

**Einstellen der Löslichkeit, Reaktivität und der biologischen
Eigenschaften von konjugierten Makromolekülen
durch Modifikationen der Peripherie**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

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

Leonid Pevzner
geboren am 13.09.1984 in Charkow (Ukraine)

Mainz, 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2009 bis März 2013 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

D77

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung & Zielsetzung	16
1.1	Konjugierte Makromoleküle.....	16
1.1.1	Polyfluorene und Polycarbazole.....	18
1.1.1.1	Polymersynthesen	18
1.1.1.2	Allgemeine Eigenschaften	21
1.1.1.3	Optoelektronische Eigenschaften	22
1.1.2	Polyphenylen-Dendrimere	24
1.1.2.1	Synthese von PPD	24
1.1.2.2	Einstellen der Eigenschaften von PPD.....	26
1.1.2.3	Core-Shell-Partikel auf PPD-Basis.....	27
1.2	Gezielte Einstellung von PF- und PCbz-Eigenschaften durch Seitenketten	28
1.2.1	Einstellen der Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	28
1.2.1.1	Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln	29
1.2.1.2	Löslichkeit in perfluorierten Lösungsmitteln.....	30
1.2.2	Amphiphilie und Selbstorganisation durch polare oder ionische Seitenketten.....	32
1.2.3	Detektion und Unterdrückung von Aggregation	34
1.2.3.1	Detektion und Untersuchung von Aggregaten in Lösung	34
1.2.3.2	Methoden zur Vermeidung von Aggregation.....	35
1.3	Methoden zur Herstellung von Titanoxid-Nanostäbchen und deren Polymerkompositen..	37
1.3.1	Einleitung zu oxidischen Nanopartikeln	37
1.3.2	Sol-Gel-Verfahren.....	38
1.3.3	Hydrothermalsynthese.....	39
1.3.4	Aerosol-Flammensynthese.....	40
1.4	Aufbau und Herstellung von OLEDs und PLEDs.....	41
1.4.1	Aufbau von OLEDs	41
1.4.2	Mehrschicht-OLEDs	43
1.5	Zielsetzung und Motivation.....	46
1.5.1	Kammpolymere mit polyanionischen Seitenketten als formdefinierte Template für Sol-Gel-Reaktionen	46
1.5.2	Orthogonal lösliche Materialien für PLEDs.....	47

1.5.3	Neuartige Polyphenylen-Dendrimere mit Polyelektrolyt-Seitenketten.....	48
2.	Synthese von wenig aggregierenden, amphiphilen Polyfluorenen und Polyfluoren-Kammpolymeren.....	50
2.1	Allgemeines Synthesekonzept.....	50
2.1.1	Methoden zum Pfropfen von Polymeren an Polyfluorene	50
2.1.2	Einstellen der Löslichkeit und Polarität durch Verwendung von Comonomeren	52
2.2	Synthese von Polyfluorenen mit ATRP-Initiator und Alkylspacer in den Seitenketten.....	53
2.2.1	Funktionalisierung der Seitenketten des Monomers.....	53
2.2.2	Polymeranaloge Modifikation der Seitenketten	54
2.3	Synthese von Polyfluorenen-Kammpolymeren durch 1,3-dipolare Cycloaddition.....	56
2.3.1	Syntheseansatz mittels „grafting from“	56
2.3.2	Syntheseansatz mittels „grafting onto“	67
2.3.3	Erkenntnisse für weiteren Syntheseweg.....	77
2.4	Synthese von dendronisierten Polyfluorenen und Fluoren-Carbazol-Copolymeren	78
2.4.1	Synthese von löslichen, wenig aggregierenden Polyfluoren und Fluoren-Carbazol-Copolymeren mit freien OH-Gruppen in den Seitenketten	79
2.4.2	Polymeranaloge PEGylierung von dendronisierten Polyfluorenen.....	83
2.4.3	Einführen von ATRP initiierenden Gruppen in die Seitenketten von dendronisierten Polyfluorenen und Fluoren-Carbazol-Copolymeren	86
2.5	Synthese von Kammpolymeren mit dendronisierten Polyfluoren- oder Fluoren-Carbazol-Copolymer-Hauptketten	89
2.5.1	„Grafting from“ mittels ATRP von <i>tert</i> -Butylacrylat.....	89
2.5.2	Entschützen der PtBA-Seitenketten zu PAA.....	91
2.5.3	„Grafting from“ von TMS-HEMA mittels ATRP.....	94
2.5.4	Entschützen der TMS-HEMA Seitenketten.....	96
2.6	Zusammenfassung.....	97
3.	Untersuchung des Aggregationsverhaltens von amphiphilen Polyfluorenen durch DLS	99
3.1	Methode zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens von PF.....	99
3.2	Untersuchung von PF mit unpolaren Seitenketten.....	102
3.3	Untersuchung von amphiphilen PF mit polaren Seitenketten.....	104

4. Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien und formanisotroper Nanopartikel mittels Sol-Gel-Chemie.....	108
4.1 Synthese und Charakterisierung von PF-TiO ₂ Hybridmaterialien	108
4.2 Synthese und Charakterisierung von formanisotropen TiO ₂ -Partikeln aus PF-TiO ₂ Hybridpartikeln.....	114
4.2.1 Kristalleigenschaften der TiO ₂ -Partikel.....	114
4.2.2 SEM-Untersuchung der TiO ₂ -Partikel	115
4.2.2.1 Ergebnisse der SEM-Untersuchung	115
4.2.2.2 Diskussion der Ergebnisse	117
4.3 Vergleich der Sol-Gel-Reaktionen mit Ti- und Si-Vorläufern.....	119
4.3.1 Synthese und Charakterisierung von PF-SiO ₂ Hybridmaterialien.....	119
4.3.2 SEM-Untersuchung der SiO ₂ -Partikel	120
4.3.3 In-Situ Hydrophobierung von TiO ₂ - und SiO ₂ -Partikeln.....	121
4.4 Zusammenfassung.....	122
5. Synthese und Charakterisierung von Polyfluorenen mit R ^F in den Seitenketten.....	124
5.1 Synthese und Charakterisierung von fPF	124
5.1.1 Synthese von PF mit linearen R ^F -Seitenketten.....	124
5.1.2 Synthese von PF mit kurzen, verzweigten R ^F in den Seitenketten.....	125
5.1.3 Synthese von Copolymeren mit linearen und verzweigten R ^F in den Seitenketten....	129
5.2 Löslichkeitsverhalten der synthetisierten fPF	131
5.3 Untersuchung durch UV-Vis Absorptions- und Emissionsspektroskopie.....	132
6. PLEDs mit Polyfluorenen unter Ausnutzung der orthogonalen Löslichkeit	135
6.1 Mehrschicht-LEDs mit PEG-PF als Elektronenleiter/Lochblocker Schicht.....	135
6.1.1 Anordnung der Energieniveaus im Dreischicht-System mit PEG-PF	135
6.1.2 Untersuchung der Elektrolumineszenz und der Effizienz der Dreischichtanordnung	137
6.2 PLEDs mit orthogonal prozessierbaren, fluorophilen fPF	142
6.2.1 Charakterisierung der Elektrolumineszenz von fPF in Einschicht-LEDs	142
6.2.2 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften und Benetzbarkeit von fPF.....	143
7. Synthese von PPD mit polarer Polymerperipherie.....	147
7.1 Darstellung von PPD mit ATRP-initiiierenden Gruppen in der Peripherie	147

7.1.1	Konvergenter Weg durch Funktionalisierung des CP mit ATRP-initiiierenden Gruppen	148
7.1.2	Linearer Weg zur Herstellung des von PDI-G1-ATRP.....	149
7.2	Synthese von unterschiedlichen PPD mit polarer Hülle.....	150
7.2.1	Synthese von G1-PPD mit PEG in der Peripherie	150
7.2.2	Pfropfen von PtBA und P(Boc-AEMA)-Blöcken mit anschließendem Entschützen	152
7.2.3	Statistisches Pfropfen von PDMAEMA und PtBA mit anschließenden Entschützen... ..	155
7.2.4	Pfropfen von PDMAEMA mit anschließender Betainisierung.....	158
8.	Interaktion von Dendrimeren mit PDI-Farbstoffkern und polaren Polymeren in der Peripherie mit HeLa-Zellen.....	163
8.1	Aggregationsverhalten in biologischen Medien.....	163
8.2	Untersuchung der Aufnahme in HeLa-Zellen	164
8.3	Untersuchung der Zytotoxizität.....	168
8.4	Zusammenfassung.....	169
9.	Zusammenfassung.....	171
9.1	Amphiphile Kammpolymere mit konjugiertem, steifem Rückgrat	172
9.1.1	Synthese	172
9.1.2	Aggregationsverhalten von PF und PF-Kammpolymeren	173
9.1.3	Herstellung definierter organisch-anorganischer Hybridpartikel und TiO ₂ -Nanopartikel durch Sol-Gel-Reaktion mit Kammpolymer-Templaten.....	174
9.2	PF mit ungewöhnlichem Löslichkeitsverhalten für orthogonale Verarbeitung in PLEDs....	176
9.2.1	Polar lösliche Polyfluorene	176
9.2.2	Polyfluorene mit teilperfluorierten Seitenketten	176
9.3	Neuartige Polyphenylen-Dendrimere mit Polyelektrolyt-Seitenketten.....	178
10.	Experimentalteil	181
10.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	181
10.2	Physikalische und analytische Methoden	181
10.2.1	NMR-Spektroskopie.....	181
10.2.2	IR-Spektroskopie.....	182
10.2.3	Massenspektrometrie	182
10.2.4	UV-vis-Spektroskopie	182
10.2.5	Fluoreszenz-Spektroskopie.....	182

10.2.6	Lichtstreuung.....	182
10.2.7	Atomkraftmikroskopie (AFM).....	182
10.2.8	Pulverdiffraktometrie (XRD).....	182
10.2.9	Rasterelektronenmikroskopie (SEM).....	182
10.2.10	Analytische Gelpermeationschromatographie (GPC)	183
10.2.11	Thermogravimetrie (TGA).....	183
10.2.12	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	183
10.2.13	Elementaranalyse	183
10.3	Synthesevorschriften.....	183
10.3.1	Darstellung der Fluoren- und Carbazol-Monomere	183
10.3.1.1	2,7-Dibrom-9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-acetat)-fluoren (BrFln-OAc).....	184
10.3.1.2	2,7-Dibrom-9,9-bis(1-hexan-6-ol)-fluoren (BrFln-OH).....	184
10.3.1.3	2,7-Dibrom-9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-(2-brom-2-methylpropanoat))-fluoren (BrFln-ATRP)	185
10.3.1.4	2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-(2- brom-2-methylpropanoat))-fluoren (BFln-ATRP)	185
10.3.1.5	2,7-Dibrom-9,9-bis(1-pent-4-in)-fluoren (BrFln-CCH)	186
10.3.1.6	2,7-Dibrom-9,9-bis((pent-1-in-5,1-diyl)-triisopropylsilan)-fluoren (BrFln-TIPS)..	186
10.3.1.7	2,7-Dibrom- <i>N</i> -(3-(5',6'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)- carbazol (BrCbz-OMe)	187
10.3.1.8	2,7-Dibrom-9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'- yl)propyl)-fluoren (BrFln-OMe)	187
10.3.1.9	2,7-Dibrom-9,9-bis(3-((1,1- <i>H,H</i> -perfluorooctyl)oxy)propyl)-fluoren (AA-fFln-lin)	188
10.3.1.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Perfluoralkylierung von Polyphenolen	188
10.3.1.11	Methyl-3,5-bis(1,1- <i>H,H</i> -perfluorbutoxy)benzoat (MeOBz-35).....	189
10.3.1.12	Methyl-3,4,5-tris(1,1- <i>H,H</i> -perfluorbutoxy)benzoat (MeOBz-3,4,5)	189
10.3.1.13	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur LAH-Reduktion von Benzoesäurederivaten....	189
10.3.1.14	3,5-Bis(1,1- <i>H,H</i> -perfluorbutoxy)benzylalkohol (OHBn-35).....	190
10.3.1.15	3,4,5-Tris(1,1- <i>H,H</i> -perfluorbutoxy)benzylalkohol (OHBn-345)	190
10.3.1.16	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur <i>Appel</i> -Reaktion an Benzylalkoholen	190
	3,5-Bis(1,1- <i>H,H</i> -perfluorbutoxy)benzylbromid (BrBn-35)	191
10.3.1.17	3,4,5-Tris(1,1- <i>H,H</i> -perfluorbutoxy)benzylbromid (BrBn-345)	191
10.3.1.18	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kupplung von fluorophilen Benzylbromiden an 2,7-Dibromfluoren.....	191

10.3.1.19	2,7-Dibrom-9,9-bis(3,5-bis(1,1- <i>H,H</i> -perfluorobutoxy)benzyl)-fluoren (AA-fFln-35)	192
10.3.1.20	2,7-Dibrom-9,9-bis(3,4,5-tris(1,1- <i>H,H</i> -perfluorobutoxy)benzyl)-fluoren (AA-fFln-345)	192
10.3.1.21	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Borylierung von fluorophilen 2,7-Dibromfluorenen.....	192
10.3.1.22	2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(3-((1,1- <i>H,H</i> -perfluorooctyl)oxy)propyl)-fluoren (AB-fFln-lin)	193
10.3.1.23	2,7-Bis-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(3-((1,1- <i>H,H</i> -perfluorooctyl)oxy)propyl)-fluoren (BB-fFln-lin)	193
10.3.1.24	2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(3,5-bis(1,1- <i>H,H</i> -perfluorobutoxy)benzyl)-fluoren (AB-fFln-35)	194
10.3.1.25	2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(3,4,5-tris(1,1- <i>H,H</i> -perfluorobutoxy)benzyl)-fluoren (AB-fFln-345)	194
10.3.2	Darstellung und Funktionalisierung von PF und Fluoren-Carbazol-Copolymeren	195
10.3.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für <i>Suzuki</i> -Polykondensationen	195
10.3.2.2	Poly(9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-acetat)-2,7-fluoren) (PF-C ₆ -OAc).....	195
10.3.2.3	Poly(9,9-bis((pent-1-in-5,1-diyl)-triisopropylsilan)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-bis(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (PF-TIPS/TEG)	196
10.3.2.4	Poly(9,9-bis(1-pent-4-in)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-bis(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (PF-CCH/TEG).....	196
10.3.2.5	Poly(9,9-bis(propan-3,1-diyl-1,2,3-triazol-4,1-diyl-ethan-2,1-diyl-2-brom-2-methylpropionat)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-bis(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (PF-ATRP/TEG)	197
10.3.2.6	Poly(9,9-bis((pent-1-in-5,1-diyl)-triisopropylsilan)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (PF-TIPS/Oct)	197
10.3.2.7	Poly(9,9-bis(1-pent-4-in)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (PF-CCH/Oct)	198
10.3.2.8	Poly(9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (MeO-PF)	198
10.3.2.9	Poly(9-(3-(5',6'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-carbazol)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (MeO-PCbz)	199
10.3.2.10	Poly(9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-hydroxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (OH-PF).....	199

10.3.2.11	Poly(9-(3-(5',6'-bis(4-hydroxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-carbazol)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (OH-PCbz)	200
10.3.2.12	Poly(9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-(2-brom-2-methylpropanoat)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (ATRP-PF)	200
10.3.2.13	Poly(9-(3-(5',6'-bis(4-(2-brom-2-methylpropanoat)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-carbazol)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (ATRP-PCbz).....	201
10.3.2.14	Poly(9,9-bis(3-((1,1- <i>H,H</i> -perfluorooctyl)oxy)propyl)-2,7-fluoren) (fPF-lin)	201
10.3.2.15	Poly(9,9-bis(3,5-bis(1,1- <i>H,H</i> -perfluorobutoxy)benzyl)-2,7-fluoren) (fPF-35)	202
10.3.2.16	Poly(9,9-bis(3,4,5-tris(1,1- <i>H,H</i> -perfluorobutoxy)benzyl)-2,7-fluoren) (fPF-345) ..	202
10.3.2.17	Poly(9,9-bis(3,4,5-tris(1,1- <i>H,H</i> -perfluorobutoxy)benzyl)-2,7-fluoren)- <i>stat</i> -(9,9-bis(3-((1,1- <i>H,H</i> -perfluorooctyl)oxy)propyl)-2,7-fluoren) (fPF- <i>stat</i>)	203
10.3.2.18	Poly(9,9-bis(3,4,5-tris(1,1- <i>H,H</i> -perfluorobutoxy)benzyl)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-bis(3-((1,1- <i>H,H</i> -perfluorooctyl)oxy)propyl)-2,7-fluoren) (fPF- <i>alt</i>)	203
10.3.3	Darstellung und Modifikation von Kammpolymeren mit PF oder PCbz-Gerüsten	204
10.3.3.1	Poly(9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-(polyethylenglykol)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-fluoren)- <i>alt</i> -(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (PEG-PF)	204
10.3.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für „ <i>grafting from</i> “ von PtBA an Polyfluorene mittels ATRP	205
10.3.3.3	PF-PtBA-1 aus dem Vorläufer PF-ATRP/TEG.....	205
10.3.3.4	PCbz-PtBA aus dem Vorläufer ATRP-PCbz.....	206
10.3.3.5	PF-PtBA aus dem Vorläufer ATRP-PF.....	206
10.3.3.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Entschützen von Kammpolymeren mit PtBA-Seitenketten	207
10.3.3.7	Darstellung von PtBA mit Brom-Endgruppen (PtBA-Br) durch ATRP	208
10.3.3.8	Darstellung von PtBA mit Azid-Endgruppen (PtBA-N ₃) aus PtBA-Br	209
10.3.3.9	Darstellung der Kammpolymere PF-PtBA-2 durch „ <i>grafting onto</i> “ von PtBA an PF-CCH/Oct mittels Klick-Chemie	209
10.3.3.10	Darstellung des Kammpolymers TMS-HEMA-PF aus ATRP-PF mittels ATRP.....	210
10.3.3.11	Entschützen von TMS-HEMA-PF zu HEMA-PF	211
10.3.4	Darstellung von organisch-anorganischen Hybridpartikeln und Metalloxid-Nanopartikeln.....	211
10.3.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Polymer-TiO ₂ -Hybridpartikeln	211
10.3.4.2	Darstellung von Polymer-SiO ₂ -Hybridpartikeln.....	211

10.3.4.3	Charakterisierung der Hybridpartikel.....	211
10.3.4.4	Darstellung formanisotroper Metalloxid-Nanopartikel durch Kalzinieren von Hybridpartikeln.....	212
10.3.4.5	In-situ Hydrophobierung von Hybridpartikeln	212
10.3.5	Darstellung und Funktionalisierung von PPD	212
10.3.5.1	PDI-G1-OMe	213
10.3.5.2	PDI-G1-OH	213
10.3.5.3	Direkte Darstellung von PDI-G1-ATRP aus PDI-CCH	214
10.3.5.4	Indirekte Darstellung von PDI-G1-ATRP aus PDI-G1-OH	214
10.3.5.5	3,4-Bis(4-(polyethylenglycol)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (CP-PEG)	215
10.3.5.6	PDI-G1-PEG	215
10.3.5.7	Td-G1-ATRP.....	216
10.3.5.8	Td-G1-P(BOC-AEMA)	216
10.3.5.9	Td-G1-Block-P	217
10.3.5.10	Td-G1-Block	218
10.3.5.11	PDI-G1-Stat-P.....	218
10.3.5.12	PDI-G1-Stat	219
10.3.5.13	PDI-G1-PDMAEMA.....	220
10.3.5.14	PDI-G1-Zwit.....	220
11.	Literaturverzeichnis.....	222

Abkürzungsverzeichnis

ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>
2-BiB	2-Bromisobutyrat
AEMA	2-Aminoethylmethacrylat
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl (Schutzgruppe)
CBM	Energieminimum des Leitungsbandes(<i>Conduction Band Minimum</i>)
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CP	Cyclopentadienon
d	Tage
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAEMA	2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat
DMEM	<i>Dulbecco's Modified Eagle Medium</i>
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (<i>Deoxyribonucleic Acid</i>)
DP	Polymerisationsgrad (<i>Degree of Polymerization</i>)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DSSC	Farbstoffsolarzelle (<i>Dye Sensitized Solar Cell</i>)
DTB-bipy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butylbipyridin
E_F	Ferminiveau
EL	Elektrolumineszenz
Et_2O	Diethylether
eV	Elektronenvolt
FBS	Fötales Kälberserum (<i>Fetal Bovine Serum</i>)
FD-MS	Felddesorptions-Massenspektrometrie
FET	Feldeffekttransistor
fPF	Fluorophiles Polyfluoren
GPC	Gelpermeationschromatographie
GPC-MALLS	Gelpermeationschromatographie mit Mehrwinkel-Lichtstredetektor
h	Stunden
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)

HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IR	Infrarot
ITO	Indium-Zinn-Oxid
J (NMR)	Kopplungskonstante
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LCD	Flüssigkristalldisplay (<i>Liquid Crystal Display</i>)
LED	Leuchtdiode (<i>Light Emitting Diode</i>)
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MALDI-TOF	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight</i>
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
M _n	Molare Masse (Zahlenmittel)
M _w	Molare Masse (Gewichtsmittels)
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
OLED	Organische Leuchtdiode (<i>Organic Light Emitting Diode</i>)
PAA	Polyacrylsäure (<i>Polyacrylic Acid</i>)
PAC	Polyacetylen
PCbz	Polycarbazol
PD	Polydispersität
PDI	Perylendiimid
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PEG	Polyethylenglykol
PF	Polyfluoren
PLED	Polymer-Leuchtdiode (<i>Polymer Light Emitting Diode</i>)
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPD	Polyphenylen-Dendrimer
ppm	<i>Parts Per Million</i>
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylen-vinylen)
PPy	Polypyrrol

PS	Polystyrol
PSS	Polystyrolsulfonsäure
PT	Polythiophen
PtBA	Poly(<i>tert</i> -butylacrylat)
R _F	Perfluoralkyl-Ketten
R _H	Hydrodynamischer Radius
RI	Brechungsindex (<i>Refractive Index</i>)
RT	Raumtemperatur
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
SMOLED	Kleinmolekül-Leuchtdiode (<i>Small Molecule Light Emitting Diode</i>)
t	Zeit
tBA	<i>tert</i> -Butylacrylat
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TEG	Tetraethylenglykol
TFA	Trifluoressigsäure (Trifluoroacetic Acid)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl (Schutzgruppe)
TMS	Trimethylsilyl (Schutzgruppe)
U	Spannung
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett
UV-VIS	<i>Ultraviolet-Visible</i>
VBM	Energiemaximum des Valenzbandes (<i>Valence Band Maximum</i>)
W _A	Austrittsarbeit
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<i>X-ray Diffraction</i>)
λ	Wellenlänge
φ	Photolumineszenz-Quantenausbeute

1. Einleitung & Zielsetzung

1.1 Konjugierte Makromoleküle

In den vergangenen zwei Jahrzehnten haben π -konjugierte Makromoleküle aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften und der mit ihnen verbundenen Anwendungsmöglichkeiten ein immer größeres Interesse der Wissenschaft und Industrie erregt.¹ Diese Stoffklasse zeichnet sich vor allem durch ihre besonderen optischen²⁻⁶ und elektronischen⁷⁻¹⁰ Eigenschaften, eine in den meisten Fällen ausgezeichnete chemische und thermische Stabilität¹¹⁻¹⁵ sowie durch hohe Steifigkeit der Ketten¹⁶⁻²⁰ aus.

Aufgrund ihrer durchgehenden Konjugation liegen bei solchen Polymeren das π -Valenzband (HOMO) und das π^* -Leitungsband (LUMO) relativ nah beieinander, so dass es sich dabei meist um Halbleiter handelt.^{1,3,21,22} Ein großer Vorteil polymerer, organischer Halbleiter liegt in der über einen weiten Bereich guten Einstellbarkeit der Bandlücke und der Leitfähigkeit durch die Wahl des π -Systems.^{1,23} Die Bandlücke kann auch durch eine Veränderung des Polymerisationsgrads (degree of polymerization, DP) oder die Verwendung von löslichkeitsvermittelnden Alkylgruppen beeinflusst werden, wenn sich dabei die effektive Konjugationslänge des konjugierten Polymers ändert.²⁴ Zusätzlich kann die Leitfähigkeit durch Doping mit Donoren und/oder Akzeptoren um Größenordnungen erhöht werden.^{8,25,26} Die große Variabilität und Einstellbarkeit der elektronischen Eigenschaften sowie ihre Fähigkeit zur Bildung dünner Filme und die weitgehende Unabhängigkeit von teuren Rohstoffen machen organische, polymere Halbleiter zu interessanten Materialien für elektronische Anwendungen.^{10,23,27,28} Besonders intensiv wurden konjugierte Polymere für Anwendungsmöglichkeiten in organischen Solarzellen^{29,30}, Feldeffekttransistoren (FET)³¹⁻³⁵, Leuchtdioden (LED)³⁶⁻³⁸ sowie deren Kombinationen³⁹ erforscht.

Die wichtigste optische Eigenschaft von π -konjugierten Polymeren ist Fluoreszenz, da die Energien der Bandlücken meist im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen und in vielen Fällen eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute (ϕ) aufweisen.⁴⁰⁻⁴³ Daher sowie aufgrund ihrer guten Photostabilität und geringen Zytotoxizität eignen sich konjugierte Polymere auch als Fluoreszenzmarker für biologische Anwendungen.⁴³⁻⁴⁶ Weiterhin sind konjugierte Polymere als Materialien für Laser^{22,47} im Gespräch. Einige elektrolumineszente, konjugierte Polymere besitzen eine flüssigkristalline Phase und können daher polarisiertes Licht emittieren, was ihre Verwendung als Hintergrundbeleuchtungsmaterial in Flüssigkristalldisplays (LCD) ermöglicht.⁵

Obwohl sehr viele unterschiedliche konjugierte Polymere hergestellt und erforscht wurden, konzentriert sich die Mehrzahl aller Publikationen auf einige wenige Vertreter dieser Stoffklasse. Das 1962 zum ersten Mal synthetisierte Poly(*para*-phenylen) (PPP)^{13,25,48} sowie das 1958 entdeckte Polyacetylen (PAC)^{49,50} sind aufgrund ihrer prototypischen konjugierten Strukturen hauptsächlich von

großer historischer Bedeutung, da an diesen Polymeren viele grundlegende Erkenntnisse über die Stoffklasse der konjugierten Polymere gewonnen wurden. Nachdem Shirakawa 1977 entdeckte, dass die elektrische Leitfähigkeit von PAc durch Doping um bis zu 10^8 -fach gesteigert werden kann,⁵¹ nahm das allgemeine Interesse an π -konjugierten Polymeren stark zu und hatte 2001 in der Verleihung des Nobelpreises für Chemie an Shirakawa, Heeger und MacDiarmid seinen Höhepunkt. Weiterhin ist das seit 1968 bekannte Poly(*para*-phenylen-vinyl) (PPV)^{52,53} als erstes konjugiertes Polymer, an dem Elektrolumineszenz (EL) beobachtet wurde, besonders hervorzuheben.⁵⁴ Weitere wichtige konjugierte Polymere sind die im gedopten (oxidierten) Zustand hochgradig leitfähigen Polyheterozyklen Polythiophen (PT)⁵⁵⁻⁵⁷ und Polypyrrol (PPy)^{58,59} sowie das in dieser Arbeit betrachtete und in Kapitel 1.1.1 tiefergehend diskutierte Polyfluoren (PF). Die Strukturen dieser Polymere sind in Abbildung 1.1.A zusammengefasst.

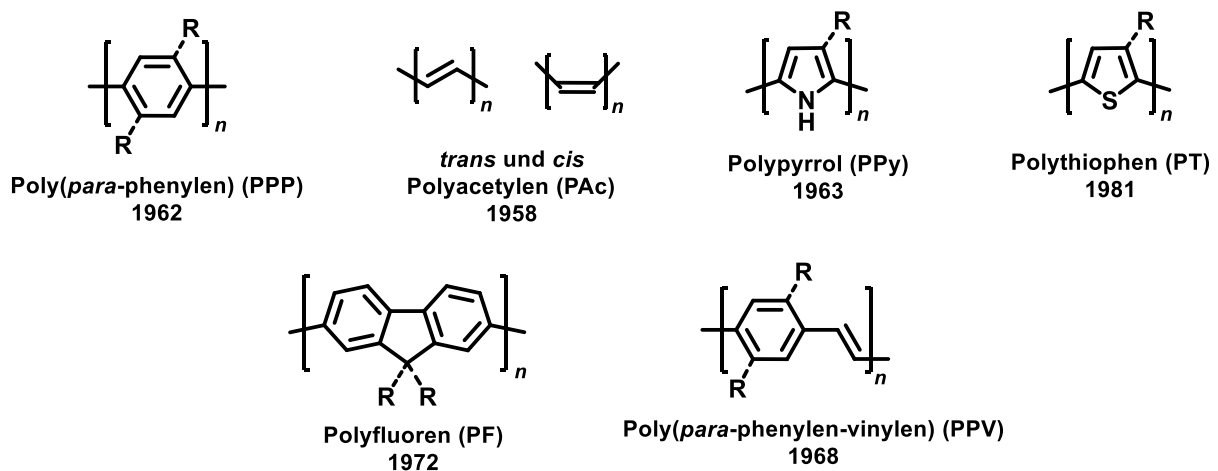


Abb. 1.1.A: Strukturen und Entdeckungsjahre der wichtigsten konjugierten Polymere.
 Gestrichelte Linien: Positionen für löslichkeitsvermittelnde Substituenten

Alle in Abbildung 1.1.A dargestellten Polymere sind im unsubstituierten Zustand ($R = H$) aufgrund von starken π - π -Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Ketten unlöslich. Diese basieren hauptsächlich auf durch Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen verursachter elektrostatischer Anziehung,^{60,61} sowie auf dispersiven Wechselwirkungen (Van-der-Waals Kräfte)⁶²⁻⁶⁴ und sind daher stark vom Abstand und der geometrischen Anordnung abhängig. Der Einfluss dieser Wechselwirkung nimmt mit der Größe der aromatischen Systeme stark zu, falls diese nicht durch sterisch anspruchsvolle Substituenten voneinander getrennt sind.^{65,66} Da lösliche Polymere aufgrund ihrer besseren Charakterisierbarkeit, Verarbeitbarkeit und oftmals höheren Molekulargewichte für die meisten Anwendungen besser geeignet sind, werden konjugierte Monomere meist wie in Abb. 1.1.A angedeutet mit Alkyl-, Alkoxy- oder sonstigen löslichkeitsvermittelnden Gruppen versehen.^{67,68}

1.1.1 Polyfluorene und Polycarbazole

Da ein Fokus dieser Arbeit auf der Synthese von Polyfluorenen mit besonderen Eigenschaften lag, werden diese sowie die mit ihnen chemisch eng verwandten Polycarbazole (PCbz) in diesem Kapitel im Detail vorgestellt. Sowohl Polyfluorene als auch 2,7-Polycarbazole können als planare, verbrückte Derivate des PPP angesehen werden und haben mit diesen viele Eigenschaften gemein. Allerdings sind durch die Verbrückung bei PF und PCbz die konjugierten Blöcke länger. Des Weiteren ist sowohl bei Fluorenen als auch bei Carbazolen die 9-Position von besonderem Interesse. Bei Carbazolen befindet sich in dieser Position das Stickstoffatom, welches reaktiver als die Kohlenstoffatome ist und substantiell für die Donoreigenschaften von Polycarbazolen verantwortlich ist. Im Fall des Fluorens ist die 9-Position gesättigt und daher vierbindig, wobei im unsubstituierten Zustand die Wasserstoffatome C-H-acide sind (Abb. 1.1.1.A). Der Grund hierfür ist die Stabilisierung des resultierenden Carbanions, da dieses mit 14 Ringelektronen die Hückel-Regel erfüllt und daher vollständig aromatisch ist.

