab dem Heptamer (OFO5, Abbildung 74c) zu beobachten ist.

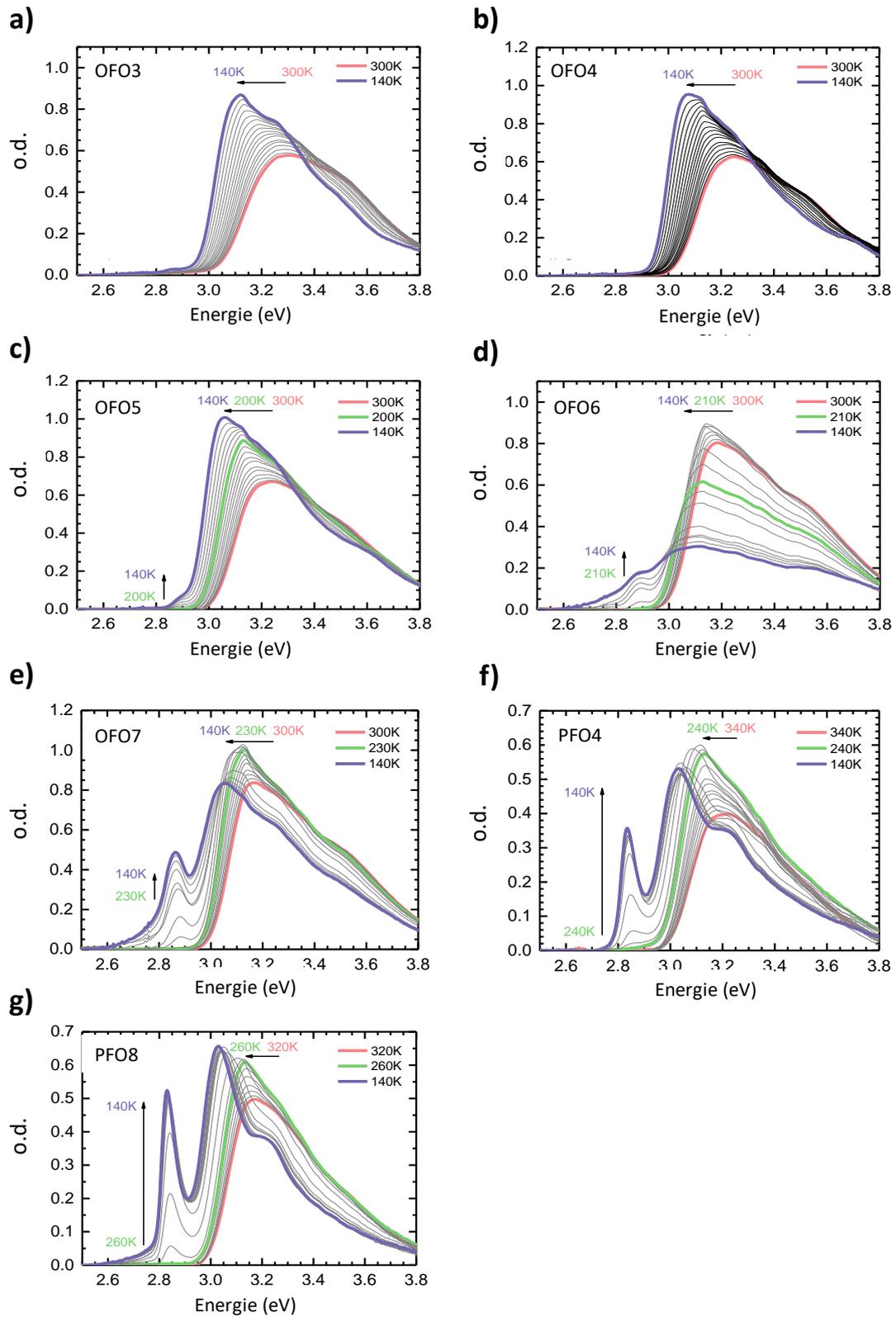


Abbildung 74: Temperaturabhängige Absorption verschiedener Proben beim Abkühlen von 320 K auf 140 K, gemessen mit einer 10 K-Abkühlrate. (von Dr. F.-J. Kahle, Universität Bayreuth)

Beim Aufheizen ist die Rückbildung zur amorphen Phase mit einer Hysterese verbunden, findet somit erst bei höheren Temperaturen statt (Abbildung 75, rechte Spalte). Dies lässt sich auf latente Kristallisationswärme zurückführen und deutet darauf hin, dass es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt.^[155]

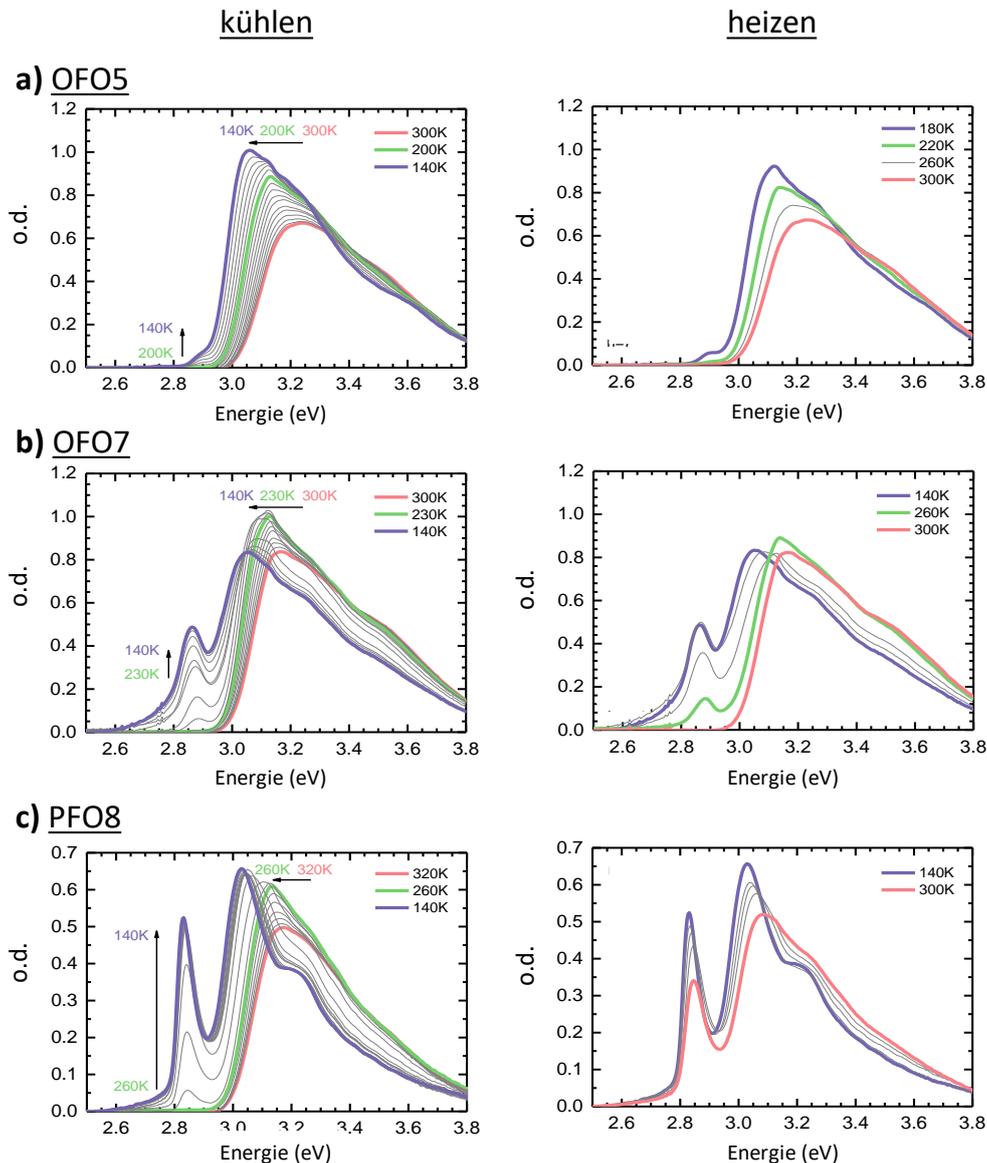


Abbildung 75: Exemplarische temperaturabhängige Absorptionsspektren im Rahmen von Kühl- und Heizzyklen. (von Dr. F.-J. Kahle, Universität Bayreuth)

Die genaue Untersuchung des Phasenübergangs konnte mit Hilfe der genau definierten engen Molekulargewichtsverteilung, wie es bei den verwendeten Proben der Fall ist, bewerkstelligt werden. Eine breitere Verteilung hätte die Temperaturabhängigkeit verdeckt und es wäre zu einer Überlagerung von Übergängen von Ketten mit unterschiedlichen Längen gekommen.

Somit wäre beispielsweise der Phasenübergang als solcher zweiter statt erster Ordnung erschienen.^[13]

4.3.2 Untersuchung des Aggregationsverhaltens

Um den Übergang von der amorphen zur β -Phase besser verstehen zu können, müssen die Absorptionsspektren in den Anteil der amorphen und der β -Phase aufgeteilt werden. Dabei hilft eine Franck-Condon-Analyse die den Anteil der β -Phase (f_β) in Prozent angibt:

$$f_\beta = \frac{A_\beta}{A_\beta + 1,08 \cdot A_{am}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 8}$$

Der Faktor 1,08 berücksichtigt die verschiedenen Oszillatorenstärken der amorphen Phase und der β -Phase.^[106] A ist jeweils die Fläche unterhalb der Spektren nach spektraler Zerlegung in die verschiedenen Phasen. Ein Beispiel einer spektralen Zerlegung der Probe PFO8 ist in Abbildung 76 dargestellt.

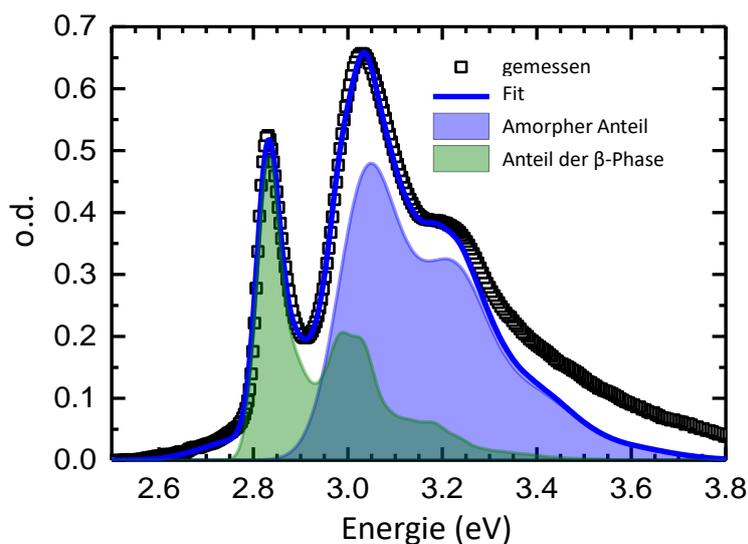


Abbildung 76: Spektrale Zerlegung des Absorptionsspektrums von PFO8 bei 140 K in die Anteile der amorphen (blau) und der β -Phase (grün). (von Dr. F.-J. Kahle, Universität Bayreuth)

Die Entwicklung des Anteils der β -Phase bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 77a dargestellt. Die kritische Übergangstemperatur T_c für den Übergang von amorpher zur β -Phase kann durch die Anpassung einer Gaußschen Fehlerfunktion an den jeweiligen Graphen des temperaturabhängigen β -Phasenanteils bestimmt werden (Abbildung 77b).

Der in dieser Messreihe beobachtete maximale Anteil der β -Phase von 30 % wird im Polymer PFO8 mit dem höchsten Molekulargewicht (ca. 100 Wiederholungseinheiten) erreicht (Abbildung 77c). Trägt man die kritische Übergangstemperatur T_c gegen die Anzahl der Wiederholungseinheiten n auf, wird ein deutlich ansteigender Trend erkennbar (Abbildung 77d). Dieser bestätigt den von Sanchez et al.^[12] theoretisch beschriebenen und von Panzer et al.^[13] sowie von Vanden Bout et al.^[111] experimentell bestätigten Knäuel-Kügelchen-Übergang (coil-globule-transition).

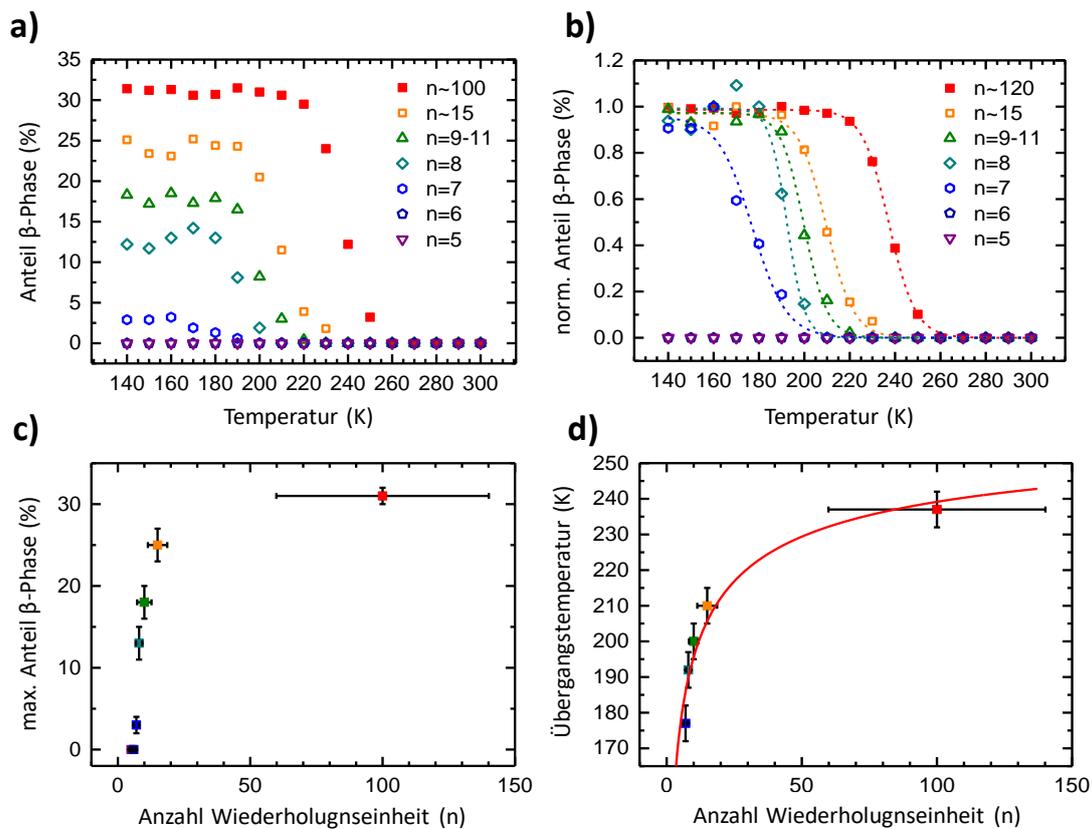


Abbildung 77: a) Absoluter Anteil der β -Phase bei verschiedenen Temperaturen. b) Normalisierter Anteil der β -Phase bei verschiedenen Temperaturen und Fits der Gaußschen Fehlerfunktionen (gestrichelte Linie) zur Bestimmung der kritischen Übergangstemperatur T_c . c) Maximaler Anteil der β -Phase für die jeweilige Anzahl an Wiederholungseinheiten. d) Kritische Übergangstemperaturen für die jeweilige Anzahl an Wiederholungseinheiten. Die rote Linie ist der zum Sanchez Modell zugehörige Fit. (von Dr. F.-J. Kahle, Universität Bayreuth)

Neuartig ist hier, dass die β -Phase bereits für das Heptamer (OFO5) bei 177 K beobachtet werden konnte. Durch die Temperaturbegrenzung durch das verwendete Lösemittel (mTHF, Gefrierpunkt 130 K bis 140 K) ist es nicht auszuschließen, dass das Hexamer (OFO4) oder Pentamer (OFO3) ebenfalls die β -Phase bilden kann. Jedoch wirken zwei Effekte der Bildung der β -

Phase entgegen: (i) unterhalb einer gewissen Kettenlänge ist es nicht mehr möglich auf sich selbst zurück zu falten und (ii) die Löslichkeit nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu. So wird der Übergang in einen geordneten Zustand thermodynamisch ungünstiger.^[156] In Tabelle 9 sind alle Ergebnisse zusammengefasst.