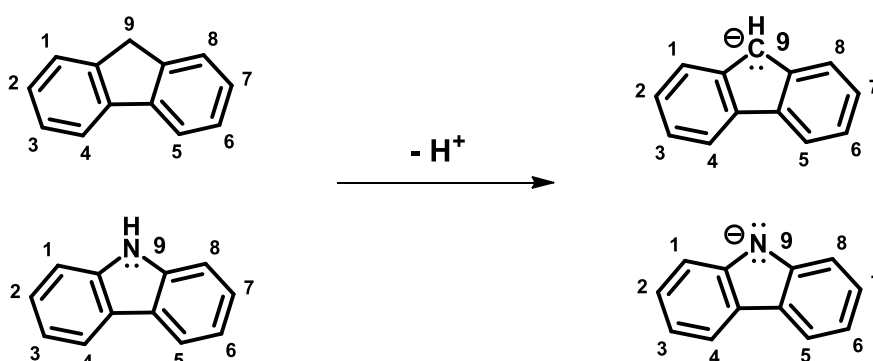
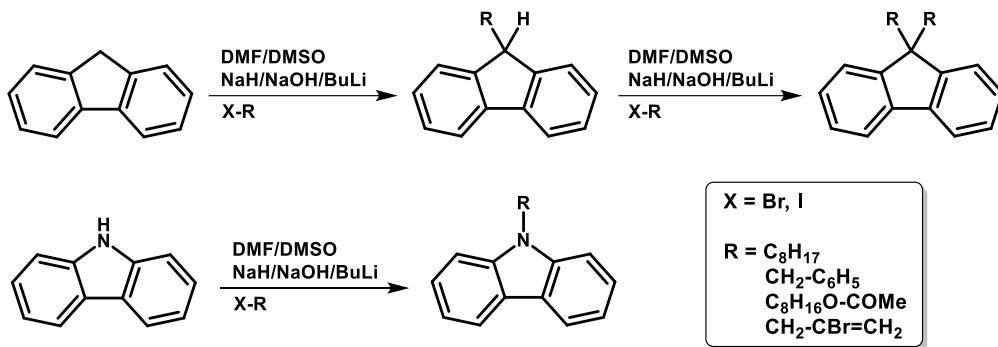


Abb. 1.1.1.A: Deprotonierung von Fluoren und Carbazol

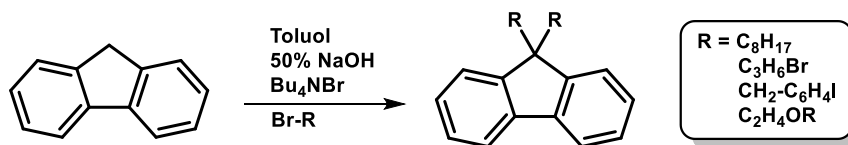
1.1.1.1 Polymersynthesen

Sowohl Fluorene als auch Carbazole können in aprotisch-polaren Lösungsmitteln (DMF, DMSO) nach Deprotonierung mit starken Basen (meist NaH) mittels nukleophiler Substitution einfach funktionalisiert werden. Dabei werden nur sehr reaktive und/oder acide Gruppen (wie OH, COH, COOH) nicht toleriert. Wie aus 1.1.1.1.A ersichtlich, können Fluorene entweder einfach oder doppelt funktionalisiert werden. Dies lässt sich über die Stöchiometrie weitestgehend steuern, da keine doppelte Deprotonierung am Kohlenstoffatom stattfindet. In Schema 1.1.1.1.A sind die Reaktionen mit einigen Beispiel-Substrathalogeniden dargestellt.^{69–71}



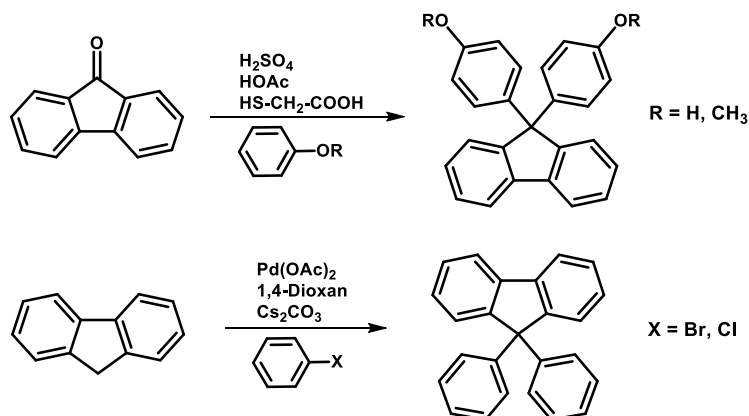
Schema 1.1.1.1.A: Funktionalisierung von Fluorenen und Carbazolen in 9-Position anhand von literaturbekannten Beispielsubstraten⁶⁹⁻⁷¹

Die Funktionalisierung von Fluorenen mit Alkylgruppen ist auf noch einfacherem Wege durch Phasentransferkatalyse möglich.^{72,73} Wie in Schema 1.1.1.1.B gezeigt können auf diese Weise sogar Alkylhalogenide eingeführt werden, wenn die Reaktionszeit richtig gewählt wird.⁷⁴ Durch die Wahl passender Reaktionsbedingungen können auf diese Weise auch mit zwei unterschiedlichen Substituenten funktionalisierte Fluorene erhalten werden.⁷⁵ Diese Methode toleriert allerdings keinerlei polare Substrate, da es dabei zu Oxidation kommt und hauptsächlich Fluorenonderivate erhalten werden.⁷⁶



Schema 1.1.1.1.B: Funktionalisierung von Fluorenen durch Phasentransferkatalyse

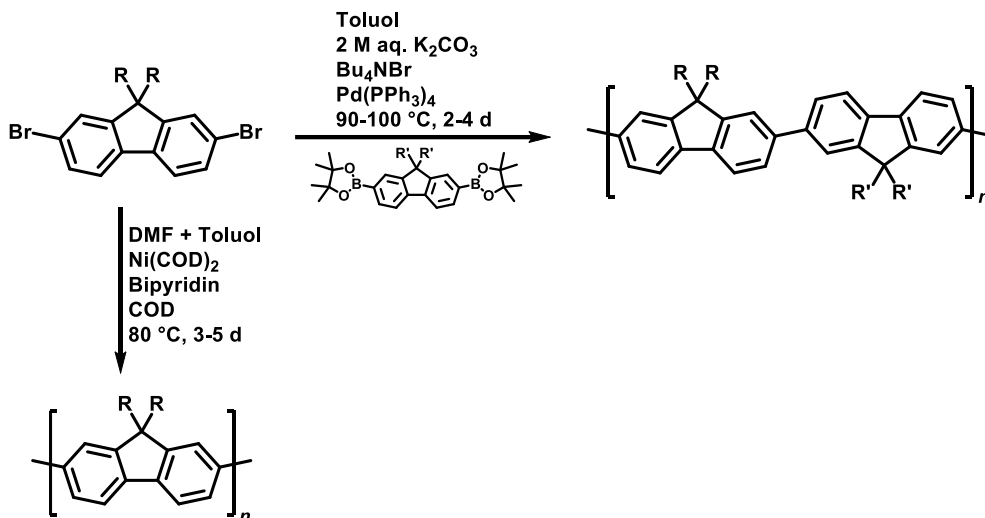
9,9-Diaryl-unktionalisierte Fluorene können wie in Schema 1.1.1.1.C gezeigt am einfachsten aus Fluorenonen erhalten werden, falls der einzuführende Aromat elektronenreich ist.⁷⁷ Bei elektronärmeren Substraten kann dagegen Pd-katalysiert ausgehend von einem 9H-Fluoren in Gegenwart einer Base mit dem jeweiligen Halogenaromaten aryliert werden.⁷⁸



Schema 1.1.1.1.C: Arylierung von Fluorenen und Fluorenonen

Die ersten Versuche zur Herstellung von Polyfluorenen wurden analog zur PPP-Synthese durch oxidative Kupplung mit FeCl_3 durchgeführt. Dabei wurde jedoch hauptsächlich 2,2'-Bifluorenyl gebildet.⁷⁹ Später konnten wenig definierte, oxidierte, unlösliche Polyfluorene durch elektrochemische Polymerisation von 9,9-dialkylierten Fluorenen hergestellt werden.⁸⁰ Lösliche, hochmolekulare Polyfluoren- und Polycarbazol-Homopolymere (sowie statistische Copolymere) können durch die ebenfalls aus der PPP-Synthese bekannte *Yamamoto*-Polykondensation von Fluorenen mit langen Alkylketten oder sonstigen sterisch anspruchsvollen Gruppen in 9-Position hergestellt werden.^{81–83} Hierbei wird von Fluoren- oder Carbazol-Dihalogeniden (meist Br oder Cl) ausgegangen, die unter reduktiven Bedingungen Ni(0)-katalysiert polymerisiert werden. Die katalytisch aktive Spezies ist Sauerstoff und sonstigen Oxidationsmitteln gegenüber extrem empfindlich. Weiterhin stören Licht, Wasser und reaktive Gruppen am Monomer die Reaktion, so dass die Auswahl an polymerisierbaren Substraten begrenzt ist.⁸⁴

Die *Suzuki*-Polykondensation ermöglicht dagegen eine weitaus größere Breite an Substraten, da die verwendeten Reagenzien weniger empfindlich sind. Zusätzlich kann die Reaktion unter sehr unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt werden, was eine Optimierung für den Einzelfall erleichtert.^{85,86} Da in *Suzuki*-Kreuzkupplungen Arylhalogenide mit aromatischen Boronsäuren oder ihren Estern zur Reaktion gebracht werden, sind für die Polykondensation Monomere des Typs AA (z.B. mit zwei Br-Funktionen) oder AB-Monomere mit Halogen- und Boronsäure-Funktionalität denkbar. Deshalb ermöglicht diese Methode sowohl die Synthese von Homopolymeren, als auch die gezielte Herstellung von alternierenden, statistischen oder komplexeren Copolymeren.⁸⁷ Aus diesen Gründen ist die *Suzuki*-Polykondensation eine extrem wertvolle und vielseitige Methode zur Herstellung von definierten konjugierten Polymeren, was zur Vergabe des Nobelpreises für Chemie an ihren Namensgeber Akira Suzuki beitrug.⁸⁸ In Schema 1.1.1.1.D sind typische Bedingungen für die *Yamamoto* und *Suzuki*-Polymerisationen anhand von nicht näher definierten Fluorenen beispielhaft dargestellt.



Schema 1.1.1.1.D: Typische Polymerisationen von Fluorenen und Carbazolen durch Yamamoto und Suzuki-Polykondensation, gezeigt anhand von Fluoren

1.1.1.2 Allgemeine Eigenschaften

Wie die meisten konjugierten Polymere sind PCbz und PF aufgrund von π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ketten nur nach Funktionalisierung mit langen Alkylketten löslich. Da PCbz im Gegensatz zu PF nur eine Seitenkette tragen und diese weitestgehend in der Ringebene liegt, ist die Verwendung von verzweigten Substituenten wie 2-Ethylhexyl- oder 2-Decyltetradecyl-Gruppen von Vorteil. Eine weitere grundlegende Eigenschaft von PF und PCbz ist ihre Neigung zu Aggregation, welche ebenfalls durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ketten verursacht wird. Polare Gruppen in den Seitenketten führen zu Amphiphilie und erhöhen diese Neigung meist deutlich, da neben den π - π -Wechselwirkungen noch zusätzliche, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten einen Beitrag leisten.⁷⁶ Unter bestimmten Bedingungen kann aus den gleichen Gründen Selbstorganisation auftreten, wobei im Unterschied zu Aggregation definierte Überstrukturen gebildet werden.^{76,89,90}

Da der Winkel zwischen den Monomereinheiten von PF und PCbz nur geringfügig vom für perfekt lineare Ketten erwarteten 180°-Winkel abweicht und die Rotationsbarriere um die Bindung zwischen den Monomereinheiten nicht sehr hoch ist, bilden PF und PCbz weitestgehend lineare Ketten mit wenigen Knicken.⁹¹ Solche Polymere haben eine hohe, jedoch endliche Steifigkeit und werden daher als „rigid rod polymers“, also als „steife Stäbchen“ bezeichnet. Neben indirekten Methoden wie Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wurde die Struktur von PF anhand von 9,9-Dimethylfluoren-Oligomeren direkt durch STM bestimmt. Dabei wurde zwar bestätigt, dass in diesen Molekülen längere lineare Bereiche vorliegen. Die beobachteten PF sind jedoch nicht perfekt steif und weisen statistische Abweichungen von der linearen Struktur (Knicke) auf.⁹² Sind die Substituenten sterisch zu

anspruchsvoll, kann es zu Abweichungen von der linearen Struktur kommen. Für PF mit verzweigten Alkylsubstituenten (2-Ethylhexylgruppen) konnte gezeigt werden, dass diese helikale Überstrukturen ausbilden können, was auf nicht-lineare Molekülgeometrie schließen lässt.^{93,94}

1.1.1.3 Optoelektronische Eigenschaften

Sowohl PF als auch PCbz zeigen bei ausreichend hohen Molekulargewichten, wenn die effektive Konjugationslänge überschritten ist, Absorptionsmaxima im Bereich um die 380 nm, wobei der dazugehörige Peak breit und nicht strukturiert ist und dem π - π^* -Übergang zuzuordnen ist.⁹⁵ Das Maximum der Emissionspeaks liegt mit 410-430 nm im tiefblauen Bereich, wobei dieses bei PCbz gegenüber PF tendenziell leicht bathochrom verschoben ist.⁹⁶ Diese weisen wie in Abbildung 1.1.1.3.A zu sehen eine vibronische Feinstrukturierung auf: die Emissionskurven zeigen ein langsames Abflachen der Kurve bis 500 nm mit Schultern bei ca. 450 und 480 nm. Dies deutet auf definierte, steife Strukturen insbesondere im angeregten Zustand hin.⁹⁷ Des Weiteren zeigen beide Polymere sowohl im Film als auch in Lösung extrem hohe Quantenausbeuten ϕ , welche in Lösung meist bei 70-85% liegen. Im Film sind diese mit 30-50% geringfügig niedriger.⁹⁸

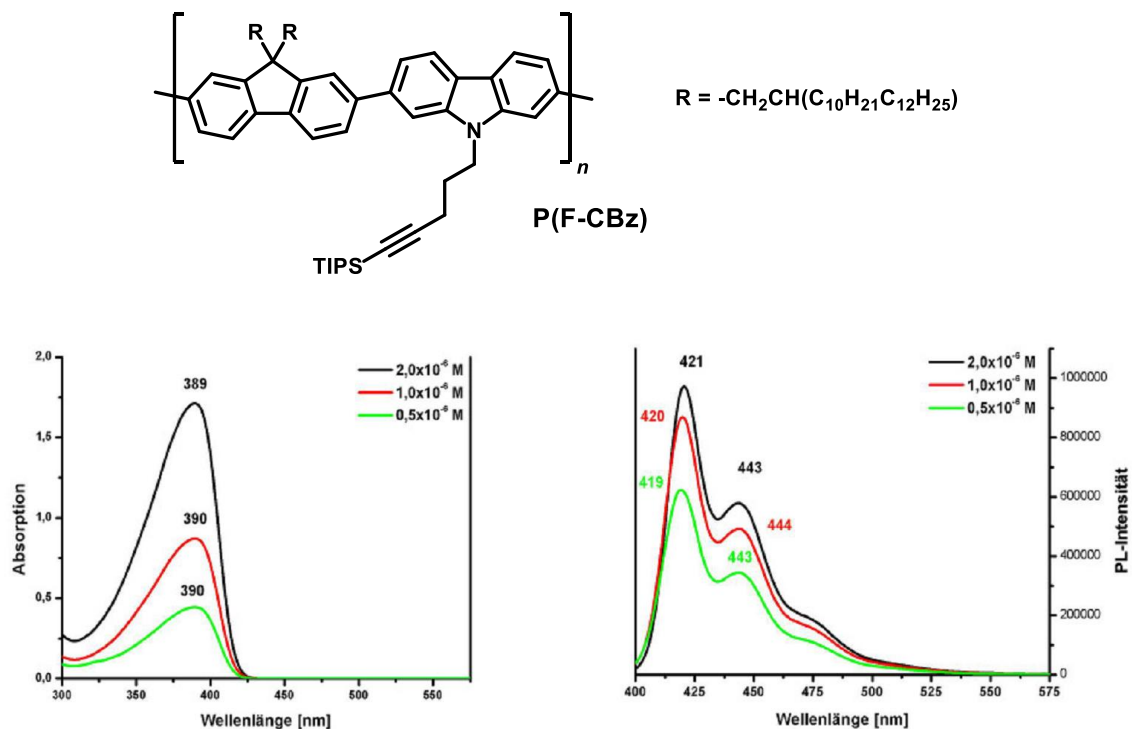


Abb. 1.1.1.3.A: Konzentrationsabhängige Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) des Fluoren-Carbazol-Copolymers **P(F-CBz)** in THF⁷⁶

Die Absorptions- und Emissionsspektren von PF und PCbz werden durch zahlreiche Parameter beeinflusst. Die wichtigsten sind die Konformation und die effektive Konjugationslänge, welche wiederum von der Amphiphilie, dem Molekulargewicht sowie sterischen Effekten abhängen.

22

Unterschiede in der als Stokes-Verschiebung bekannten Differenz zwischen Emissions- und Absorptionsmaximum entstehen durch strukturelle Unterschiede des Polymerrückgrats im angeregten Zustand gegenüber dem Ruhezustand, da im angeregten Zustand eine Planarisierung des Rückgrats stattfindet und die effektive Konjugationslänge folglich steigt.⁹⁹ Daher können aus Änderungen der Stokes-Verschiebung strukturelle Informationen über Polymere in beiden Zuständen abgeleitet werden.¹⁰⁰

Trotz der oben beschriebenen, hervorragenden photophysikalischen Eigenschaften wie hoher ϕ und tiefblauer Emission, zeigen PF im Hinblick auf Anwendungen in PLEDs erhebliche Schwächen. Da PF wie in Kapitel 1.1.1.2 beschrieben zu Aggregation neigen, können aufgrund von Excimerbildung zusätzliche Emissionsbanden im grünen Bereich des Spektrums auftreten.^{101,102} Diese sind meist strukturlos und hängen vom Alter der Probe sowie ihrer elektronischen, thermischen, chemischen Vorgeschichte sowie von der vorangegangenen Bestrahlung ab.¹⁰³ Dies führt zu einer raschen Verschiebung der Emission ins grün-weiße und limitiert daher die optische Stabilität und folglich die Anwendungsmöglichkeiten in elektronischen Geräten. Zwar existieren zahlreiche Methoden, wie geeignete Copolymerisationen,^{82,104} Vernetzung durch 9,9-Spirobifluoren¹⁰⁵ oder die Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten,^{73,106} um die Bildung von Excimeren zu unterdrücken. Diese sind jedoch oftmals relativ aufwendig und führen in einigen Fällen zu unerwünschten Eigenschaften. Interessanterweise werden bei PCbz keine Excimere beobachtet, obwohl diese Polymere aufgrund ihrer Seitenkettengeometrie stärkere π - π -Wechselwirkungen erfahren sollten.⁹⁶

Ein weiterer Schwachpunkt von PF ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Photo- und Elektro-Oxidation, wobei sogenannte Keto-Defekte entstehen.^{101,107} Dabei handelt es sich um den oxidativen Abbau von Alkylketten in 9-Position, welcher schlussendlich zu 9-Fluorenon führt und meist unerwünschte grüne Emission verursacht. Im Hinblick auf diesen Effekt sind insbesondere mono- und unsubstituierte Fluorene Schwachstellen, obwohl auch 9,9-disubstituierte Fluoreneinheiten oxidiert werden können.¹⁰⁷ Da entsprechende oxidative Reaktionen am Stickstoff nicht möglich sind, existiert diese Art Defekt bei PCbz nicht, was ein weiterer Vorteil dieser gegenüber PF ist.^{96,108}

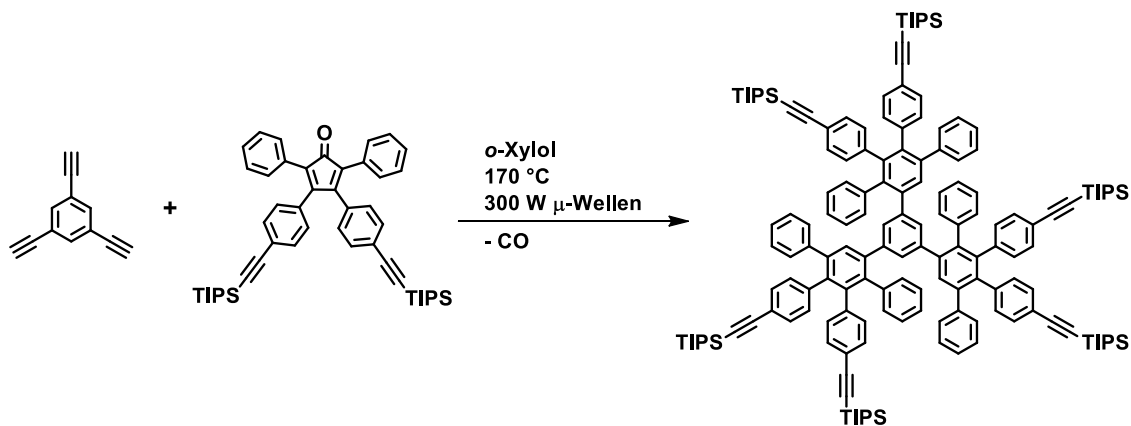
Anders als in den oben beschriebenen Fällen kann eine Verschiebung der Emission auch erwünscht sein, um beispielsweise mehrfarbige LEDs herzustellen.¹⁰⁹ Dies kann durch Copolymerisation mit geeigneten konjugierten Monomeren (häufig Thiophenen oder 2,1,3-Benzothiadiazolen), erzielt werden. Auf diese Weise wurden sowohl grün^{71,110} als auch rot¹¹¹ emittierende PF sowie auch PCbz⁹⁶ hergestellt und erfolgreich in PLEDs eingesetzt. Vergleichbare Copolymere, bei denen Fluoren oder Carbazol-Einheiten als Donoren eingesetzt und mit Akzeptor-Monomeren wie Benzothiadiazolen copolymerisiert wurden, wurden erfolgreich in effizienten, organischen Solarzellen eingesetzt.^{112–115}

1.1.2 Polyphenylen-Dendrimere

Polyphenylen-Dendrimere (PPD) sind 3-dimensionale, monodisperse und molekular definierte konjugierte Makromoleküle.¹¹⁶ Obwohl PPD ebenso wie die in Kapitel 1.1.1 vorgestellten linearen konjugierten Polymere aus miteinander verknüpften aromatischen Untereinheiten bestehen, unterscheiden sie sich von diesen deutlich in ihren Eigenschaften. So sind, falls kein Chromophor eingebaut wurde, PPD im Allgemeinen farblose Feststoffe, da die aromatischen Ringe aus sterischen Gründen verdrillt sind. Aus eben diesem Grund zeigen PPD nicht die typischen optoelektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere, haben jedoch deren hohe Steifigkeit. Des Weiteren sind PPD meist gut löslich in organischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Alkoholen und Alkanen) und zeigen wenig Tendenz zu Aggregation, was ebenfalls auf die hohen Diederwinkel zwischen benachbarten Phenylringen zurückzuführen ist. Eine grundlegende Eigenschaft von PPD ist ihre Monodispersität, da sie vollständig molekular definiert sind. Die hierfür verwendeten synthetischen Mittel werden im Folgekapitel vorgestellt.

1.1.2.1 Synthese von PPD

Da die anfangs eingesetzten Übergangsmetall-katalysierten Kupplungsreaktionen normalerweise nicht quantitativ ablaufen^{87,88} und gerade bei höheren Generationen aufgrund von steigender sterischer Hinderung zu molekularen Defekten führten,¹¹⁷ wurde 1997 eine auf der Diels-Alder-Cycloaddition basierende Methode von Morgenroth und Müllen vorgestellt, mit der monodisperse und molekular definierte PPD erhalten werden können.¹⁹ Dabei nehmen aromatische Alkinyne die Rolle von Dienophilen ein, während funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone (CP) als Diene verwendet werden. Da bei der Reaktion CO irreversibel eliminiert wird und ein zusätzliches aromatisches System entsteht, verläuft die Reaktion meist quantitativ. Die hierfür notwendigen hohen Temperaturen (>170 °C) und vor allem Reaktionszeiten (>3 d) können durch die Verwendung von Mikrowellenreaktoren zum Teil drastisch (z.B. auf 6 h) reduziert werden. In Schema 1.1.2.1.A ist diese Wachstumsreaktion für die erste Generation eines PPDs beispielhaft anhand eines 1,3,5-Triethinylbenzol-Kern dargestellt.



Schema 1.1.2.1.A: Beispiel des Aufbaus eines G1 PPD durch Diels-Alder-Cycloaddition

Wie aus Schema 1.1.2.1.A erkennbar ist das CP wiederum mit zwei TIPS-geschützten Alkinyllgruppen funktionalisiert. Die sterisch anspruchsvollen TIPS-Gruppen verhindern weitere Reaktionen mit überschüssigem CP. Sie können mit Fluoriden, meist Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF, Bu_4NF), bei Raumtemperatur binnen einer Stunde quantitativ abgespalten werden, um die reaktiven Gruppen für das Einführen der nächsten Generation freizugeben. Da jedes CP-Molekül eine Dreifachbindung verbraucht, jedoch zwei neue mitbringt, kann dieses als gleichzeitig als Baustein und als Verzweiger angesehen werden.

Aufgrund dieser divergenten Synthesestrategie sowie der hohen Effizienz der Wachstumsreaktion ist es möglich durch Variation des Kerns und der CP-Einheiten eine immense Fülle von maßgeschneiderten, molekular definierten PPD aufzubauen. Dabei können verschiedenste Eigenschaften, wie Absorption, (Photo- oder Elektro)-Emission, molekulare Zwischenräume oder Reaktivitäten durch die Wahl der passenden Vorläufer eingestellt werden. In Abbildung sind einige Kerne dargestellt, von denen ausgehend PPD hergestellt wurden.²⁰

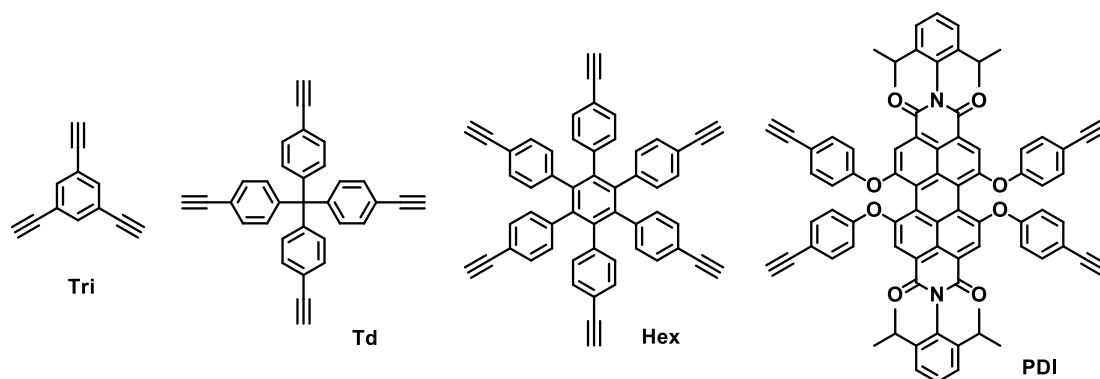


Abb. 1.1.2.1.A: Vier gut untersuchte Beispielkerne für PPD

Die Wahl des Kerns hat einerseits einen entscheidenden Einfluss auf die Molekülgeometrie des Dendrimers und die damit verbundene Dichte und sterische Hinderung der Phenylringe. Andererseits kann der Kern selbst eine Funktion tragen, wie z.B. beim Perylendiimid-Kern (PDI) der Fall. Dabei

handelt es sich um einen photostabilen, roten Fluoreszenzfarbstoff, der sich u.a. als Marker für biologische Anwendungen eignet und folglich von großem Interesse ist.¹¹⁸

Die oben beschriebene Synthesetechnik hat neben der hohen Diversität der möglichen Produkte noch weitere große Vorteile: sie kommt ohne Katalysator oder (bis auf das Lösungsmittel) sonstige Hilfsstoffe aus und hat nahezu keine Nebenreaktionen, was die Darstellung von großen, chemisch perfekt definierten Makromolekülen ermöglicht.²⁰ Unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen treten chemische Defekte meist erst bei der Synthese der fünften Generation auf. Durch Optimierung der Reinigung von Zwischenstufen und Lagerbedingungen sowie die Verwendung eines um jeweils zwei Phenylringe verlängerten CP-Derivats konnten nahezu defektfreie PPD bis zu neunten Generation hergestellt und charakterisiert werden.¹¹⁷ Dieses hatte eine Molmasse von etwa 1.900.000 g·mol⁻¹, einen Durchmesser von 33 nm sowie 2048 Kettenenden (TIPS-geschützte Dreifachbindungen) und 18.402 Benzolringe und war somit das bisher größte definierte Makromolekül.

1.1.2.2 Einstellen der Eigenschaften von PPD

Die einfachsten einstellbaren Eigenschaften von PPD sind die Molekülgröße und Geometrie. Diese können aufgrund der Steifigkeit von PPD vollständig an die Bedürfnisse der jeweiligen Anwendungen angepasst werden. So wurden schon kurz nach der Veröffentlichung der Synthesemethode G1-PPD mit Tetraethinyl-Biphenyl-Kern hergestellt und durch oxidative Cyclodehydrogenierung zu definierten Nanographenen, also 2-dimensionalen konjugierten Makromolekülen, umgesetzt.¹¹⁹ Diese Methode wurde später häufig genutzt, um weitere definierte 2-D Nanostrukturen zu synthetisieren.¹²⁰⁻¹²² Ähnliche, jedoch *in situ* gebildete und daher nicht perfekt definierte, hochverzweigte Polyphenylene wurden außerdem für die Herstellung von porösen Kohlenstoff-Nanoröhrchen verwendet, deren Steifigkeit durch die Reaktionsbedingungen und Monomerwahl kontrollierbar war.¹²³

Durch den gezielten Einbau von Chromophoren mit aufeinander abgestimmten Bandlücken und Donor-Akzeptor-Eigenschaften können PPD auf verschiedene Anwendungen optimiert werden.¹²⁴ So wurden unterschiedliche PPD mit PDI-Farbstoffkern im Hinblick auf intra- und intermolekularen Energie- und Elektronentransfer untersucht.¹²⁵⁻¹²⁷ Die dabei erhaltenen vielversprechenden Ergebnisse stellen Anwendungen als Lichtsammelkomplexe in organischen Solarzellen¹²⁸ sowie Emittiermaterialien in OLEDs¹²⁹ in Aussicht. Um Elektrolumineszenz in anderen Farben (blau und grün) zu realisieren, wurden Dendrimere mit anderen Kernen wie Pyren¹³⁰ und Ir(III)¹³¹ synthetisiert und erfolgreich in OLEDs getestet. Nicht zuletzt sind solche Dendrimere für das Verständnis von physikalischen Wechselwirkungen zwischen Chromophoren von großer Bedeutung, da sie aufgrund ihrer definierten Strukturen und Abständen zwischen den Chromophoren gut durch Einzelmolekülspektroskopie untersucht werden können.^{132,133}

Aus der Tatsache, dass die Strukturen von PPD im Nanometer-Maßstab einstellbar sind, ergeben sich zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten. So wurden in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe von unterschiedlich funktionalisierten PPD hergestellt, die den gefährlichen Sprengstoff Triacetontriperoxid mit hoher Selektivität fest, jedoch nicht-kovalent binden.¹³⁴ Solche Materialien können in Mikrosensoren eingesetzt werden mit deren Hilfe Triacetontriperoxid aus der Gasphase bereits in Pikogramm-Mengen detektierbar ist. Des Weiteren wurde Selbstorganisation von manchen PPD auf Oberflächen wie Graphit oder Silizium beobachtet und durch Modifikationen dieser Oberflächen beeinflusst.^{121,135} Als weitere Anwendungsmöglichkeit von PPD wurde die Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln diskutiert. Mit Hilfe von Thiomethyl-substituierten PPD wurden beispielsweise nahezu monodisperse Goldpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm hergestellt, die in Dispersion langzeitstabil waren.¹³⁶

1.1.2.3 Core-Shell-Partikel auf PPD-Basis

Das ohnehin sehr breite Eigenschafts- und Anwendungsspektrum von PPD lässt sich noch weiter ausdehnen, wenn diese gezielt mit Polymerketten funktionalisiert werden. Zwar sind solche Dendrimer-Polymer-Konjugate (oder Dendropolymere) aufgrund der Polydispersität der beteiligten Polymere nicht mehr perfekt definiert. Dafür können dank moderner kontrollierter Polymerisationstechniken riesige Makromoleküle mit definierter Architektur, einstellbarer Ladung, Polarität und Kettenlänge und vielen anderen maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden, wobei diese meist trotzdem geringe Polydispersitäten aufweisen. Da diese Makromoleküle immer über einen starren PPD-Kern und eine flexible „weiche“ Hülle verfügen, handelt es sich dabei um molekulare Core-Shell-Partikel. Aufgrund ihrer geringen Größe und hohen Definiertheit sind sie ideale Modellsysteme für die Untersuchung von kleinen Core-Shell-Partikeln, die unter anderem in druckbaren Dispersionen^{137,138} und als fragmentierende Katalysatorträger¹³⁹ eine immer größere Rolle spielen.

Wählt man für solche Dendropolymere ein polares Polymer als Hülle, erhält man amphiphile Core-Shell-Moleküle, an denen das Lösungs- und Oberflächenverhalten von solchen Systemen studiert werden kann. Insbesondere ist das Quellverhalten solcher Dendropolymere in unterschiedlichen Lösungsmitteln von Interesse, da dies Rückschlüsse auf die Möglichkeiten des Beladens und Entladens von PPD-Konjugaten mit kleinen Gastmolekülen zulässt, was wiederum von Interesse für Anwendungen im „*drug delivery*“ ist.¹⁴⁰ In vorangegangenen Arbeiten von *Meizhen Yin* wurden in unserer Arbeitsgruppe mit PDI-Farbstoffkern ausgestattete PPD der ersten und z.T. zweiten Generation mit unterschiedlich geladenen Polymerhüllen hergestellt. Es wurde gezeigt, dass negativ geladene Dendropolymere den Zellkern spezifisch einfärben können, sie an Histone binden,¹⁴¹ jedoch nur sehr langsam in Zellen aufgenommen werden.¹⁴² Positiv geladene Dendropolymere werden zwar

sehr schnell in Zellen aufgenommen, sind jedoch mit steigender Ladung zunehmend zytotoxisch.¹⁴² Diese können an DNA binden und diese Stimulus-abhängig (Salzgehalt) wieder freisetzen¹⁴³ sowie die extrazelluläre Matrix spezifisch einfärben.¹⁴⁴ Weiterhin wurde jüngst ein solches positiv geladenes Dendropolymer verwendet, um mittels FCS die Existenz einer niederviskosen Verarmungsschicht an Wasser-Öl-Grenzflächen zu bestätigen.¹⁴⁵ In unserer Arbeitsgruppe wurden außerdem Dendropolymerer der zweiten Generation ohne Farbstoffkern mit negativ geladener Polystyrol-Polyacrylsäure-Blockcopolymer Hülle hergestellt und als molekulare Template für die Herstellung von uniformen TiO₂-Dendrimer Nanokompositen sowie TiO₂-Nanopartikeln verwendet.¹⁴⁶ Dies war das erste Beispiel der Verwendung von molekular definierten Templaten für die Herstellung von organisch-anorganischen Hybridmaterialien und anorganischen Nanopartikeln. Auf das gleiche PPD-Grundgerüst wurde weiterhin Poly(4-vinyl-benzylphosphonsäure) gepfropft und die Protonenleitfähigkeit des resultierenden Core-Shell-Moleküls demonstriert.¹⁴⁷

Die Funktionalisierung von PPD mit Polymeren wird meist durch den Einbau von ATRP initiierenden Gruppen in der äußeren Schicht und anschließendem „grafting from“ hergestellt. Anionische Polymerisation wurde ebenfalls erfolgreich verwendet, ist jedoch aufgrund ihrer geringeren Bandbreite und den hohen Anforderungen an die Trockenheit und Sauerstofffreiheit weniger praktisch.¹⁴⁸ Da die Änderungen der Eigenschaften durch das Pfropfen von Polymerketten auf PPD große Ähnlichkeit zur analogen Funktionalisierung von linearen, konjugierten Polymeren aufweisen, wird auf weitere synthetische Details im folgenden Kapitel 1.2 eingegangen.

1.2 Gezielte Einstellung von PF- und PCbz-Eigenschaften durch Seitenketten

1.2.1 Einstellen der Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Die meisten löslichen konjugierten Polymere, darunter PF und PCbz, sowie auch PPD sind ähnlich wie andere unpolare Polymere in Wasser, kurzkettigen Alkoholen sowie in Alkanen und perfluorierten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Löslichkeit in aprotisch-polaren Lösungsmitteln wie DMF, DMSO und NMP schwankt in Abhängigkeit von der Kettenlänge bzw. Dendrimer-Größe, Funktionalisierung sowie der exakten Natur des Polymers. Um die Löslichkeit von Polymeren/PPD in polaren Lösungsmitteln zu erreichen, können polare Gruppen oder Polymerketten an das unpolare Gerüst gepfropft werden. Dabei hängt die Wahl der polaren Ketten von den gewünschten Eigenschaften des Zielprodukts ab, da auf diese Weise neben der Polarität auch die Ladung sowie andere Eigenschaften eingestellt und im Hinblick auf Anwendungen optimiert werden können. Dies wurde in den Kapiteln 1.1.1.2 und 1.1.2.3 bereits anhand von PPD kurz erläutert und im weiteren Verlauf dieses Kapitels für konjugierte Polymere und PPD ausführlicher diskutiert.

1.2.1.1 Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln

Die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln ist bei Verwendung von geladenen Gruppen in den Seitenketten am größten. In vielen Fällen sind auch ungeladene, polare Vorläuferpolymere, die eine hohe Substitutionsdichte mit basischen Aminogruppen oder sauren Gruppen wie Sulfon-, Phosphon oder Carbonsäuren aufweisen, bereits löslich in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen, jedoch selten in reinem Wasser. In Abb. 1.2.1.1.A sind aus der Literatur bekannte Beispielpolymere dargestellt und ihre Löslichkeit, soweit veröffentlicht, vermerkt.

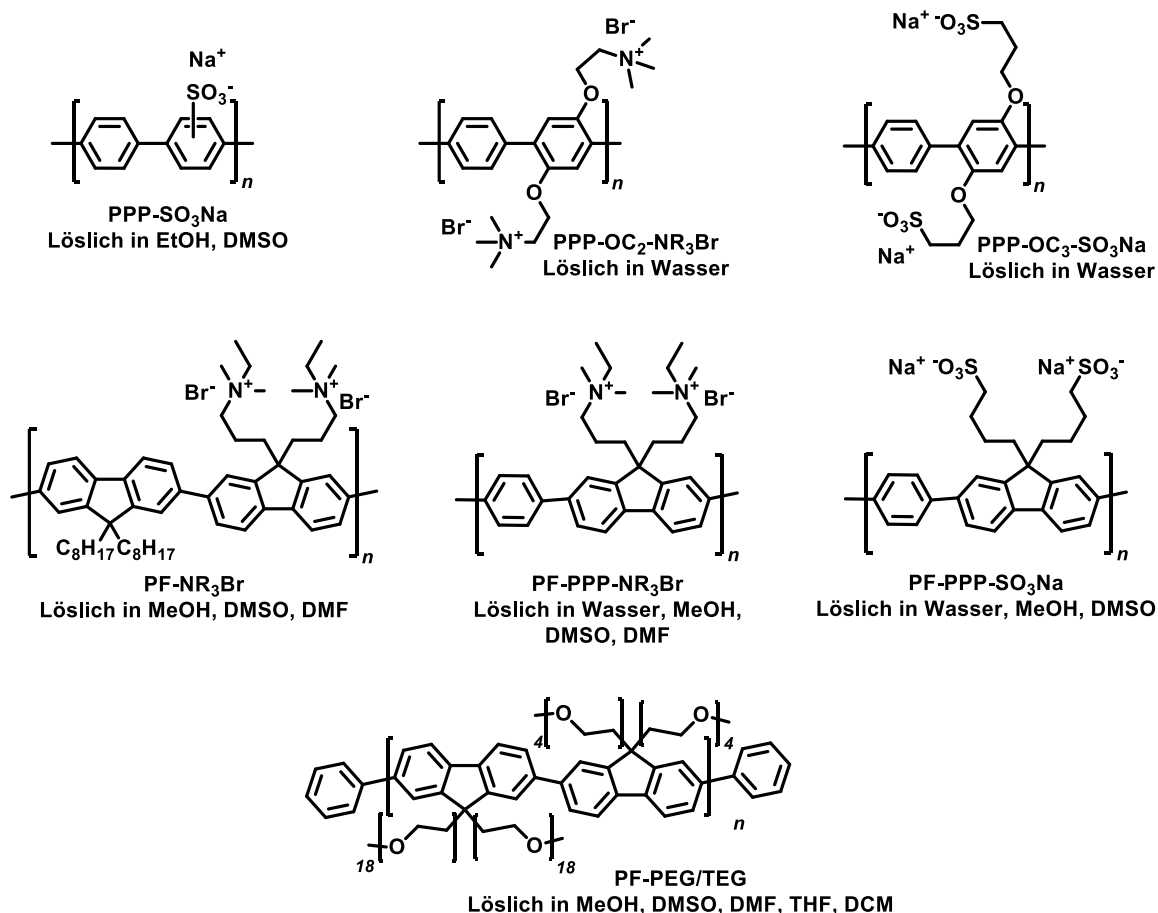


Abb. 1.2.1.1.A: Literaturbeispiele von in polaren Lösungsmitteln löslichen konjugierten Polymeren

Bei der Interpretation von Abb. 1.2.1.1.A ist zu beachten, dass in einigen Fällen die Angaben zur Löslichkeit mangelhaft waren, so dass die Löslichkeit in manchen anderen Lösungsmitteln nicht ausgeschlossen werden kann. So ist es wahrscheinlich, dass alle dargestellten Polymere in Methanol (MeOH) und Ethanol zumindest bis zu einem bestimmten Maß löslich sind. Die in der obersten Reihe dargestellten PPP-Derivate **PPP-SO₃Na**, **PPP-OC₂-NR₃Br** und **PPP-OC₃-SO₃Na** gehörten zu den ersten konjugierten Polyelektrolyten und waren aufgrund ihrer Löslichkeit in günstigen, umweltfreundlicheren Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen und DMSO von großem Interesse.^{149–152}

Auch die in der zweiten Reihe gezeigten positiv geladenen Polyfluorene **PF-NR₃Br** und **PF-PPP-NR₃Br** wurden als polar lösliche Materialien für Solarzellen entwickelt und mit guten Ergebnissen in diesen eingesetzt.¹⁵³ Dabei wurde gezeigt, dass sich solche Polymere als Elektroneninjectionsschichten für PLED eignen. Ein weiterer großer Vorteil solcher konjugierter Polyelektrolyte ist die zu gewöhnlichen konjugierten Polymeren orthogonale Löslichkeit, da dies das Prozessieren aus Lösung erleichtert. So können mehrere unterschiedliche Polymerschichten nacheinander aufgebracht werden, ohne die darunterliegende Schicht zu schädigen. Auffällig ist die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der mit quaternisierten Aminen funktionalisierten Polymere. Diese ist durch die langen Alkylketten an **PF-NR₃Br** erklärbar, da diese die Hydrophilie des Polymers deutlich reduzieren. Nicht quaternisierte Vorläufer der beiden Polymere sind gut löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln (DCM, THF, Toluol). In polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen, DMSO und DMF sind diese Vorläuferpolymere dagegen nur unter Zugabe geringer Mengen Essigsäure löslich. Dies wird begründet mit einer Wechselwirkung zwischen der Essigsäure und den tertiären Aminogruppen des Polymers und ist auf Amino-funktionalisierte, konjugierte Polymere weitestgehend verallgemeinerbar.¹⁵³

Das untere Polymer **PF-PEG/TEG** trägt als einziges Polymer in Abb. 1.2.1.1.A keine Ladung, ist jedoch aufgrund seiner Funktionalisierung mit PEG und TEG-Ketten in polaren Lösungsmitteln löslich. Anders als die konjugierten Polyelektrolyte ist dieses Polymer jedoch auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich, da PEG in diesen ebenfalls löslich ist. Dieses Polymer wurde in unserer Arbeitsgruppe von *Nicole Rugen-Penkalla* zum ersten Mal synthetisiert und in der Gruppe von Prof. Emil List (wie die oben beschriebenen positiv geladenen Polyelektrolyte) als Elektronenleiter- bzw. Lochblockerschicht in Zweischicht-PLEDs eingesetzt.¹⁵⁴ Als aktive (emittierende) Schicht wurde ein unpolares Polyindenofluoren verwendet. Auf diese Weise konnte die maximale Lichtausbeute der LED gegenüber baugleichen Einschicht-LEDs um das 5-fache mit einem Poly(indenofluoren) bzw. das 20-fache mit **PF-PEG/TEG** als aktive Schicht gesteigert werden. Der Aufbau sowie die Funktionsweise von OLEDs werden in Kapitel 1.4 ausführlich erläutert.

Das Sulfonat-funktionalisierte Polyfluoren **PF-PPP-SO₃Na** wurde in Gegenwart eines biologisch aktiven Farbstoffs in wässrigem Medium als Biosensor für Avidin, ein in Eiern vorkommendes Glykoprotein, verwendet.¹⁵⁵ Es existieren zahlreiche andere Beispiele von Polyelektrolyten auf Polyfluorenbasis als Chemo- oder Biosensoren,^{156–158} welche nicht weiter diskutiert werden, da diese nicht Thema dieser Arbeit waren.

1.2.1.2 Löslichkeit in perfluorierten Lösungsmitteln

Chemische Orthogonalität zu unpolaren, organischen Lösungsmitteln kann bei konjugierten Polymeren anstelle von Funktionalisierung mit polaren Gruppen auch mit perfluorierten Gruppen in den Seitenketten erreicht werden. Dadurch wird die Löslichkeit in bestimmten perfluorierten

Lösungsmitteln sichergestellt, was wiederum orthogonales Prozessieren ermöglicht. In der Vergangenheit wurden konjugierte Polymere für andere Zwecke, wie der Entwicklung neuer synthetischer Methoden¹⁵⁹ oder der elektrochemischen Beschichtung von Oberflächen,¹⁶⁰ hergestellt und daher nicht auf ihre Löslichkeit in perfluorierten organischen Lösungsmitteln überprüft. Erst 2010 wurde die erste Arbeit über die Synthese von PF mit teilweise perfluorierten Gruppen (R^F) in den Seitenketten für die Verarbeitung aus perfluorierten Lösungsmitteln von *J.-K. Lee et al.* publiziert.¹⁶¹ Diese in Abb. 1.2.1.2.A dargestellten Polymere waren in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, zeigten jedoch eine gute Löslichkeit in bestimmten perfluorierten Lösungsmitteln.

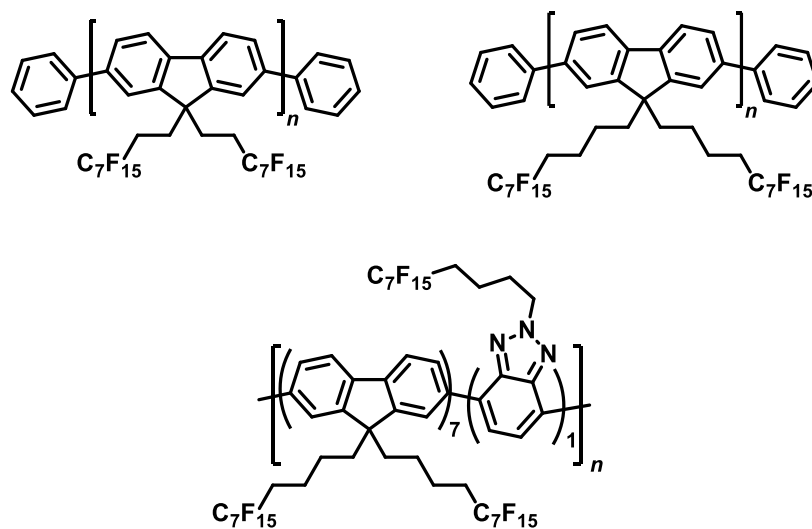


Abb. 1.2.1.2.A: Erste PF mit R^F in den Seitenketten für orthogonales Prozessieren

Die beiden in Abb. 1.2.1.2.A oben dargestellten PF wurden als emittierende Schicht in OLEDs verbaut, wobei jedoch nur geringe Effizienz, Leuchtstärke und Lebensdauer der Bauelemente erreicht wurden.¹⁶¹ Die Autoren führten dies auf die Bildung von „charge traps“ zurück und konnten die Kenndaten und Stabilität der PLEDs durch den statistischen Einbau von geringen Mengen des Akzeptors Benzotriazol (in Abb. 1.2.1.2.A unten gezeigt) deutlich steigern. Dabei fand allerdings eine starke Verschiebung des Emissionsmaximums aus dem Tiefblauen (420 nm) ins Himmelblaue (490 nm) statt, was für die Herstellung von RGB-Bildschirmen unerwünscht war.

Neben der im letzten Abschnitt erwähnten Herstellung von Mehrschicht-PLEDs ist chemische Orthogonalität auch für die Fotolithographie von entscheidender Bedeutung, da die meisten bei dieser Technik verwendeten organischen Lösungsmittel die Polymerschichten schädigen. Durch die Verwendung chemisch orthogonaler Schichten als Fotolacke kann eine Schädigung jedoch vermieden werden, weshalb in normalen, organischen Lösungsmitteln unlösliche konjugierte Polymere von großem Interesse sind.¹⁶² Aufbauend auf der oben beschriebenen Arbeit von *J.-K. Lee* wurden in der gleichen Arbeitsgruppe ausschließlich in fluorierten Lösungsmitteln lösliche blau, grün und rot

emittierende Polymere dargestellt.¹⁶³ Diese wurden zu mehrschichtigen Filmen verarbeitet, welche erfolgreich durch Fotolithographie zu RGB-Pixelmatrices strukturiert wurden.

1.2.2 Amphiphilie und Selbstorganisation durch polare oder ionische Seitenketten

Unter Selbstorganisation versteht man den thermodynamisch getriebenen, spontanen Zusammenschluss von Molekülen zu nano- oder mesoskopischen Überstrukturen.^{164,165} Dabei dienen gefaltete biologische Moleküle wie Proteine und DNA, aber auch deren größere Überstrukturen (Viren, Antikörper) als Vorbilder.¹⁶⁶ Für ein grundlegendes Verständnis von Selbstorganisation sind einfacher zu untersuchende, polymerchemische Modelle daher von entscheidender Bedeutung. Konjugierte Polymere, speziell PF und PCbz, haben eine Tendenz zu Selbstorganisation und Aggregation. Wie bereits in Kapitel 1.1.1.2 erwähnt, entsteht diese aufgrund von π - π -Wechselwirkungen zwischen den Hauptketten und der aus ihrer Steifigkeit folgenden, gestreckten Molekülgeometrie. Polare Gruppen in den Seitenketten können diesen Effekt deutlich verstärken, da diese zusätzlich noch starke, elektrostatische Wechselwirkungen ausbilden können.⁷⁶ Ähnlich den klassischen amphiphilen Blockcopolymeren zeigen amphiphile, konjugierte Polymere Mikrophasenseparation. Aufgrund ihrer hohen Steifigkeit und nahezu linearen Strukturen führt dies jedoch zur Ausbildung anderer Morphologien.

Die ersten Untersuchungen der Selbstorganisation von konjugierten Polymeren wurden vor etwa 15 Jahren anhand von PPP mit Fréchet-Dendronen in den Seitenketten durchgeführt.¹⁶⁷ Diese bildeten auf Graphitoberflächen hochgeordnete Domänen aus parallel orientierten Nanostäbchen aus. Da die Polymere nicht amphiphil waren, wurde dieses Verhalten durch die hohe Packungsdichte der dendronisierten Seitenketten erklärt, die dazu führt, dass das Rückgrat linearisiert wird, um sterische Abstoßung zu minimieren.¹⁶⁸ In darauf folgenden Experimenten wurden ähnliche Polymere mit kurzen PEG-Ketten in der Peripherie der Dendrone hergestellt.¹⁶⁹ Diese bildeten stabile, orientierte Langmuir-Blodgett Monolagen aus, bei denen die PEG-Ketten in Richtung des Wassers zeigten, woraus geschlossen wurde, dass die Ketten der Länge nach in Domänen separieren.

Die Aggregation und Selbstorganisation von konjugierten Polyelektrolyten wurde untersucht, da diese eine höhere Amphiphilie aufweisen, die sich durch Änderungen des pH-Wert zusätzlich einstellen lässt. So wurde unter anderem Poly(*p*-phenylenethinyl) mit Phosphonat-Gruppen in den Seitenketten hergestellt, welches sich durch Abscheidung von Einzelschichten zu ultradünnen Filmen definierter Dicke und Struktur organisieren ließ.¹⁷⁰ Auch das Selbstorganisations- und Aggregationsverhalten von geladenen Polyfluorenen wurde untersucht. Rachel C. Evans *et al.* ist es gelungen durch Sol-Gel-Chemie makroskopisch homogene, jedoch nanophasenseparierte Kieselgel-Komposite mit Sulfonsäure- oder quartären Amin-funktionalisierten PF herzustellen.¹⁷¹ Die Aggregation der Polymere an der organisch-anorganischen Grenzfläche war von deren Ladung und folglich vom pH-Wert stark

abhängig. Die Komposite zeigten eine starke blaue Fluoreszenz, die durch Dämpfe von Nitroaromaten reversibel ausgelöscht wurde, was für Anwendungen als Chemosensor für Sprengstoffe von großem Interesse ist. Weiterhin wurden PF mit primären Aminogruppen in den Seitenketten von Zeng-Shan Guo *et al.* untersucht. Das nur in Hexafluoroisopropanol gut lösliche Polymer bildete beim Verdampfen aus diesem sternförmige Strukturen, während beim Verdampfen aus Methanol Agglomerate aus Nanopartikeln erhalten wurden.¹⁷² Da die protonierte Form dieses Verhalten nicht zeigte, wurden die Wechselwirkungen als Kombination aus Wasserstoffbrücken und π - π Wechselwirkungen der Hauptketten identifiziert.

Um die Amphiphilie noch weiter zu steigern, wurden in unserer Gruppe die in Abb. 1.2.2.A dargestellten Kammpolymere mit geladenen Seitenketten hergestellt.

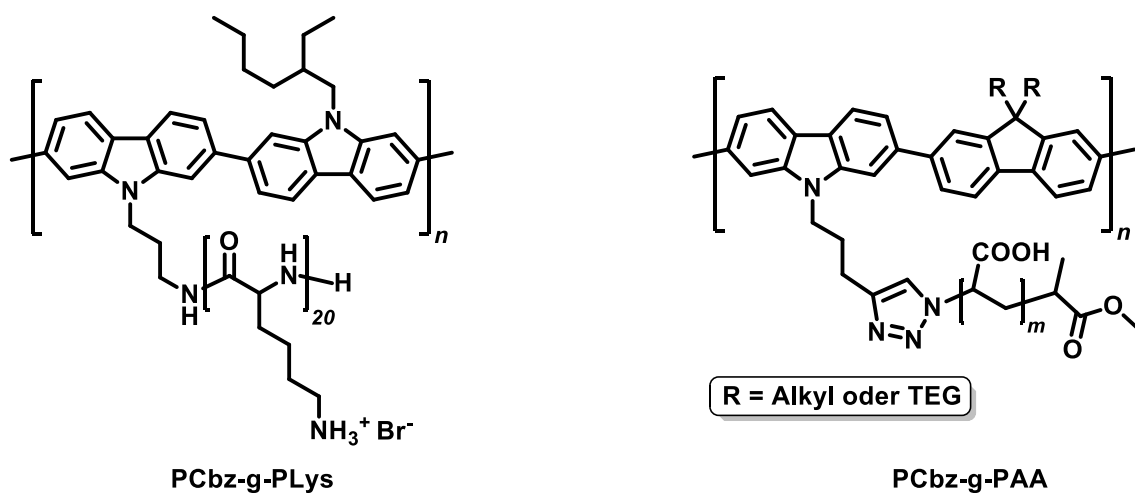


Abb. 1.2.2.A: Konjugierte Kammpolymere mit positiven und negativen Polyelektrolyt-Seitenketten^{89,173}

Das Polycarbazol-Kammpolymer mit Poly(L-Lysin)-Seitenketten **PCbz-g-PLys** wurde von *Andrea Fruth* synthetisiert und sein Aggregationsverhalten untersucht. Es wurde gezeigt, dass die flexiblen Polylysinsketten bei pH-Werten über 12, wenn sie deprotoniert vorliegen, Helices bilden.⁸⁹ Bei niedrigeren pH-Werten, also im geladenen Zustand, liegen diese dagegen als statistische Knäuel vor. Die ungeladene Form von **PCbz-g-PLys** bildete in Lösung große Aggregate, die analog zum oben erwähnten Amin-funktionalisierten PF von Zeng-Shan Guo *et al.* auf intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Poly(L-Lysin)-Seitenketten zurückzuführen sind. Des Weiteren wurde gezeigt, dass diese konformationelle Änderung keinen Einfluss auf die Geometrie der PCbz-Hauptkette hat. Aus AFM-Bildern wurde die Struktur der Kammpolymere als „wormlike structures“ eingestuft, welche eine Zwischenstufe zwischen dem statistischen Knäuel und steifen Stäbchen darstellen.¹⁷⁴

Die Carbazol-Fluoren-Copolymere mit Polyacrylsäure-Seitenketten wurden von *Nicole Rugen-Penkalla* hergestellt und untersucht.⁷⁶ Dabei konnte die Polarität durch die Wahl der Löslichkeitsvermittelnden Gruppen variiert werden. Anders als bei **PCbz-g-PLys** wurde bei **PCbz-g-PAA** eine leichte pH-Abhängigkeit der Konformation der Hauptkette beobachtet, die auf elektrostatischer Abstoßung der

geladenen Seitenketten beruhte.¹⁷³ Während durch „*spin coating*“ hergestellte Filme keinerlei geordnete Strukturen aufwiesen, wurden auf durch „*drop casting*“ hergestellten Filmen Aggregate mit 3,5-4,5 nm Höhe, etwa 100 nm Breite und mehreren hundert Nanometer Länge beobachtet. Da diese keine gezielte Ausrichtung hatten, wurde geschlossen, dass keine Fernordnung der Aggregate und folglich nur ein geringes Maß an Selbstorganisation vorlag. Dies wurde durch sterische Abstoßung zwischen den Seitenketten erklärt, die eine dichte Packung von Polymerketten verhindert.

1.2.3 Detektion und Unterdrückung von Aggregation

Aggregation kann zwar, wie im letzten Abschnitt beschrieben, erwünscht sein, ist jedoch in vielen Fällen nachteilig. Ist ein Material für biologische Anwendungen in Zellen ausgelegt, kann Aggregation die Aufnahme des Materials in diese stören und abhängig von der Zelllinie zu unvorhergesehenen Effekten führen.^{175,176} Im Falle von medizinischen *in vivo* Anwendungen können Aggregate Embolien in Kapillaren verursachen, wenn sie die Größenordnung von 5 µm erreichen.^{177,178} Weiterhin ist Aggregation offensichtlich nachteilig, wenn die räumliche Struktur von Einzelmolekülen für die Anwendung entscheidend ist. Dies ist bei Proteinen und anderen Biomolekülen, aber auch bei zahlreichen synthetischen Polymeren der Fall, wenn diese beispielsweise katalytisch aktiv sind oder als Template eingesetzt werden sollen. Aggregation kann auch zu synthetischen Problemen führen, wenn dadurch reaktive Gruppen sterisch schlecht zugänglich werden. Gerade im Fall von großen aromatischen Systemen, zu denen konjugierte Polymere gehören, kann es zu einer permanenten Verschlechterung der Löslichkeit durch die Bildung von Aggregaten kommen.¹⁷⁹ Auch die photophysikalischen Eigenschaften von konjugierten Polymeren ändern sich bei Aggregation aufgrund von Excimerbildung, Energietransfer und/oder Quenching.^{21,97,180}

1.2.3.1 Detektion und Untersuchung von Aggregaten in Lösung

Wie oben erwähnt führt Aggregation bei konjugierten Polymeren zu Änderungen von photophysikalischen Eigenschaften. Dabei findet eine bathochrome Verschiebung der Absorption und Emission sowie eine schwächere Ausprägung der Vibrationsfeinstruktur statt.¹⁸¹ Da die Tendenz zur Aggregation mit steigender Konzentration des Polymers zunimmt, können durch konzentrationsabhängige Messungen Rückschlüsse auf das Aggregationsverhalten in Lösung gewonnen werden.

Bei mittleren bis hohen Polymerkonzentrationen kann Aggregation durch Lichtstreuung untersucht werden.¹⁸² Aus Messungen der dynamischen Lichtstreuung (DLS) können Informationen über die Größenverteilung von Partikeln in Lösung erhalten werden. Bei DLS-Untersuchungen von konjugierten Polymeren ist zu beachten, dass deren Struktur meist stark von der angenommenen sphärischen Form

abweicht, so dass die ermittelten hydrodynamischen Radien (R_H) keine absolute Bedeutung haben und daher Relativwerte sind. Wie im Fall der PL liefern konzentrationsabhängige Messungen Informationen über das Aggregationsverhalten, da bei höheren Konzentrationen vermehrt Aggregation zu erwarten ist.

Strukturelle Informationen über Aggregate können durch statische Lichtstreuung erhalten werden. Dabei werden je nach Art und Größe der Partikel die Daten mit Hilfe von unterschiedlichen Auftragungsmethoden ausgewertet. Für steife Polymere wird der *Holtzer*-Plot verwendet, mit dessen Hilfe steife Stäbchen, statistische Knäuel und die strukturell dazwischen liegenden „*wormlike particles*“ unterschieden werden können.¹⁸³ Weitere Aufschlüsse über die Struktur von Aggregaten können aus anderen Streuexperimenten, meist Kleinwinkel-Röntgen- oder Neutronenbeugung, erhalten werden.^{184,185} Weiterhin ist es oftmals möglich Aggregate durch direkte Methoden, etwa durch AFM-Untersuchungen von mittels „*spin-coating*“ hergestellten Filmen, zu beobachten und zu charakterisieren.¹⁷³

1.2.3.2 Methoden zur Vermeidung von Aggregation

Wie zu Beginn dieses Kapitels ausgeführt, ist Aggregation in vielen Situationen störend und muss vermieden oder unterdrückt werden. Hierfür muss den attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen entgegengewirkt werden.

Der naheliegendste Ansatz ist die Erhöhung der sterischen Abstoßung zwischen den Molekülen. Bei konjugierten Polymeren ist insbesondere darauf zu achten, dass der Abstand zwischen den Hauptketten größer als die Reichweite von π - π -Wechselwirkungen bleibt. Die klassische Methode dies zu erreichen ist die Funktionalisierung mit langen Alkylketten, ohne die konjugierte Polymere generell unlöslich sind.^{186,187} Dabei führen längere Alkylketten zwar zu besserer Abschirmung des Polymerrückgrats, verdünnen dieses jedoch auch im Hinblick auf die gewünschten Eigenschaften des konjugierten Polymers. Daher sollte die Länge der löslichkeitsvermittelnden Alkylketten für jeweilige Anwendungen optimiert sein. Bei der Erforschung von Polyfluorenen wurden hauptsächlich Octylketten eingesetzt.^{70,91,188} Das gut lösliche Poly(9,9-dioctylfluoren) (**PFO**), dessen Struktur in Abb. 1.2.3.2.A dargestellt ist, hat eine geringe Aggregationsneigung und kommt in Filmen und Lösungen als Mischung von zwei Konformationen vor: der hauptsächlich vorliegenden α -Phase und der koplanaren β -Phase.^{189,190} Die β -Phase unterscheidet sich in ihren optoelektronischen Eigenschaften von der α -Phase, was ihre Erforschung für Anwendungen der Polymere in elektronischen Bauelementen unerlässlich macht. Dabei ist der Gehalt an β -Phase stark vom Aggregationsgrad des Polymers abhängig und kann durch kontrollierte Aggregation, etwa durch Erhöhung der Konzentration, Zugabe eines schlechten Lösungsmittels oder passende thermische Behandlung, erhöht werden.¹⁸² Die

β -Phase kommt nur bei PF mit linearen C7 bis C9-Alkylketten vor und ist bei **PFO** am stärksten vertreten.¹⁹¹

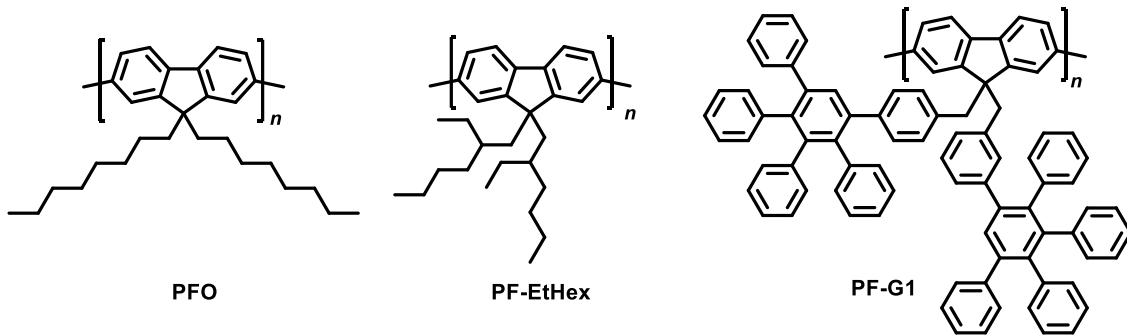


Abb. 1.2.3.2.A: PF mit sterisch anspruchsvollen Seitenketten zur Vermeidung von Aggregation

Die Aggregationsneigung kann durch Verwendung verzweigter Alkylketten noch weiter gesenkt werden. Typischerweise verwendet man dabei 2-Ethylhexyl-Seitenketten.^{93,94,192} Dabei zeigt Poly(9,9-di-(2-ethylhexyl)fluoren) (**PF-EtHex**) bis zu Konzentrationen von $11 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ keine messbare Aggregation.¹⁹² In der gleichen Arbeit wurde durch Kleinwinkel-Neutronenstreuungsexperimente bestätigt, dass das Polymer in Lösung als weitestgehend steife Zylinder vorliegt. Fytas *et al.* haben **PF-EtHex** zuvor durch Lichtstreuung untersucht und den Polymerketten in semiverdünnten Lösungen „wormlike structures“ zugeschrieben.¹⁹³ Interessanterweise haben die Ketten im Festkörper und im Film eine helikale Konformation, bei der die Seitenketten orthogonal zur Hauptkette nach außen zeigen.^{93,94} Die sich daraus ergebende starke Abschirmung des Rückgrats erklärt die nahezu vollständige Abwesenheit von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Hauptketten. Weiterhin können die Seitenketten aus sterischen Gründen sowie aus Symmetriegründen schlecht packen, so dass die Seitenketten keine Kristallinität aufweisen.⁹⁴

Die Wechselwirkungen zwischen den Hauptketten können weiterhin durch den Einbau von starren, sterisch anspruchsvollen Substituenten, beispielsweise funktionalisierten Phenylgruppen, in den Seitenketten unterdrückt werden. In unserer Gruppe wurden solche Polymere von Sepas Setayesh *et al.* hergestellt und die minimale Größe der starren Substituenten bestimmt.⁷³ Das sterisch anspruchsvollste Polymer hatte Polyphenylen-Dendronen der ersten Generation (**PF-G1**) in den Seitenketten und ist in Abb. 1.2.3.2.A neben den anderen beiden oben diskutierten PF dargestellt. Das dendronisierte Polymer **PF-G1** wies bei Absorptions- und Emissionsmessungen keinerlei Tendenz zur Aggregation auf. Einschicht-PLEDs mit **PF-G1** als aktive Schicht zeigten für vergleichbare Systeme gute Kenndaten und eine hohe Stabilität.⁷³

1.3 Methoden zur Herstellung von Titanoxid-Nanostäbchen und deren Polymerkompositen

1.3.1 Einleitung zu oxidischen Nanopartikeln

Nanopartikel aus anorganischen Oxiden und deren Komposite sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften und damit verbundenen zahlreichen Anwendungsgebieten von großem wissenschaftlichem und technischem Interesse. Eine Auswahl der wichtigsten Metalloxide und ihrer Anwendungen ist in Tabelle 1.3.1.A zusammenstellt.

Tabelle 1.3.1.A. Anwendungen von Metalloxid-Nanopartikeln

Oxid	Anwendungen
ZnO	UV-Blocker zum Sonnenschutz, ¹⁹⁴ oxidativer Photokatalysator, ^{195,196} aktives Material in Dünnschicht-Feldeffekttransistoren ¹⁹⁷ und organischen Solarzellen ¹⁹⁸
Fe _x O _y	Kontrastmittel für bildgebende Magnetresonanz-Methoden, ¹⁹⁹ „drug delivery“ bei Chemotherapien ²⁰⁰
SiO ₂	„Drug delivery“, ^{201–203} Materialverstärkung ²⁰⁴
TiO ₂	Photokatalysator für selbstreinigende Oberflächen, ²⁰⁵ Beseitigung von Stickoxiden, ²⁰⁵ Wasserspaltung, ²⁰⁶ Bulk-Heterojunction, ²⁰⁷ Farbstoff-Solarzellen (DSSCs) ^{208,209}
Ce ₂ O ₃ /CeO ₂	Antioxidans und Entzündungshemmer, ²¹⁰ Tinten für Tintenstrahldruck ¹³⁷

Die meisten dieser Anwendungen sind nur realisierbar, wenn gute Kontrolle über alle Faktoren wie die Partikelgröße und Größenverteilung, Morphologie, Redispersierbarkeit und Stabilität von Dispersionen, möglich ist. Zusätzlich werden für viele Anwendungen definierte organisch-anorganische Hybridmaterialien oder Polymerkomposite benötigt.^{207,211,212} Daher ist die Entwicklung von Methoden zur kontrollierten Herstellung oxidischer Nanopartikel und deren Kompositen von entscheidender Bedeutung.

Wie oben beschrieben haben Titanoxid-Nanopartikel große Perspektiven für eine Vielzahl von Anwendungen. Für die Verwendung als Elektroden in Farbstoff-Solarzellen sind insbesondere TiO₂-Nanofasern oder stäbchenförmige TiO₂-Nanopartikel von Interesse.^{208,213–219} In solchen eindimensionalen, kristallinen TiO₂-Nanostrukturen entstehen Kanäle für Elektronentransfer.^{213,215} Eine große spezifische Oberfläche ist hierbei wichtig, um eine möglichst große Menge des Farbstoffs (aktive Schicht) zu adsorbieren.²¹⁴ Weiterhin ist die Kristallinität wichtig, wobei gezeigt wurde, dass die Anatas-Phase bei gleichen Bedingungen einen höheren Photoelektronenstrom als Rutil und Brookit

produziert.²²⁰ Neben DSSCs wurden TiO₂-Nanostäbchen ebenfalls als Anodenmaterial in elektrochemischen Li-Ion Kondensatoren eingesetzt.²²¹

Es existieren zahlreiche unterschiedliche Protokolle zur Herstellung von eindimensionalen TiO₂-Nanostrukturen, die sich in wenige grundlegende Methoden unterteilen lassen, mit deren Hilfe oxidische Nanopartikel im Allgemeinen hergestellt werden. In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels wird eine Literaturübersicht, die nach den drei grundlegenden Verfahren (Sol-Gel-Verfahren, Hydrothermalsynthese und gasphasenbasierte Flammensynthese) gegliedert ist, ausführlicher beschrieben.