ΔT als Breite des Übergangsbereichs von der amorphen zur β -Phase wurde als Breite der Gaußfunktion (Standardabweichung) definiert, die sich aus den Ableitungen der für die Fits verwendeten Gaußschen Fehlerfunktionen (Abbildung 77b) ergibt.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Ergebnisse der kritischen Übergangstemperatur in die β -Phase (T_c), deren Breite des Übergangsbereichs ΔT und des maximalen Anteils an β -Phase ($f_{\beta, \max}$).

Probe	n	M_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	\bar{D}_M	T_c [K]	ΔT [K]	$f_{\beta, \max}$ [%]
OFO3	5	1946	1.01	-	-	0
OFO4	6	2334	1.01	-	-	0
OFO5	7	2722	1.01	177	24	3
OFO6	8	3111	1.01	192	13	13
OFO7	8 - 13	3900	1.03	200	17	18
PFO4	~15	14500	1.07	210	21	25
PFO8	~100	105100	1.16	237	20	31

4.3.3 Fazit

Die in Kapitel 4.2 synthetisierten Proben eignen sich bestens für grundlegende Studien über den Einfluss vom Molekulargewicht und dessen Verteilung auf das Aggregationsverhalten. Präzise Aussagen zum Phasenverhalten und zur Aggregation können nur durch Untersuchung monodisperser Oligomere und engverteilter Polymerfraktionen erhalten werden. Bei Polymeren, die eine breite Molekulargewichtsverteilung besitzen, überlagern sich die Informationen von verschiedenen Kettenlängen.

Mit einer Auswahl der Oligo- und Poly(9,9-dioctylfluorenen) wurden temperaturabhängige Absorptions- und Emissionsmessungen durchgeführt. Dadurch konnte der erwartete Anstieg der kritischen Übergangstemperatur von der amorphen zur β -Phase mit zunehmender Anzahl der Wiederholungseinheiten und das erstmalige Erscheinen der β -Phase in einem PFO-Heptamer beobachtet werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass sich der Phasenübergang konsistent als coil-globule Übergang nach Sanchez beschreiben lässt und es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die kommerziell erhältlichen Edukte und trockenen Lösemittel wurden ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet. Sie wurden von Acros Organics (*n*-BuLi, Aliquat 336, Brombenzol, Ni(COD)₂, 2,2-Bipyridyl, neutrales Aluminiumoxid, Brom), Sigma-Aldrich (2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, 9,9-Dioctylfluoren-2-boronsäurepinakolester, Pd(PPh₃)₄, (Bu)₄NBr, COD, EDTA, Natriumthiosulfat), Fluka (KOH, FeCl₃, *N*-Bromsuccinimid, 3-Mercatopropyl funktionalisierten Kieselgel), SunaTech Inc. (2,7-Dibrom-9(heptadeca-9-yl)-carbazol), TCI (2,7-Dibromdioctylfluoren, 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-*n*-octylfluoren, 2-Brom-9,9-di-*n*-octylfluoren, Pd(P^tBu₃)₂), VWR international (NaOH), abcr (2-Brom-9*H*-carbazol, Heptadecan-9-yl-4-methylbenzolsulfonat, Essigsäure), Carl Roth (Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaCl), Hedinger (NH₃), Bernd Kraft (32%-ige HCl, 65%-ige HNO₃) und Fisher Scientific (30%-ige H₂O₂) bezogen.

Alle trockenen Lösemittel, bis auf Pentan (Sigma Aldrich), wurden von Acros Organics verwendet. Die eingesetzten Lösemittel wurden bis auf Diethylether, DMSO und Methanol einmal destilliert. Diethylether wurde von Fisher Scientific, Methanol von VWR und DMSO von Grüssinger in p.a. (pro analysi) Reinheit bezogen.

Sauerstoff- bzw. wasserempfindliche Reaktionen wurden unter Argon oder Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Chemikalien wurden ebenfalls unter Schutzgas abgewogen, hinzugegeben und aufbewahrt. Hierfür wurde die Schlenktechnik angewendet und in der Glovebox gearbeitet.

Deuteriertes Chloroform und Benzol für die ¹H-NMR Messungen wurden von Sigma Aldrich bezogen.

Für die präparative GPC wurde zweifach destilliertes (mit KOH und Kalium), vom Stabilisator befreites, THF verwendet.

5.2 Messgeräte und Hilfsmittel

Dünnschichtchromatographie	Verwendet für Reaktionskontrolle, MACHEREY-NAGEL DC-Fertigfolie Polygram SILG/UV254, Nachweis durch UV-Licht mit 254 nm bzw. durch Anfärben mit Molybdatphosphorsäure (20 Gew.-% in Ethanol)
¹ H-NMR-Spektroskopie	BRUKER Avance 300 (300 MHz), Raumtemperatur, chemische Verschiebung relativ zum Lösemittelsignal (CDCl ₃ : 7,26 ppm, C ₆ D ₆ : 7,16 ppm), Multiplizitäten: s = Singulett, d = Dublett, dd = dupliziertes Dublett, t = Triplett, m = Multiplett
MALDI-ToF	ultrafleXtreme (Bruker), Kalibrierung mit PEG, Laserintensität bis zu 11 %, 500 shots, 2000 Hz, DCTB als Matrix
ICP-MS	X Series 2 Dionex ICS 3000 (Thermo Fisher), für die Kalibrierung auf Palladium wurden Lösungen (Palladium Standardlösung 1000 mgL ⁻¹ von VWR) mit verschiedenen Konzentrationen (0,01 bis 1 µgL ⁻¹) verwendet
Polymer-GPC	Waters HPLC System, HPLC-Pumpe 515 mit UV-Detektor Photodiode 2998, Vorsäule (5 cm Länge; 0,8 cm Durchmesser), zwei Agilent Trennsäulen InfinityLab ResiPore (30 cm Länge; 0,75 cm Durchmesser; 5 µm Partikelgröße; bis zu 500.000 gmol ⁻¹), Elutionsmittel THF (enstabilisiert) mit einer Flussrate von 0,5 mLmin ⁻¹ , Kalibrierung mit Polystyrolstandard, 1,2-Dichlorbenzol als interner Standard
Oligomer-GPC	Waters HPLC System, HPLC-Pumpe 515 mit UV-Detektor 2489, Vorsäule (5 cm Länge; 0,8 cm Durchmesser), zwei Agilent Trennsäulen InfinityLab MesoPore (30 cm Länge; 0,75 cm Durchmesser; 3 µm Partikelgröße; bis zu 25.000 gmol ⁻¹), Elutionsmittel THF (enstabilisiert) mit einer Flussrate von 0,5 mLmin ⁻¹ , Kalibrierung mit Polystyrolstandard, 1,2-Dichlorbenzol als interner Standard

Präparative GPC

Shimadzu LC-20AP HPLC System, UV-Detektor SPD-20A, Vorsäule (5 cm Länge; 0,8 cm Durchmesser), vier Agilent Trennsäulen (30 cm Länge; 2 cm Durchmesser; 10 μm Partikelgröße): zwei PLgel 100 Å (bis zu 5000 g mol^{-1}), eine PLgel 500 Å (500 – 25.000 g mol^{-1}) und eine PLgel MIXED-D (200 – 400.000 g mol^{-1}), Elutionsmittel THF (enstabilisiert) mit einer Flussrate von 10 mL min^{-1}



Abbildung 78: Präparative GPC; r.u.: Pumpe, RI-Detektor, UV-Detektor, Controller, Pumpe für automatischen Probeninjektor; m.u.: Drei-Wege-Ventil, Probensammler, Lösemittelreservoir; l.u.: automatischer Probeninjektor, Säulen, manueller Probeninjektor

HPLC

Agilent 1100 Series, Pumpe G1312A, UV-Detektor G1316A, Degaser G1379A, Vorsäule (1,25 cm Länge; 0,46 cm Durchmesser), Agilent Trennsäulen Eclipse Plus C18 (15 cm Länge; 0,46 cm Durchmesser; 3,5 μm Partikelgröße) mit Reversed Phase Kiesegel, mit Säulentemperatur von 25 °C, Elutionsgemisch aus Isopropanol (HPLC-Reinheit von Carl Roth) und Reinstwasser (MilliQ) 85:15-Volumenverhältnis mit einer Flussrate von 0,7 mL min^{-1}

MPLC

Büchi Sepacore Flash System X50, zwei Pumpen C-605, UV-Detektor C-640, eine Trennsäule mit Normalphasenkieselgel (36 cm Länge; 2,6 cm Durchmesser; Silicagel 60; 25 – 40 µm Partikelgröße; Machery Nagel) und eine mit Umkehrphasenkieselgel LiChroprep RP-18 (46 cm Länge; 2,6 cm Durchmesser; 40 – 63 µm Partikelgröße; Merck), Elutionsmittel *n*-Hexan, Diethylether und Isopropanol in p.a.-Reinheit und Reinstwasser (MilliQ) mit einer Flussrate von 50 mLmin⁻¹

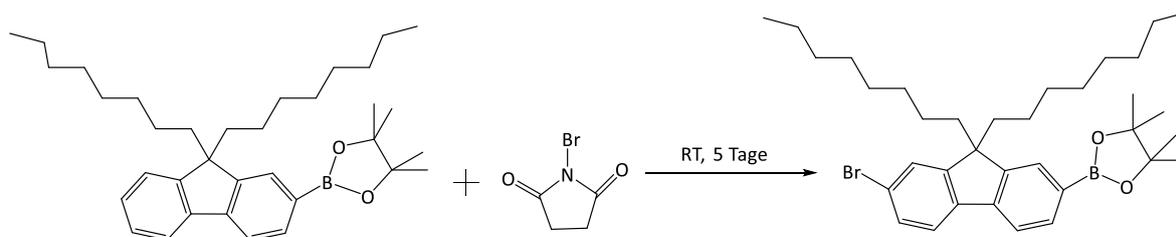
Zentrifuge

Thermo Scientific, Heraeus Biofuge Primo Zentrifuge

5.3 Synthesen

5.3.1 Monomere

9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren mittels Bromierung durch NBS

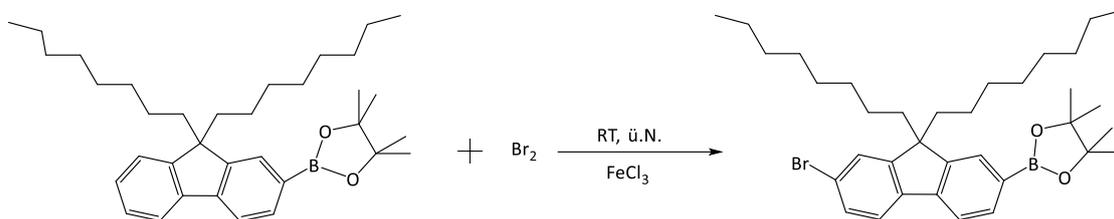


1,0 g (1,9 mmol) 9,9-Di-*n*-octylfluoren-2-boronsäurepinakolester werden in 50 mL CHCl₃ gelöst, 4,9 mL (85,0 mmol) Essigsäure hinzugegeben und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. 379,0 mg (2,1 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden portionsweise innerhalb einer Stunde zur Reaktionslösung gegeben. Für fünf Tage wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur und im Dunkeln gerührt. Der Reaktionsverlauf wird währenddessen mittels Dünnschichtchromatographie nachverfolgt. Da immer noch signifikante Mengen an Edukt nachgewiesen werden können, wird die Reaktion abgebrochen und aufgearbeitet.

Das Reaktionsgemisch wird zweimal mit einer Natriumthiosulfatlösung und einmal mit Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wird im Anschluss mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel entfernt. Insgesamt werden 862,0 mg (1,45 mmol, 74,7 %) Rohprodukt gewonnen. Mit Hilfe von HPLC Messungen kann ermittelt werden, dass das Edukt sich nur teilweise umsetzen lässt und sich vor allem das monobromierte Nebenprodukt (9,9-Dioctyl-2-brom-fluoren) bildet (Minute 20). Auf eine weitere Aufreinigung wird daher verzichtet.