1.3.2 Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren ist ein klassisches Verfahren zur kontrollierten Darstellung von Oxiden aus elektrophilen Vorläufern, welches auch genutzt wird, um unterschiedliche Nanostrukturen- und Partikeln gezielt zu erhalten.²²² Die Reaktionen werden in Lösung bei moderaten Temperaturen durchgeführt, die meistens zwischen 0 °C und 50 °C liegen. Dabei findet im ersten Schritt eine sauer oder basisch katalysierte Hydrolyse zum Hydroxid statt, gefolgt von einem Kondensationsprozess, bei dem zunächst kolloide Dispersionen (Sole) entstehen. Im weiteren Verlauf der Reaktion findet eine Vernetzung der Sole zum Gel statt, welches je nach Anwendung getrocknet und getempert werden kann. Bereits die ersten Anwendungen von Sol-Gel-Chemie in der Herstellung von Beschichtungsmaterialien für Gläser (1939) müssen nanostrukturierte Materialien hervorgebracht haben, da die Beschichtungen kristallin, jedoch transparent waren.^{222,223} Heutzutage werden durch Sol-Gel-Verfahren hergestellte (Nano)-Materialien als Beschichtungen für zahlreiche Anwendungen in der Oberflächenveredlung von Gläsern und optischen Kunststoffen eingesetzt.²²⁴

Für die Herstellung von TiO₂-Nanostäbchen wird meistens Titanisopropoxid (auch als Tetra-*ortho*-isopropyltitanat bezeichnet, Ti(OiPr)₄)^{214,225–228} als Vorläufer und Titanquelle verwendet, wobei auch Synthesen mit anderen Titanalkoxiden,^{227,229} Titantetrachlorid (TiCl₄)²³⁰ oder Titantrichlorid (TiCl₃)^{231,232} veröffentlicht wurden. Die Wahl der Titan-Vorstufe beeinflusst die Hydrolyserate und folglich die Bildungsgeschwindigkeit der Sole, was wiederum die Größe der entstehenden Partikel beeinflusst. Die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionsschritte kann weiterhin auch über die Temperatur, die Wahl des Lösungsmittels, Hilfsstoffe und den pH-Wert reguliert werden.²²⁵ Somit kann die Größe und Größenverteilung der entstehenden Partikel kontrolliert werden.²¹⁸ Eine weitere Möglichkeit der Kontrolle über die Größe und Form bietet die Verwendung von definierten Templaten. Wie in Kapitel 1.1.2.3 erwähnt, wurden auf diese Weise in unserer Gruppe uniforme TiO₂-Nanopartikel realisiert.¹⁴⁶ Auch Phenylazomethin-Dendrimere der vierten Generation wurden erfolgreich als Template für extrem kleine, uniforme TiO₂-Nanopartikel eingesetzt.²³³

Um eindimensionale Partikel zu erhalten, muss während der Reaktion Formanisotropie induziert werden. Im Allgemeinen wird dies entweder durch die entsprechende Morphologie der

Vorläufer^{227,234,235} oder durch den Einsatz struktur-dirigierender Hilfsstoffe erreicht.^{219,226,236,237} Bei diesen handelt es sich entweder um Chelat-bildende Moleküle, zu denen unter anderem Acetylaceton,²¹³ Ethylenglycol,²²⁷ Ethanolamin,²¹⁹ Triethanolamin²²⁶ und Ethylendiamin²²⁶ gehören, oder um oberflächenaktive Stoffe.^{228,229} Diese adsorbieren an energiereichen Kristallflächen und begrenzen somit das Kristallwachstum in die jeweilige Richtung.

Die meisten auf diese Weise hergestellten TiO₂-Nanopartikel kristallisieren in der für DSSCs vorteilhaften Anatas-Struktur. Es ist jedoch auch möglich durch die Wahl der passenden Bedingungen Rutil-Nanostäbchen zu erhalten.²³⁰ Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Sol-Gel-Chemie die kontrollierte Herstellung von definierten Nanostrukturen ermöglicht. Ein großer Vorteil ist auch die Möglichkeit die Synthesen bei relativ niedrigen Temperaturen durchzuführen. Allerdings ist die Notwendigkeit einer thermischen Nachbearbeitung, mit deren Hilfe die Kristallinität verbessert und organische Rückstände beseitigt werden können, ein Nachteil vieler Niedrigtemperatur-Synthesen von oxidischen Nanopartikeln. Die oftmals hohen Reaktionszeiten von Sol-Gel-Synthesen sind ebenfalls nachteilig im Hinblick auf technische Anwendungen.

1.3.3 Hydrothermalsynthese

Unter Hydrothermalsynthese versteht man ein Verfahren, bei dem Reaktionen in wässrigem Medium in Autoklaven bei hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt werden. Dabei handelt es sich um einen Sonderfall der Solvothermalsynthese, welche nicht auf Wasser als Lösungsmittel beschränkt ist. Hierbei können die Löslichkeit der Oxide und die Reaktionsgeschwindigkeit, beides entscheidende Faktoren für die Nukleationsrate, über die Temperatur und den Druck gesteuert werden.²³⁸ Hohe Nukleationsraten führen zur Entstehung einer hohen Anzahl an Kristalliten, die wiederum folglich entsprechend klein sind. Weiterhin hat die Verwendung von superkritischem Wasser als Lösungsmittel Vorteile im Hinblick auf die Synthese kleiner Metalloxid-Nanopartikel.^{238,239}

Die bei Hydrothermalsynthesen von Oxiden stattfindenden chemischen Reaktionen sind denen bei Sol-Gel-Synthesen stattfindenden Reaktionen sehr ähnlich. Allerdings ist bei Hydrothermalsynthesen aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen und Drücken der Einsatz von unreaktiveren Ausgangsstoffen möglich. Teilweise gehen Hydrothermalsynthesen Reaktionen unter typischen Sol-Gel-Bedingungen voran.²⁴⁰ In den meisten Fällen werden TiO₂-Nanostäbchen unter basischen Bedingungen aus verschiedenen (meta, ortho oder peroxy)-Titanat-Vorläufern oder Titanatetrachlorid (TiCl₄) bei 150-200 °C hergestellt.^{219,234–237,240} Es sind jedoch auch Hydrothermalsynthesen unter sauren Bedingungen bekannt, wie in der Arbeit von *Hyun Sik Kim et al.*, in welcher die Form der Partikel über das Verhältnis von eingesetzter Salzsäure zu Essigsäure gesteuert wurde.²¹⁷ Im Allgemeinen wird Formanisotropie entweder durch die entsprechende Morphologie der Vorläufer^{234,235} oder analog zur Sol-Gel-Chemie durch den Einsatz struktur-dirigierender Hilfsstoffe erreicht.^{219,236,237} Die Wahl der

Hilfsstoffe hat auch einen Einfluss auf die Partikel- und Kristallitgröße, da diese nicht nur die Wachstumsrichtung sondern auch die Nukleationsrate der Kristalle und die Hydrolysegeschwindigkeit der Vorläufer beeinflussen.²¹⁹ Der Bildungsmechanismus von TiO₂-Nanoröhrchen und Nanodrähten unter basischen Hydrothermalbedingungen ohne Zugabe von Hilfsstoffen wurde von Dmitry V. Bavykin *et al.* untersucht.²⁴¹ Laut den Autoren werden zunächst Natriumtitanat-Nanoschichten durch mechanischen Stress beim Auflösen und bei der Kristallisation gefaltet. Dabei führen Monolagen zu einwandigen TiO₂-Nanoröhrchen, während die Faltung mehrerer Schichten zu mehrwandigen Nanoröhrchen führt. In dieser Arbeit wurde ebenfalls gezeigt und später von Peng *et al.* bestätigt, dass die Hydroxidkonzentration sowie das Verhältnis von Hydroxid- zu Titanmengen die Morphologie der entstehenden Partikel beeinflussen.^{241,242}

Ein Vorteil von Hydrothermalsynthesen ist, dass diese den Einsatz günstiger Vorläufer wie beispielsweise TiO₂, NaOH und H₂SO₄ ermöglichen.²⁴¹ Des Weiteren lässt das Hydrothermalverfahren eine gute Kontrolle über die erhaltenen Kristallmodifikationen zu. Folglich sind thermische Nachbehandlungen meist nicht notwendig.

1.3.4 Aerosol-Flammensynthese

Hochreine oxidische Nanopartikel können in Flammenreaktoren in industriellem Maßstab hergestellt werden.^{243,244} Dabei sind die Reaktorbauart, die Flammentemperatur, der Druck, die Wahl des Treibstoffs und der Sauerstoffkonzentration sowie des Titanvorläufers die entscheidenden Parameter. Durch deren gezielte Einstellung können die Partikelgröße und Größenverteilung sowie deren Morphologie und Kristallinität kontrolliert werden. Als Titan-Vorläufer wird meist TiCl₄ verwendet.^{243,245–249} Es wurde gezeigt, dass engere Größenverteilungen mit geringerem Teilchendurchmesser erhalten werden können, wenn der Sauerstoff vorerhitzt wird.²⁴⁶ In den meisten Fällen enthalten durch Flammensynthese hergestellte Partikel eine Mischung aus TiO₂ in der Anatas und Rutil-Modifikation, wobei im Allgemeinen die Anatas-Fraktion überwiegt.^{243,245} Das Verhältnis von Anatas zu Rutil in den Partikeln hängt stark von der Reaktionstemperatur und der Sauerstoff-Flussrate ab, wobei niedrige O₂-Flussraten und höhere Temperaturen zu höherem Rutil-Anteil führen.²⁴⁹ Höhere Temperaturen und die Verwendung von Sauerstoff anstelle von Luft führen außerdem bei Normaldruck in Diffusionsflammenreaktoren zu wenig aggregierten, sphärischen Partikeln.²⁴⁹

Bei Diffusionsflammensynthesen ist die Morphologie der Produkte schwieriger zu kontrollieren als bei den beiden vorher beschriebenen nasschemischen Verfahren. Vor kurzen haben C. Mahender *et al.* jedoch zum ersten Mal TiO₂-Nanostäbchen in einem Diffusionsflammenreaktor hergestellt, deren Durchmesser im Bereich von 200 bis 600 nm lag.²⁵⁰ Als Treibstoff wurde dabei Flüssiggas, als Oxidationsmittel Sauerstoff und als Titanquelle Ti(OiPr)₄ verwendet. Die Nanoröhrchen hatte einen Anatas-Anteil von 80% und einen Rutil-Anteil von 12%. Bei niedrigeren O₂-Flussraten wurden nur

morphologisch wenig definierte Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 100 nm sowie einem höheren Rutil- und niedrigerem Anatas-Anteil erhalten.

Flammensynthesen sind für industrielle Anwendungen sehr vorteilhaft, da sie sehr schnell, günstig und leicht skalierbar sind. Außerdem werden meistens keine Hilfsstoffe eingesetzt, so dass sehr reines Titandioxid erhalten wird, welches keiner thermischen Nachbehandlung bedarf. Auch die Isolierung der Partikel mittels Faserfilter ist erheblich einfacher als bei Sol-Gel und Hydrothermalsynthesen. Allerdings sind Morphologie und Kristallmodifikation der Produkte bei heutigem Stand weniger kontrollierbar, als durch nasschemische Verfahren. Weiterhin kann diese Technik nicht genutzt werden, um mit organischen Molekülen oder Polymeren funktionalisierte, oxidische Nanostrukturen herzustellen, so dass die Methode für die Synthese von Hybridmaterialien ungeeignet ist.

1.4 Aufbau und Herstellung von OLEDs und PLEDs

Während leuchtstarke rote und grüne OLEDs seit Jahren mit für kommerzielle Anwendungen notwendigen maximalen Betriebszeiten von mehreren 10.000 h hergestellt werden können, ist die Herstellung von effizienten, hellen und langzeitstabilen blauen OLEDs trotz einzelner Erfolge bis heute eine Herausforderung.²⁵¹ Dies liegt einerseits an der vergleichsweise geringen Empfindlichkeit des menschlichen Auges für blaues Licht und andererseits an der hohen Energie von Exzitonen, wenn die Bandlücke im Energiebereich von blauem Licht liegt. Dies führt zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit von chemischen Reaktionen, die zur Schädigung des aktiven Materials und/oder „charge trapping“ führen.

Da die Emission von PF und PCbz im tiefblauen Bereich des Spektrums liegt, sind sie, wie in Kapitel 1.1 erwähnt, für Anwendungen in OLEDs von großem Interesse.⁹⁸ Im Rahmen dieser Dissertation wurden PF für entsprechende Anwendungen entwickelt. Daher wird in diesem Kapitel der typische Aufbau von OLEDs vorgestellt und die grundlegenden physikalischen Prinzipien erläutert.

1.4.1 Aufbau von OLEDs

Der grundlegende Aufbau von OLEDs ist in Abbildung 1.4.1.A schematisch anhand einer Einschicht-LED dargestellt und wird in Folge beschrieben.

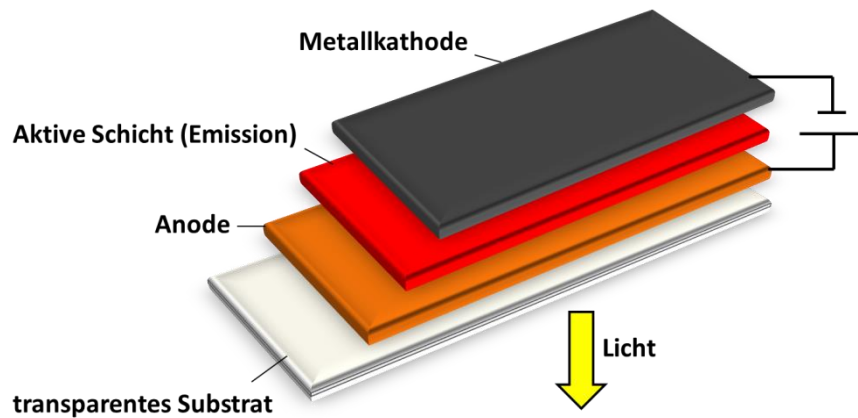


Abb. 1.4.1.A: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Einschicht-OLED

Auf ein transparentes Substrat wird eine wenige hundert Nanometer dünne Schicht aus einem transparenten, leitfähigen Material, meist Indiumzinnoxid (ITO), aufgetragen, welche als Anode dient. Da die Energiebarriere für die Injektion von Löchern aus ITO in die Emitterschicht hoch ist, beschichtet man diese mit mindestens einer Lochtransportschicht, deren HOMO zwischen dem Fermi-niveau von ITO und dem HOMO der aktiven Schicht (Emitterschicht) liegt. Üblicherweise wird hierfür PEDOT/PSS, also eine Mischung aus Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) und Polystyrolsulfonsäure (PSS), verwendet.²⁵² PEDOT/PSS enthält positiv geladene PEDOT-Ketten und negativ geladene PSS-Einheiten und erreicht dadurch Leitfähigkeiten von bis $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.²⁵³ Neben der gesteigerten Lochinjektion verbessert die PEDOT/PSS-Beschichtung zusätzlich die Haftung der darauf folgenden Polymerschichten.²⁵⁴ Als nächstes wird bei Einschicht-LEDs die aktive Schicht aufgetragen, in welcher die Ladungsträger-Rekombination und folglich die Emission stattfindet. Diese Schicht wird mit der Kathode kontaktiert, wobei hierfür meist etwa 10 nm dünne Schichten mit geringer Austrittsarbeit (W_A) verwendet werden, auf welche anschließend etwa 100 nm Aluminium aufgedampft wird. Als Elektroneninjektionsschicht mit geringer Austrittsarbeit werden am häufigsten Calcium,²⁵⁵ Barium²⁵⁶, Cäsiumfluorid (CsF)²⁵⁷ und Lithiumfluorid (LiF)²⁵⁸ verwendet. In Abbildung 1.4.1.B sind die Energieniveaus einer beispielhaften Einschicht-LED mit **PFO** als aktive Schicht und CsF als Kathodenkontakt dargestellt.

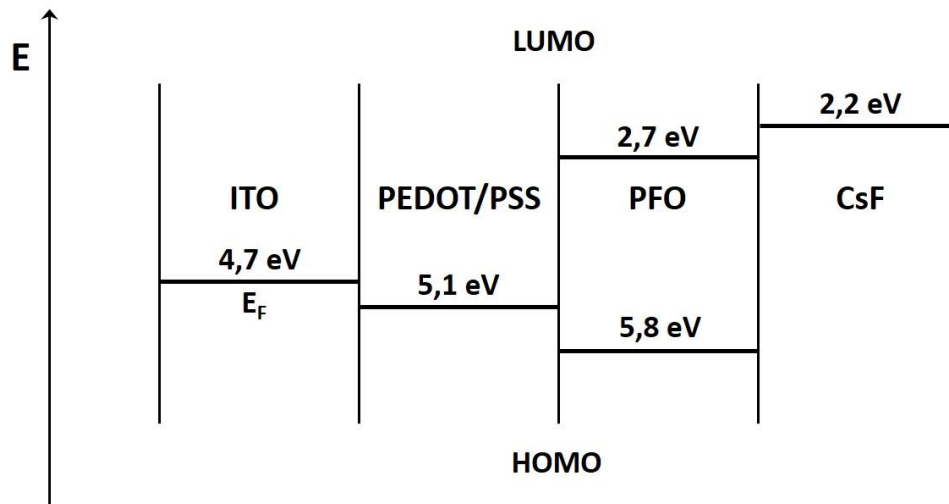


Abb. 1.4.1.B: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Einschicht-OLED, E_F = Fermienergie

Die in dem in Abb. 1.4.1.B dargestellten Energiediagramm angegebenen Werte sind Austrittsarbeiten, also die notwendige Energie um ein Elektron aus dem höchsten Energieniveau ins Vakuum zu entfernen. Da bei dieser Beispiel-LED das Energieniveau der Kathode höher als das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des angrenzenden, emittierenden Materials liegt, können Elektronen sehr leicht injiziert werden. Da bei der Injektion von Löchern die Elektronen in höhere Energieniveaus übertragen werden, ist die Lochinjektion meist langsamer als die Elektroneninjektion. Wenn die Mobilitäten der Ladungsträger sich stark unterscheiden, kommt es an Grenzflächen zu Ladungsträgerakkumulation, die wiederum zu einer Verringerung der Leuchtstärke, Effizienz und Lebensdauer des Bauteils führt. Daher ist eine ausgeglichene Ladungsträgerinjektion und Ladungsträgertransport sehr wichtig, um die Ladungen in der Rekombinationszone zu konzentrieren.²⁵⁹ Dies kann durch den Einbau von zusätzlichen Schichten erreicht werden, welche die Lochleitung und/oder die Elektronenleitung verbessern und dabei die entgegengesetzten Ladungen blockieren.^{260–262}

1.4.2 Mehrschicht-OLEDs

Die zusätzlichen Schichten müssen so gewählt werden, dass die Energieniveaus der Grenzorbitale zwischen den Energieniveaus des aktiven Materials und der jeweiligen nächsten Schicht liegen. Dies wird in Folge am Beispiel einer in der Arbeitsgruppe von Richard H. Friend hergestellten Zweischicht-PLED demonstriert, in welche **TFB**, ein Copolymer aus 9,9-Dioktylfluoren und einem Triphenylamin, als zusätzliche Lochtransportschicht verbaut wurde.²⁶³ Dieses Polymer wurde gewählt, da Triphenylamine hohe Lochmobilitäten aufweisen.^{261,264} Wie aus dem in Abb. 1.4.2.A dargestellten dazugehörigen Energiediagramm erkennbar ist, wird dadurch die Energiebarriere zwischen der PEDOT/PSS-Schicht und der aktiven Schicht erniedrigt, was einen besseren Transport zur Folge hat. Dadurch konnte die

Effizienz um mehr als 50% und die Lebensdauer um das Vierfache gegenüber analogen Einschicht-Bauteilen gesteigert werden.²⁶³

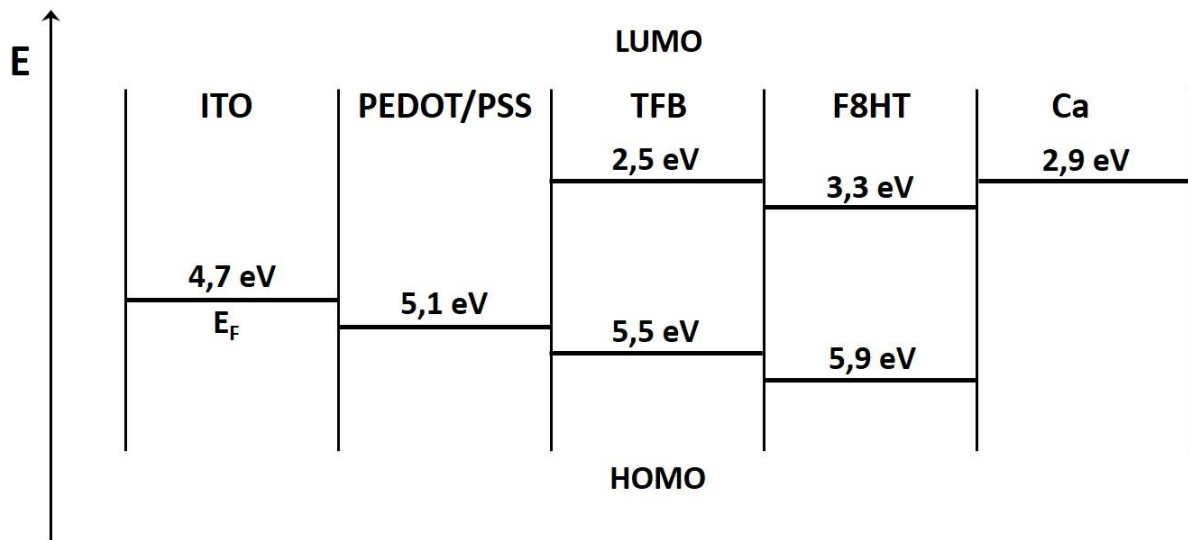


Abb. 1.4.2.A: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Zweischicht-OLED mit TFB als Lochleiterschicht und F8HT als aktive Schicht;^{263,264} E_F = Fermienergie

Das für die aktive Schicht verwendete Polymer F8BT emittiert im grünen Spektralbereich (530 nm).²⁶⁵ In Abbildung 1.4.2.B sind die Strukturen der erwähnten Polymere **TFB** und **F8BT** dargestellt.

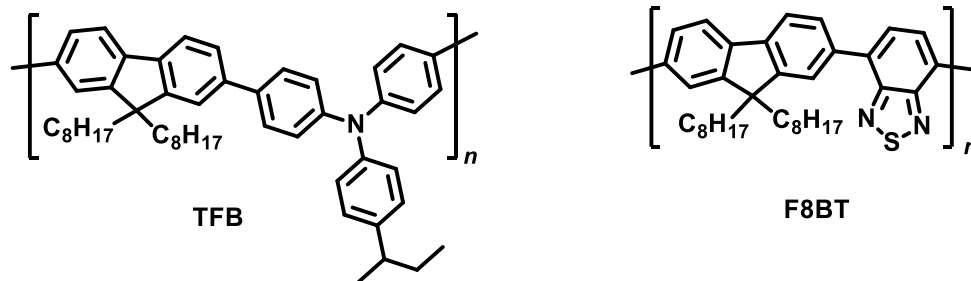


Abb. 1.4.2.B: Strukturen der in der oben beschriebenen PLED verwendeten Polymere

Derartige Mehrschichtanordnungen lassen sich in OLEDs mit nicht-polymeren, verdampfbaren aktiven Materialien (SMOLEDs) vergleichsweise einfach realisieren. Dabei werden die aktiven Materialien nacheinander im Hochvakuum aufgedampft, wobei beliebig viele Schichten mit sehr hoher Reinheit, definierter Dicke und geringer Rauigkeit übereinander aufgebracht werden können. Dadurch lassen sich auch sehr komplexe Multischichtstrukturen erzeugen, die der Grund für die oftmals sehr hohe Effizienz von SMOLED sind.²⁶⁶ Nachteilig sind dabei die mit dem thermischen Verdampfen verbundenen relativ hohen Kosten sowie der hohe Zeitaufwand, insbesondere wenn große Flächen bedampft werden sollen (TV Panels, Anwendungen in der Leuchttechnik).^{36,37}

Der größte Vorteil bei der Verwendung von Polymeren als aktive Materialien in OLEDs liegt in der Möglichkeit diese mittels Tintenstrahldruck- oder Rollenvordruckverfahren aus Lösung aufzubringen.^{267,268} Dabei sind die Kosten vor allem bei großflächigen Anwendungen deutlich geringer als bei SMOLED, da der Durchsatz um ein Vielfaches höher ist. Zudem sind gute Filmbildungseigenschaften und morphologische Stabilität ebenfalls wichtige Vorteile von Polymeren gegenüber den in OLEDs eingesetzten kleinen Molekülen.²⁶⁹ Zu den größten Nachteilen der Verarbeitung aus Lösung gehört die Tatsache, dass die dabei entstehenden Schichten nicht so perfekt und defektfrei angeordnet und auch weniger glatt sind, als bei der Abscheidung aus dem Hochvakuum. Für Mehrschichtgeräte kommt hinzu, dass beim Auftragen von neuen Schichten die darunterliegende Schicht beschädigt oder gelöst wird, so dass es zu einer Durchmischung der aktiven Materialien kommt und diese ihre Funktion an der Grenzfläche nicht erfüllen können.²⁷⁰ Dieser Prozess ist in Abb. 1.4.2.C schematisch dargestellt.

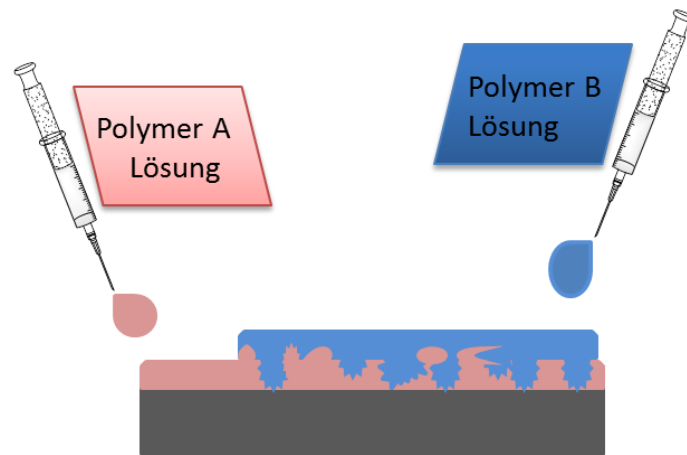


Abb. 1.4.2.C: Durchmischung der Materialien bei Verwendung von gemeinsamen Lösungsmitteln

Um dies zu vermeiden, wurden zahlreiche Methoden vorgestellt. So wurden aktive Materialien mit vernetzbaren Gruppen funktionalisiert und anschließend thermisch oder mit Hilfe von UV-Licht vernetzt.^{269,271–273} In vielen Fällen wurde dabei jedoch eine Abnahme der Effizienz festgestellt, da die Vernetzung bzw. die hierfür notwendige Behandlung zu einer erhöhten Anzahl an molekularen Defekten führte. Es wurden auch effiziente Multischicht-PLEDs erfolgreich hergestellt, indem eine viskose, verdampfbare flüssige Schicht als Puffer eingefügt wurde.²⁷⁰ Manche Polymere, zu denen auch **TFB** gehört, lassen sich durch einen so genannten „Hard Bake Process“, also durch thermische Behandlung partiell unlöslich machen.²⁶³ Wie in Kapitel 1.2.1 erläutert kann Durchmischung auch durch die Verwendung von orthogonal löslichen, halbteilenden Polymeren verhindert werden.^{161,256} Solche Polymere wurden in unserer Arbeitsgruppe von *Nicole Rugen-Penkalla* entwickelt.²⁷⁴ Wie in Abb. 1.4.2.D anschaulich gezeigt, findet keine Beschädigung der unteren Polymerschicht A statt, wenn dieses im Lösungsmittel, aus welchem Polymer B aufgetragen wird, unlöslich ist.

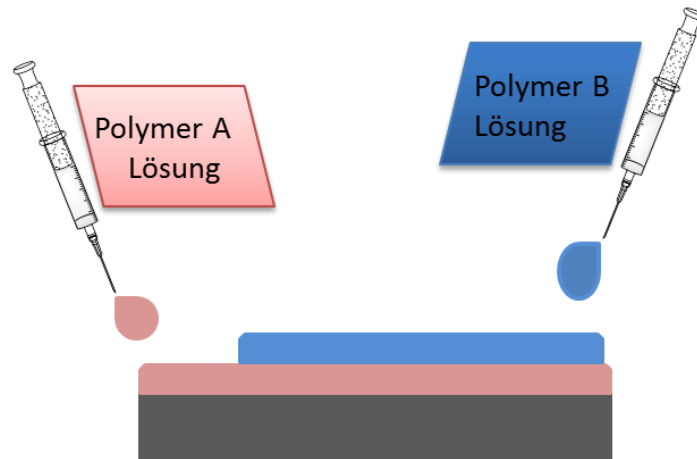


Abb. 1.4.2.D: Keine Durchmischung der Polymere bei Verwendung von orthogonalen Lösungsmitteln

1.5 Zielsetzung und Motivation

Wie im Detail in den folgenden Kapiteln weiter erläutert werden wird, sollen die positiven Eigenschaften von konjugierten, aromatischen Systemen, zu denen vor allem eine hohe Kettensteifigkeit, chemische und thermische Stabilität sowie attraktive optische und elektronische Eigenschaften gehören, durch eine geeignete Funktionalisierung der Peripherie mit anderen wünschenswerten Eigenschaften kombiniert und auf die jeweiligen Anwendungen zugeschnitten werden. Insbesondere wird dabei das Löslichkeitsverhalten, die Reaktivität unter Sol-Gel-Bedingungen, die Aufnahmegeschwindigkeit in Zellen und die Zytotoxizität der synthetisierten Materialien in den Vordergrund gestellt. Die dazu erforderlichen synthetischen Mittel sollen im Rahmen dieser Arbeit herausgearbeitet werden und die physikalischen Eigenschaften der Zielverbindungen untersucht.

1.5.1 Kammpolymere mit polyanionischen Seitenketten als formdefinierte Template für Sol-Gel-Reaktionen

Da konjugierte, aromatische Moleküle aufgrund ihrer Steifigkeit eine definierte Form haben können, liegt es nah diese als strukturgebende Elemente bei der Synthese von Überstrukturen einzusetzen. So ist es *Meizhen Yin* wie in Kapitel 1.2.4 beschrieben gelungen ein G1-Dendrimer mit PS-b-PAA Seitenketten herzustellen, mit dessen Hilfe sie definierte TiO₂-Nanosphären, Nanoringe oder poröse Filme herstellte.¹⁴⁶ Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit lineare, konjugierte Polymere wie Polyfluorene und Polycarbazole so funktionalisiert werden, dass diese mit reaktiven, elektrophilen Titan- oder Siliziumvorläufern zu organisch-anorganischen Hybridmaterialien reagieren können. Dies soll wie in den Arbeiten von *Meizhen Yin* und *Nicole Rugen-Penkalla* durch Pfropfen von Polyacrylsäure und anderen polaren Seitenketten an die konjugierten Polymere erreicht werden. Analog zur

Herangehensweise von *Meizhen Yin* werden die so erhaltenen Hybridmaterialien aus einer Lösung auf einen Wafer aufgebracht und getrocknet („*drop casting*“) und die so entstandenen Filme kalziniert. Auf diese Weise sollen Titanoxid-Nanozylinder oder Nanostäbchen erhalten werden, die unter anderem Potential für die Verwendung in „*bulk-heterojunction*“ Solarzellen²⁷⁵ sowie in DSSCs^{208,216} haben.

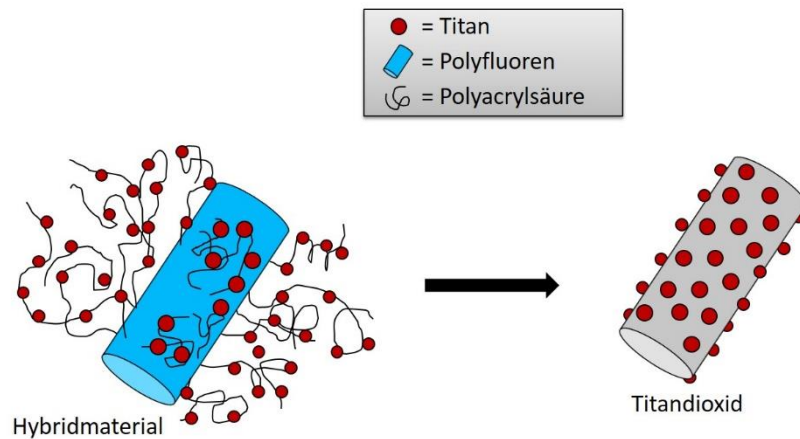


Abb. 1.5.1.A: Kalzinierung von an organische Nanostäbchen gebundenem Titan zu TiO_2

Der Vorteil solcher Bottom-up Syntheseverfahren von Nanopartikeln, bei denen definierte organische Template eingesetzt werden, liegt in ihrer Definiertheit und Variabilität. Da bei dieser Herangehensweise die Länge der Stäbchen oder Zylinder direkt mit dem DP der Hauptkette und deren Dicke mit dem sterischen Anspruch der Wiederholungseinheiten korreliert ist, können durch die gezielte Einstellung dieser Parameter „maßgeschneiderte“ oxidische Nanozylinder- oder Stäbchen synthetisiert werden.

Der größte Nachteil solcher Bottom-up Synthesen von formanisotropen Nanopartikeln liegt im hohen synthetischen Aufwand, verglichen mit anderen in Kapitel 1.3 beschriebenen Herstellungsmethoden. Eine weitere, wichtige Einschränkung ist das bei konjugierten Polymeren häufig beobachtete Phänomen der Aggregation. Da bei dieser Templat-Methode die Form und Größe der Einzelmoleküle das Ergebnis entscheidend beeinflussen, muss ein Weg gefunden werden die Aggregation so stark wie möglich zu unterdrücken. Aus diesem Grund ist die Synthese von möglichst Aggregatfreien Polyfluorenen ein Kernziel dieser Arbeit.

1.5.2 Orthogonal lösliche Materialien für PLEDs

Wie in den Kapiteln 1.2.1 und 1.4.1 beschrieben, können orthogonal lösliche, konjugierte Polymere genutzt werden, um Mehrschicht-PLED aus Lösung herzustellen. Dies ist für die Optimierung der Effizienz, Leuchtstärke und Lebensdauer sowie zur Senkung der Herstellungskosten von entscheidender Bedeutung. Im Gegensatz zu den sonstigen in Kapitel 1.4.1 aufgeführten Methoden,

entfällt bei der Verwendung von orthogonal löslichen Komponenten die Notwendigkeit, die darunter liegende Schicht nachfolgend zu prozessieren. Dadurch wird der Herstellungsprozess von PLEDs erleichtert.

Daher ist es ein Ziel dieser Arbeit neue PF mit ungewöhnlichem Löslichkeitsverhalten zu entwickeln, die in PLEDs eingesetzt werden könnten. Hierfür sollen neue, in polaren Lösungsmitteln (z.B. Methanol) lösliche PF entwickelt werden. Dies soll durch das Einbringen von PEG-Ketten erreicht werden.²⁷⁴ Anders als in den Arbeiten von *Nicole Rugen-Penkalla* sollen diese jedoch so spät wie möglich polymeranalog eingeführt werden, da die Verwendung von sterisch anspruchsvollen, polydispersen Fluoren-Monomeren zu langen Reaktionszeiten und niedrigen Molekulargewichten führt. Durch die Verwendung einer neuen Syntheseroute sollen gut definierte, PEGylierte PF mit hohen DP hergestellt werden können. Diese werden im Hinblick auf ihre optoelektronischen Eigenschaften charakterisiert und in Mehrschicht-PLEDs eingesetzt.

Neben polar löslichen PF werden im Rahmen dieser Arbeit auch unterschiedliche neue PF mit fluorophilen Einheiten in den Seitenketten hergestellt, die in perfluorierten Lösungsmitteln löslich sein sollen. Da zum Zeitpunkt der Durchführung noch keinerlei Synthesen von derartigen PF veröffentlicht waren, wurden hierfür neue Syntheserouten entwickelt. Üblicherweise wird die Löslichkeit in perfluorierten Lösungsmitteln durch Funktionalisierung mit langen Perfluoralkyl-Ketten (R^F) erreicht. Allerdings sind in den letzten Jahren immer stärkere Bedenken an der Verwendung von langen R^F aufgetreten. Es wurde gezeigt, dass diese ab einer Länge von vier Kohlenstoffatomen persistente, karzinogene Abbauprodukte wie die gut untersuchten Perfluoroctylsulfonat und Perfluoroctylsäure bilden.^{276–278} Erhöhte Konzentrationen dieser Chemikalien im Blutserum erhöhen die Wahrscheinlichkeit von chronischem Nierenversagen.^{279,280} Daher wird die Verwendung solcher Verbindungen in der EU stark reguliert.^{281,282} Weiterhin wurde Perfluoroctylsulfonat in den Anhang B der Stockholmer Konvention aufgenommen, mit dem Ziel die weltweite Verwendung dauerhaft zu reduzieren.²⁸³ Aus diesen Gründen ist die Entwicklung von kurzkettigen perfluorierten Ersatzstoffen ein aktuelles Forschungsthema.²⁸⁴ Daher werden im Rahmen dieser Arbeit neben PF mit langen, perfluorierten Alkylseitenketten auch PF mit höherer Funktionalisierungsdichte, jedoch kürzeren R^F hergestellt. Diese werden im Hinblick auf ihre orthogonale Prozessierbarkeit und Anwendbarkeit in PLEDs untersucht.

1.5.3 Neuartige Polyphenylen-Dendrimere mit Polyelektrolyt-Seitenketten

In früheren Arbeiten hat *Meizhen Yin* in unserer Arbeitsgruppe bereits molekulare Core-Shell-Partikel hergestellt, indem sie Polyelektrolyte an mit einem Fluoreszenzfarbstoffkern versehene Polyphenylen-Dendrimere ppropfte.^{141–144} Wie in Kapitel 1.1.2.3 detaillierter dargestellt, hat sie gezeigt, dass die Ladung der Polyelektrolythülle großen Einfluss auf die Wechselwirkung mit biologischen Systemen hat.

So binden Dendropolymerer mit Polyacrylsäurehülle, ähnlich wie DNA, an die positiv geladenen Histone und können folglich genutzt werden, um Zellkerne einzufärben.¹⁴¹ Dendrimere mit positiv geladener Polymerkorona können ebenfalls aufgrund von starken elektrostatischen Wechselwirkungen verwendet werden, um die extrazelluläre Matrix einzufärben¹⁴⁴ sowie zum DNA-Transport mit stimulierter Freisetzung.¹⁴³ Des Weiteren wurden Studien zur Zellaufnahme von Dendrimern mit positiv oder negativ geladenen Polyelektrolyt-Hüllen unterschiedlicher Ladungsdichte durchgeführt.¹⁴² Ein detailliertes Verständnis dieses Prozesses ist Voraussetzung für die Entwicklung von sicheren und effizienten Nanocontainern, mit deren Hilfe Medikamente gezielt an den Ort der Wirkung transportiert werden können („*drug delivery*“). Dabei wurde gezeigt, dass nach 24 h nur die positiv geladenen Core-Shell-Partikel in Zellen aufgenommen werden. Gleichzeitig führte eine hohe positive Ladungsdichte zu Zytotoxizität, was viele Anwendungen unmöglich machen würde.¹⁴²

Folglich besteht das Ziel darin analoge Nanocontainer mit geringer Zytotoxizität zu synthetisieren und die Palette der möglichen einstellbaren Eigenschaften zu erweitern. Hierfür sollen Copolymerer aus positiv und negativ geladenen Monomeren an Polyphenylen-Dendrimere durch „*grafting from*“ gepfropft werden. In Abbildung 1.5.3.A ist der Aufbau solcher PPD-Dendrimere mit Polymerhülle schematisch dargestellt.

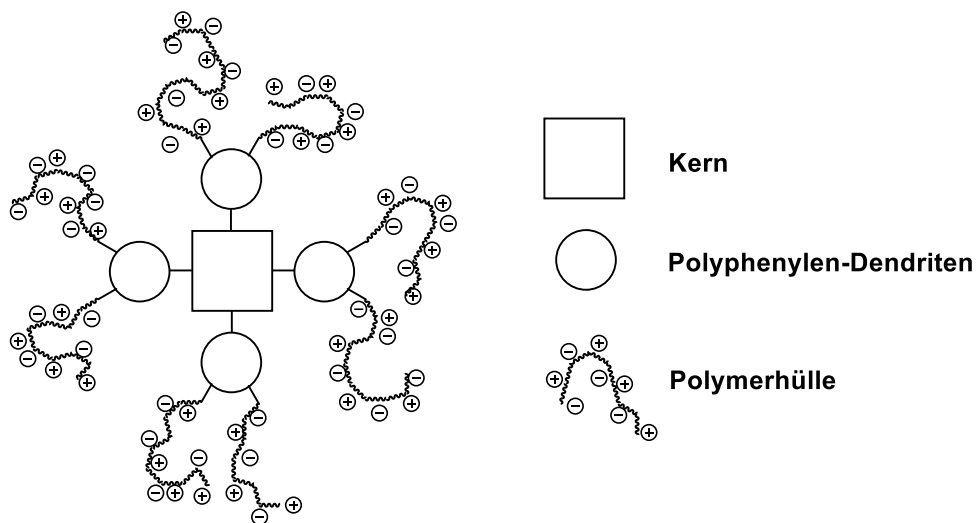


Abb. 1.5.3.A: Schematische Darstellung der Zieldendrimere

Des Weiteren sollen auch Dendrimere mit zwitterionischen Einheiten in der Polymerhülle hergestellt werden, so dass diese trotz hoher Ladungsdichte keine Gesamtladung aufweist. Durch die Abschirmung der positiven Ladung soll die Zytotoxizität deutlich reduziert werden. Aufgrund der Anwesenheit von entgegengesetzten Ladungen in flexiblen Hüllen der Dendrimere besteht die Möglichkeit, dass es zu Aggregation und Löslichkeitsproblemen kommt. Daher soll das Aggregationsverhalten und die Löslichkeit der Polymere untersucht und die Aggregationstendenz gegebenenfalls durch weitere Modifikationen der Hülle reduziert werden.

2. Synthese von wenig aggregierenden, amphiphilen Polyfluorenen und Polyfluoren-Kammpolymeren

2.1 Allgemeines Synthesekonzept

Das Ziel ist die Synthese von PF-Kammpolymeren, die stark koordinierende Gruppen in den Seitenketten tragen. Diese sollen mittels Sol-Gel-Verfahren mit reaktiven, elektrophilen (Halb)Metall-Vorläufern wie Titanisopropoxid $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ oder Tetraethylorthosilikat $\text{Si}(\text{OEt}_4)$ umgesetzt werden. Dabei wird die Steifigkeit des PF-Rückgrates ausgenutzt, um formanisotrope organisch/anorganische Hybridmaterialien zu erhalten. Als zu pfpfendes Monomer mit stark koordinierenden Gruppen wird Polyacrylsäure (PAA) verwendet, da diese sich bereits in den Arbeiten von *Meizhen Yin* bewährt hatte und erst im letzten Schritt durch saure Hydrolyse von Poly(*tert*-Butylacrylat) (PtBA) entsteht.¹⁴⁶ Auf diese Weise lässt sich das oftmals schwierige Arbeiten mit stark amphiphilen Zwischenprodukten vermeiden. Des Weiteren kann *tert*-Butylacrylat (*t*BA) deutlich einfacher als Acrylsäure durch ATRP polymerisiert werden, da Acrylsäure mit dem Kupferkatalysator Komplexe bildet.²⁸⁵

Um bei Polyfluorenen Aggregation zu unterdrücken, werden meist verzweigte Alkylsubstituenten wie zum Beispiel 2-Ethylhexylgruppen eingesetzt. Diese erschweren eine Annäherung der Grundgerüste aneinander und verhindern auf diese Weise ein π - π -Stacking der Hauptketten. Bei amphiphilen Polyfluorenen ist die Aggregationstendenz aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrücken deutlich stärker ausgeprägt. Daher kann eine stärkere Abschirmung notwendig sein.

2.1.1 Methoden zum Pfpfen von Polymeren an Polyfluorene

Wie bereits in Kapitel 1.3 erwähnt, lassen sich Polyfluorene leicht in 9-Position funktionalisieren, da diese CH-acide ist und mit Natriumhydrid in ein starkes Nukleophil überführt werden kann. Obwohl auf diese Weise auch unsymmetrisch substituierte Fluorene hergestellt werden können, sind alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Fluorene in der 9-Position symmetrisch zweifach substituiert. In der 9-Position deprotonierte Fluorene können mit einer Vielzahl an Elektrophilen umgesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich Alkylketten, jedoch auch viele (meist geschützte) funktionelle Gruppen einführen. Prinzipiell ist es möglich Polymere, die eine primäres oder sekundäres Halogen als Endgruppe tragen (wie meist bei durch ATRP synthetisierten Polymeren der Fall), auf diese Weise an das Fluorengerüst zu pfpfen. Allerdings wird diese Art des „*grafting onto*“ selten verwendet, da die Reaktion meist nicht quantitativ abläuft und die Reinigung der Produkte schwierig ist. Erfolgsversprechender ist die Funktionalisierung mit Ankergruppen, wie zum Beispiel Alkynlen, Aziden oder Hydroxygruppen, über die nahezu quantitatives „*grafting onto*“ möglich ist.⁷⁶

Bei der Synthesepaltung von Polyfluoren-Kammpolymeren muss zunächst die grundlegende Strategie des Pfropfens von Polymer-Seitenketten festgelegt werden. Dabei kann die Polymer-Seitenkette, wie in Abb. 2.1.1.A schematisch dargestellt, durch „grafting onto“, „grafting through“ oder durch „grafting from“ eingeführt werden.

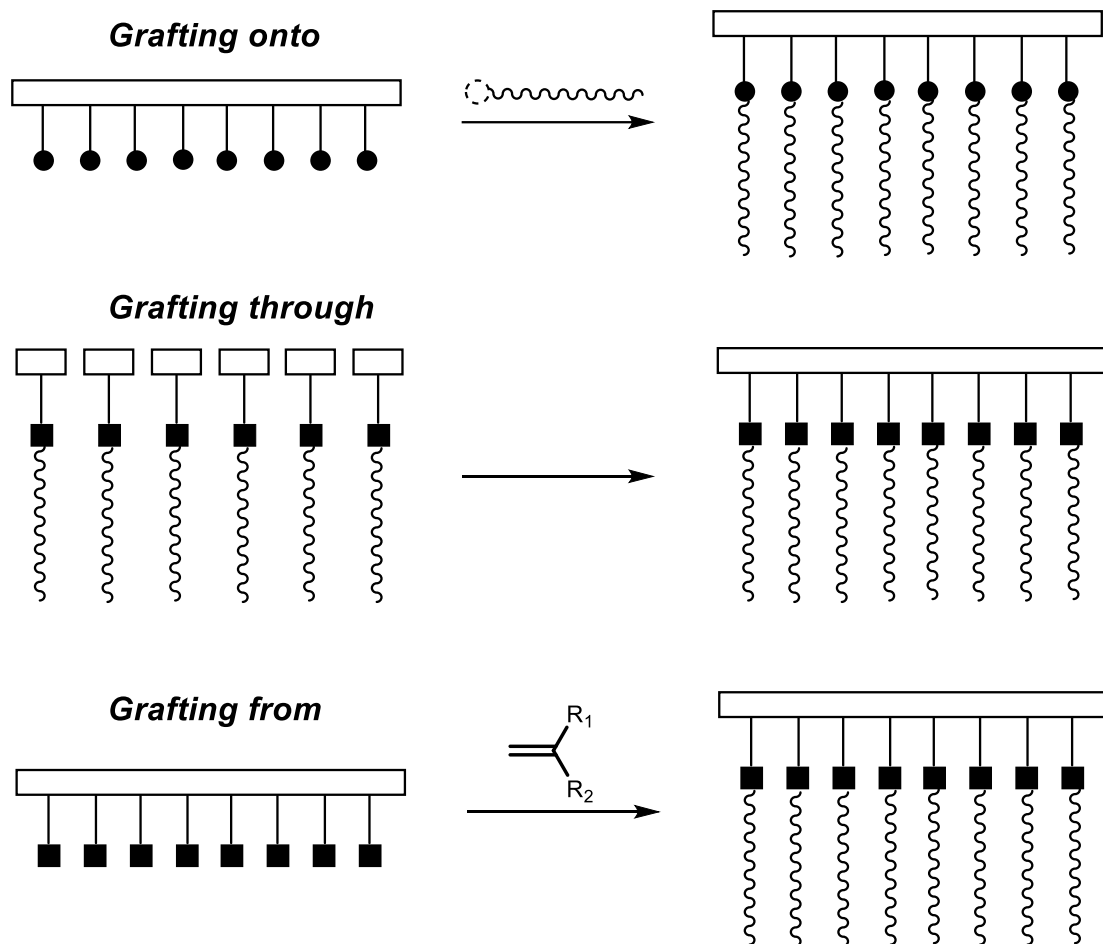


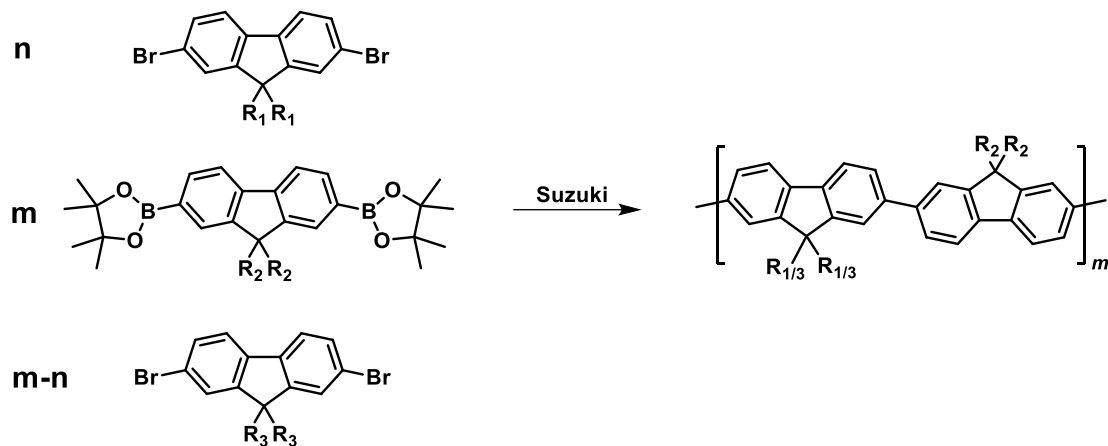
Abb. 2.1.1.A: Schematische Darstellung der Pfropfmethode

Der Vorteil der „grafting onto“-Methode liegt in der Möglichkeit das Seitenkettenpolymer unter kontrollierten Bedingungen, beispielsweise durch ATRP oder anionische Polymerisation, herzustellen und zu charakterisieren. Ein Nachteil der „grafting onto“-Methode ist die Schwierigkeit hohe Funktionalisierungsgrade zu erhalten, da bereits eingeführte Polymer-Seitenketten die reaktiven Positionen abschirmen. Die „grafting through“-Strategie, bei welcher zunächst Fluoren-Monomere mit polymeren Seitenketten versehen und anschließend polymerisiert wurden, führt aufgrund des sterischen Anspruchs der Fluoren-Monomere oft lediglich zu Oligomeren. Der Vorteil der „grafting from“-Methode ist der hohe, meist quantitative Funktionalisierungsgrad am Endprodukt. Dabei werden Gruppen, die kontrollierte Polymerisationen wie ATRP oder RAFT initiieren können, in den Seitenketten des Fluoren-Monomers oder des bereits polymerisierten Polyfluorens eingebracht. Wird von den Seitenketten eines Polyfluorens aus kontrolliert radikalisch polymerisiert, so müssen die

Bedingungen besonders sorgfältig angepasst werden, da die Dichte an wachsenden Ketten sehr hoch ist, was zu Neben- und Abbruchreaktionen führen kann. Wird dagegen die initiierende Gruppe in ein Fluoren-Monomer eingebracht, so ist es möglich, dass diese mit den *Suzuki*- oder *Yamamoto*-Polymerisationsbedingungen inkompatibel sein kann.⁷⁶ In diesem Fall ließe sich kein oder nur niedermolekulares Polyfluoren erhalten, wobei auch ein Abbau der initiierenden Gruppen denkbar ist. Es kann zusammengefasst werden, dass alle „*grafting*“-Strategien Vorteile und Einschränkungen haben. Welche der beschriebenen Routen am einfachsten ist und zum am besten definierten Produkt führt, muss in jedem Einzelfall abgewogen und ermittelt werden. Entsprechende Überlegungen werden in den jeweiligen Unterkapiteln diskutiert.

2.1.2 Einstellen der Löslichkeit und Polarität durch Verwendung von Comonomeren

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist bei amphiphilen PF die Aggregationstendenz deutlich stärker ausgeprägt als bei chemisch ähnlichen, unpolaren PF. Dies bedeutet, dass eine hohe Dichte an polaren funktionellen Gruppen Aggregation begünstigt und die Löslichkeit verringert. Um dem entgegenzuwirken, können löslichkeitsvermittelnde, alkyl-substituierte Fluoren-Einheiten mit dem funktionalisierten Monomer copolymerisiert werden. Wird die Polymerisation mittels *Suzuki*-Polykondensation durchgeführt, ist eine alternierende Copolymerisation synthetisch am einfachsten durchführbar und führt zu besserer Abschirmung der polaren Gruppen, als die durch *Yamamoto*-Polykondensationen erzielbare statistische Copolymerisation. Bei der alternierenden *Suzuki*-Copolymerisation wird das polar funktionalisierte AA-Monomer (ein 2,7-Dibromfluoren) und ein in 9-Position alkyliertes BB-Monomer (meist ein 2,7-Diboronsäureester-Fluoren) verwendet. Soll der Anteil eines der Monomere erhöht oder ein drittes Monomer mit polymerisiert werden, so erfolgt dies durch Ersetzen eines Anteils des AA- oder BB-Monomers durch die äquimolare Menge des Zielmonomers. Dieses muss die gleiche Substitution in 2,7-Position wie das ersetzte Monomer tragen. In Schema 2.1.2.A sind die Möglichkeiten der Fluoren-Copolymer-Synthese zusammengefasst.



Schema 2.1.2.A: Allgemeines Syntheschema für PF-Copolymere durch Suzuki-Copolymerisation

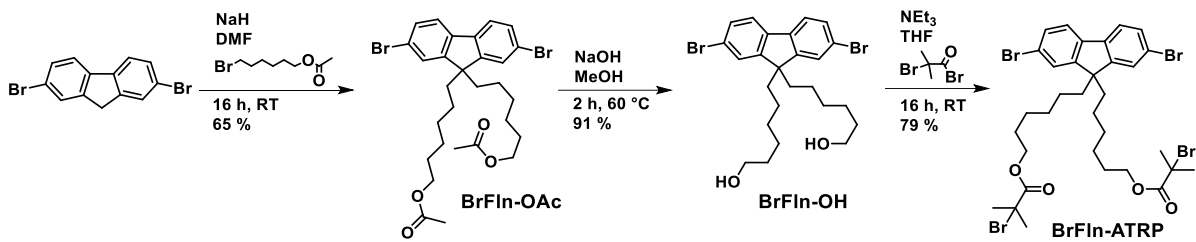
Sollen Polymerketten durch eine kontrollierte radikalische Polymerisationsmethode (*grafting from*) an ein Polyfluoren gepfropft werden, so ist auch in diesem Fall eine vorangegangene alternierende Copolymerisation mit einem alkylsubstituierten Fluoren vorteilhaft, da dieses die Dichte an aktiven Ketten lokal heruntersetzt und so die Wahrscheinlichkeit von Rekombination und anderen Nebenreaktionen minimiert.

2.2 Synthese von Polyfluorenen mit ATRP-Initiator und Alkylspacer in den Seitenketten

Das Ziel war PF mit ATRP initiierten Gruppen in den Seitenketten herzustellen. Hierfür wurde an Fluoren-Monomeren ein Alkylspacer eingebracht, welcher anschließend oder nach der Polymerisation entschützt und mit 2-Bromisobutyrat-Gruppen (2-BiB) versehen wurde.

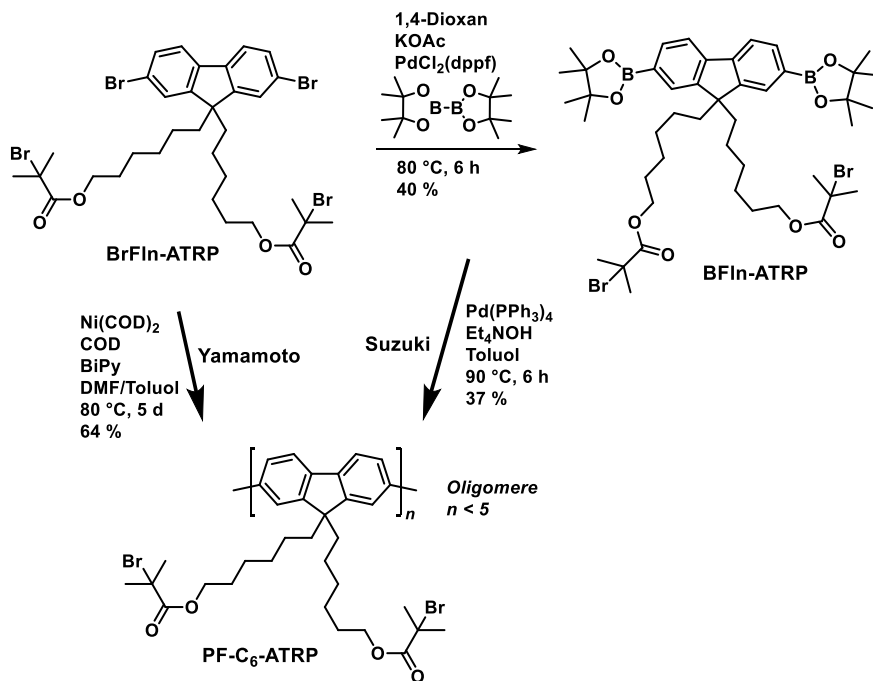
2.2.1 Funktionalisierung der Seitenketten des Monomers

Um polymeranaloge Reaktionen zu umgehen und ein maximal definiertes Polymer zu erhalten, wurden zunächst alle Modifikation am Fluoren-Monomer durchgeführt. Dazu wurde, wie in Schema 2.2.1.A dargestellt, 6-Bromhexylacetat an 2,7-Dibromfluoren gekuppelt und anschließend die Acetyl-Schutzgruppe ohne weitere Aufarbeitung basisch verseift. Das erhaltene Fluoren mit zwei freien OH-Gruppen in den Seitenketten **BrFln-OH** wurde mit 2-Bromisobuttersäurebromid verestert, um das AA-Monomer mit ATRP initiierten 2-BiB Gruppen **BrFln-ATRP** zu erhalten.



Schema 2.2.1.A: Synthese des Fluoren-Monomers **BrFln-ATRP** mit ATRP initiiierenden Gruppen in den Seitenketten

Wie in Schema 2.2.1.B gezeigt wurde **BrFln-ATRP** unter *Yamamoto*-Bedingungen polymerisiert. Es wurden jedoch nur oligomere Produkte ($M_n < 7.000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) erhalten. Daher wurde das Monomer, wie in Schema 2.2.1.B zu sehen, in einer *Miyaura-Borylierung* mit Bis(pinacolato)diboron (**B₂Pin₂**) zum BB-Monomer **BFln-ATRP** umgesetzt und mit dem AA-Monomer **BrFln-ATRP** *Suzuki*-copolymerisiert. Auch diese Reaktion führte nur zu Oligomeren, woraus geschlossen wurde, dass die ATRP initiiierende Gruppe nicht mit *Yamamoto*- und den hier verwendeten *Suzuki*-Bedingungen kompatibel ist.

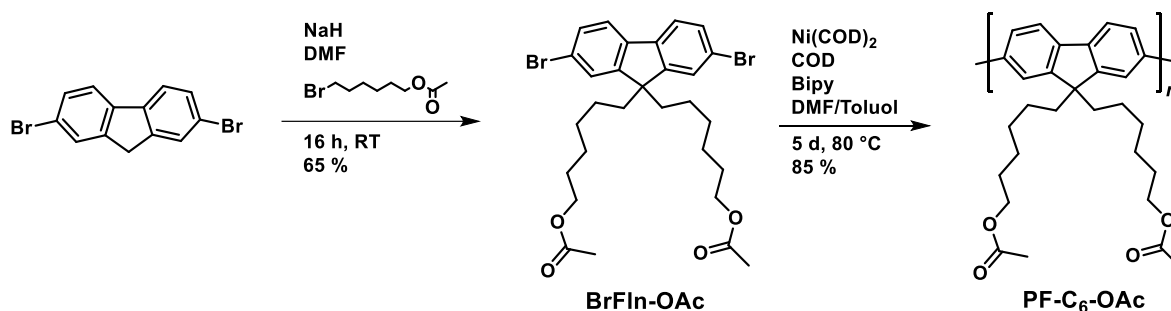


Schema 2.2.1.B: Versuche zur Herstellung des Polymers **PF-C₆-ATRP**

2.2.2 Polymeranaloge Modifikation der Seitenketten

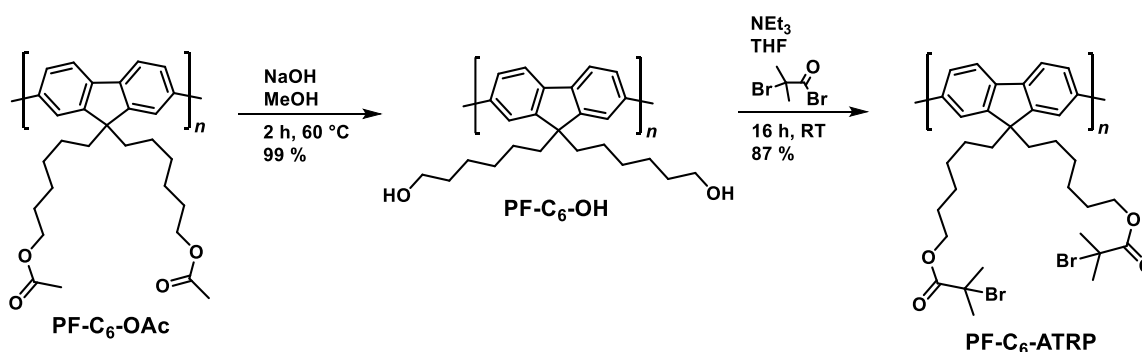
Um das gewünschte, hochmolekulare Produkt zu erhalten wurde eine andere Route gewählt, bei welcher die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Modifikationen polymeranalog durchgeführt wurden. Der erste Syntheseschritt war, wie bei der vorangegangenen Methode, die

Funktionalisierung von 2,7-Dibromfluoren mit 6-Bromhexylacetat. Das erhaltene 2,7-Dibromfluoren mit Acetatgruppen in den Seitenketten wurde vom partiell entschützten Nebenprodukt abgetrennt und unter *Yamamoto*-Bedingungen polymerisiert.



Schema 2.2.2.A: Synthese von **PF-C₆-OAc**

Das erhaltene Polymer **PF-C₆-OAc** hatte ein mittleres Molekulargewicht von $M_n = 42.400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer PD von 2,94 und war löslich in den für Polyfluorene gängigen Lösungsmitteln (THF, Toluol und chlorierten Kohlenwasserstoffen). Im nächsten Schritt wurden, wie in Schema 2.2.2.B gezeigt, die Acetylgruppen basisch hydrolysiert, wobei ein Polymer mit freien OH-Gruppen erhalten wurde. Dieses war in allen Lösungsmitteln unabhängig von ihrer Polarität unlöslich. Der Grund dafür war die sehr hohe Amphiphilie des Polymers. In diesem Fall reichte der Hexylspacer nicht aus, um die Polymerketten gegeneinander abzuschirmen, so dass die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und den OH-Gruppen untereinander sehr stark waren. Dies führte zur mangelhaften Löslichkeit des Zielpolymers **PF-C₆-OH**. Da durch Veresterung mit 2-Bromisobuttersäurebromid die Amphiphilie abnehmen und die sterische Abstoßung zwischen den Ketten zunehmen würde, wurde versucht **PF-C₆-OH** heterogen zu verestern. Dabei wurde jedoch kein lösliches Produkt erhalten, obwohl an der Bildung des Triethylammoniumbromid-Niederschlags (HNEt_3Br) ein Umsatz erkennbar war.



Schema 2.2.2.B: Polymeranaloge Modifikation von **PF-C₆-OAc** zur Herstellung von **PF-C₆-ATRP**

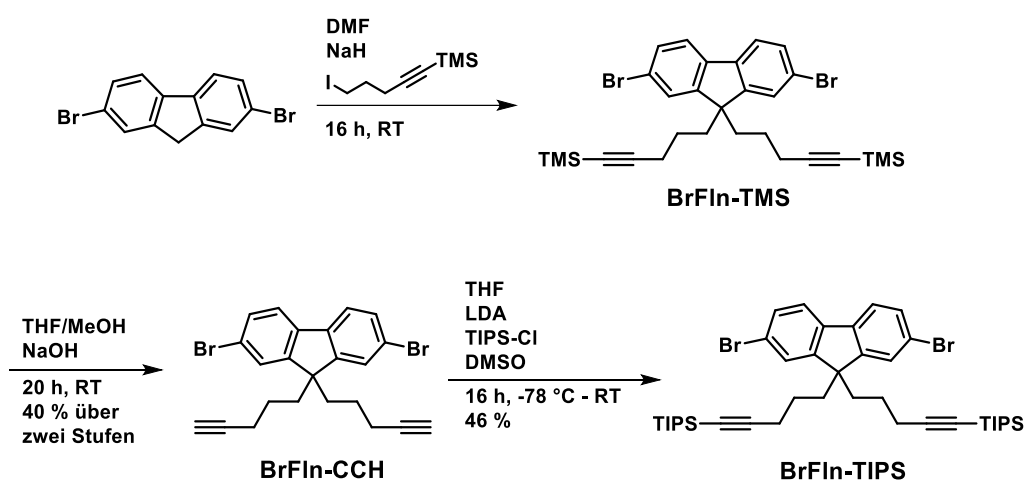
Die wichtigste Erkenntnis aus den oben beschriebenen Versuchen war die Notwendigkeit künftig das PF-Gerüst, insbesondere bei stark amphiphilen Polymeren, deutlich besser abzuschirmen, um die Löslichkeit der Polymere zu gewährleisten und Aggregation zu unterdrücken. Eine höhere sterische Abstoßung würde auch die Aggregationsneigung der Polymere verringern und somit die notwendige Voraussetzung für die Verwendung als Templat schaffen.

2.3 Synthese von Polyfluorenen-Kammpolymeren durch 1,3-dipolare Cycloaddition

Da sich aufgrund der geringen Löslichkeit von **PF-C₆-OH** die Kupplung des ATRP-Initiators an freie Hydroxygruppen in den PF-Seitenketten als nicht möglich erwies, wurden die ATRP-initiiierenden Gruppen wie nachfolgend beschrieben durch die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition (Klickchemie) in das PF-Gerüst eingebracht. Die Verwendbarkeit dieser Methode zur Funktionalisierung von PF wurde bereits von *Nicole Rugen-Penkalla* demonstriert.⁷⁶

2.3.1 Syntheseansatz mittels „grafting from“

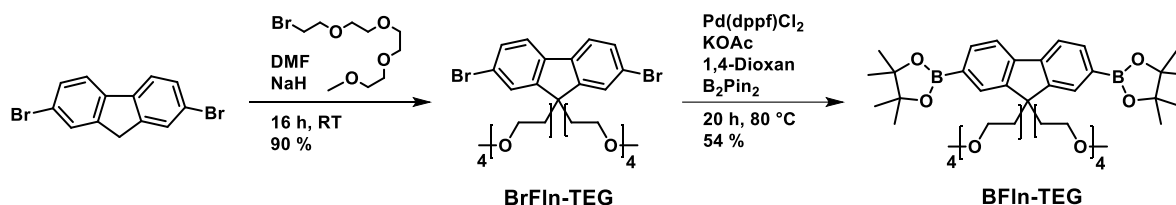
Es wurden Fluorenmonomere mit TIPS-geschützten Alkinyllgruppen in Analogie zu den von *Rugen-Penkalla* synthetisierten Carbazolen hergestellt. Die Synthese ist in Schema 2.3.1.A dargestellt. Das erste Produkt **BrFln-TMS** wurde sofort nach der Darstellung roh für die Synthese von **BrFln-CCH** eingesetzt.