HPLC (Isopropanol/Wasser 85:15, 0,7mL/min, RP-Säule: Eclipse Plus C18 (Agilent), Säulentemperatur 25 °C): Br/OH (Minute 7,5, 11,3 %), H/B(OR)₂ / B(OR)₂ / B(OR)₂ (Minute 13, 7,0 %), Br/H (Minute 16,5) und Br/B(OR)₂ (Minute 17,5) (Doppelpeak: 64,8 %), Br/Br (Minute 20, 16,8 %)

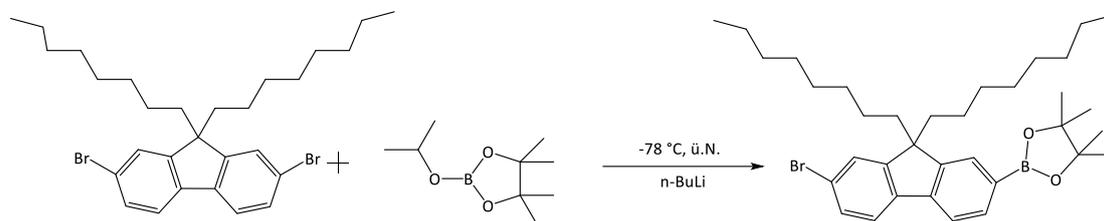
9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren mittels Bromierung durch Brom



1,0 g (1,9 mmol) 9,9-Di-*n*-octylfluoren-2-boronsäurepinakolester werden in 50 mL CHCl₃ gelöst und in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Derweil wird eine Gaswaschflasche, welche mit einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung versehen ist, an den Reaktionskolben angeschlossen. Anschließend erfolgt die Zugabe einer kleinen Spatelspitze des Eisen(III)-chlorids (2,0 mg, 0,1*10⁻² mmol). 0,1 mL (1,9 mmol) Brom werden zusammen mit 5 mL Chloroform langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Über Nacht rührt die Reaktionslösung bei Raumtemperatur und im Dunkeln. Das Reaktionsgemisch wird anschließend zweimal mit einer Natriumthiosulfatlösung und einmal mit Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wird danach mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und anschließend wird das Lösemittel entfernt. Insgesamt werden 1,2 g (2,0 mmol, 104,1 %) Rohprodukt erhalten. Anhand von HPLC Messungen konnte ermittelt werden, dass das Edukt (Minute 16,5) sich nur teilweise umsetzen lässt und sich das monobromierte Nebenprodukt (9,9-Dioctyl-2-brom-fluoren) bildet (Minute 20). Auf eine weitere Aufreinigung wird daher verzichtet.

HPLC (Isopropanol/Wasser 85:15, 0,7mL/min, RP-Säule: Eclipse Plus C18 (Agilent), Säulentemperatur 25 °C): Br/OH (Minute 7, 44,7 %), Br/H (Minute 16,5) und Br/(OR)₂ (Minute 17,5) (Doppelpeak: 51,1 %), Br/Br (Minute 20, 4,2 %)

9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren mittels Borylierung



Unter Schutzgasatmosphäre werden 5,0 g (9,1 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren in 50 mL trockenem THF gelöst. Mit Hilfe eines Trockeneis-Isopropanol-Bades wird die gelbe Lösung auf -78 °C gekühlt. Anschließend werden 3,3 mL (8,2 mmol) 2,5 molarer *n*-Butyllithiumlösung langsam hinzugetropft. Im nächsten Schritt werden 2,4 mL (10,0 mmol) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hinzugegeben und die Reaktionslösung für eine weitere Stunde gekühlt, bevor der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Reaktionslösung wird auf Eiswasser gegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit einer gesättigten NaCl-Lösung extrahiert, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel entfernt. Es werden 4,96 g (8,34 mmol, 92 %) gelbes, öliges Rohprodukt gewonnen.

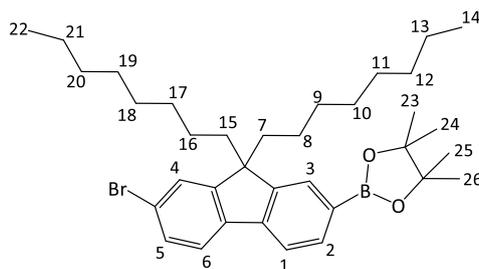
Um das Rohprodukt von seinen Nebenprodukten zu befreien, werden zwei verschiedenen Flüssigchromatographien mit Hilfe der MPLC durchgeführt. Zunächst wird an der präparativen MPLC Umkehrphasenkieselgel als stationäre Phase verwendet. Bei einer Flussrate von 50 mLmin⁻¹, einem Isopropanol/Wasser-Lösemittelgemisch (85:15-Volumenverhältnis) und einem Gradientenanstieg von 2 auf 15 % des Wasseranteils innerhalb der ersten sechs Minuten erfolgt die Trennung. Aufgrund der Überladungsgrenze der Säule und der damit verbundenen verschlechterten Trennleistung werden maximal 11,3*10⁻¹ g (1,90 mmol) Rohrprodukt in 6 mL Isopropanol bei 95 °C gelöst. Schließlich wird das dibromierte Edukt und das monobromierte Di-*n*-9,9-octylfluoren-Nebenprodukt entfernt, sodass rund 670,0 mg (11,3*10⁻¹ mmol, 59,5 %) Rohprodukt zurück bleibt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels werden im nächsten Schritt mit Normalphasenkieselgel weitere Nebenprodukte entfernt. Die Trennung erfolgt wiederum bei einer Flussrate von 50 mLmin⁻¹ des Hexan/Diethylether-Lösemittelgemischs (98:2-Volumenverhältnis). Dafür

werden 670 mg des Rohproduktes in 5 mL Diethylether bei Raumtemperatur gelöst. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 390,0 mg des reinen Produktes erhalten (0,65 mmol, 34,2 %).

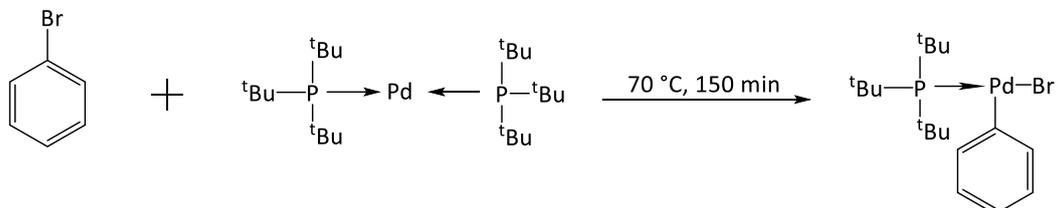
HPLC (Isopropanol/Wasser 85:15, 0,7mL/min, RP-Säule: Eclipse Plus C18 (Agilent), Säulentemperatur 25 °C): Br/OH (Minute 7, 0,3 %), H/B(OR)₂ / B(OR)₂/ B(OR)₂ (Minute 13, 0,1 %), Br/B(OR)₂ (Minute 17,5, 98,4 %), Br/Br (Minute 20, 0,5 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,47 - 0,67 (m, 4 H, H-16), 0,82 (t, J = 6,9 Hz, 6 H, H-14, H-22) 0,94 - 1,33 (m, 22 H, H-16 - 21) 1,34 (s, 12 H, H-23 – 26), 1,84 – 2,06 (m, 4 H, H-15), 7,45 (dd, J = 2,1 Hz, 6,9 Hz, 2 H, H-2, H-3), 7,57 (dd, J = 2,13 Hz, 6,63 Hz, 1 H, H-5), 7,66 (d, J = 7,1 Hz, 1 H, H-4), 7,70 – 7,75 (m, 1 H, H-6), 7,80 (dd, J = 0,7 Hz, 7,3Hz, 1 H, H-1)



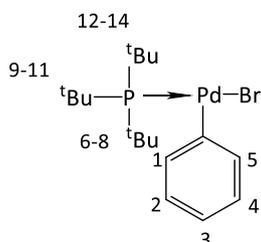
5.3.2 Katalysator

$t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$



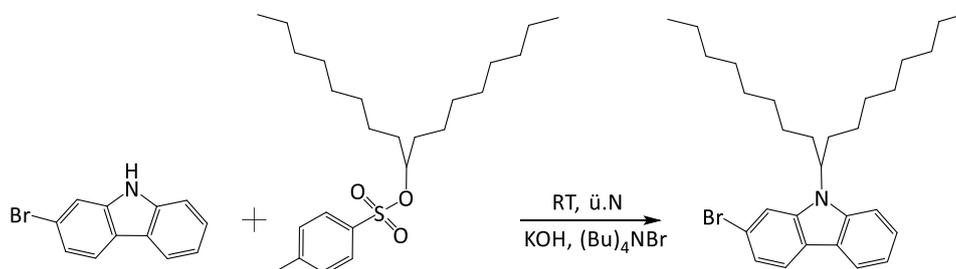
3,7 mL (35,4 mmol) Brombenzol werden durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast. In der Glovebox werden unter Schutzgas 0,4 g (0,8 mmol) $\text{Pd}[\text{P}^t\text{Bu}_3]_2$ in ein Schraubdeckelglas eingewogen und anschließend das Brombenzol hinzugefügt. Im geschlossenen Schraubdeckelglas findet unter Sauerstoffausschluss die eigentliche Reaktion bei 70 °C für 2 ½ Stunden statt. Im nächsten Schritt wird das Produkt in Pentan ausgefällt. Dafür erfolgt in der Glovebox die Zugabe der Reaktionslösung zu 40 mL trockenem, gekühltem Pentan in einen Schlenk Kolben. Anschließend wird das Produkt abfiltriert. Dazu wird als nächstes unter Argongegenstrom der Kolben an eine Umkehrfritte angeschlossen, filtriert und mit trockenem Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösemittels werden 122,0 mg des gelben Produktes gewonnen (0,3 mmol, 33,5 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 1,06 (d, $J = 12,8$ Hz, 27 H, H-6 – H-14), 6,72-6,88 (m, 3 H, H-2, H-3, H-4), 7,44 (d, $J = 7,9$ Hz, 2 H, H-1, H-5)



5.3.3 Endcapper

2-Brom-9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazol

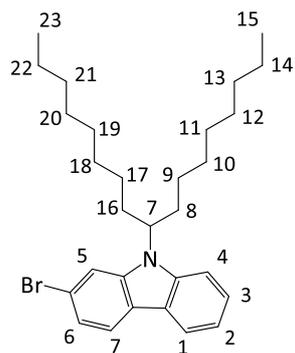


200,0 mg (0,8 mmol) Brom-9H-carbazol, 228,0 mg KOH (4,1 mmol) und eine kleine Spatelspitze des Phasentransferkatalysators (Bu)₄NBr werden in 2 ml DMSO innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur gelöst. In 1,5 mL DMSO gelöstes Heptadecan-9-yl-4-methylbenzolsulfonat wird innerhalb einer Stunde unter Schutzgas langsam hinzuge tropft. Anschließend rührt die Reaktionslösung bei Raumtemperatur über Nacht. Zu der braunen Reaktionslösung werden 10 mL Wasser hinzugegeben und weitere 10 Minuten gerührt. Daraufhin erfolgt eine sechsmalige Extrahierung mit Diethylether und die gesammelten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wird mit dem Lösungsmittelgemisch Hexan/Toluol 1:1 per Säulenchromatographie (Normalphasenkieselgel) aufgereinigt. Es werden 300,0 mg (0,6 mmol, 76,5 %) des farblosen, öligen Produktes hergestellt.

HPLC (Isopropanol/Wasser 85:15, 0,7mL/min, RP-Säule: Eclipse Plus C18 (Agilent), Säulentemperatur 25 °C): Edukt (Minute 4, 0,3 %), Produkt (Minute 20, 99,7 %)

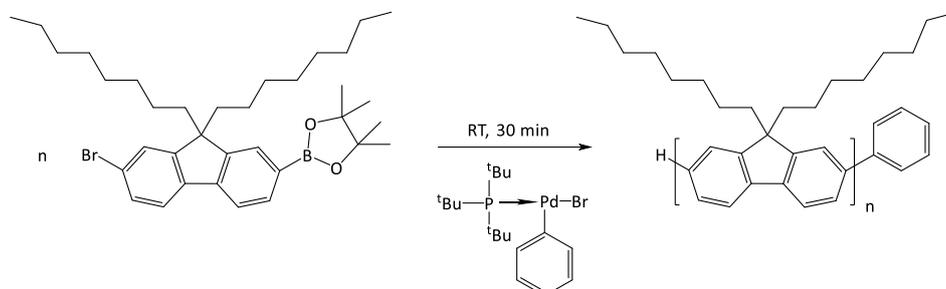
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0,76-0,91 (m, 6 H, H-15, H-23), 0,93-1,37 (m, 29 H, H-7 – 14, H-16 - 22), 1,81-2,35 (m, 5 H, H-7, H-8, H16), 7,15-8,13 (m, 7 H, H-1 – H-7)

Experimenteller Teil



5.3.4 Polymere

Kontrollierte Suzuki-Polymerisation von Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) mit ^tBu₃PPd(Ph)Br

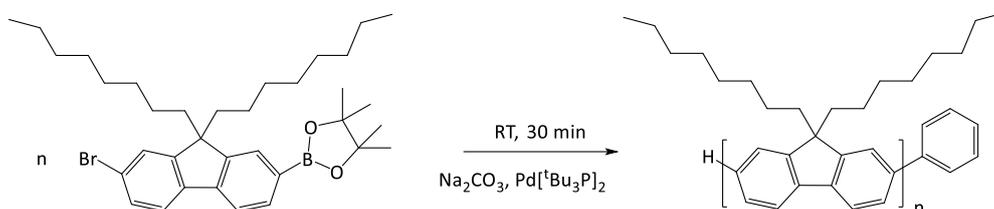


Unter Schutzgasatmosphäre werden 300,0 mg (0,5 mmol) 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren in 30 mL trockenen THF gelöst. Nach der Zugabe von 10 mL einer 2 N Na₂CO₃-Lösung wird die Reaktionsmischung durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast. 14 mg (0,03 mmol) des Katalysators ^tBu₃PPd(Ph)Br werden in Argonatmosphäre abgewogen und in 4 ml destabilisierten, entgasten THF gelöst. 30 Minuten nach Zugabe der Katalysatorlösung zur Monomerlösung und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur wird die organische Phase extrahiert. Durch Ausfällen aus kaltem, mit HCl angesäuertem Methanol und anschließendem Trocknen werden 190,0 mg (97,7 %) des gelben Polymers gewonnen.