Schema 2.3.1.A: Synthese des TIPS geschützten Fluorens mit Alkinyllgruppen **BrFln-TIPS**

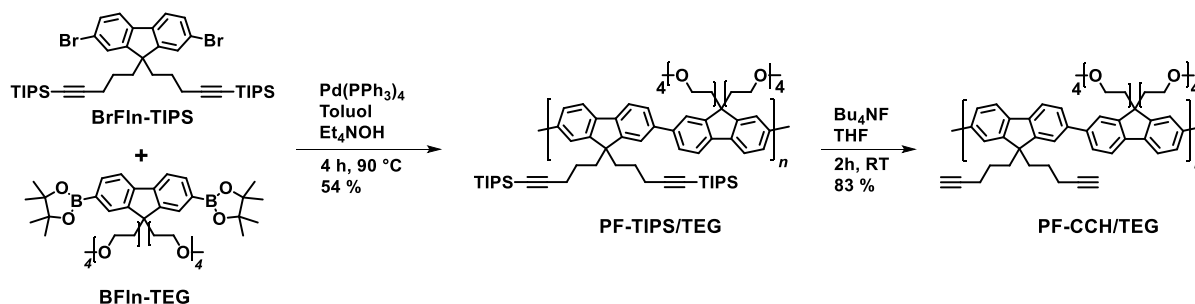
Da die Seitenketten des so erhaltenen Monomers **BrFln-TIPS** mit lediglich drei Methyleinheiten relativ kurz sind, wurde dieses mit einem löslichkeitsvermittelnden BB-Monomer copolymerisiert, um die Löslichkeit des Polymers nach dem Entfernen der sterisch anspruchsvollen TIPS-Schutzgruppe zu

gewährleisten. Da die Zielpolymere PAA-Seitenketten tragen und somit sehr polar sein sollten, wurde anstelle eines unpolaren, alkyl-substituierten ein mittelpolares Comonomer verwendet, das Tetraethylglykol-Seitenketten (TEG) trägt. Ein weiterer möglicher Vorteil im Hinblick auf die Anwendung als molekulares Templat war die Fähigkeit des Comonomers über die TEG-Ketten an Metallionen zu koordinieren und somit eine dichtere Metalloxid-Schicht aufzubauen. Das Comonomer **BFIn-TEG** wurde, wie in Schema 2.3.1.B gezeigt, nach der Literaturvorschrift synthetisiert.¹⁵⁴



2.3.1.B: Synthese des löslichkeitsvermittelnden Comonomers **BFIn-TEG**

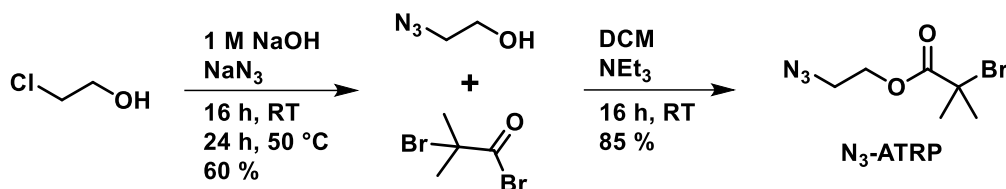
Die Monomere **BrFIn-TIPS** und **BFIn-TEG** wurden unter *Suzuki*-Bedingungen copolymerisiert, wobei gut lösliche PF mit $M_n > 25.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten wurden. Wie in Schema 2.3.1.C gezeigt, wurde die TIPS-Schutzgruppe durch Tetrabutylammoniumfluorid (Bu_4NF) abgespalten, um das Polymer **PF-CCH/TEG** zu erhalten.



Schema 2.3.1.C: Synthese von **PF-CCH/TEG** durch Suzuki-Polymerisation und Entschützung

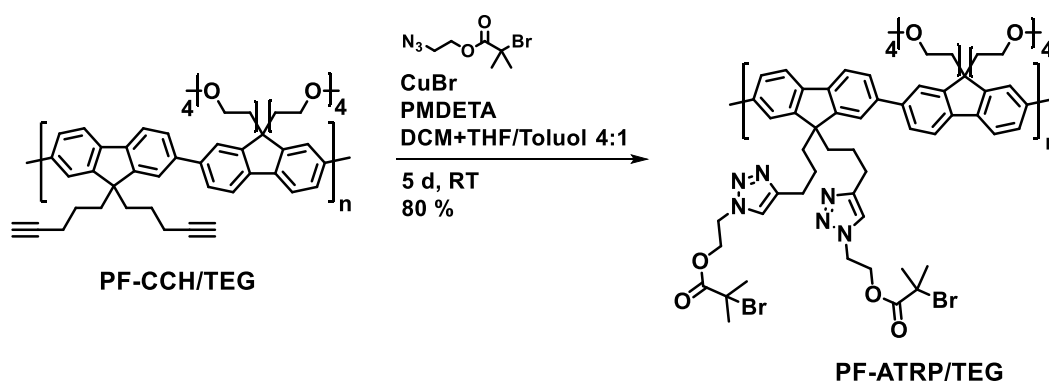
PF-CCH/TEG war schwer löslich in Toluol und THF, jedoch relativ gut löslich in DCM. Es wurde eine Stammlösung mit $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in DCM angelegt, da der Feststoff schnell alterte, wobei die Löslichkeit weiter abnahm. Die GPC-Ergebnisse waren nicht reproduzierbar und hingen von der Probenvorbereitung ab (Erhitzen, Ultraschall), was ein Anzeichen für Aggregation gedeutet wurde.

Um ATRP initierende Gruppen mittels Klickchemie in das Polymer einzuführen, wurde ein Azid-funktionalisierter ATRP-Initiator nach Vorschrift von Mayo *et al.* wie in Schema. 2.3.1.D gezeigt, hergestellt.²⁸⁶



Schema 2.3.1.D: Synthese des Azid-funktionalisierten ATRP-Initiators **N₃-ATRP**

Dieses wurde katalysiert durch einen Kupfer(I)-PMDETA-Komplex in unterschiedlichen Lösungsmitteln an das Polymer „geklickt“. In DMF wurde dabei nur ein relativ geringer Funktionalisierungsgrad von ca. 37% erreicht. Mögliche Gründe waren die mangelhafte Löslichkeit sowie die Komplexbildung von Kupfer durch DMF. Daher wurde die Reaktion in 4:1 Mischungen aus DCM, in welchem das Alkin-funktionalisierte Polymer **PF-CCH/TEG** löslich war, und Toluol oder THF, die zur besseren Löslichkeit des Katalysatorkomplexes hinzugegeben wurden, durchgeführt. In diesen Fällen war die Funktionalisierung nahezu quantitativ. Die Bedingungen sind in Schema 2.3.1.E zusammengefasst.



Schema 2.3.1.E: Einführen von ATRP initiierenden Gruppen durch 1,3-dipolare Cycloaddition

Die dabei erhaltenen Polymere waren in den üblichen PF Lösungsmitteln schwer löslich. In Lösung bildeten sie binnen weniger Tage Aggregate, die in der GPC-Kurve zu einem deutlichen Ausläufer in Richtung hoher Molekulargewichte führten. Die GPC-Kurven von **PF-ATRP/TEG-A** frisch nach der Reaktion sowie nach 5 Tagen sind in Abb. 2.3.1.A dargestellt. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für stark amphiphile Fluoren-Carbazol-Copolymere beschrieben.⁷⁶ Die während der ersten Messung erhaltenen GPC-Ergebnisse der oben beschriebenen Polymere sind in Tabelle 2.3.1.A zusammengefasst.

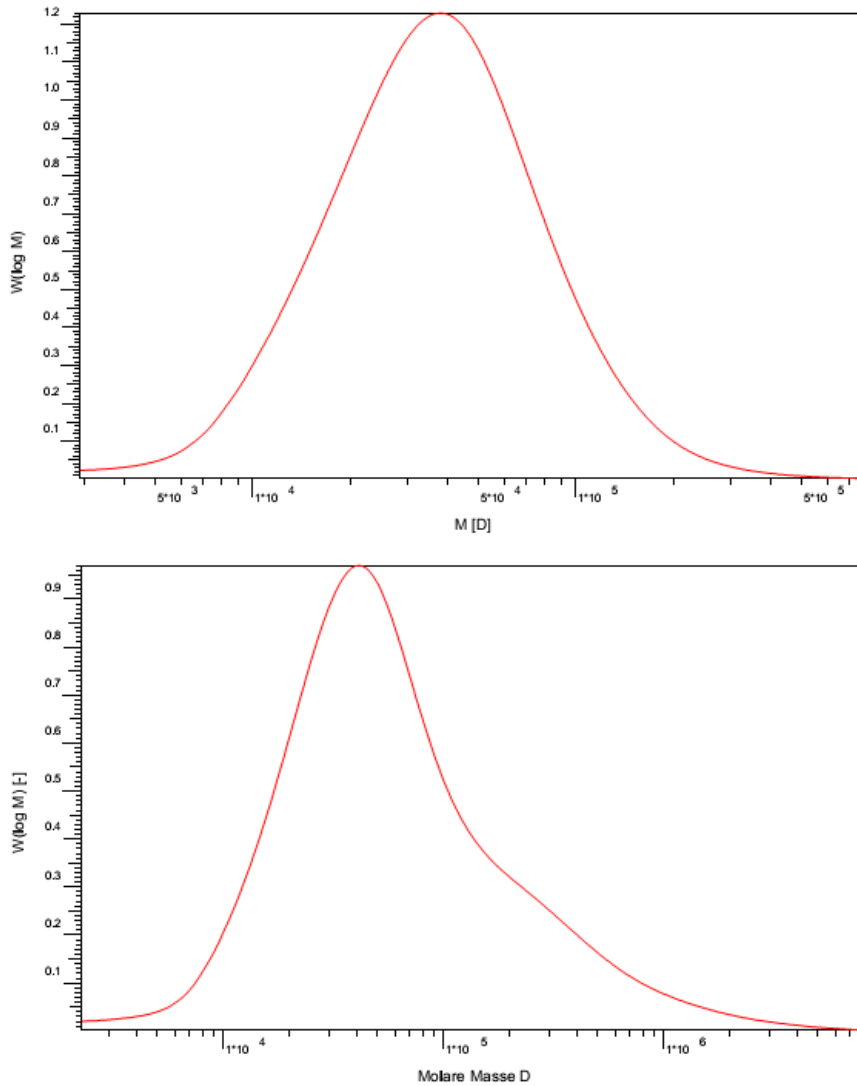


Abb. 2.3.1.A: GPC-Kurven von **PF-TIPS/TEG-A** frisch (oben) und nach 5 Tagen (unten)

Tabelle 2.3.1.A. GPC-Daten von je zwei **PF-TIPS/TEG**, **PF-CCH/TEG** und **PF-ATRP/TEG** Polymeren

Polymer	PS-Standard			PPP- Standard		
	M_n	M_w	PD	M_n	M_w	PD
PF-TIPS/TEG-A	25.300	45.800	1,81	16.800	26.500	1,58
PF-TIPS/TEG-B	28.900	61.800	2,14	19.000	34.000	1,79
PF-CCH/TEG-A	20.600	51.700	2,51	14.200	28.700	2,02
PF-CCH/TEG-B	12.200	31.100	2,55	9.100	18.500	2,03
PF-ATRP/TEG-A	26.300	49.700	1,89	17.400	28.200	1,62
PF-ATRP/TEG-B	33.800	77.700	2,30	21.700	40.800	1,88

Die mit A und B bezeichneten Polymere unterschieden sich lediglich in ihrem DP voneinander. Es wurden jeweils die Polymere mit dem gleichen Buchstaben ineinander überführt, also **PF-TIPS/TEG-A** → **PF-CCH/TEG-A** → **PF-ATRP/TEG-A** und **PF-TIPS/TEG-B** → **PF-CCH/TEG-B** → **PF-ATRP/TEG-B**. Auffallend war, dass **PF-CCH/TEG-A** entgegen dem Trend ein deutlich höheres Molekulargewicht als **PF-CCH/TEG-B** zu haben schien. Die schlechte Löslichkeit von **PF-CCH/TEG-B** war ein möglicher Grund, da dieses vor der Messung nicht vollständig gelöst werden konnte. Dabei wurde möglicherweise der niedermolekulare Anteil angereichert, da Polymere im Allgemeinen bei niedrigen DP meist besser löslich sind. Eine andere mögliche Erklärung war, dass **PF-CCH/TEG-A** bereits Aggregate gebildet hatte und daher die GPC einen zu hohen Wert lieferte. Die zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommenen GPC-Kurven von **PF-CCH/TEG-A** sind in Abb. 2.3.1.B und die von **PF-CCH/TEG-B** in Abb. 2.3.1.C dargestellt.

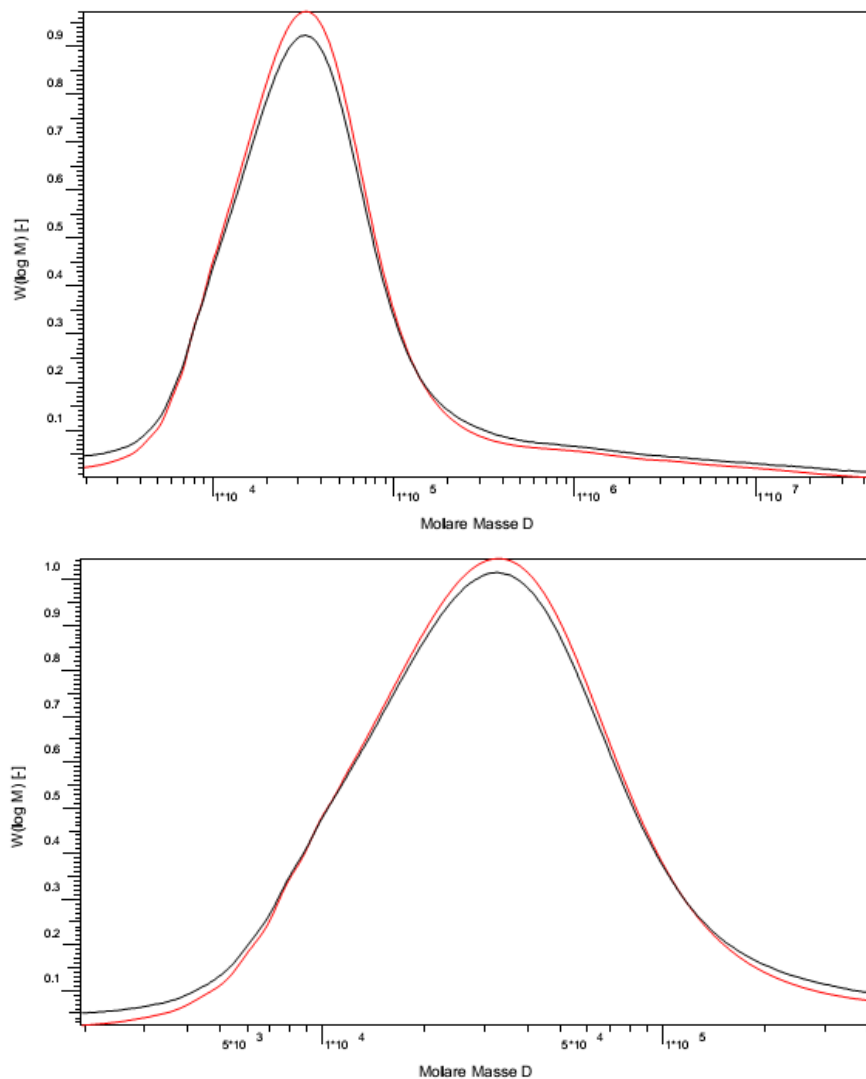
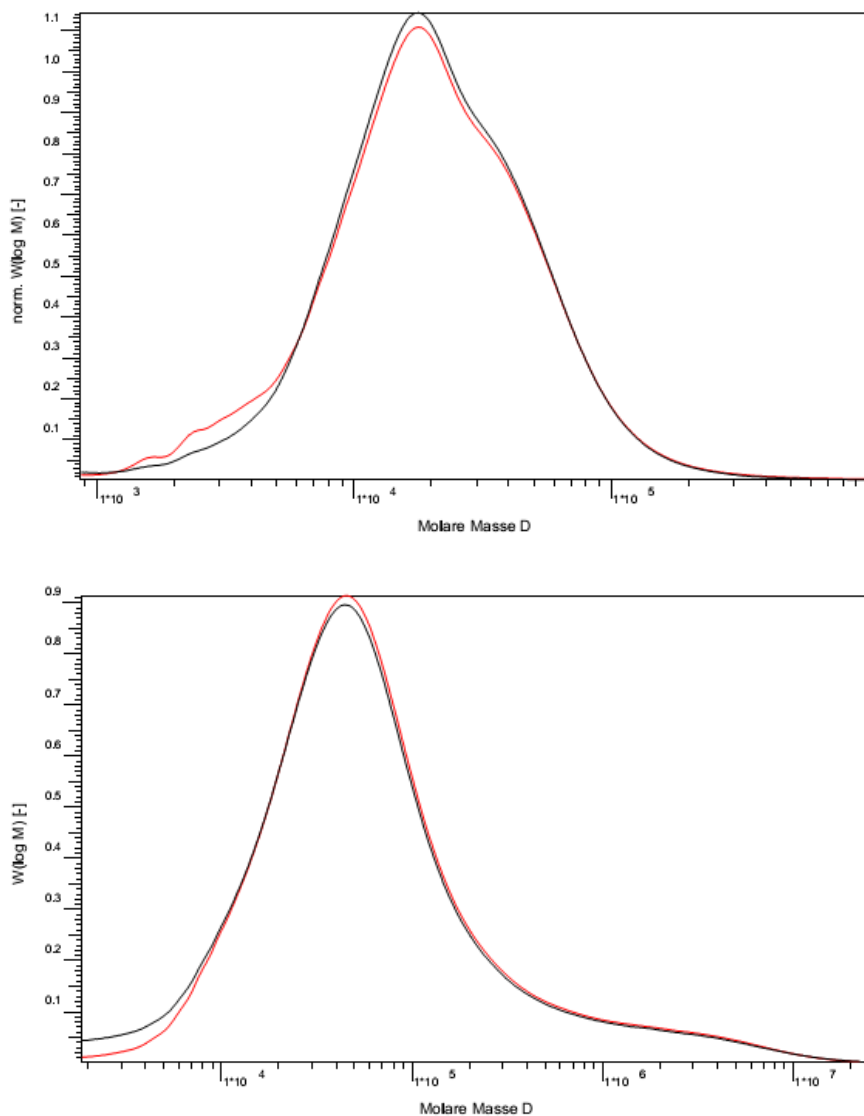


Abb. 2.3.1.B: GPC-Kurven von **PF-CCH/TEG-A**, UV-Detektor (rot) und RI-Detektor (schwarz). Oben: volle Kurve, unten wurde das Tailing abgeschnitten

Aus Abb. 2.3.1.B ist ersichtlich, dass das **PF-CCH/TEG-A** bereits bei der ersten Messung einen deutlichen Ausläufer hin zu höheren Molekulargewichten aufwies, der auf Aggregate zurückzuführen war. Allerdings wurde dieser für die Auswertung abgeschnitten, da die Aggregate das eigentliche Molekulargewicht des Polymers verfälscht hätten. Die ansonsten nahezu perfekte Gauß'sche Glockenkurve weist darauf hin, dass es sich dabei nur um Einzelmoleküle des Polymers und nicht um Aggregate handelte. Allerdings verfälschten die Aggregate selbst in der abgeschnittenen GPC-Kurve sowohl das Zahlen- als auch das Gewichtsmittel (M_n und M_w), so dass das Peak-Molekulargewicht M_p in diesem Fall ein besseres Maß für das reale Molekulargewicht darstellte und daher besser zum Vergleichen geeignet war. Das Peak-Molekulargewicht von **PF-CCH/TEG-A** betrug $33.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



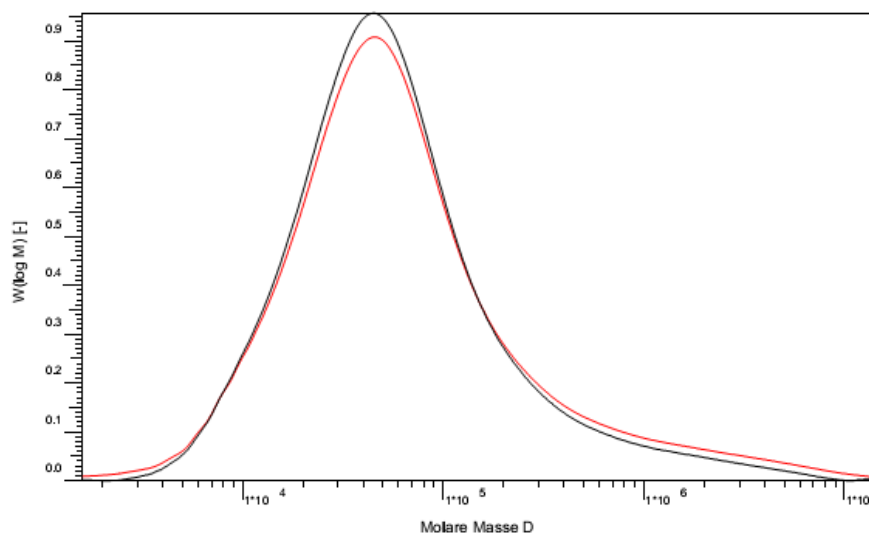
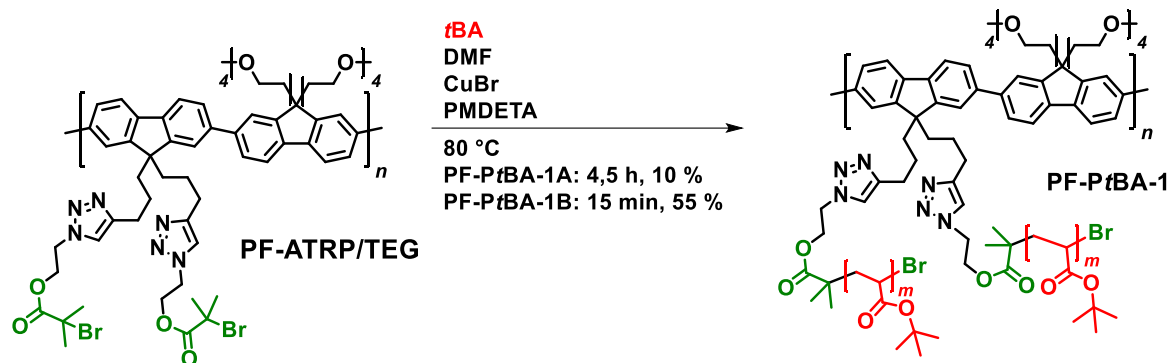


Abb. 2.3.1.C: GPC-Kurven von **PF-CCH/TEG-B**, UV-Detektor (rot) und RI-Detektor (schwarz). Oben: frisch hergestellt, Mitte: nach 6 Tagen, unten: nach 8 Tagen

Aus Abb. 2.3.1.C ist erkennbar, dass das Elugramm des frisch hergestellten **PF-CCH/TEG-B** keine optimale Glockenform, jedoch auch kein Tailing aufweist. Dies spricht dafür, dass ein (wahrscheinlich hochmolekularer) Anteil des Polymers sich nicht gelöst hat oder zu große Aggregate gebildet hatte, so dass diese bei der Probenvorbereitung abfiltriert wurden. Diese Kurve hat ein $M_p = 17.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, während die GPC-Kurven der gealterten Proben $M_p = 45.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $46.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufwiesen und damit dem Trend entsprachen.

Auf **PF-ATRP/TEG-B** wurde PtBA mittels Cu/PMDETA katalysierter ATRP von *tert*-Butylacrylat (*t*BA) gepfropft („grafting from“). Bei hohen Umsätzen steigt die Wahrscheinlichkeit von Dimerisierung aufgrund von Radikalrekombination, was zu schlechter Reaktionskontrolle und im Extremfall zu Vernetzung des Produkts führen kann. Daher sind bei radikalischen Graft-Polymerisationen Umsätze im Bereich von 10%-20% erwünscht.^{287,288} Aus diesem Grund wurde mit einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 8000:1 und 50 vol% des Lösungsmittels DMF in stark verdünnter Lösung gearbeitet. Zusätzlich wirkte die hohe Verdünnung des Monomers der Aggregation in Lösung entgegen. Die Reaktionsbedingungen der Graft-Polymerisation sind in Schema 2.3.1.F zusammengefasst. Die Reaktion wurde durch NMR kontrolliert und bei 10% Monomerumsatz beendet. Ausgehend von quantitativer Initiierung betrug der gravimetrisch bestimmte DP der PtBA-Ketten im hergestellten Polymer **PF-PtBA-1A** etwa 400 Einheiten. Das hohe *t*Ba/Fluoren-Verhältnis im Polymer machte eine quantitative NMR-Auswertung unmöglich, da die zum PF-Gerüst gehörenden aromatischen Protonen ein zu schwaches Signal lieferten.



Schema 2.3.1.F: „Grafting from“ von PtBA durch ATRP ausgehend von **PF-ATRP/TEG**

Die bei **PF-PtBA-1A** erhaltene Seitenkettenlänge von 400 tBA-Einheiten führt zu einem starken Anstieg der Molekülbreite, so dass die Annahme eines steifen Stäbchens wahrscheinlich nicht mehr zutreffend ist. Aus diesem Grund wurde die Reaktion mit einem deutlich geringeren Monomer/Initiator-Verhältnis von 450:1 wiederholt. Dabei stieg nach 15 min Reaktionszeit die Viskosität der Reaktionsmischung sprunghaft an. Die Reaktion wurde daher zu diesem Zeitpunkt abgebrochen. Der gravimetrisch bestimmte Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 55%, was im Mittel etwa 124 Einheiten tBA pro Kette bedeuten würde. Aus 1H -NMR wurde eine mittlere Kettenlänge von 210 Einheiten pro Kette bestimmt. Die Diskrepanz zwischen dem gravimetrischen Ergebnis und dem NMR-Ergebnis kann einerseits, wie oben beschrieben, durch die hohe Fehleranfälligkeit der NMR-Bestimmung aufgrund der geringen Intensität der Fluoren-Peaks zurückgeführt werden. Andererseits ist auch eine unvollständige Fällung in Betracht zu ziehen, so dass der Umsatz bei Reaktionsende unterschätzt worden wäre.

Die drastisch erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und folglich schlechte Kontrolle bei der Synthese von **PF-PtBA-1B** verglichen mit **PF-PtBA-1A** ist durch die höhere Radikalkonzentration erklärbar. Die GPC-Analysen der beiden Polymere **PF-PtBA-1** und **PF-PtBA-1** ergaben bimodale Eluogramme, welche in Abb. 2.3.1.D dargestellt sind. Deren Ergebnisse der GPC-Messungen sind in Tab. 2.3.1.A zusammengefasst.

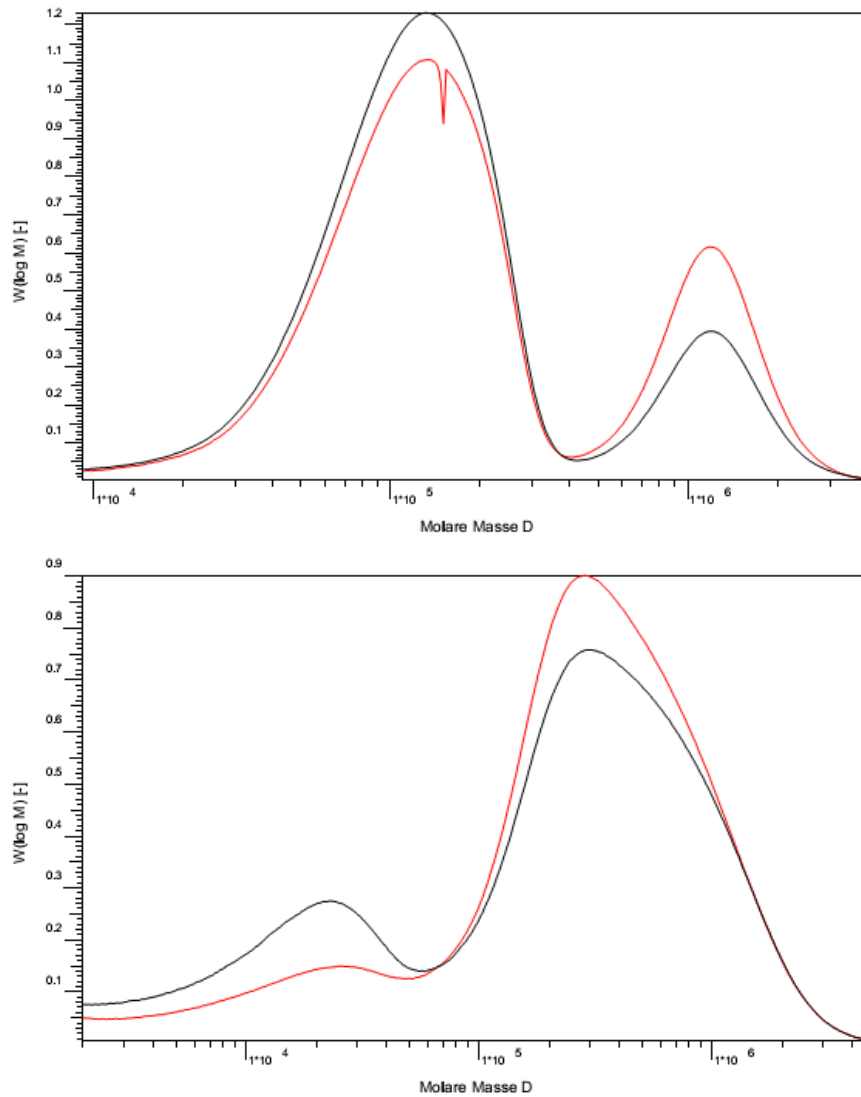


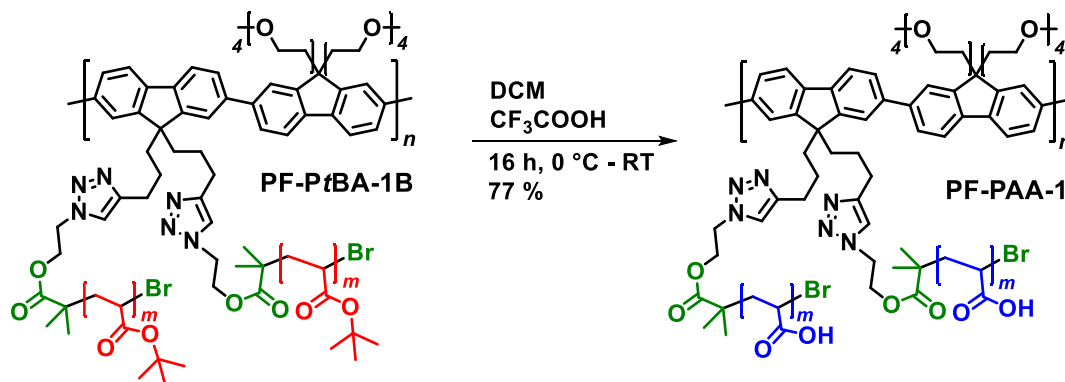
Abb. 2.3.1.D: GPC-Kurven von **PF-PtBA-1A** (oben) und **PF-PtBA-1B** (unten), UV-Detektor (rot) und RI-Detektor (schwarz)

Tabelle 2.3.1.A. GPC-Ergebnisse der Polymere **PF-PtBA-1** (UV-Detektor, PS-Standard)

Polymer	Hochmolekularer Peak			Niedermolekularer Peak		
	M_n	M_w	PD	M_n	M_w	PD
PF-PtBA-1A	1.167.500	1.331.000	1,14	90.600	131.400	1,45
PF-PtBA-1B	216.300	449.900	2,08	11.200	17.800	1,59

Im Elugramm von **PF-PtBA-1A** sind die Peaks weitestgehend basisliniengetrennt, während dies bei **PF-PtBA-1B** nicht der Fall ist. Bei **PF-PtBA-1A** wurde der niedermolekulare Peak den Graft-Copolymer-Einzelmolekülen zugeordnet, während der hochmolekulare Peak aufgrund seines extrem hohen

Molekulargewichts Aggregaten zugeordnet wurde. Das reproduzierbare Auftreten des Peaks sowie seine geringe PD wiesen auf Selbstorganisation oder definierte Aggregate hin. Bei **PF-PtBA-1B** wurde hingegen der hochmolekulare Peak den Graft-Copolymer-Einzelmolekülen zugeordnet, da dieser deutlich größer als der niedermolekulare Peak war und dessen Molekulargewicht bei 42% dessen von **PF-PtBA-1A** lag. Dieser Wert lag aufgrund der oben errechneten unterschiedlichen Längen der PtBA-Seitenketten von **PF-PtBA-1A** und **PF-PtBA-1B** im erwarteten Bereich. Der niedermolekulare Peak von **PF-PtBA-1B** wurde durch Radikalübertragung auf Monomere bei hohen Umsätzen erklärt, wodurch es wahrscheinlich zur Bildung von nicht an PF gebundenem, linearem PtBA kam. Hierfür spricht neben dem geringen Molekulargewicht des Peaks auch dessen geringere UV-Aktivität, verglichen mit dem hochmolekularen Peak. Um das Ausmaß der Aggregation von **PF-PtBA-1** zu bestimmen, wurden DLS-Messungen bei $1,0 \text{ g L}^{-1}$ in THF durchgeführt. Für frisch hergestellte **PF-PtBA-1A**-Proben lag der R_H bei 241 nm, während dieser bei frisch hergestellten **PF-PtBA-1B**-Proben bei 139 nm lag. Beide Werte lagen damit deutlich über den für Aggregat-arme Einzelmoleküle erwarteten R_H . Die Methode ist in Kapitel 3 im Detail beschrieben. Aufgrund der stärkeren Aggregation und zu hohen Länge der Seitenketten von **PF-PtBA-1A** wurde nur **PF-PtBA-1B** für weitere Synthesen verwendet. Die PtBA-Seitenketten des Graft-Copolymers **PF-PtBA-1B** wurden wie in Schema 2.3.1.G gezeigt mit einem starken Überschuss von $>5 \text{ eq}$ Trifluoressigsäure (TFA) nach literaturbekannter Methode zu PAA entschützt.^{289,290}



Schema 2.3.1.G: Hydrolyse von PtBA-Seitenketten zu PAA

Während bereits das Edukt **PF-PtBA-1B** in reinem Methanol löslich war, löste sich das erhaltene PF mit PAA-Seitenketten **PF-PAA-1** in sämtlichen polaren Lösungsmitteln einschließlich Wasser. Dies wurde ausgenutzt, um **PF-PAA-1** durch Dialyse zu reinigen und auf diese Weise lineare PAA abzutrennen. Obwohl in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgrund des hohen PAA zu PF Verhältnisses der PF-Kern kaum sichtbar war, konnten aus diesen der Grad der Entschützung ermittelt werden. Da der zur *tert*-Butyl-Gruppe gehörende Peak bei 1,41 ppm, wie in Abb. 2.3.1.E zu sehen, vollständig verschwunden war, konnte davon ausgegangen werden, dass die Abspaltung der *tert*-Butyl-Gruppen quantitativ verlaufen ist.