GPC (2x InfinityLab ResiPore (Agilent), THF): M_n: 6,5 kDa, M_w: 16,9 kDa, Đ: 2,6

MALDI-ToF (DCTB): Ph/H (Hauptserie), OH/H, Ph/Ph

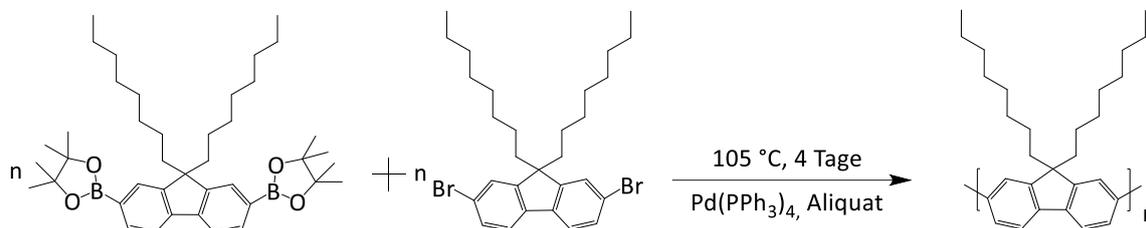
Klassische Suzuki-Polymerisation von Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) mit Pd[^tBu₃P]₂



Unter Schutzgasatmosphäre werden 300,0 mg (0,5 mmol) 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren in 30 mL trockenen THF gelöst. Nach der Zugabe von 10 mL einer 2 N Na₂CO₃-Lösung wird die Reaktionsmischung durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast. 14 mg (0,03 mmol) des Katalysators Pd[^tBu₃P]₂ werden unter Argonatmosphäre abgewogen und in 4 ml destabilisierten, entgasten THF gelöst. 30 Minuten nach Zugabe der Katalysatorlösung zur Monomerlösung und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur erfolgt eine Extrahierung der organischen Phase. Durch Ausfällen in kalten, mit HCl angesäuertem Methanol und anschließendem Trocknen werden 102,0 mg (52 ,4%) des gelben Polymers erhalten.

GPC (2x InfinityLab ResiPore (Agilent), THF): M_n: 9,7 kDa, M_w: 18,4 kDa, Đ: 1,9

Klassische Suzuki-Polymerisation von Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) mit Pd(PPh₃)₄ ohne Endcapper

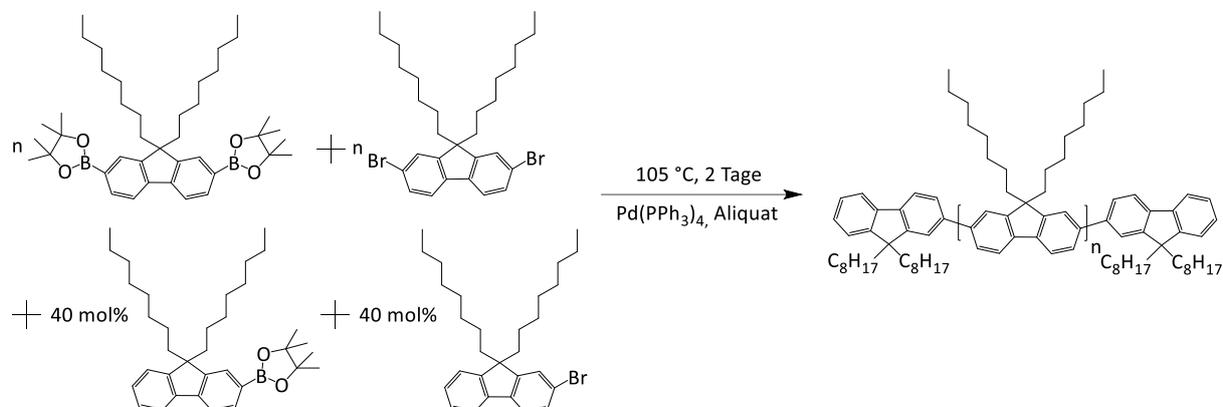


450,0 mg (0,7 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-*n*-octylfluoren, 383,9 mg (0,7 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-di-*n*-octylfluoren und drei Tropfen Aliquat 336 werden unter Schutzgas in 32 mL trockenem Toluol gelöst und mit 30,8 mL einer 2 N Na₂CO₃ vermengt. Das Gemisch wird durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast und 13,5 mg (0,01 mmol) des Katalysators Pd(PPh₃)₄ in 3 mL trockenen Toluol gelöst und zur Monomerlösung hinzugefügt. Vier Tage rührt die Reaktionslösung bei 105 °C. Danach wird die violette organische Phase mit Wasser extrahiert und über Alox neutral filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest entfernt und in kalten, mit HCl angesäuertem, Methanol ausgefällt. Es werden 310,0 mg eines grauen Polymers hergestellt (56,9 %).

Die graue Verfärbung des Polymers deutet auf Palladium aus dem Katalysator hin, die das eigentlich hellgelbe Polymer dunkel verfärben. Ein weiteres Extrahieren mit HCl angesäuertem VE-Wasser zeigt keine deutliche Veränderung der Graufärbung.

GPC (2x InfinityLab ResiPore (Agilent), THF): M_n: 19,9 kDa, M_w: 41,7 kDa, Đ: 3,17

Klassische Suzuki-Polymerisation von Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) mit Pd(PPh₃)₄ und 40 mol% Endcapper

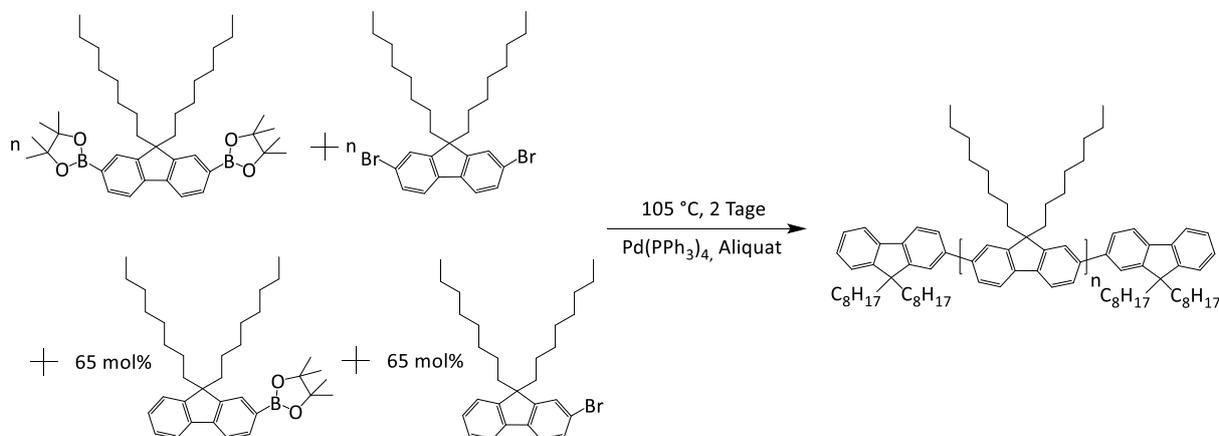


315,0 mg (0,5 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-*n*-octylfluoren, 268,6 mg (0,5 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-di-*n*-octylfluoren, 94,0 mg (0,2 mmol) des Endcappers 2-Brom-9,9-di-*n*-octylfluoren und 103,3 mg (0,2 mmol) des Endcappers 9,9-Dioctylfluoren-2-boronsäurepinakolester sowie drei Tropfen Aliquat werden unter Schutzgas in 32 mL trockenen Toluol gelöst und mit 30,8 mL einer 2 N Na₂CO₃ vermengt. Das Gemisch wird durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast und 8,5 mg (0,01 mmol) des Katalysators Pd(PPh₃)₄ in 3 mL trockenen Toluol gelöst und zur Monomerlösung hinzugefügt. Zwei Tage rührt die Reaktionslösung bei 105 °C. Danach wird die violette organische Phase mit Wasser extrahiert, das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest entfernt und in kaltem, mit HCl angesäuertem Methanol ausgefällt. Es werden 450,0 mg (82,6 %) des grauen Polymers erhalten.

GPC (2x InfinityLab ResiPore (Agilent), THF): M_n: 2,9 kDa, M_w: 6,6 kDa, Đ: 2,27

MALDI-ToF (Matrix DCTB): Hauptserie H/H, Nebenserie H/Ph

Klassische Suzuki-Polymerisation von Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) mit Pd(PPh₃)₄ und 65 mol% Endcapper



270,0 mg (0,4 mmol) 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-di-*n*-octylfluoren, 230,2 mg (0,4 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-di-*n*-octylfluoren, 131,0 mg (0,3 mmol) des Endcappers 2-Brom-9,9-di-*n*-octylfluoren und 144,7 mg (0,3 mmol) des Endcappers 9,9-Dioctylfluoren-2-boronsäurepinakolester sowie drei Tropfen Aliquat werden unter Schutzgas in 32 mL trockenen Toluol gelöst und mit 30,8 mL einer 2 N Na₂CO₃ vermengt. Das Gemisch wird durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast. 7,3 mg (0,1*10⁻¹ mmol) des Katalysators Pd(PPh₃)₄ werden in 3 mL trockenen Toluol gelöst und zur Monomerlösung hinzugefügt. Zwei Tage rührt die Reaktionslösung bei 105 °C. Danach wird die violette organische Phase mit Wasser extrahiert, das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest entfernt und in kaltem, mit HCl angesäuertem Methanol ausgefällt. Es werden 470,0 mg des grauen Polymers gewonnen.

Um den Katalysator zu entfernen wird das Polymer in 40 mL THF gelöst und 1,8 g des Scavenger Harzes (3-Mercatopropyl funktionalisierten Kieselgel von Sigma Aldrich) hinzugegeben. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss mit einen 0,2 µm Spritzenfilter gefiltert. Anschließend wird das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest entfernt und in kaltem, mit HCl angesäuertem Methanol, ausgefällt. Daraufhin wird die Lösung mit 1,0 g Harz versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wird mit 0,8 g Harz analog verfahren.

Es werden 320,0 mg des hellgelbes Polymer (58,8 %) gewonnen.

GPC (2x InfinityLab ResiPore (Agilent), THF): M_n : 1,9 kDa , M_w : 3,6 kDa, \bar{D} : 1,91

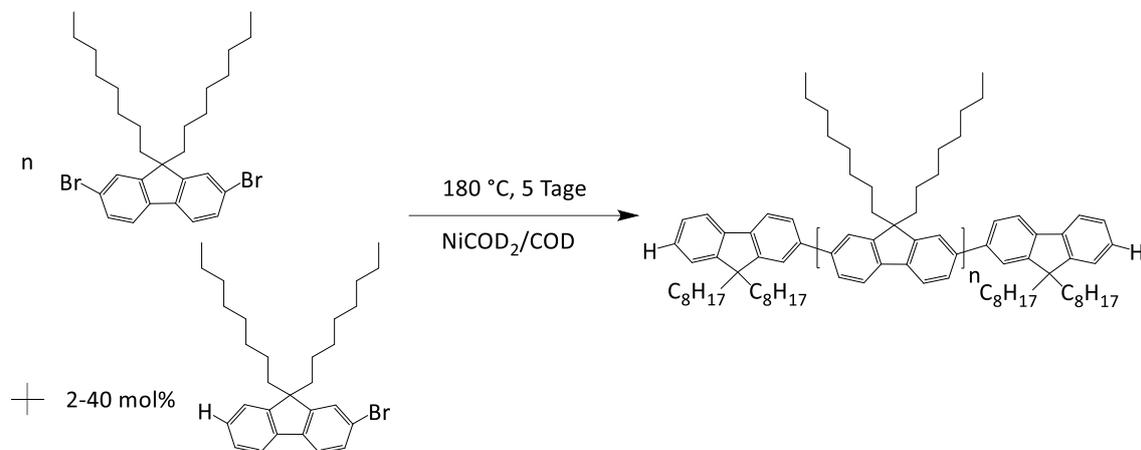
MALDI-ToF (Matrix DCTB): Hauptserie H/H, Nebenserie H/Ph

ICP-MS: vor Scavenger Harz Prozedur: 0.2947 Gew.-%

nach erster Scavenger Harz Prozedur: 0,0013 Gew.-%

nach zweiter Scavenger Harz Prozedur: 0,0008 Gew.-%

Allgemeine Vorschrift zur Yamamoto-Polymerisation von Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) mit Endcapper



Je 3,3 Äquivalente des Katalysators NiCOD₂, 2,2-Bipyridyl und COD werden unter Schutzgas in trockenem DMF gelöst und durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast. Nach 30 Minuten bei 180 °C verfärbt sich die Lösung dunkelviolett. Ein Äquivalent des Monomers 2,7-Dibrom-9,9-di-*n*-octylfluoren und variierende Äquivalente des Endcappers 2-Brom-9,9-di-*n*-octylfluoren werden unter Schutzgas in trockenen Toluol gelöst und durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast. Die Monomerlösung wird zur Katalysatorlösung gegeben und fünf Tage bei 80 °C unter Schutzgas gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend zu einer Methanol/HCl Lösung (1:1-Volumenverhältnis) gegeben. Nach 90-minütigem Rühren im Eisbad wird mit einer Diethylether/Toluol Lösung (1:1) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit einer EDTA-Lösung (0,5*10⁻¹ mgmL⁻¹, pH-Wert 8 durch Zugabe von NH₃) extrahiert, um Reste des Nickelkatalysators zu entfernen. Nach neutral Waschen mit Wasser wird die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wird in THF gelöst und über Alox neutral filtriert. Im Anschluss wird wiederum das Lösemittel bis auf einen kleinen Rest entfernt und in kaltem, HCl angesäuerten Methanol ausgefällt.

mit 2 mol% Endcapper:

Ansatz:	922,0 mg (3,3 mmol)	NiCOD ₂
	522,0 mg (3,3 mmol)	2,2-Bipyridyl
	0,41 mL (3,3 mmol)	COD
	18 mL	trockenes DMF
	540,0 mg (1,0 mmol)	2,7-Dibrom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	10,0 mg (0,02 mmol)	2-Brom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	30 mL	trockenes Toluol

Ausbeute: 345,0 mg (73,9 %), hellgelbes Pulver

Charakterisierung:

GPC (2x InfinityLab ResiPore

(Agilent), THF): M_n: 14,4 kDa, M_w: 39,5 kDa, Đ: 2,75

MALDI-ToF (Matrix DCTB): H/H (einzige Serie)

mit 5 mol% Endcapper:

Ansatz:	512,0 mg (1,9 mmol)	NiCOD ₂
	290,0 mg (1,9 mmol)	2,2-Bipyridyl
	0,23 mL (1,9 mmol)	COD
	10 mL	trockenes DMF
	300,0 mg (0,5 mmol)	2,7-Dibrom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	13,0 mg (0,03 mmol)	2-Brom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	20 mL	trockenes Toluol

Ausbeute: 206,0 mg (99,9 %), hellgelbes Pulver

Charakterisierung:

GPC (2x InfinityLab ResiPore

(Agilent), THF): M_n: 13,2 kDa, M_w: 37,3 kDa, Đ: 2,83

MALDI-ToF (Matrix DCTB): H/H (einzige Serie)

mit 10 mol% Endcapper:

Ansatz:	341,0 mg (1,2 mmol)	NiCOD ₂
	193,0 mg (1,2 mmol)	2,2-Bipyridyl
	0,15 mL (1,2 mmol)	COD
	7 mL	trockenes DMF
	200,0 mg (0,4 mmol)	2,7-Dibrom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	17,0 mg (0,04mmol)	2-Brom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	16 mL	trockenes Toluol

Ausbeute: 154,0 mg (90,0 %), hellgelbes Pulver

Charakterisierung:

GPC (2x InfinityLab ResiPore

(Agilent), THF): M_n: 8,6 kDa, M_w: 21,7 kDa, Đ: 2,53

MALDI-ToF (Matrix DCTB): H/H (einzige Serie)

mit 20 mol% Endcapper:

Ansatz:	341,0 mg (1,2 mmol)	NiCOD ₂
	193,0 mg (1,2 mmol)	2,2-Bipyridyl
	0,15 mL (1,2 mmol)	COD
	7 mL	trockenes DMF
	200,0 mg (0,4 mmol)	2,7-Dibrom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	34,0 mg (0,08 mmol)	2-Brom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	16 mL	trockenes Toluol

Ausbeute: 134,0 mg (68,8 %,) hellgelbes Pulver

Charakterisierung:

GPC (2x InfinityLab ResiPore

(Agilent), THF): M_n: 5,5 kDa, M_w: 13,1 kDa, Đ: 2,40

MALDI-ToF (Matrix DCTB): H/H (einzige Serie)

mit 30 mol% Endcapper:

Ansatz:	512,0 mg (1,9 mmol)	NiCOD ₂
	290,0 mg (1,9 mmol)	2,2-Bipyridyl
	0,23 mL (1,9 mmol)	COD
	10 mL	trockenes DMF
	300,0 mg (0,5 mmol)	2,7-Dibrom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	78,0 mg (0,16 mmol)	2-Brom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	20 mL	trockenes Toluol

Ausbeute: 254,0 mg (98,9 %), hellgelbes Pulver

Charakterisierung:

GPC (2x InfinityLab ResiPore

(Agilent), THF): M_n: 4,4 kDa, M_w: 10,0 kDa, Đ: 2,26

MALDI-ToF (Matrix DCTB): H/H (einzige Serie)

mit 40 mol% Endcapper:

Ansatz:	922,0 mg (3,3 mmol)	NiCOD ₂
	522,0 mg (3,3 mmol)	2,2-Bipyridyl
	0,41 mL (3,3 mmol)	COD
	18 mL	trockenes DMF
	540,0 mg (1,0 mmol)	2,7-Dibrom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	187,0 mg (0,4 mmol)	2-Brom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
	30 mL	trockenes Toluol

Ausbeute: 480,0 mg (88,1 %), hellgelbes Pulver

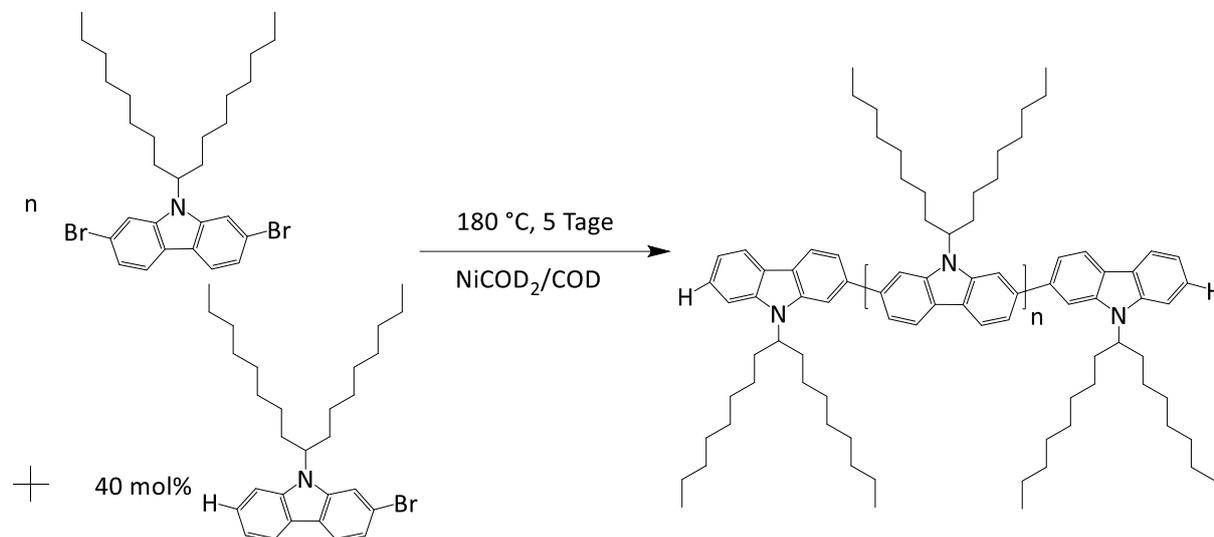
Charakterisierung:

GPC (2x InfinityLab ResiPore

(Agilent), THF): M_n: 3,6 kDa, M_w: 7,2 kDa, Đ: 2,01

MALDI-ToF (Matrix DCTB): H/H (einzige Serie)

Klassische Yamamoto-Polymerisation von Poly(2,7-heptadecan-9-yl)-9H-carbazol mit 40 mol% Endcapper



512,0 mg (1,9 mmol) des Katalysators Ni(COD)₂, 290,0 mg (1,9 mmol) 2,2-Bipyridyl, 2,3·10⁻¹ mL (1,9 mmol) COD werden unter Schutzgas in 10 mL trockenem DMF gelöst und durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast. Nach 30 Minuten bei 180 °C verfärbt sich die Lösung dunkelviolet. Das Monomer 2,7-Dibrom-9-(9-heptadecyl)-carbazol (300,0 mg, 0,5 mmol) und 77,0 mg (1,6·10⁻¹ mmol) Endcapper 2-Dibrom-9-(9-heptadecyl)-carbazol werden unter Schutzgas in 20 mL trockenen Toluol gelöst und durch drei freeze-pump-thaw Zyklen entgast. Die Monomerlösung wird zur Katalysatorlösung gegeben und fünf Tage bei 80 °C unter Schutzgas gerührt. Im Anschluss erfolgt die Zugabe der Reaktionslösung zu 120 mL einer Methanol/HCl Lösung (1:1-Volumenverhältnis). Nach 90-minütigem Rühren im Eisbad wird mit einer Diethylether/Toluol Lösung (1:1-Volumenverhältnis) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit einer EDTA-Lösung (0,5·10⁻¹ mgmL⁻¹, pH-Wert 8) extrahiert, um Reste des Nickelkatalysators zu entfernen. Nach neutral Waschen mit Wasser wird die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wird in THF gelöst und über Alox neutral filtriert. Danach wird wiederum das Lösemittel bis auf einen kleinen Rest entfernt und in kaltem, HCl angesäuerten Methanol ausgefällt. Es werden 182,0 mg gelb-oranges Polymer hergestellt (90,3 %).

GPC (2x InfinityLab ResiPore (Agilent), THF): M_n: 4,3 kDa, M_w: 9,7 kDa, Đ: 2,25

MALDI-ToF (Matrix DCTB): H/H (einzige Serie)

5.4 Separation monodisperser Oligomere und engverteilter Polymere mittels präparativer GPC

Für die präparative GPC wird stabilisatorfreies THF benötigt. Um die Bildung von explosionsgefährlichen Peroxiden zu vermeiden, wird das THF für jede Verwendung zeitnah über Kaliumhydroxid und anschließend über Kalium destilliert. Bis zu 100,0 mg Probe werden in 5 mL entsprechendem THF gelöst. Grundsätzlich ist durch die Größe der Probenschlaufe (5 mL) und der Viskosität der Probenlösung (Hervorrufen eines ungewollten Druckanstiegs) die Aufgabemenge limitiert. Mit einer Flussrate von 10 mLmin^{-1} im Recycle-Modus, also im geschlossenen System, passiert die Probe mehrmals den Säulensatz. Dies führt zu einer verbesserten, größenabhängigen Separation der verschiedenen Polymer- und Oligomerketten. Um möglichst viele Säulendurchläufe zu ermöglichen, wird zunächst das Polymer in zwei bis drei Fraktionen aufgeteilt. Im Anschluss werden einzeln die Oligomermischungen und die in verschiedenen Molekulargewichtsbereichen liegenden, Polymermischungen für eine feinere Separation wieder im Recycle-Modus auf die präparative GPC gegeben. Somit ist es möglich bis zur Basislinientrennung Oligomere und engverteilte Polymere zu isolieren.

5.5 Probenaufschluss für die ICP-MS Messungen

Für die ICP-MS Messungen müssen alle organischen Bestandteile aus der Probe entfernt werden. Dafür wird ein wässriger Aufschluss durchgeführt. Zu 10,0 mg der Probe werden 4 mL 30 %-iges Wasserstoffperoxid hinzugegeben und 30 Minuten gerührt. Anschließend werden 9 mL 63 %-ige Salpetersäure und 3 mL 32 %-ige Salzsäure hinzugegeben und für weitere 45 Minuten gerührt. Hierbei erwärmt sich die Lösung unter Gasbildung. Nach Hinzugabe von 34 mL Milli-Q Wasser werden die organischen Bestandteile mit Hilfe eines 0,2 µm-PTFE-Spritzenfilters entfernt. Der zurückbleibende graue Feststoff löst sich in THF auf. Der Aufschluss wird 1:10 mit Reinstwasser verdünnt und mit dem internen Standard Rhodium versetzt, bevor erneut filtriert wird (0,2 µm PTFE-Spritzenfilter).

6 Literaturverzeichnis

- [1] T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 147.
- [2] A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7236.
- [3] R. Grisorio, G. P. Suranna, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 1251.
- [4] K. Kosaka, T. Uchida, K. Mikami, Y. Ohta, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2018**, *51*, 364.
- [5] T. Yokozawa, N. Harada, H. Sugita, Y. Ohta, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2019**, *25*, 10059.
- [6] M. Nojima, Y. Ohta, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5682.
- [7] J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184.
- [8] R. H. Lohwasser, M. Thelakkat, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3388.
- [9] J. Lawrence, E. Goto, J. M. Ren, B. McDearmon, D. S. Kim, Y. Ochiai, P. G. Clark, D. Laitar, T. Higashihara, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13735.
- [10] E. Scheler, P. Strohrriegel, *Liquid Crystals* **2007**, *34*, 667.
- [11] H. Wen, Z. Ge, Y. Liu, T. Yokozawa, L. Lu, X. Ouyang, Z. Tan, *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 3740.
- [12] I. C. Sanchez, *Macromolecules* **1979**, *12*, 980.
- [13] F. Panzer, H. Bässler, A. Köhler, *The journal of physical chemistry letters* **2017**, *8*, 114.
- [14] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
- [15] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [16] "HeliaSol® Die solare Lösung für Gebäude", can be found under <https://www.heliatek.com/de/> (03.09.2019).
- [17] "OLED65C8 65" OLED C8 4K TV - Energieeffizienzklasse: A (Skala A+++ bis D)", can be found under <https://www.lg.com/de/tv/lg-OLED65C8>.
- [18] "KOBRA P I LED", can be found under http://www.leipziger-leuchten.com/detailsseite/kategorie/lichtdesign/items/Kobra_P_1_OLED.html (22.01.2020).
- [19] a) J. Koenigsberger, K. Schilling, *Annalen der Physik* **1910**, *32*, 179; b) M. Volmer, *Ann. Phys.* **1913**, *345*, 775.

- [20]a) M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *Appl. Phys. Lett.* **1963**, *38*, 2042; b) W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229; c) W. Helfrich, W. G. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **1966**, *44*, 2902.
- [21]C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [22]C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [23]a) G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Communications* **1989**, *72*, 381; b) J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature* **1988**, *335*, 137; c) H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, *Synthetic Metals* **1987**, *18*, 699.
- [24]a) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539; b) R. Friend, J. Burroughes, D. Bradley, Patent WO 1990013148, 1989, **1990**.
- [25]J. R. Reynolds, B. C. Thompson, T. A. Skotheim (Eds.) *Handbook of Conducting Polymers, Fourth Edition*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2019**.
- [26]Y. Koike, *Fundamentals of Plastic Optical Fibers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [27]M. Ariu, D. G. Lidzey, M. Sims, A. J. Cadby, P. A. Lane, D. D. C. Bradley, *Nature* **2002**, *14*, 9975.
- [28]A. Hayer, A. L. T. Khan, R. H. Friend, A. Köhler, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 577.
- [29]C. Silva, D. M. Russell, A. S. Dhoot, L. M. Herz, C. m. Daniel, N. C. Greenham, A. C. Arias, S. Setayesh, K. M. Ilen, R. H. Friend, *Nature* **2002**, *14*, 9803.
- [30]R. Mauer, M. Kastler, F. Laquai, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2085.
- [31]U. Scherf, E.J.W. List, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 477.
- [32]A. Köhler, H. Bässler, *Electronic processes in organic semiconductors. An introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [33]P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1994**.
- [34]A. Kearwell, F. Wilkinson, *Transfer and Storage of Energy by Molecules*, John Wiley & Sons Ltd, New York, United States, **1969**.
- [35]a) M. Schubert, D. Dolfen, J. Frisch, S. Roland, R. Steyrlleuthner, B. Stiller, Z. Chen, U. Scherf, N. Koch, A. Facchetti et al., *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 369; b) N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, Univ. Science Books, Sausalito, Calif., **1991**.
- [36]H. Bässler, *phys. stat. sol. (b)* **1993**, *175*, 15.

- [37]a) S. T. Hoffmann, P. Schrögel, M. Rothmann, R. Q. Albuquerque, P. Strohrriegl, A. Köhler, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 414; b) V. Jankus, C.-J. Chiang, F. Dias, A. P. Monkman, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2013**, *25*, 1455.
- [38]J. Peet, E. Brocker, Y. Xu, G. C. Bazan, *Phys. Rev. B* **2008**, *20*, 1882.
- [39]D. W. Bright, F. B. Dias, F. Galbrecht, U. Scherf, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 67.
- [40]P. Prins, F. C. Grozema, B. S. Nehls, T. Farrell, U. Scherf, L. D. A. Siebbeles, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 353.
- [41]A. L. T. Khan, P. Sreearunothai, L. M. Herz, M. J. Banach, A. Köhler, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 477.
- [42]D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365.
- [43]R. J. Kline, D. M. DeLongchamp, D. A. Fischer, E. K. Lin, L. J. Richter, M. L. Chabinyc, M. F. Toney, M. Heeney, I. McCulloch, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7960.
- [44]a) F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 11; b) G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Phys. Rev. B* **2005**, *17*, 1581; c) T. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 583.
- [45]H.-G. Elias, *Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [46]H. R. Kricheldorf, *Polycondensation. History and new results*, Springer, Heidelberg, **2014**.
- [47]Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chemical reviews* **2009**, *109*, 5868.
- [48]A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich, *Metal-catalyzed cross-coupling reactions and more*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, **2014**.
- [49]M. Nojima, K. Kosaka, M. Kato, Y. Ohta, T. Yokozawa, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 79.
- [50]K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [51]R. D. McCullough, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, L. Miller, *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 279.
- [52]T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233.
- [53]R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Phys. Rev. B* **1999**, *11*, 250.
- [54]M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649.
- [55]E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526.

- [56] R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542.
- [57] A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1169.
- [58] a) B. W. Boudouris, C. D. Frisbie, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2008**, *41*, 67; b) C.-A. Dai, W.-C. Yen, Y.-H. Lee, C.-C. Ho, W.-F. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11036; c) T. Higashihara, K. Ohshimizu, A. Hirao, M. Ueda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9505; d) M. C. Iovu, C. R. Craley, M. Jeffries-EL, A. B. Krankowski, R. Zhang, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4733; e) M. C. Iovu, M. Jeffries-EL, E. E. Sheina, J. R. Cooper, R. D. McCullough, *Polymer* **2005**, *46*, 8582; f) Y. Lee, K.-I. Fukukawa, J. Bang, C. J. Hawker, J. K. Kim, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 8200; g) S.-J. Park, S.-G. Kang, M. Fryd, J. G. Saven, S.-J. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9931; h) M. Sommer, A. S. Lang, M. Thelakkat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7901; i) M. Urien, H. Erothu, E. Cloutet, R. C. Hiorns, L. Vignau, H. Cramail, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7033.
- [59] S. Yang, J. He, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4506.
- [60] L. Huang, S. Wu, Y. Qu, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8944.
- [61] A. E. Javier, S. R. Varshney, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3233.
- [62] M. C. Stefan, A. E. Javier, I. Osaka, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2009**, *42*, 30.
- [63] Z. J. Bryan, A. J. McNeil, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8395.
- [64] a) E. Elmalem, A. Kiriya, W. T. S. Huck, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9057; b) H. Fu, J. Li, Z. Zhang, H. Zhan, X. Li, Y. Cheng, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *738*, 55; c) L. Ying, P. Zalar, S. D. Collins, Z. Chen, A. A. Mikhailovsky, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, *24*, 6496.
- [65] T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7095.
- [66] T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 801.
- [67] L. Xue, Z. Lin, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1692.
- [68] a) H.-H. Zhang, C.-H. Xing, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13156; b) H.-H. Zhang, C.-H. Xing, Q.-S. Hu, K. Hong, *Macromolecules* **2015**, *48*, 967; c) J. K. Lee, S. Ko, Z. Bao, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 938; d) J. K. Park, J. Jo, J. H. Seo, J. S. Moon, Y. D. Park, K. Lee, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2011**, *23*, 2430.
- [69] F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6944.

- [70]a) C.-G. Dong, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10006; b) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020; c) S. K. Weber, F. Galbrecht, U. Scherf, *Organic letters* **2006**, *8*, 4039.
- [71]K. Kosaka, Y. Ohta, T. Yokozawa, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 373.
- [72]Z. Zhang, P. Hu, X. Li, H. Zhan, Y. Cheng, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1457.
- [73]a) Z. J. Bryan, M. L. Smith, A. J. McNeil, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 842; b) M. Verswyvel, C. Hoebbers, J. de Winter, P. Gerbaux, G. Koeckelberghs, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 5067; c) M. Verswyvel, P. Verstappen, L. de Cremer, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 5339.
- [74]a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402; b) U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- [75]M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **2000**, *12*, 1655.
- [76]a) M. Anni, R. Rella, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1559; b) Y. Yang, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2093.
- [77]A. Perevedentsev, Y. Sonnefraud, C. R. Belton, S. Sharma, A. E. G. Cass, S. A. Maier, J.-S. Kim, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, *Nature communications* **2015**, *6*, 5977.
- [78]G. Ryu, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3237.
- [79]A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 59.
- [80]K. C. Park, L. R. Dodd, K. Levon, T. K. Kwei, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7149.
- [81]A. C. Grimsdale, K. Müllen in *Advances in Polymer Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, pp. 1–82.
- [82]M. Leclerc, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2867.
- [83]M. Knaapila, A. P. Monkman, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2013**, *25*, 1090.
- [84]a) M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465; b) M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433-L1435.
- [85]a) E. P. Woo, M. Inbasekaran, W. Shiang, Roof, G. R., 1997, International Patent WO 97/05184; b) M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, **1998 US Patent 5 777 070**; c) M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, M. Bernius, L. Wujkowski, *Synthetic Metals* **2000**, *111-112*, 397; d) M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, L. Wujkowski, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2000**, *11*, 111; e) M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Phys. Rev. B* **2000**, *12*, 1737; f) M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, L. Wujkowski, *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 55.

- [86] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Phys. Rev. B* **1999**, *11*, 671.
- [87] A. C. Grimsdale, K. Müllen in *Polyfluorenes* (Eds.: U. Scherf, D. Neher), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 1–48.
- [88] J.-F. Morin, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 761.
- [89] A. Siove, D. Adès, *Polymer* **2004**, *45*, 4045.
- [90] a) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J.M.J. Fréchet, *Phys. Rev. B* **2003**, *15*, 1519; b) R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312; c) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang et al., *Nature materials* **2006**, *5*, 328; d) A. Salleo, *Materials Today* **2007**, *10*, 38; e) H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig et al., *Nature* **1999**, *401*, 685; f) H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 406.
- [91] P.-L. T. Boudreault, N. Blouin, M. Leclerc in *Polyfluorenes* (Eds.: U. Scherf, D. Neher), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 99–124.
- [92] a) J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4831; b) J. I.G. Cadogan, *Synthesis* **1969**, *1969*, 11; c) T. Kitawaki, Y. Hayashi, A. Ueno, N. Chida, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6792; d) A. Kuwahara, K. Nakano, K. Nozaki, *The Journal of organic chemistry* **2005**, *70*, 413; e) H. Leditschke, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 522; f) P. A. S. Smith, B. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2435.
- [93] a) G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, L. Antolini, O. Pudova, A. Bongini, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5497; b) G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, V. Fattori, M. Cocchi, F. Cacialli, G. Gigli, R. Cingolani, *Phys. Rev. B* **1999**, *11*, 1375; c) T. Yamamoto, Z.-h. Zhou, T. Kanbara, M. Shimura, K. Kizu, T. Maruyama, Y. Nakamura, T. Fukuda, B.-L. Lee, N. Ooba et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10389.
- [94] N. Blouin, M. Leclerc, *Accounts of chemical research* **2008**, *41*, 1110.
- [95] a) P. F. Barbara, A. J. Gesquiere, S.-J. Park, Y. J. Lee, *Accounts of chemical research* **2005**, *38*, 602; b) Hu, Yu, Wong, Bagchi, Rossky, Barbara, *Nature* **2000**, *405*, 1030; c) L. J. Rozanski, C. W. Cone, D. P. Ostrowski, D. A. Vanden Bout, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4524.

- [96]a) M. Ariu, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, *Synthetic Metals* **2000**, *111-112*, 607; b) M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. S. Whitehead, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810; c) T. Kreouzis, D. Poplavskyy, S. M. Tuladhar, M. Campoy-Quiles, J. Nelson, A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 141; d) M. Sims, K. Zheng, M. C. Quiles, R. Xia, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, P. Etchegoin, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, *17*, 6307.
- [97]a) A. Kolinski, J. Skolnick, R. Yaris, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *85*, 3585; b) F. Panzer, H. Bäessler, R. Lohwasser, M. Thelakkat, A. Köhler, *The journal of physical chemistry letters* **2014**, *5*, 2742.
- [98]a) W. Chunwaschirasiri, B. Tanto, D. L. Huber, M. J. Winokur, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 107402; b) M. Knaapila, D. W. Bright, B. S. Nehls, V. M. Garamus, L. Almásy, R. Schweins, U. Scherf, A. P. Monkman, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6453.
- [99] M. Grell, D.D.C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E. P. Woo, M. Soliman, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439.
- [100] D. D. C. Bradley, M. Grell, X. Long, H. Mellor, A. W. Grice, M. Inbasekaran, E. P. Woo in *SPIE Proceedings* (Eds.: Z. V. Vardeny, L. J. Rothberg), SPIE, **1997**, p. 254.
- [101] a) F. B. Dias, A. L. Maçanita, J. Seixas de Melo, H. D. Burrows, R. Güntner, U. Scherf, A. P. Monkman, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *118*, 7119; b) M. M.-L. Grage, P. W. Wood, A. Ruseckas, T. Pullerits, W. Mitchell, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, V. Sundström, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *118*, 7644; c) S. C. J. Meskers, J. Hübner, M. Oestreich, H. Bäessler, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9139.
- [102] a) H. Azuma, T. Kobayashi, Y. Shim, N. Mamedov, H. Naito, *Organic Electronics* **2007**, *8*, 184; b) A. P. Caricato, M. Anni, M. G. Manera, M. Martino, R. Rella, F. Romano, T. Tunno, D. Valerini, *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 9659; c) E. Da Como, K. Becker, J. Feldmann, J. M. Lupton, *Nano letters* **2007**, *7*, 2993; d) S. Kilina, E. R. Batista, P. Yang, S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, D. L. Smith, *ACS nano* **2008**, *2*, 1381; e) G. Ryu, R. Xia, D. D. C. Bradley, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 56205; f) W. C. Tsoi, A. Charas, A. J. Cadby, G. Khalil, A. M. Adawi, A. Iraqi, B. Hunt, J. Morgado, D. G. Lidzey, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 600.
- [103] G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007.
- [104] A. J. Heeger, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 2354.

- [105] M. Ariu, M. Sims, M. D. Rahn, J. Hill, A. M. Fox, D. G. Lidzey, M. Oda, J. Cabanillas-Gonzalez, D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 402.
- [106] A. Perevedentsev, N. Chander, J.-S. Kim, D. D. C. Bradley, *Journal of polymer science. Part B, Polymer physics* **2016**, *54*, 1995.
- [107] a) Y. Koizumi, S. Seki, S. Tsukuda, S. Sakamoto, S. Tagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9036; b) K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, B. S. Nehls, F. Galbrecht, D. Q. Gao, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 364; c) X. Chen, H.-E. Tseng, J.-L. Liao, S.-A. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17496; d) U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Göbel, K. Müllen, H. Bässler, *Chemical Physics Letters* **1995**, *240*, 373.
- [108] Y. Honmou, S. Hirata, H. Komiyama, J. Hiyoshi, S. Kawauchi, T. Iyoda, M. Vacha, *Nature communications* **2014**, *5*, 4666.
- [109] a) K. L. Chan, M. Sims, S. I. Pascu, M. Ariu, A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2147; b) Y.-Y. Liu, J.-Y. Lin, Y.-F. Bo, L.-H. Xie, M.-D. Yi, X.-W. Zhang, H.-M. Zhang, T.-P. Loh, W. Huang, *Organic letters* **2016**, *18*, 172.
- [110] Y.-F. Bo, Y.-Y. Liu, H. Soleimaninejad, M.-N. Yu, L.-H. Xie, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, W. Huang, *The journal of physical chemistry. A* **2019**, *123*, 2789.
- [111] C. W. Cone, R. R. Cheng, D. E. Makarov, D. A. Vanden Bout, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12380.
- [112] L. Zhao, T. Komino, D. H. Kim, M. H. Sazzad, D. Pitrat, J.-C. Mulatier, C. Andraud, J.-C. Ribierre, C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 11557.
- [113] H. C. Chen, P. Sreearunothai, A. R. Cook, S. Asaoka, Q. Wu, J. R. Miller, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 5959.
- [114] L. S. Chinelatto, J. del Barrio, M. Piñol, L. Oriol, M. A. Matranga, M. P. de Santo, R. Barberi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2010**, *210*, 130.
- [115] T. Shiraki, S. Shindome, F. Toshimitsu, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5103.
- [116] a) G. Broszeit, F. Diepenbrock, O. Gräf, D. Hecht, J. Heinze, H.-D. Martin, B. Mayer, K. Schaper, A. Smie, H.-H. Strehblow, *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, *1997*, 2205; b) J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, H. Le Dao, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1097.
- [117] D. Beljonne, J. Cornil, R. H. Friend, R. A. J. Janssen, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6453.

- [118] a) K. Müllen, *Pure and Applied Chemistry* **1993**, *65*, 89; b) J. M. Tour, *Chemical reviews* **1996**, *96*, 537.
- [119] T. Goodson, W. Li, A. Gharavi, L. Yu, *Phys. Rev. B* **1997**, *9*, 639.
- [120] P. F. van Hutten, J. Wildeman, A. Meetsma, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5910.
- [121] a) J.-F. Eckert, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, S.-G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7467; b) N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Phys. Rev. B* **1995**, *7*, 647.
- [122] J. H. Schön, A. Dodabalapur, C. Kloc, B. Batlogg, *Science (New York, N.Y.)* **2000**, *290*, 963.
- [123] S. H. Lee, T. Tsutsui, *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 76.
- [124] R. Anémian, J.-C. Mulatier, C. Andraud, O. Stéphan, J.-C. Vial, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2002**, 1608.
- [125] Y. Geng, A. Trajkovska, D. Katsis, J. J. Ou, S. W. Culligan, S. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8337.
- [126] J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2004**, *10*, 2681.
- [127] F. Hinderer, R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1816.
- [128] F. M. Pasker, S. M. Le Blanc, G. Schnakenburg, S. Höger, *Organic letters* **2011**, *13*, 2338.
- [129] T. Suzuki, T. Yamamoto, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10148.
- [130] S. K. Maier, S.-S. Jester, U. Müller, W. M. Müller, S. Höger, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, *47*, 11023.
- [131] a) Y. Kitamoto, T. Namikawa, D. Ikemizu, Y. Miyata, T. Suzuki, H. Kita, T. Sato, S. Oi, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9122; b) Y. Sagara, K. Shizu, H. Tanaka, H. Miyazaki, K. Goushi, H. Kaji, C. Adachi, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 360; c) Y. Wada, K. Shizu, S. Kubo, K. Suzuki, H. Tanaka, C. Adachi, H. Kaji, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 183303.
- [132] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2017**, *29*.
- [133] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75.
- [134] A. Hameurlaine, W. Dehaen, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 957.
- [135] X. Yang, R. Lu, F. Gai, P. Xue, Y. Zhan, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 1088.