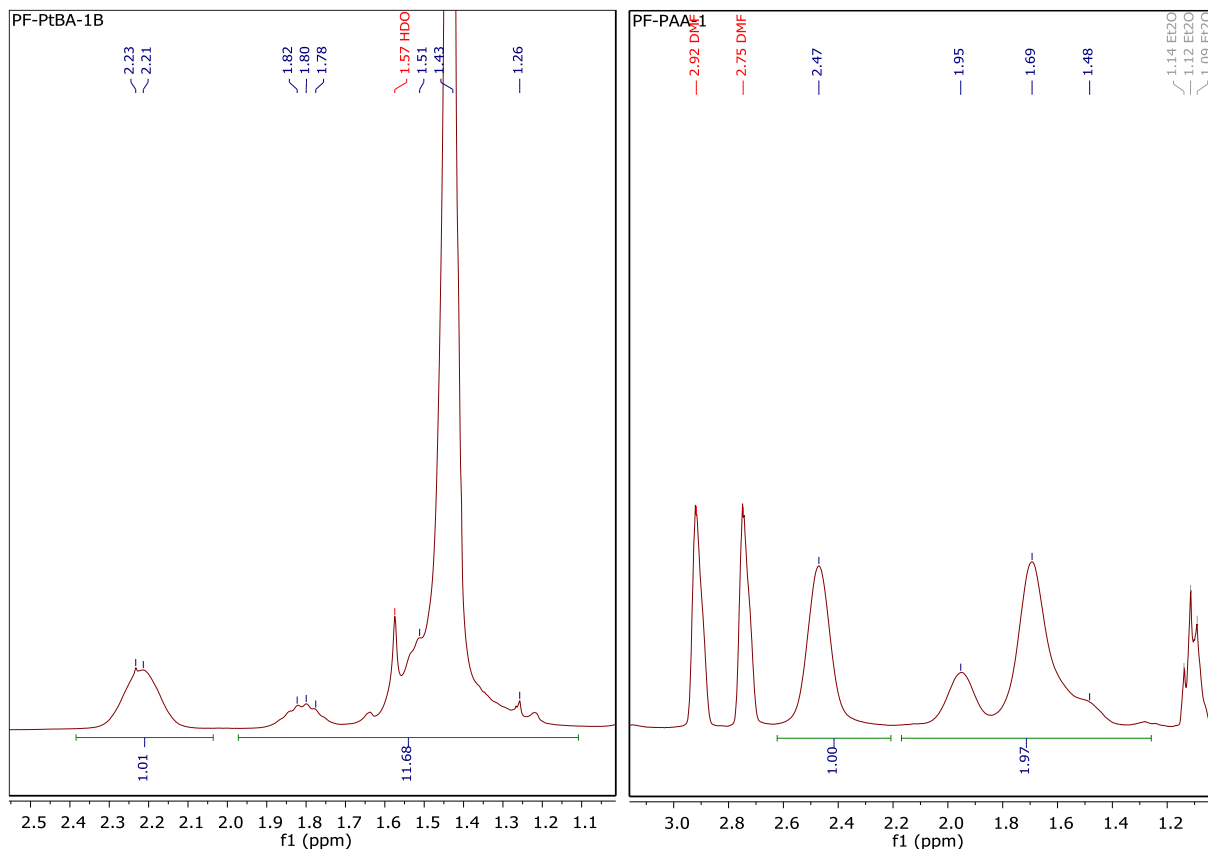


Abb. 2.3.1.E: Ausschnitte aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz) von **PF-PtBA-1B** (links, CD_2Cl_2) und **PF-PAA-1** (rechts, DMT-d_7)

Bei GPC-Untersuchungen von **PF-PAA-1** wurde weder mit DMF noch mit Wasser als Laufmittel ein auswertbares Ergebnis erhalten. Dies könnte durch Aggregation und/oder starke Wechselwirkung mit der stationären Phase begründet sein. Eine ausführliche Betrachtung der Problematik von GPC-Messungen hochpolarer Polymere folgt im Kapitel 2.4.1.

Um festzustellen, ob das Kammpolymer **PF-PAA-1** mit der Zeit aggregiert, wurden dessen Lösungen in DMF mit Konzentrationen von $0,1$ und $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Zeitabständen von einer Woche durch DLS untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der R_H der Lösung mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ nur geringfügig von 117 auf 140 nm zunimmt, während der R_H der konzentrierteren Lösung kontinuierlich und stark von 109 auf 373 nm steigt. Eine ausführliche Diskussion der DLS-Ergebnisse findet in Kapitel 5.3 statt. Dieses Ergebnis bestätigte die bereits von den Vorstufen bekannte Tendenz von **PF-PAA-1** zur Aggregation. Des Weiteren wurde **PF-PAA-1** mit der Zeit immer schlechter löslich. Dieses „Altern“ wurde häufig bei amphiphilen und anderen aggregierenden Polyfluorenen beobachtet und wird durch intermolekulare Wechselwirkungen und dadurch bewirkte Änderungen der Packung verursacht.^{76,191}

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich beim „grafting from“-Ansatz die ATRP nur schwierig kontrollieren ließ. Des Weiteren ist die Funktionalisierung mit dem ATRP-Initiator nur unter

optimierten Bedingungen weitestgehend quantitativ. Aus diesen Gründen wurde zusätzlich eine „grafting onto“-Strategie verfolgt.

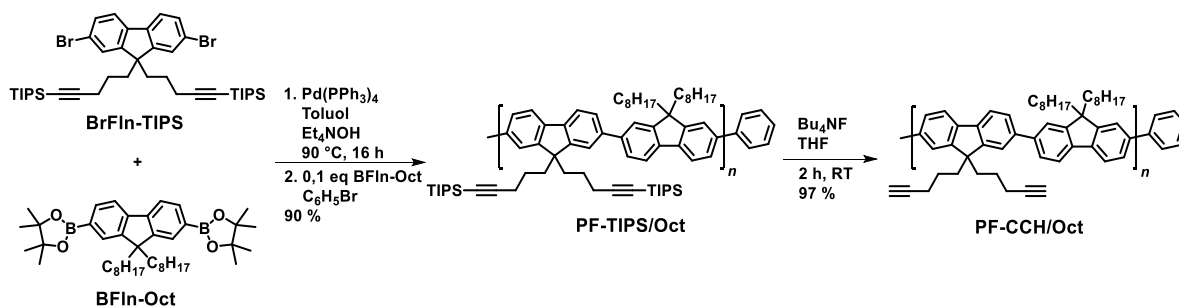
2.3.2 Syntheseansatz mittels „grafting onto“

Der „grafting from“-Ansatz führte, wie oben beschrieben, zu sehr langen Seitenketten. Die Reaktionen verliefen wenig kontrolliert, so dass von hohen Defektdichten und relativ breiten Längenverteilungen der Seitenketten ausgegangen werden kann. Wie in 2.1.1 beschrieben bietet die „grafting onto“-Methode die Möglichkeit unter kontrollierten Bedingungen hergestellte und funktionalisierte Polymere an das konjugierte Gerüst zu pflöpfen, sofern dies sterisch möglich ist.

Da die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Polymere aufgrund ihrer Amphiphilie eine starke Aggregationstendenz aufweisen, wurde bei diesem Ansatz auf TEG-Gruppen verzichtet und stattdessen Octylketten zum Vermitteln der Löslichkeit verwendet.

Es wurde früher bereits gezeigt, dass die *Suzuki*-Copolymerisation von Makromonomeren aus 2,7-Dibromcarbazol mit PtBA-Seitenketten und **BFln-TEG** nur zu oligomeren Produkten führt, selbst wenn das Molekulargewicht der PtBA-Ketten bei 2.300 g mol^{-1} liegt.⁷⁶ Dies wurde durch den sterischen Anspruch sowie durch die Schwierigkeit einer exakten, stöchiometrischen Einwaage des polydispersen Carbazol-Monomers begründet. Da der sterische Anspruch von Fluorenen den der Carbazole übertrifft, schien diese Methode ungeeignet. Daher wurde wie beim „grafting from“-Ansatz beschrieben zunächst ein Alkynyl-substituiertes Polymer hergestellt, an welches Azid-funktionalisiertes PtBA mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition „geklickt“ wurde.

Die Synthese des PF-Rückgrats wurde analog zum vorher beschriebenen Weg durchgeführt, wobei anstelle des polaren Comonomers **BFln-TEG** das unpolare, Octyl-substituierte Monomer **BFln-Oct** verwendet wurde. Die Reaktionsbedingungen sind in Schema 2.3.2.A gezeigt und die GPC-Daten der Polymere **PF-TIPS/Oct** und **PF-CCH/Oct** sind in Tab. 2.3.2.A dargestellt.



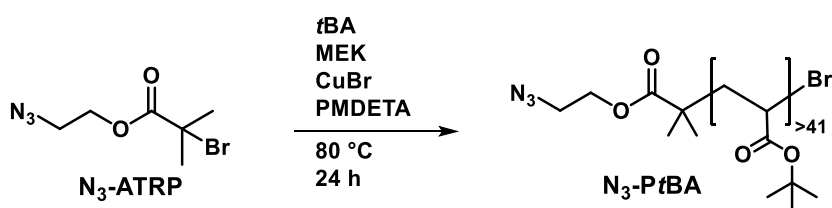
Schema 2.3.2.A: Synthese des alternierenden Copolymers **PF-CCH/Oct** aus einem Alkynyl-substituierten Fluoren und 9,9-Dioctylfluoren

Tabelle 2.3.2.A. GPC-Ergebnisse von **PF-TIPS/Oct** und **PF-CCH/Oct** (UV-Det., PS-Standard)

Polymer	M_n	M_w	PD
PF-TIPS/Oct	13.600	52.000	3,82
PF-CCH/Oct	17.800	70.000	3,93

Entgegen dem für entsprechende PF mit TEG-funktionalisierten Comonomeren beobachteten Trend fand in diesem Beispiel bei der Entschützung eine Zunahme des Molekulargewichts statt. Der naheliegende Erklärungsansatz, dass bei der Fällung von **PF-CCH/Oct** eine niedermolekulare Fraktion in Lösung blieb, konnte aufgrund der nahezu quantitativen Ausbeute von 97% ausgeschlossen werden. Ein möglicher Grund für die Erhöhung des apparenten Molekulargewichts ist Aggregation von **PF-CCH/Oct**.

Das zum Pfropfen notwendige Azid-funktionalisierte PtBA **N₃-PtBA** wurde, wie in Schema 2.3.2.B gezeigt, ausgehend vom Azid-funktionalisierten Initiator **N₃-ATRP** durch ATRP hergestellt, dessen Synthese bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde.



*Schema 2.3.2.B: ATRP von tBA ausgehend vom Azid-funktionalisierten ATRP-Initiator **N₃-ATRP***

Die Reaktion zur Herstellung von **N₃-PtBA** wurde während der ersten 5 h durch NMR kontrolliert. In Abbildung 2.3.2.A ist das ¹H-NMR-Spektrum nach 270 min Reaktionszeit exemplarisch dargestellt. Da sowohl das Monomer- als auch das Polymerspektrum einen *tert*-Butyl-Peak mit 9 H-Atomen im Bereich 1,40 – 1,50 ppm aufwiesen, wurde das Integral für diesen Bereich auf 9 gesetzt. Der Umsatz wurde aus der Differenz von 1 und dem Integral des Peaks des vinylichen Protons bei 6,25 ppm berechnet, da dieser bei 0 % Umsatz ein Integral von 1 besaß.

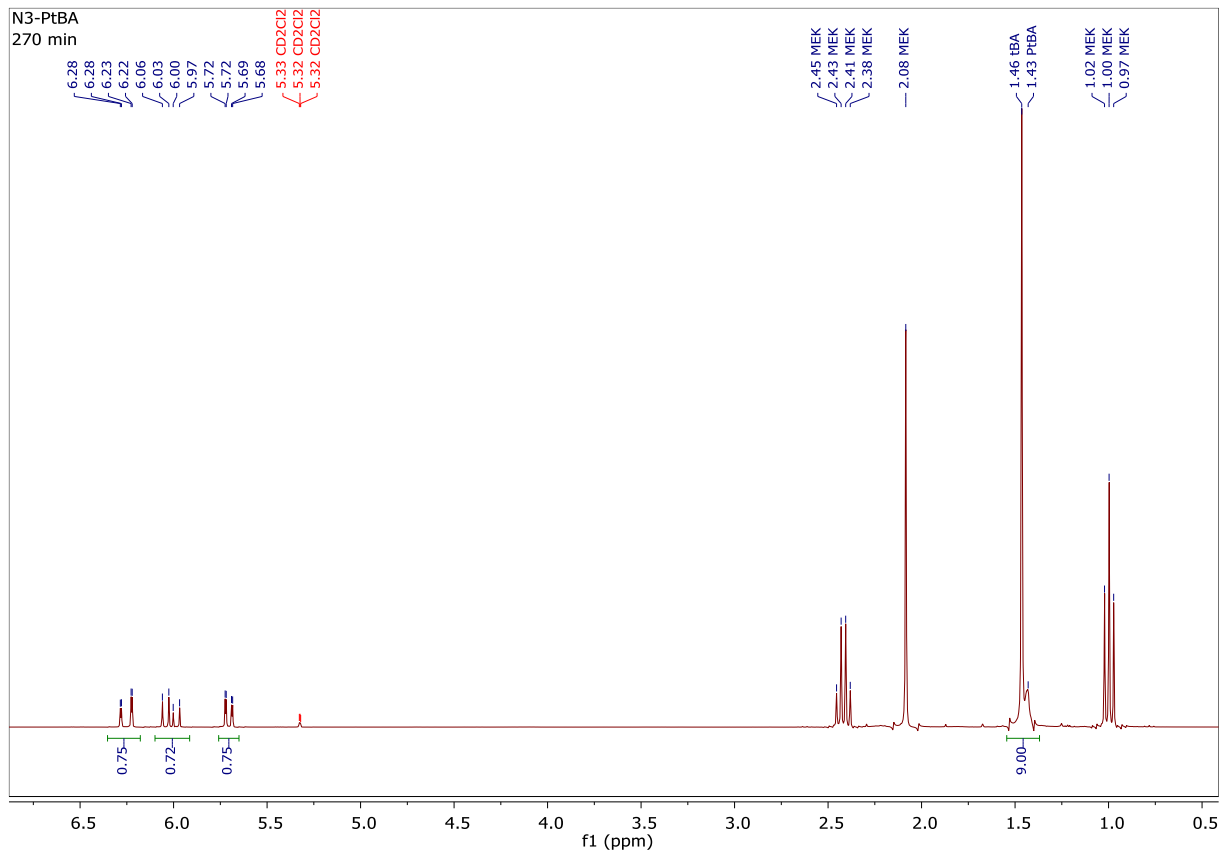


Abb. 2.3.2.A: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2) der Reaktionsmischung von $\text{N}_3\text{-PtBA}$ nach 270 min

Da der Umsatz dabei sehr langsam zunahm, wurde die Reaktion 24 h lang durchgeführt. Als die Reaktion beendet wurde, lag der gravimetrisch bestimmte Umsatz bei 30%, was einem theoretischen Molekulargewicht von etwa $6.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ entsprach. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Fällung von PtBA, vor allem bei niedrigen Molekulargewichten, meist unvollständig verläuft, so dass das Molekulargewicht möglicherweise unterschätzt wurde. Die Reaktion verlief deutlich langsamer als gewöhnlich für die Polymerisation von tBA beschrieben.^{76,289,291,292} Da die Reaktionsbedingungen bis auf die Temperatur den für das „Klicken“ notwendigen Voraussetzungen entsprechen, lag die Annahme nah, dass die Bildung von Cu(I)-Azid-Komplexen der Grund für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit war. In diesem Fall wäre die Aktivität des Katalysators im Hinblick auf die Polymerisation deutlich herabgesetzt, da dieser von den aktiven Kettenenden räumlich getrennt wäre. Das durch GPC-Messungen (UV-Detektor, PS-Standard) bestimmte M_n des Polymers lag bei $8.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer PD von 1,43. Die Ergebnisse des RI-Detektors unterschieden sich merklich von denen des UV-Detektors wobei das Zahlenmittel des Molekulargewichts mit $10.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher und der PD mit 1,29 niedriger war. Die PD war für durch ATRP hergestelltes, lineares PtBA relativ hoch, was auf nicht optimale Kontrolle der Reaktion hindeutet. In den in Abb. 2.3.2.B gezeigten GPC-Kurven von $\text{N}_3\text{-PtBA}$ sieht man im Bereich um die $25.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine Schulter, die dem doppelten Molekulargewicht von M_p entspricht und auf Dimere zurückzuführen ist. Diese können durch die

Rekombination von Radikalen an wachsenden Ketten oder durch nicht näher identifizierte Abbaureaktionen am Azid-Terminus entstanden sein.

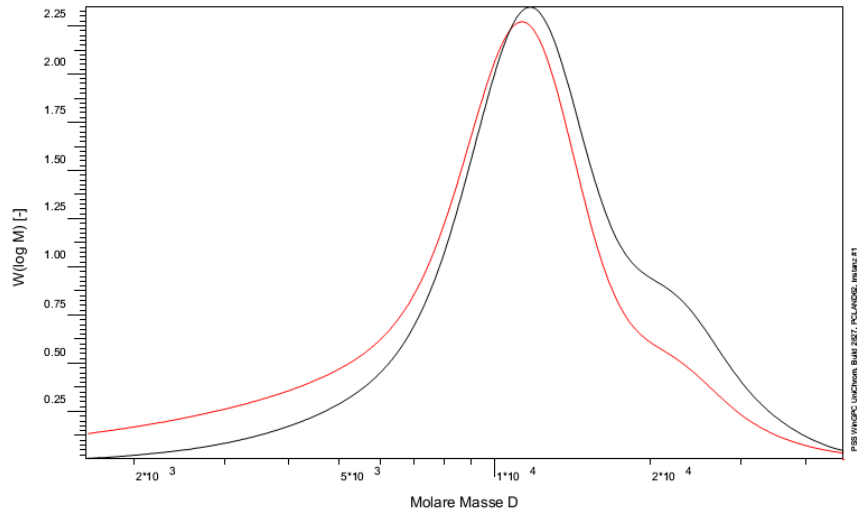


Abb. 2.3.2.B: GPC-Kurven von durch ATRP hergestelltem PtBA **N₃-PtBA**; Schwarz: RI-Det., Rot: UV-Det.

Um genauere Informationen über die Endfunktionalisierung von **N₃-PtBA** zu erhalten, wurde dieses durch ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.^{76,293} Das ausgewertete Spektrum ist in Abb. 2.3.2.C dargestellt.

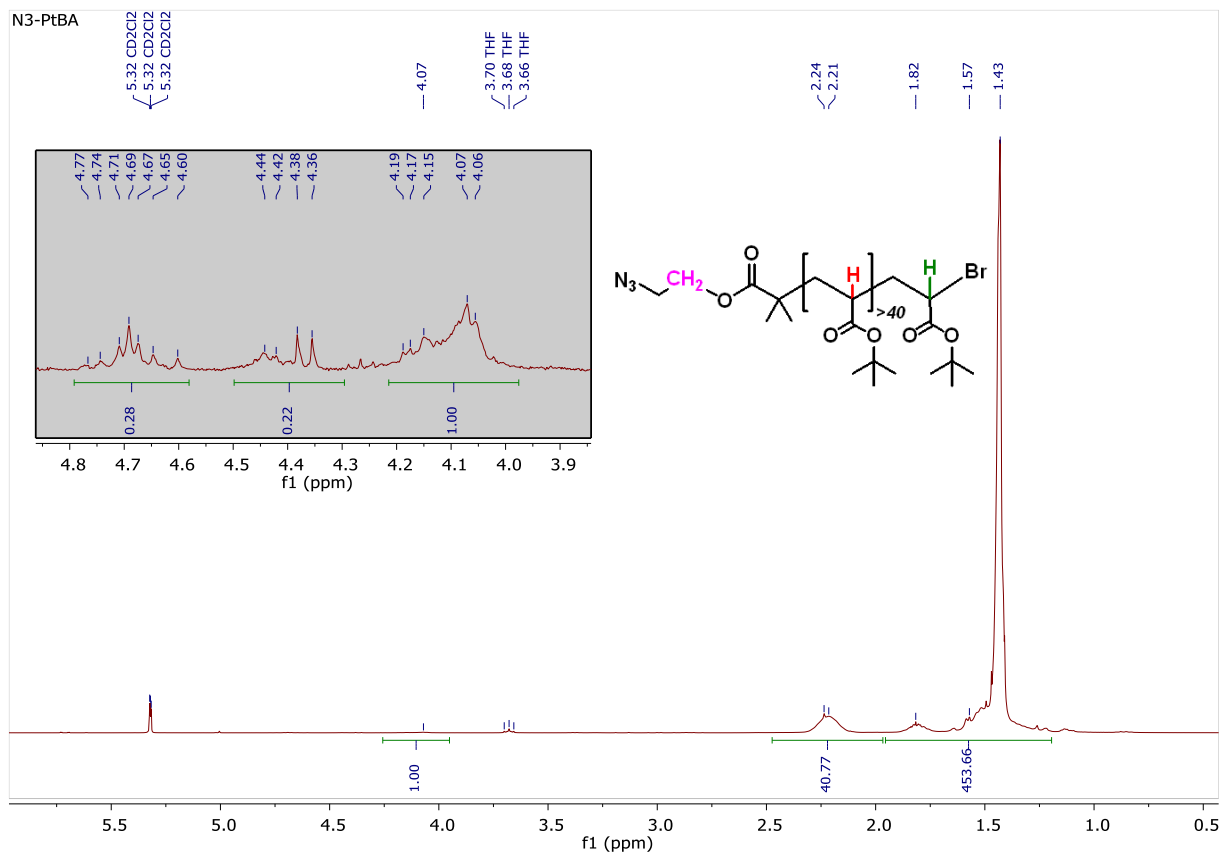
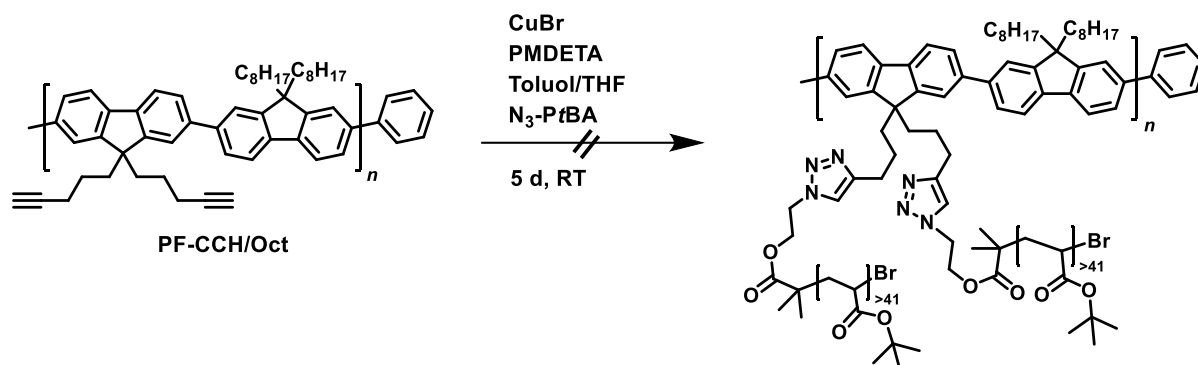


Abb. 2.3.2.C: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2) von Azid-funktionalisiertem PtBA **$\text{N}_3\text{-PtBA}$**

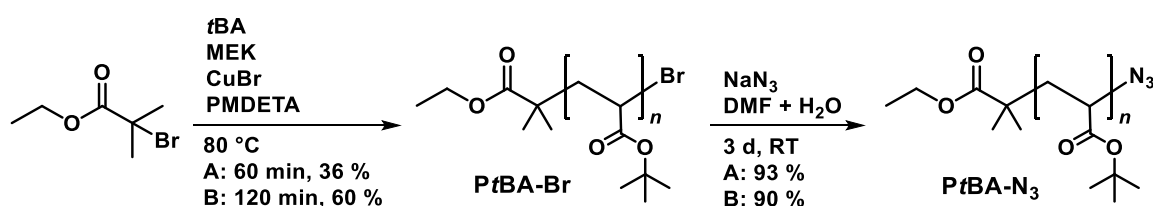
Der Peak bei 4,06-4,19 ppm wurde dem H-Atom an der letzten *t*BA-Monomereinheit, welches in Nachbarschaft zum Bromatom stand, zugeordnet (grünes H-Atom).^{76,293} Bei einer vollständig kontrolliert ablaufenden Reaktion würde diese Endgruppe bei jedem Polymermolekül einmal vorliegen, so dass sich der DP aus dem Verhältnis der Integrale des Peaks bei 2,18 - 2,26 ppm (rotes H-Atom) und dem Endgruppenpeak (grünes H-Atom) ergäbe. Daraus folgte für das betrachtete Polymer **$\text{N}_3\text{-PtBA}$** ein DP von 41 und ein Molekulargewicht von $5.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, was nah an dem theoretischen Molekulargewicht von $6.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, jedoch deutlich unter den durch GPC bestimmten Werten ($8.100 - 10.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) lag. Daraus folgte, dass die Reaktion nicht mit idealer Kontrolle abgelaufen war. Von den GPC-Ergebnissen ausgehend würde dies bedeuten, dass 32-48% der Endgruppen kein Bromatom mehr trugen. Des Weiteren wurde ein Peak im Bereich von 4,20 bis 4,50 ppm erwartet, welcher der CH_2 -Gruppe in α -Stellung zur Esterfunktion des Initiators zuzuordnen wäre (magenta) und bei optimaler Kontrolle im 2:1 Verhältnis zur gegenüberliegenden Endgruppe (grün) stehen müsste. Der an dieser Stelle befindliche Peak hatte jedoch ein Integral von 0,22, was nur etwa einem Zehntel des erwarteten Wertes entsprach. Des Weiteren fehlte im Bereich um 3,50-3,70 ppm ein Peak, der zur Methylengruppe neben dem Azid gehörte, was darauf hindeutete, dass die Azidgruppen während der ATRP abgebaut wurden. Dies wird zu einem späteren Zeitpunkt anhand von IR-Spektren diskutiert.

Da aus den oben beschriebenen Untersuchungen nicht sicher geschlossen werden konnte, ob die Azid-Funktion von **N₃-PtBA** zumindest partiell erhalten geblieben oder vollständig abgebaut worden ist, wurde versucht dieses in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an das Alkynyl-substituierte PF **PF-CCH/Oct** zu koppeln. Wie in Schema. 2.3.2.C gezeigt, wurden diese kupferkatalysierten Reaktion in THF und in Toluol durchgeführt, um eventuelle Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln zu ermitteln.



Schema. 2.3.2.C: Pfropfen von **N₃-PtBA** an **PF-CCH/Oct** durch 1,3-dipolare Cycloaddition

In beiden Lösungsmitteln fand die Kupplung nicht in messbarem Ausmaß statt. Wie bereits in der Diskussion des NMR-Spektrums von **N₃-PtBA** vermutet, war die Abwesenheit von Azid-Endgruppen in Folge des Abbaus während der ATRP der wahrscheinlichste Grund. Um dies zu überprüfen und ein entsprechendes „grafting onto“ PtBA-PF-Copolymer zu realisieren, wurde eine andere Route verwendet. In dieser wurde, wie in Schema 2.3.2.D gezeigt, ein nicht funktionalisierter ATRP-Initiator verwendet und die erhaltene Bromid-Endgruppe anschließend mit NaN_3 nukleophil substituiert.^{76,286,293}



Schema 2.3.2.D: ATRP von **tBA** zu **PtBA-Br** und Endfunktionalisierung mit Azid zu **PtBA-N₃**

Die Polymerisation wurde einmal nach 60 min (**PtBA-Br-A**) und einmal nach 120 min (**PtBA-Br-B**) beendet. Die Umsätze wurden gravimetrisch bestimmt und aus diesen die theoretischen Molekulargewichte berechnet. Diese sind zusammen mit den Ergebnissen der GPC-Messungen und den durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Molekulargewichten in Tab. 2.3.2.B zusammengefasst.

Tabelle 2.3.2.B. Umsätze und unterschiedlich bestimmte Molmassen von **PtBA-Br-A** und **PtBA-Br-B** (UV-Detektor, PS-Standard)

Polymer	Rkt.-Zeit	Umsatz	M_{theor}	M_n	M_w	PD	M_{NMR}
PtBA-Br-A	60 min	36%	7.100	8.300	10.500	1,26	9.200
PtBA-Br-B	120 min	60%	11.700	13.200	15.300	1,16	13.300

Aus Tabelle 2.3.2.B ist erkennbar, dass die theoretischen und die durch NMR und GPC bestimmten Molekulargewichte nah beieinander liegen. Da die theoretischen Molekulargewichte aus gravimetrisch bestimmten Umsätzen abgeleitet wurden, was eine verlustfreie Aufarbeitung voraussetzt, wurden die theoretischen Molekulargewichte möglicherweise leicht unterschätzt. Nichtsdestotrotz zeugen die niedrige PD und die geringe Diskrepanz zwischen den ermittelten Werten von einer guten Kontrolle der Polymerisation. Des Weiteren fällt beim Vergleich mit der Polymerisation von **N₃-PtBA** auf, dass die ATRP von **PtBA-Br** bei ansonsten identischen Bedingungen etwa 50-mal schneller ablief. Wie bereits erwähnt war die Bildung von Kupfer-Azid-Komplexen der wahrscheinlichste Grund. Nach dem Austausch der Brom-Endgruppe gegen Azid wurden die erhaltenen Polymere **PtBA-N₃-A** und **PtBA-N₃-B** erneut durch NMR und GPC untersucht. Die Ergebnisse der GPC-Messungen und der NMR-Untersuchungen sind in Tabelle 2.3.2.C zusammengefasst.

Tabelle 2.3.2.C. Durch GPC und NMR bestimmte Molmassen von **PtBA-N₃-A** und **PtBA-N₃-B** (UV-Detektor, PS-Standard)

Polymer	M_{theor}	M_n	M_w	PD	M_{NMR}
PtBA-N₃-A	7.100	8.600	10.500	1,22	8.600
PtBA-N₃-B	11.700	12.900	14.400	1,12	12.800

Die Molekulargewichte von **PtBA-N₃-A** und **PtBA-N₃-B** sind denen ihrer Vorläuferpolymere erwartungsgemäß sehr ähnlich, wobei auch in diesem Fall eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den durch Endgruppenanalyse der ¹H-NMR-Spektren erhaltenen Resultaten und den GPC-Ergebnissen gegeben ist. Der Austausch der Brom-Endgruppe durch Azid wurde mit Hilfe des in Abbildung 2.3.2.D dargestellten ¹H-NMR-Spektrums und des in Abb. 2.3.2.E gezeigten IR-Spektrums bewiesen.

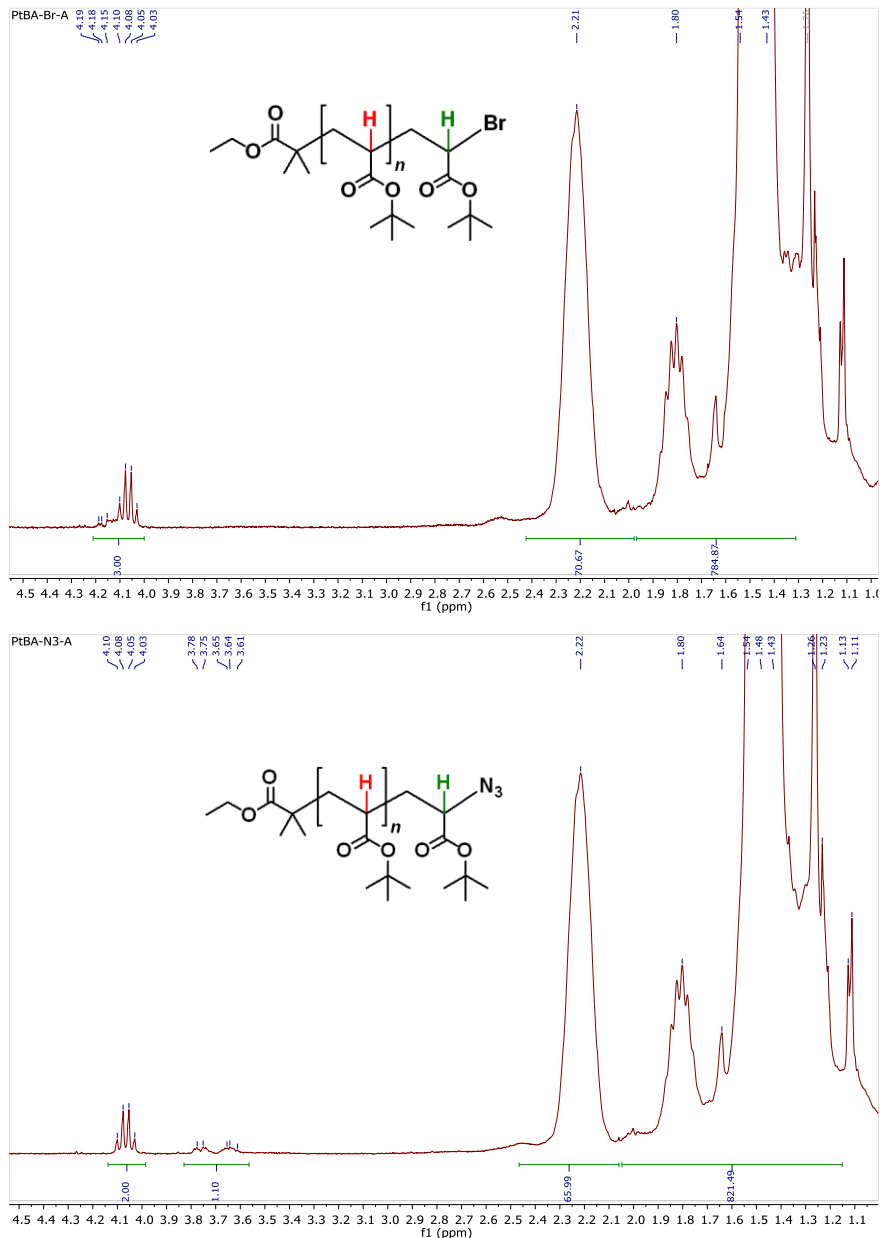


Abb. 2.3.2.D: ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CD₂Cl₂) von **PtBA-Br-A** (oben) und **PtBA-N₃-A** (unten)

In beiden Teilen von Abb. 2.3.2.D ist bei 4,07 ppm ein Quartett erkennbar, welches der zum Initiator gehörenden Methylengruppe in α -Stellung zum Ester zugeordnet wurde. Im PtBA mit Brom-Endgruppe ist dieses mit einem breiten Peak überlagert, der dem H-Atom (grün) in α -Stellung zur Brom-Endgruppe zugeordnet wurde.^{76,286,293} Nach der Umsetzung mit Natriumazid ist diese verschwunden wobei bei 3,6-3,8 ppm ein neuer Peak entstanden ist. Dieser gehört zum H-Atom in α -Stellung zur Azid-Endgruppe (grün).^{76,286,293} Da die Integrale der Endgruppen etwa das erwartete Verhältnis von 2:1 (Methylengruppe zu Gegenseite), kann gefolgert werden, dass die Umsetzung nahezu quantitativ verlief. Um dies zu bestätigen wurde jedes durch ATRP hergestellte PtBA mittels IR-Spektroskopie untersucht und mit dem vom Azid-funktionalisierten ATRP-Initiator ausgehend hergestellten PtBA **N₃-PtBA** verglichen.