- [136] T. Xu, R. Lu, X. Liu, P. Chen, X. Qiu, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1809.
- [137] X. Liu, R. Lu, T. Xu, D. Xu, Y. Zhan, P. Chen, X. Qiu, Y. Zhao, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 53.
- [138] T. Xu, R. Lu, M. Jin, X. Qiu, P. Xue, C. Bao, Y. Zhao, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 6883.
- [139] G. Hong, C. Qian, P. Xue, X. Liu, Q. Wang, M. Liu, P. Gong, R. Lu, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6155.
- [140] Z. Zhao, X. Xu, H. Wang, P. Lu, G. Yu, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 594.
- [141] a) G. He, G. Zhang, F. Lü, Y. Fang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1494; b) S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chemical reviews* **2007**, *107*, 1339.
- [142] M. Sonntag, P. Strohrriegl, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4736.
- [143] A. Sui, X. Shi, S. Wu, H. Tian, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5436.
- [144] E. Scheler, P. Strohrriegl, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1410.
- [145] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [146] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686.
- [147] R. Wang, W.-Z. Wang, S. Lu, T. Liu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4993.
- [148] J. Richardson, C. Jones, *Journal of Catalysis* **2007**, *251*, 80.
- [149] M. Jayakannan, X. Lou, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1454.
- [150] a) G. Marzoni, W. L. Garbrecht, *Synthesis* **1987**, *1987*, 651; b) N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Phys. Rev. B* **2007**, *19*, 2295.
- [151] a) J. Gierschner, J. Cornil, H.-J. Egelhaaf, *Phys. Rev. B* **2007**, *19*, 173; b) Rauscher, Bässler, Bradley, Hennecke, *Physical review. B, Condensed matter* **1990**, *42*, 9830.
- [152] a) C. Chi, C. Im, G. Wegner, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *124*, 24907; b) A. Köhler, S. T. Hoffmann, H. Bässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11594.
- [153] A. L.T. Khan, M. J. Banach, A. Köhler, *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 905.
- [154] A. Monkman, C. Rothe, S. King, F. Dias in *Polyfluorenes* (Eds.: U. Scherf, D. Neher), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 187–225.
- [155] G. Jaeger, *Archive for History of Exact Sciences* **1998**, *53*, 51.
- [156] a) G. R. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**; b) P. H. Lindenmeyer, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *46*, 1902.

7 Poster, Präsentation und Publikation

Poster

Controlled Synthesis of Polydialkylfluorene with Narrow Molecular Weight Distribution

Light Harvesting Processes Konferenz, Bad Staffelstein, März 2017

Polydialkylfluorene with narrow molecular weight distribution

Bayeruther Polymer Symposium, Bayreuth, September 2017

Polydialkylfluorene with narrow molecular weight distribution

6. SolTech Konferenz, München, Oktober 2017

Polydialkylfluorene with narrow molecular weight distribution

Gordon Research Konferenz und Seminar, Barga, Italien, Juni 2018

Polydialkylfluorene with narrow molecular weight distribution

7. SolTech Konferenz, Würzburg, Oktober 2018

Polydialkylfluorene with narrow molecular weight distribution

14. Internationales Symposium über funktionelle π -Elektronensysteme, Berlin, Juni 2019

Präsentation

MALDI-ToF of polyfluorenes for the analysis of molecular weight distribution and endgroups

21. MALDI Kolloquium, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, Mai 2017

Publikation

A versatile approach to well defined oligofluorenes and polyfluorenes with low dispersity

Julia Wollmann, Frank-Julian Kahle, Irene Bauer, Anna Köhler und Peter Strohriegel

wird eingereicht

8 Anhang

Tabelle 10: Bestimmung der Dispersität von OFO7 durch Signalhöhe n_i des jeweiligen Molekulargewichts M_i des Oligomers n anhand eines MALDI Spektrums.

Anzahl Wiederholungseinheit [n]	Molekulargewicht [M_i]	Signalhöhe n_i	$n_i M_i$	$n_i M_i^2$
8	3112	0,22	684,64	2130600
9	3501	1	3501	12257001
10	3890	0,9	3501	13618890
11	4279	0,52	2225	9521117
12	4668	0,24	1120	5229654
13	5057	0,001	5	25829
		Σn_i	$\Sigma n_i M_i$	$\Sigma n_i M_i^2$
		2,88	11037	42783091

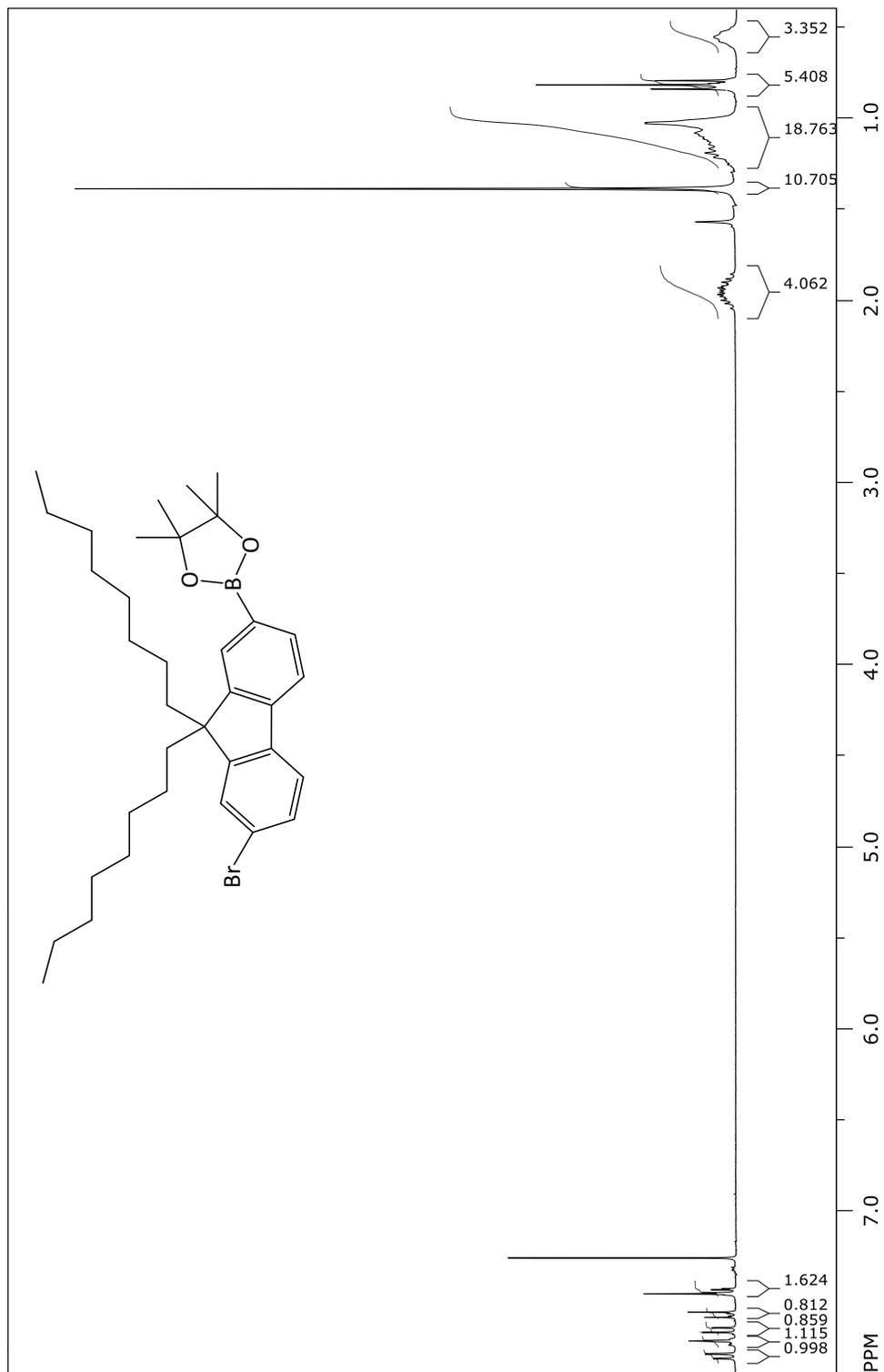


Abbildung 79: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des AB-Monomers 9,9-Dioctyl-2-brom-7-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl-fluoren mittels Borylierung.

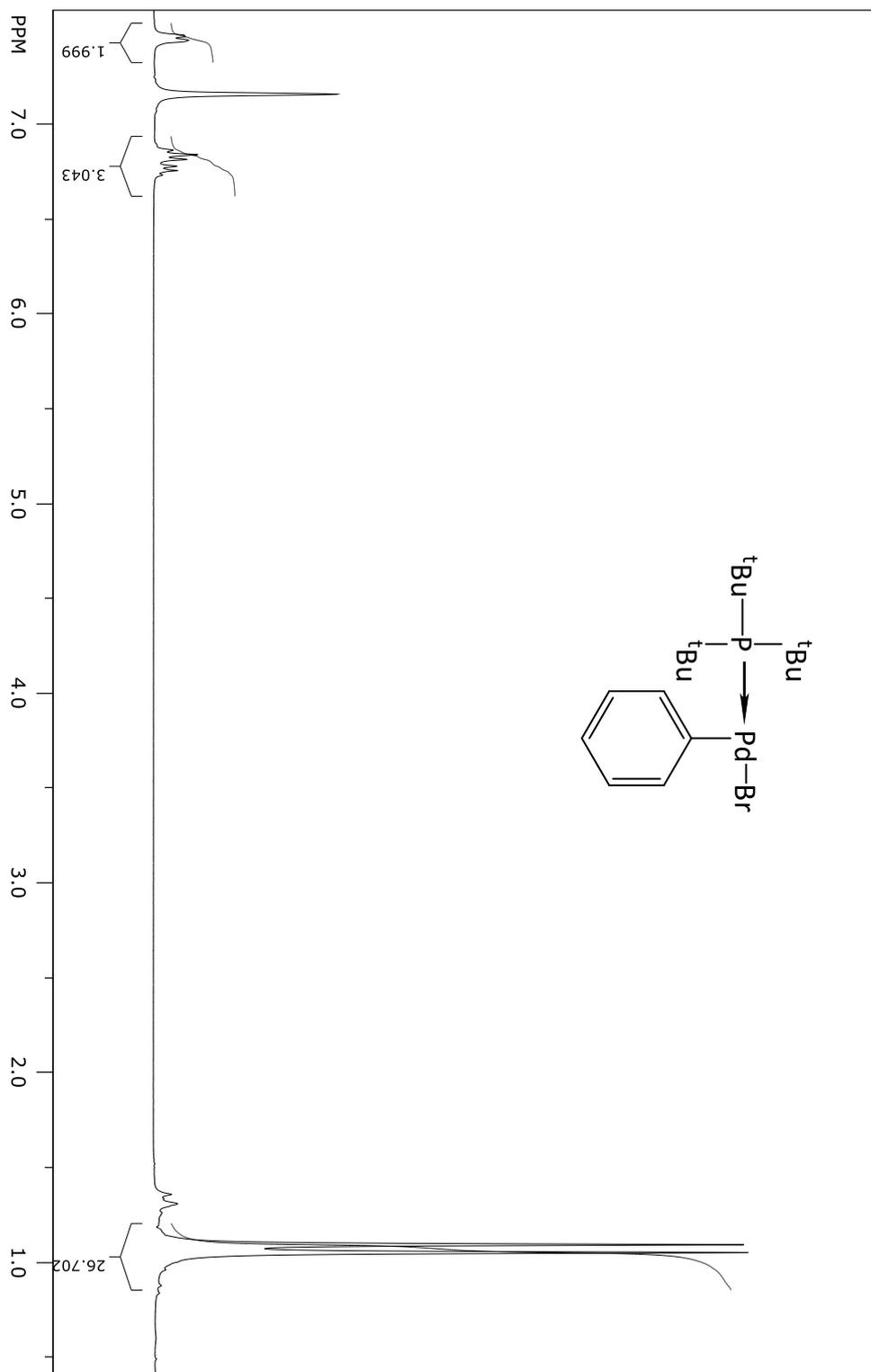


Abbildung 80: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Katalysators $t\text{Bu}_3\text{PPd}(\text{Ph})\text{Br}$.

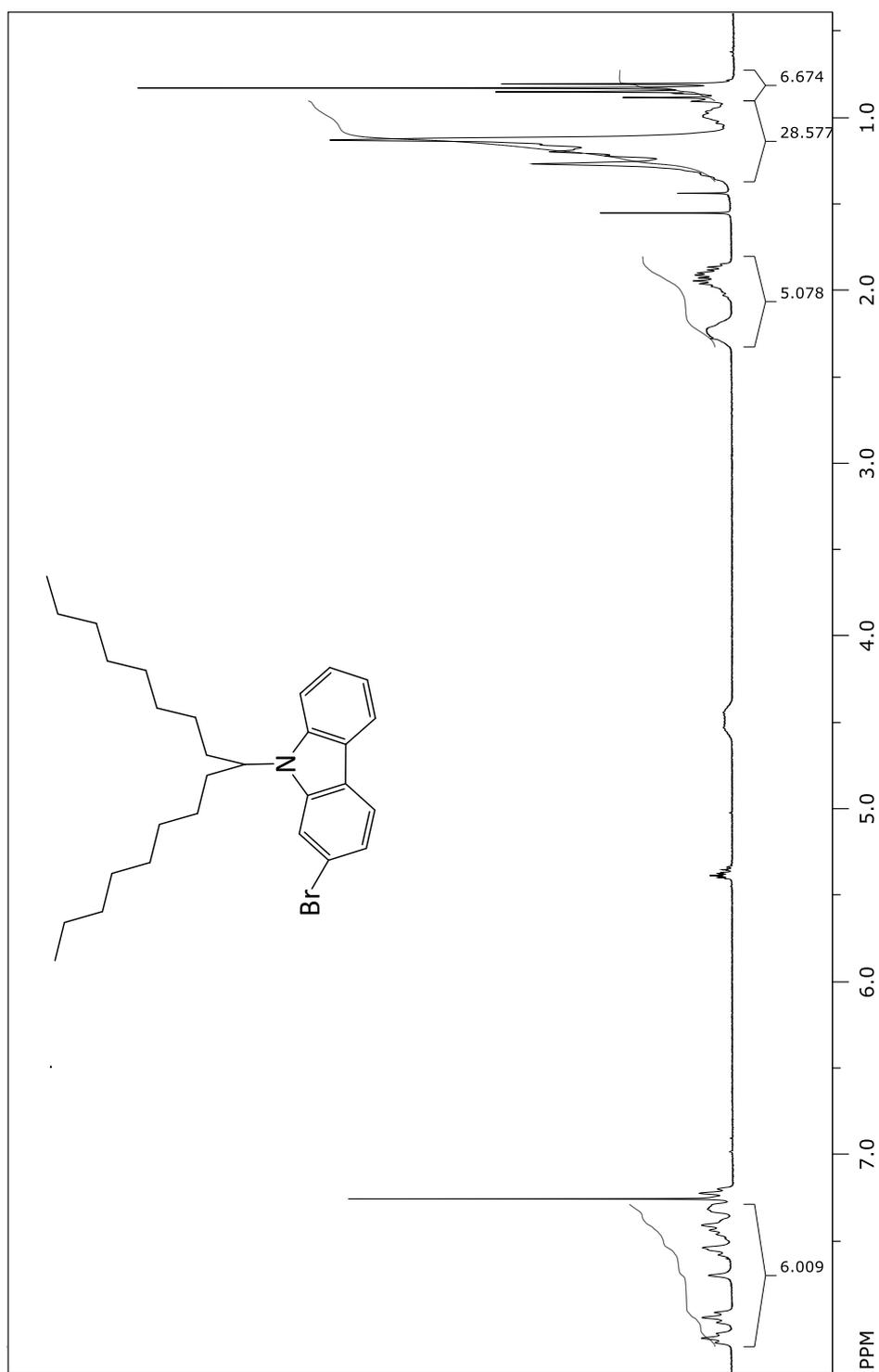


Abbildung 81: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Endcappers 2-Brom-9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazol.

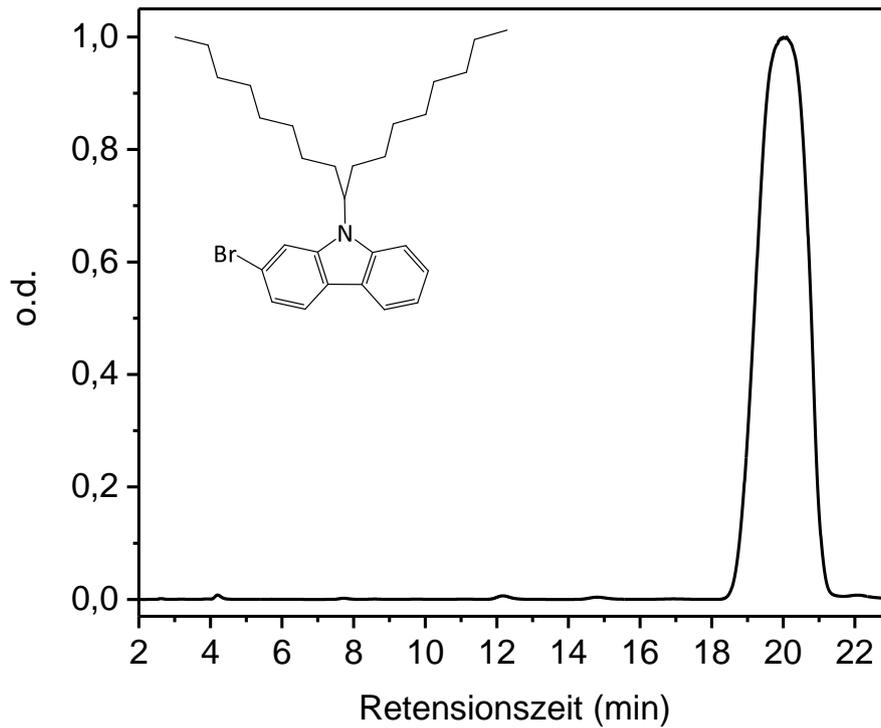


Abbildung 82: HPLC Spektrum des Endcappers 2-Brom-9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazol.

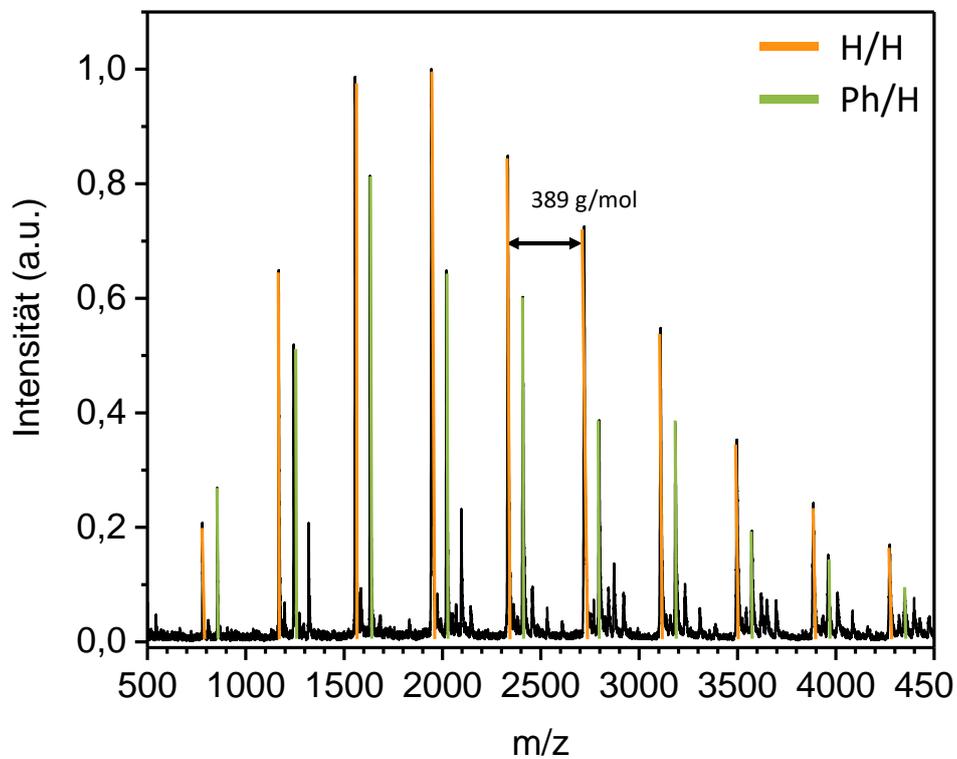


Abbildung 83: MALDI-ToF Spektrum des Poly-9,9-di-n-octylfluorens mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator und 40 mol% Endcapper.

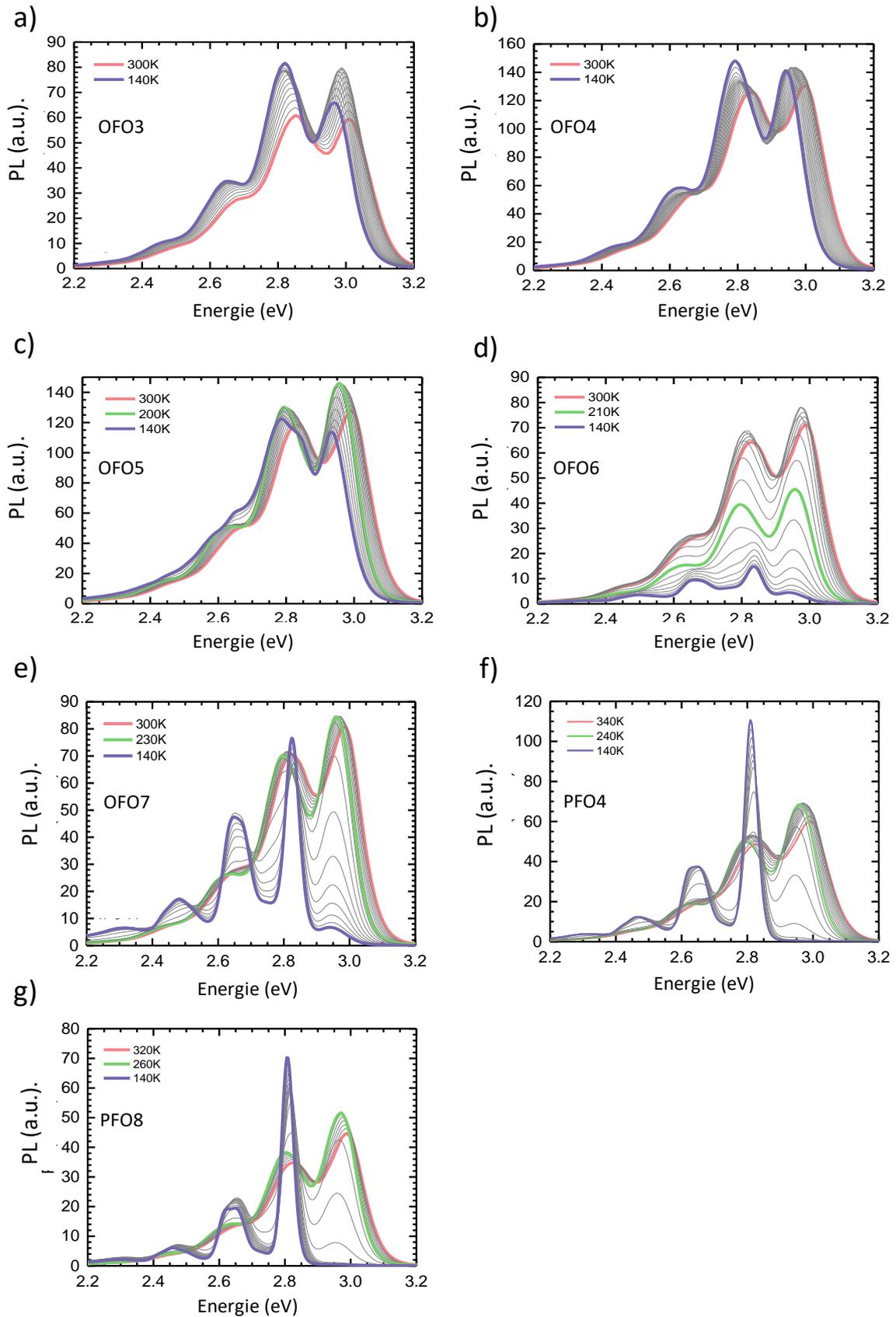


Abbildung 84: Temperaturabhängige Emissions- bzw. Photolumineszenzspektren verschiedener Proben bei 300 und 140 K. (von Dr. F.-J. Kahle, Universität Bayreuth).

9 Danksagung

„Jeder braucht eine Chance“

Herr Strohriegl danke für das Vertrauen, die Chance zu promovieren und ihre Offene-Tür-Politik. Die Promotion ist wirklich eine große Sache für mich und Ihre Betreuung war sehr unterstützend dabei!

Eine Chemikerin ist nichts ohne ihr Labor: In diesem Sinne ein Dankeschön an Herrn Schmidt für den Laborplatz an seinem Lehrstuhl mit einer Ausstattung was das Herz begehrt.

„Jeder braucht mal Hilfe“

In der Phase der schriftlichen Verfassung meiner Doktorarbeit möchte ich allen danken die mir die Promotion nicht zugetraut haben – das war eine wahnsinnige Motivation es gerade eben doch zu schaffen! Ein viel größeres Dankeschön geht an Peter Strohriegl, Chris Beck, Markus Drummer, Labor Harmonie (David Nardini und Daniel Kremer) und an meine Schwestern Andrea und Sabine für das super strenge und geduldige Korrigieren.

#TeamPrintingApril2020

„Jeder Forscher braucht nette Kollegen“

Danke Klaus Kreger für den wahnsinnigen kompetenten Input bezüglich der prepGPC, an den Mittagstisch (Chris Beck, Andi Schedl, Francesco Rodella, Nora Meides, Felix Krohn und Markus Drummer), Jutta Failner für unsere intensive Zusammenarbeit an der HPLC und an Alex Kern und Jonas Mayer für den IT-technischen und handwerklichen Support. David Nardini super cool, dass du mit mir das Tandem ‚gefahren‘ bist. Sowie an mein Labor 595 über die letzten Jahre (Daniel Wagner, Christina Saller, Philipp Knauer und Irene Bauer). Dank auch an die komplette Belegschaft der MC I.

„Jeder Chemiker braucht einen Physiker zum Freund“

Durch das Graduiertenkolleg 1640 konnte ich viele nette Physiker kennenlernen, fachliche und gesellschaftliche wertvolle Erfahrungen sammeln. Besonders danken möchte ich Dr. Frank-Julian Kahle. Julian ist eine bemerkenswerte Mischung aus wahnsinnig kompetent und super

nett! Ich habe ihn nicht nur als Kooperationspartner, Physiker-meines-Vertrauens, sondern auch als SolTech-Studentenvertretungs-Kollege stets zu schätzen gewusst.

„Jeder Doktorand braucht wissbegierige Studenten“

Tatkräftig im Labor zur Seite standen mir meine Praktikanten (Lukas Dietz, Timon Schönauer und Dennis Schröder), Bacheloranten (Stefan Reicher und Rebecca Suckfüll) und meine Masterantin (Franka Gruschwitz) – danke dafür.

„Jeder Mensch braucht Freunde“

Hier möchte ich meinen Kommilitonen und gleichzeitig Freunden aus der AC danken: Bernadette, Gaby, Christoph, Katja. Viel Kaffee und manchmal was Fachliches – die perfekte Mischung.

Sportlichen Dank an die Aikido-Padawans und an meinem Aikido-Häuptling Stefanos.

„Jede Frau braucht Frauenpower“

Danke für die vielen kollegialen Beratungen an die Powerfrauen Marion Breunig, Theresa Schilling, Sandra Weiß, Vanessa Boritzki und Eleni Milona.

„Jeder Mensch braucht mindestens ein Vorbild“

Ich habe sogar zwei: Sabine und Andrea. Verdammt habt ihr die Messlatte hochgesteckt! Aber das hat mir den Biss gegeben durch alle chemischen, frustrierenden und zwischenmenschlichen Tiefen hindurch zu manövrieren.

„Jeder Student braucht Unterstützung“

Mama, Papa danke! Ihr habt nie Zweifel an meiner Studienwahl und meinen beruflichen Entscheidungen geäußert und mich finanziell unterstützt. Respekt dafür, ich selbst war mir ja nicht immer so sicher ob alles gut geht ;-).

Meinen größten Dank kann man keiner Kategorie zuordnen: Felix Bauer danke für die witzige, liebevolle, tiefe Unterstützung - You're my man!

10 Eidesstattliche Versicherung und Einverständniserklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hiermit erkläre ich, dass ich keinerlei frühere Promotionsversuche unternommen habe. Ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

Zusätzlich erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Außerdem erkläre ich mich einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Prüfung unterzogen werden kann.

Des Weiteren erkläre ich mich einverstanden, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

.....

Ort, Datum

.....

Unterschrift