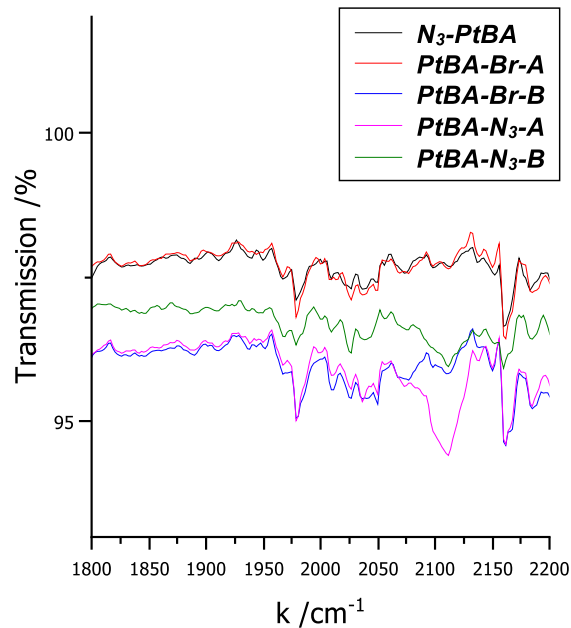
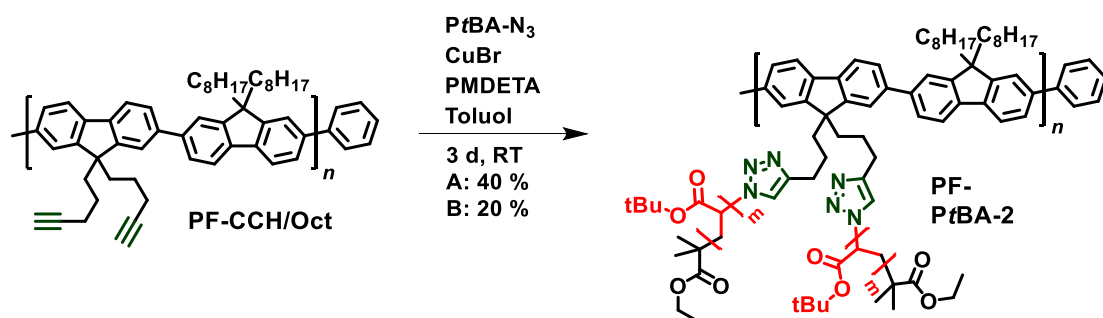


Abb. 2.3.2.E: Ausschnitte aus den IR-Spektren von allen diskutierten, linearen PtBA-Proben

Aus Abb. 2.3.2.E ist erkennbar, dass die IR-Spektren der Polymere mit Brom-Endgruppen **PtBA-Br-A** und **PtBA-Br-B** sowie von **N₃-PtBA** im betrachteten Bereich identisch sind. Das kurz-kettige, Azid-
endfunktionalisierte PtBA **PtBA-N₃-A** zeigt dagegen bei 2110 cm⁻¹ einen deutlichen Peak. Beim langkettigen Azid-
endfunktionalisierten PtBA **PtBA-N₃-B** ist dieser zwar ebenfalls erkennbar, jedoch aufgrund der geringeren Konzentration der Azid-
Endgruppen erwartungsgemäß schwächer ausgeprägt. Diese Ergebnisse bestätigen sowohl die erfolgreiche Endfunktionalisierung von **PtBA-N₃**,
als auch den Befund, dass **N₃-PtBA** zumindest den Großteil seiner Azid-Endgruppen verloren hatte. Dieser Effekt ist wahrscheinlich durch eine Kombination aus chemischer Aktivierung durch den
Kupferkatalysator, der hohen Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer zu erklären.

Im nächsten Schritt wurden die Azid-funktionalisierten PtBA **PtBA-N₃-A** und **PtBA-N₃-B** wie in Schema 2.3.2.E gezeigt mittels Klickchemie an das Alkin-substituierte PF-Rückgrat **PF-CCH/Oct** gepropft. Dabei wurde jeweils etwa ein Äquivalent **PtBA-N₃** pro Alkynylgruppe verwendet, so dass die Abweichung von der richtigen Stöchiometrie möglichst gering blieb.



Schema. 2.3.2.E: „Grafting onto“ von **PtBA-N₃** an **PF-CCH/Oct** durch Klickchemie

Der Substitutionsgrad wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ überprüft ohne das resultierende Graft-Copolymer von eventuell vorhandenem, unverbrauchtem **PtBA-N₃** zu trennen. Da kein Peak eindeutig dem Triazol-Proton zugeordnet werden konnte, wurden die Endgruppen des PtBA für die Analyse herangezogen. Die hierfür relevanten Ausschnitte der Spektren sind in Abb. 2.3.2.F dargestellt.

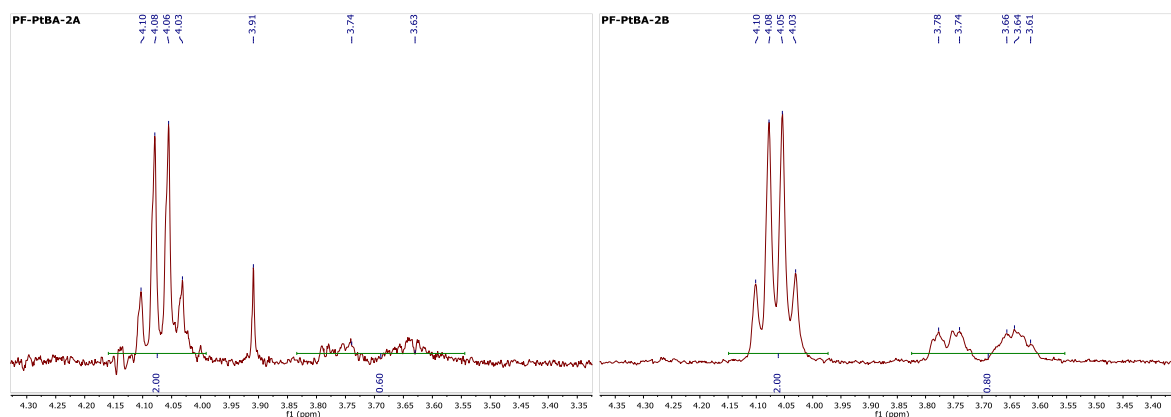


Abb. 2.3.2.F: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, CD_2Cl_2) der Rohprodukte von **PF-PtBA-2A** und **PF-PtBA-2B**

Wie bereits diskutiert, war das Quartett bei 4,07 ppm der in α -Stellung zum Ester befindlichen Methylengruppe des Initiators zuzuordnen, während der breite Doppelpeak rechts davon zum H-Atom in Nachbarschaft zur Azidgruppe gehörte. Folglich musste bei **PtBA-N₃** das Verhältnis der Integrale 2:1 betragen. Beim Klicken von **PtBA-N₃** an das PF-Grundgerüst wurden Azidgruppen zu Triazolen umgesetzt und somit verbraucht. Somit sank das Integral des endständigen H-Atoms, da das Proton in Nachbarschaft zum Triazol eine andere Verschiebung (4,64-4,91 ppm) aufwies. Allerdings ließ sich dieses aufgrund seiner Nähe zum Lösungsmittelpeak (DCM-*d*2, 5,32 ppm + Satelliten bei 5,02 und 5,61 ppm) und geringen Intensität nicht sinnvoll integrieren. Dabei blieb das Integral des Quartetts konstant, weil der ATRP-Initiator sowohl am gepropften als auch am nicht umgesetzten Polymer gleichermaßen vorhanden war. Daher wurde die Abnahme des Integrals des Azid-nahen Endgruppenprotons als Maß für den Substitutionsgrad verwendet. Daraus folgte für das kurzkettere PtBA **PtBA-N₃-A** ein Umsatz von 40 %, während nur etwa 20 % des langkettigeren Polymers **PtBA-N₃-B** an das Fluorengerüst geklickt worden sind. Da **PtBA-N₃-B** einen höheren sterischen Anspruch als **PtBA-N₃-A** hatte, entsprach das Einbauverhältnis den Erwartungen.

Die erhaltenen Rohprodukte der Polymere wurden durch GPC untersucht. Die erhaltenen Elugramme sind in Abb. 2.3.2.G dargestellt, während die Werte im Text diskutiert werden.

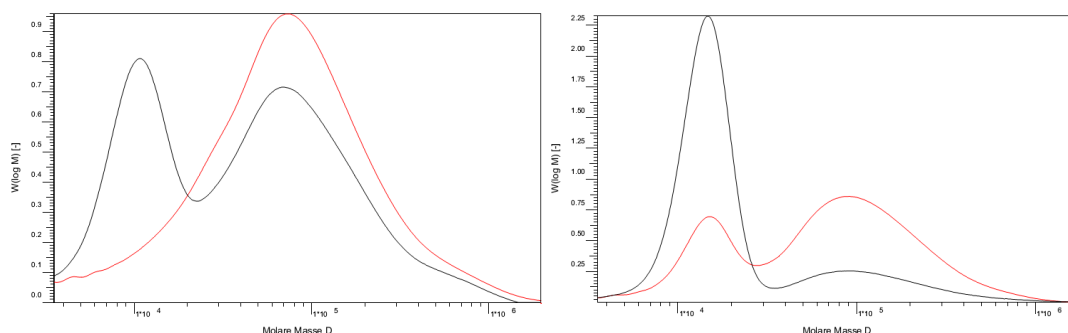


Abb. 2.3.2.G: GPC-Kurven der Rohprodukte von **PF-PtBA-2A** und **PF-PtBA-2B** (PS-Standard). Rot: UV-Detektor, schwarz: RI-Detektor

Die bimodale Molmassenverteilung beider Rohprodukte waren auf unvollständigen Verbrauch der Azid-substituierten PtBA **PtBA-N₃** zurückzuführen, welchen die schmalen, wenig UV-aktiven Peaks im niedermolekularen Bereich zugeordnet wurden, da ihre Molmassen und PD mit denen der Ausgangspolymere übereinstimmten. Auch das im Vergleich zum zweiten, zum PF gehörigen Peak geringe Signal des UV-Detektors stützte diese Annahme. Betrachtet man nur den zweiten Peak, lagen die Zahlenmittel der Molmassen bei $71.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für **PF-PtBA-2A** und bei $91.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ für **PF-PtBA-2B**. Diese Werte waren selbst bei Annahme der oben errechneten Umsätze geringer als zu erwarten wäre, falls man den DP des PF-Gerüsts aus dem Quotienten des durch GPC bestimmten Molekulargewichts von **PF-CCH/Oct** und der Molmasse von dessen Monomer errechnet. Es ist jedoch bekannt, dass die Masse von Polyfluorenen in der GPC bei der Verwendung von PS-Standards deutlich überschätzt wird (Faktor 2,7 für **PFO**), so dass der reale DP deutlich niedriger ist.⁹¹ Daher liegen die erhaltenen Molekulargewichte im erwarteten Bereich.

2.3.3 Erkenntnisse für weiteren Syntheseweg

Es konnte gezeigt werden, dass die für den „graftig onto“-Ansatz notwendigen Seitenkettenpolymere tatsächlich kontrolliert und gut definiert hergestellt werden und mit der passenden Methode nahezu quantitativ endfunktionalisiert werden können. Allerdings verläuft deren Kupplung aufgrund ihres sterischen Anspruchs mit Funktionalisierungsgraden von unter 50% unvollständig. Des Weiteren ist die Reinigung der Produkte ist schwierig, da sich die Graft-Copolymere in ihrer Löslichkeit und den meisten chemischen Eigenschaften wenig vom gefropften PtBA unterscheiden. Die resultierenden Graft-Copolymere mit unvollständiger Substitution haben im Vergleich zu ihren durch „grafting from“ hergestellten Pendants einige schwerwiegende Nachteile. Da nicht alle Alkynyl-Gruppen für die Kupplung von Seitenketten verwendet wurden, sind diese noch als potentiell störende reaktive Gruppen im Polymer vorhanden. Dies könnte bei der späteren Verwendung des Polymers dazu führen, dass diese Nebenreaktionen eingehen und zu unerwünschten Produkten oder zur Vernetzung des Polymers führen. Des Weiteren ist im Fall der „grafting onto“-Produkte die Substitutionsdichte am

Rückgrat weniger homogen verteilt, so dass bei einer späteren Anwendung als molekulares Templat Stellen mit wenig oder keinen Titanoxid-Addukten an der Oberfläche entstehen würden. Diese Stellen würden nach dem Kalzinieren der Ausprägung von zylindrischen Strukturen entgegenwirken oder Sollbruchstellen sein, so dass die zu erwartenden Nanozylinder im Mittel kürzer wären und eine breitere Größenverteilung ausweisen würden. Diese Nachteile schienen weitaus schwerwiegender zu sein, als die durch relativ schlechte Kontrolle beim „grafting from“ entstehenden, geringfügigeren Defekte. Daher wurden für den weiteren Syntheseweg „grafting from“-Strategien als vorteilhafter und eher zielführend identifiziert.

Die beschriebene Synthesestrategie, bei der die Pfropfung der Seitenketten durch kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition erreicht wurde, führte nicht zu wenig aggregierenden PF. Obwohl dem durch die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren Gruppen und längeren Spacern entgegengewirkt werden könnte, wurde auf eine Optimierung dieser Synthesestrategie verzichtet, da gezeigt werden konnte, dass die zum „Klicken“ notwendigen Azide in Anwesenheit von Kupfer(I) nur eine limitierte Kompatibilität mit den ATRP initiiierenden Gruppen haben. Daher wurde eine neue Synthesestrategie entwickelt, bei der die bereits synthetisierten Fluoren-Monomere ebenfalls eingesetzt werden können.

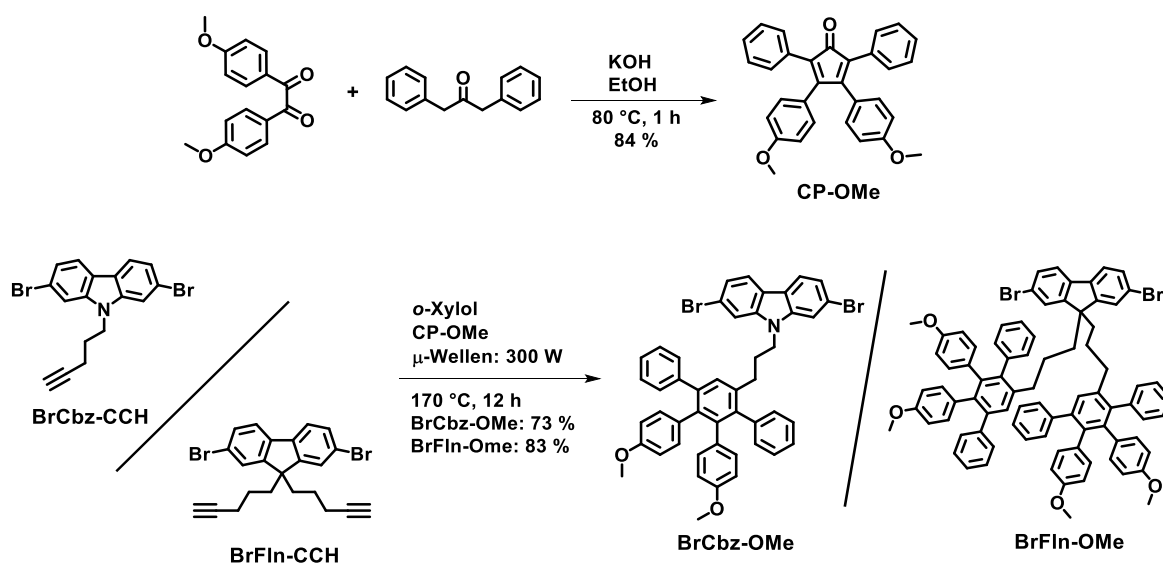
2.4 Synthese von dendronisierten Polyfluorenen und Fluoren-Carbazol-Copolymeren

Da die Syntheseansätze unter Verwendung von Klickchemie zur Funktionalisierung von Polyfluorenen nicht zu den erhofften wenig aggregierenden Polyfluoren-Kammpolymeren geführt haben, wurde bei weiteren Synthesen viel Wert auf stärkere sterische Abschirmung der Polyfluorenketten gelegt. Um diese zu gewährleisten wurde **BrFln-CCH** in einer Diels-Alder-Cycloaddition mit einem funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienon umgesetzt wobei das Fluoren-Monomer mit (Tetraphenyl)phenyl-Gruppen **BrFln-OMe** erhalten wurde. Es wurde bereits in unserer Gruppe gezeigt, dass diese steifen, sterisch anspruchsvollen Gruppen in der Lage sind Wechselwirkungen zwischen Polyfluoren-Hauptketten und damit Aggregation zu unterdrücken.⁷³ Die dendronisierten Monomere wurden jeweils mit dem 9,9-Dioctylfluoren-Monomer **BFln-Oct** alternierend copolymerisiert, um die Funktionalisierungsdichte zu reduzieren. Dies war notwendig, da eine höhere Dichte an funktionellen Gruppen während der kontrolliert durchgeführten „grafting from“-Polymerisation zu vielen aktiven Kettenenden in geringem Abstand zueinander und somit zu Nebenreaktionen führen würde. Dies würde die bei „grafting from“-Polymerisationen ohnehin nicht optimale Kontrolle über die Polymerisation deutlich weiter schwächen. Des Weiteren wurde befürchtet, dass PF-Homopolymere mit dendronisierten Seitenketten sich bei hohen DP den PF mit verzweigten Alkyl-Seitenketten ähnlich

verhalten und nicht-lineare Überstrukturen wie Helices ausbilden. Da dies würde dazu führen würde, dass die lineare Kettengeometrie nicht mehr vollständig gewährleistet ist, wurde dem durch die Copolymerisation mit dem **BFln-Oct** entgegengewirkt.

2.4.1 Synthese von löslichen, wenig aggregierenden Polyfluoren und Fluoren-Carbazol-Copolymeren mit freien OH-Gruppen in den Seitenketten

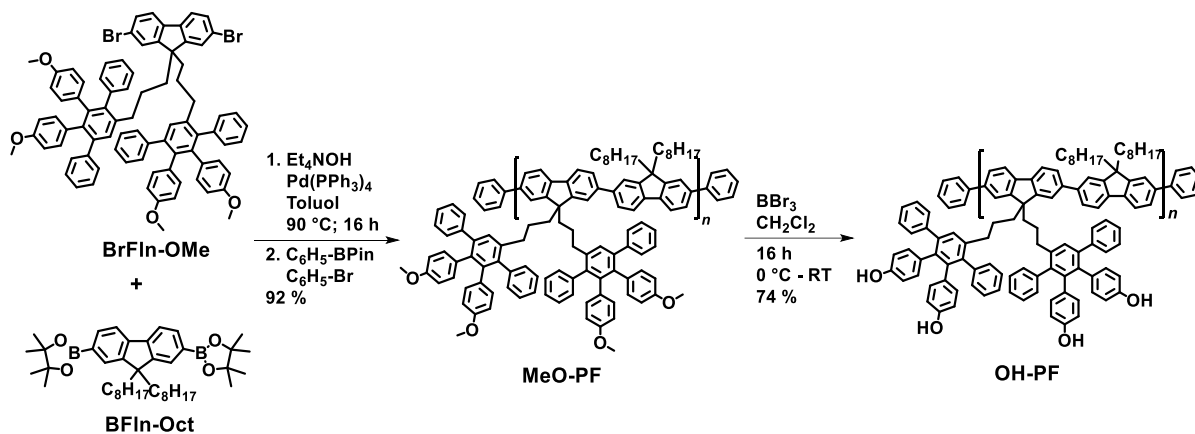
Da die Wechselwirkungen zwischen den Hauptketten bei PF mit dendronisierten Seitenketten unterdrückt sind, wurde erneut versucht lösliche PF und Fluoren-Carbazol-Copolymere mit freien Hydroxygruppen herzustellen. Hierzu wurden wie in Schema 2.4.1.B gezeigt zunächst **BrFln-CCH** und **BrCbz-CCH** in Mikrowellen-unterstützten Reaktionen bei 170 °C und einer Leistung von 300 W mit dem *p*-Methoxy substituierten Tetraphenylcyclopentadienon **CP-OMe** umgesetzt. Dieses wurde wie in Schema 2.4.1.A gezeigt nach Literaturvorschrift synthetisiert.²⁹⁴ Führt man die Reaktion konventionell bei einer Ölbadtemperatur von 170 °C durch, so steigt die Reaktionsdauer von 12 h auf 5 d. Daher ist die Verwendung von Mikrowellenreaktoren vorzuziehen.



Schema 2.4.1.A: Dendronisierung von Alkin-substituierten Fluoren- und Carbazol-Monomeren

Die erhaltenen Monomere **BrFln-OMe** und **BrCbz-OMe** wurden mit **BFln-Oct** unter *Suzuki*-Bedingungen alternierend copolymerisiert. So erhaltene Polyfluorene hatten mittlere Molekulargewichte von 15.000-28.700 g·mol⁻¹, während das einzige auf diese Weise hergestellte Carbazol-Fluoren-Copolymer mit 21.900 g·mol⁻¹ ein mittleres Molekulargewicht im gleichen Bereich aufwies. Eine exakte Zusammenstellung aller GPC-Ergebnisse für Polymere dieses Typs ist in Tab. 2.4.1.A aufgeführt und wird zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert.

Im nächsten Schritt wurden die Methoxygruppen mit Bortribromid (BBr_3) in DCM zu Hydroxygruppen entschützt. Die beiden Reaktionen sind in Schema 2.4.1.B exemplarisch für die Fluorene dargestellt, da sowohl die Polymerisation als auch die Entschützung des Fluoren-Carbazol-Copolymers unter identischen Bedingungen stattfand.



Schema 2.4.1.B: Synthese eines löslichen PFs mit freien OH-Gruppen in den Seitenketten

Die erhaltenen Polymere **OH-PF** und **OH-PCbz** waren frisch hergestellt gut löslich in THF, jedoch unlöslich in reinen chlorierten Lösungsmitteln sowie in Methanol. In Mischungen von Methanol und Dichlormethan war das Polymer jedoch teilweise löslich.

Die Verfügbarkeit von löslichen, steifen, konjugierten Polymeren mit freien OH-Gruppen in den Seitenketten ist eine entscheidende Erweiterung für den „synthetischen Baukasten“. Die oben beschriebenen Polymere **OH-PF** und **OH-PCbz** können an den reaktiven Hydroxygruppen auf vielfältige Art und Weise funktionalisiert werden, um die Eigenschaften der Polymere einzustellen, ohne die erwünschten optischen und elektronischen Eigenschaften der Polymere zu beeinträchtigen. So sind neben den geplanten Funktionalisierungen mit ATRP initiiierenden Gruppen auch PEGylierungen, Perfluoralkylierungen oder auch Funktionalisierungen mit biologisch aktiven Molekülen denkbar, was PF mit Hydroxygruppen in den Seitenketten zu synthetisch extrem wertvollen Zwischenprodukten macht. Da die Synthese von polar löslichen PF ein Ziel dieser Arbeit ist, wurden diese Polyfluorene wie im nächsten Kapitel beschrieben PEGyliert.

Die Polymere wurden durch $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und GPC charakterisiert. Die Ergebnisse der NMR-Messungen entsprachen den Erwartungen und belegten die quantitative Spaltung der Methoxygruppen. Die durch GPC bestimmten Molekulargewichte der Polymere mit OH-Gruppen in den Seitenketten sind zusammen mit ihren Methoxy-substituierten Vorläufern in Tabelle 2.4.1.A zusammengefasst.

Tabelle 2.4.1.A. GPC-Ergebnisse von MeO- und OH-funktionalisierten, dendronisierten Polymeren

Polymer	Eluent	M_n	M_w	PD
MeO-PF-A	THF	28.700	68.300	2,38
OH-PF-A	THF	16.300	29.500	1,81
MeO-PF-B	THF	15.000	35.000	2,33
OH-PF-B	THF	6.000	11.600	1,94
OH-PF-B	DMF	23.200	45.000	1,94
MeO-PF-C	THF	21.700	54.700	2,53
OH-PF-C	THF	3.900	4.900	1,25
OH-PF-C	DMF	33.400	74.800	2,24
MeO-PCbz	THF	21.900	107.900	4,93
MeO-PCbz*	THF	19.500	46.600	2,39
OH-PCbz	THF	20.900	58.700	2,80

**Falls der durch Aggregate verursachte Ausläufer hin zu hohen Molekulargewichten nicht eingerechnet wird*

Aus der Tabelle 2.4.1.A ist erkennbar, dass das relative Molekulargewicht und folglich das hydrodynamische Volumen nach der Abspaltung der Methoxygruppen stieg, falls DMF als Laufmittel verwendet wurde. Dies könnte durch Solvatisierung der Hydroxygruppen, konformationelle Änderungen oder eine auf eine relativ zum PS-DVB-Gel starke Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel hervorgerufen worden sein.^{89,295} Des Weiteren blieb bei der Aufarbeitung durch Fällen möglicherweise ein Teil des niedermolekularen Produkts in Lösung was ebenfalls zu einer Erhöhung des gemessenen Molekulargewichts führen würde.

Die in THF erhaltenen GPC-Daten der Hydroxy-funktionalisierten PF wiesen dagegen deutlich geringe PD und Molekulargewichte als ihre Methoxy-funktionalisierten Ausgangsstoffe auf, wobei die Unterschiede von Fall zu Fall stark variierten. Zusätzlich wick die Form der Peaks in allen Fällen jedoch in unterschiedlichem Maße von der gaußkurvenähnlichen Form der Ausgangspolymere ab, wie in Abb. 2.4.1.A anhand des Edukt-Produkt-Paars **MeO-PF-B/OH-PF-B** exemplarisch dargestellt ist.

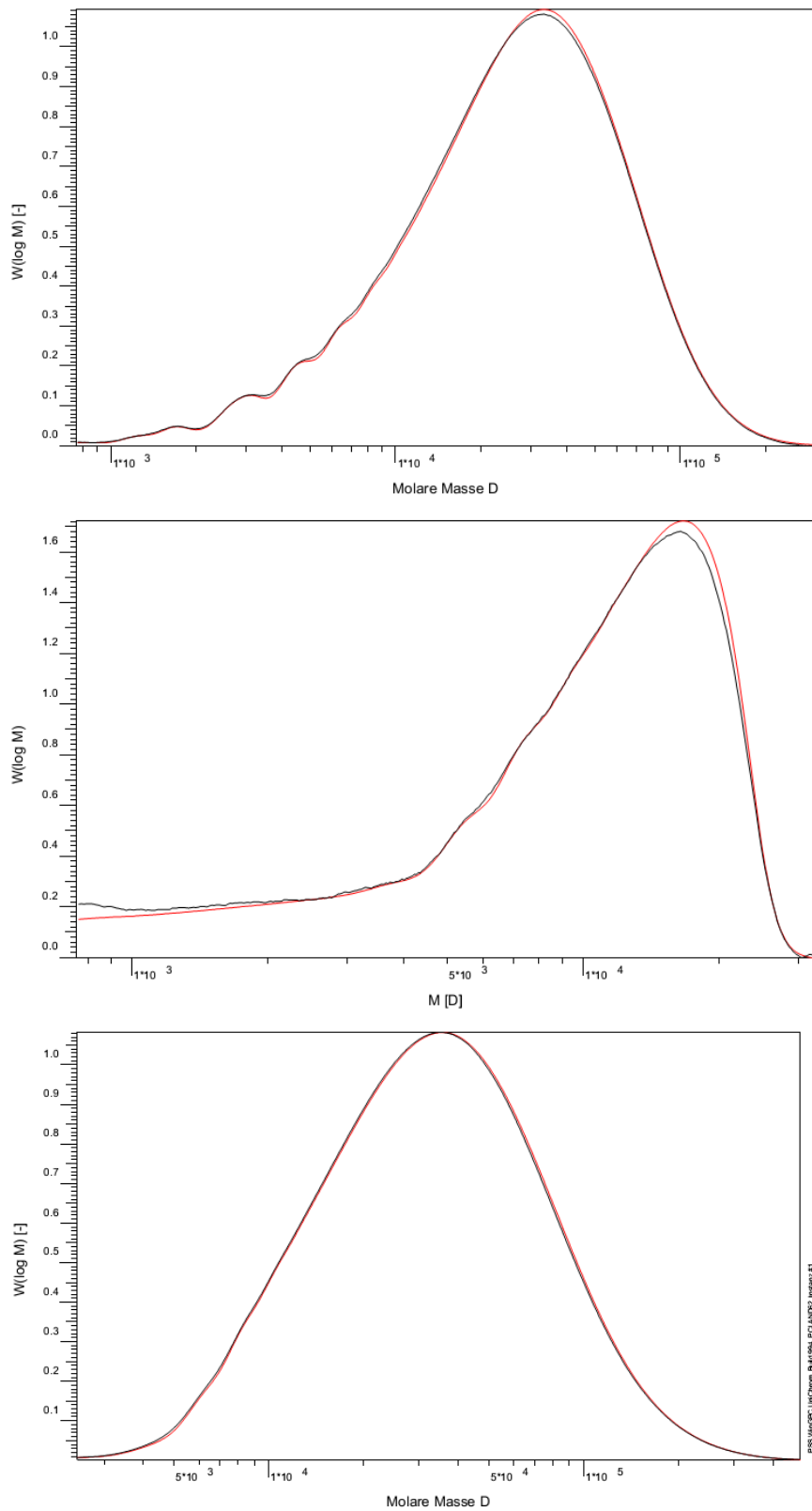


Abb. 2.4.1.A: GPC-Kurven von **MeO-PF-B** (oben) und **OH-PF-B** (Mitte) in THF sowie **OH-PF-B** in DMF (unten)

Der Grund für die Abweichung ist die hohe Polarität der Hydroxy-funktionalisierten PF. Da polare Polymere in THF und anderen unpolaren Lösungsmitteln im Allgemeinen eine viel höhere Affinität zum

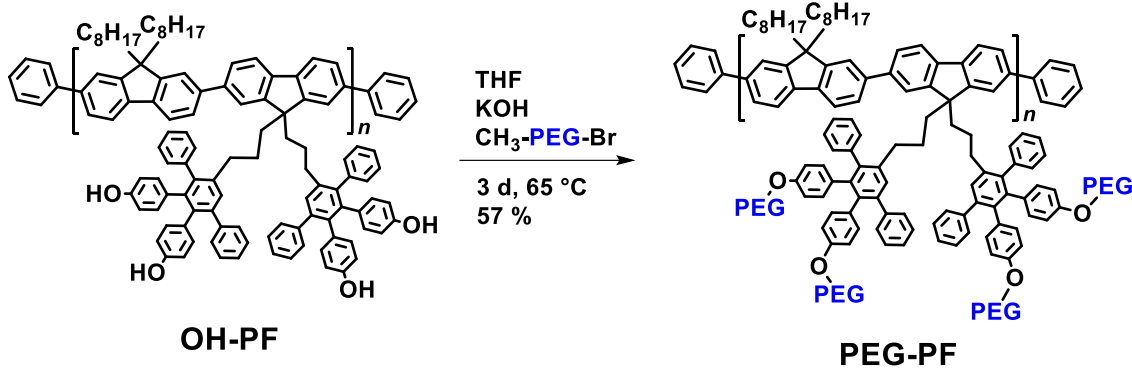
82

vernetzten PS-Gel als zum Lösungsmittel haben, kommen diese zu einem späteren Zeitpunkt, als aufgrund des hydrodynamischen Volumens der Moleküle zu erwarten wäre, am Detektor an.^{295,296} Die unsymmetrische Peakform mit starkem Tailing im niedermolekularen Bereich wird ebenfalls durch Adsorption des Polymers am PS-Gel verursacht. Die Wechselwirkung des polaren Polymers mit dem Säulenmaterial kann sich in Abhängigkeit von der Nutzungsdauer der GPC-Säule ändern, was das unterschiedliche Ausmaß der Abweichungen vom Idealverhalten erklären könnte.²⁹⁶ Daher werden nur die in DMF erhaltenen Molekulargewichte der Polymere **OH-PF** als realistischen Maß für den DP angesehen. Interessanterweise zeigte das analoge Carbazolderivat **OH-PCBZ** dieses Verhalten nicht. Neben einer nahezu der Gauß-Glocke äquivalenten Peakform zeigte das Polymer in THF wie die in DMF gemessenen PF-Derivate eine leichte Erhöhung des Molekulargewichts und der Polydispersität. Dieses Verhalten ist dadurch erklärbar, dass beim Carbazol-Copolymer die Dichte an Hydroxygruppen nur halb so groß wie beim PF ist. Folglich ist das Polymer weniger polar und amphiphil, was zu schwächeren Wechselwirkung mit sich selbst und dem Säulenmaterial sowie zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel THF führt.

2.4.2 Polymeranaloge PEGylierung von dendronisierten Polyfluorenen

In Kapitel 1.3.2 wurde die Synthese von Methanol-löslichen, PEGylierten PF für die Verwendung in Multischicht PLEDs bereits vorgestellt.^{76,274} Obwohl mit diesem Polymer Erfolge bei der Verbesserung der Leuchtstärke und Effizienz von blauen PLEDs erzielt werden konnten, hatte es aus synthetischer Sicht einige Schwachpunkte: Für dessen Synthese wurde ein Monomer verwendet, welches zwei PEG-750 Ketten trug und daher bereits polydispers war. Da die *Suzuki*-Polykondensation nach einem Stufenwachstumsmechanismus abläuft, ist die Verwendung von äquimolaren Mengen der Monomere von entscheidender Bedeutung, um hohe Molekulargewichte zu erreichen. Dies ist jedoch schwierig, falls eines der Monomere polydispers ist und dessen Molmasse somit nicht genau feststeht. Weiterhin handelte es sich bei den Monomeren um wachsartige, hygroskopische Substanzen, was eine exakte Einwaage weiter erschwert. Obwohl die gesamte Synthese direkter war und daher mit weniger Stufen auskam, war der Schlüsselschritt, die Polymerisation, mit einer Gesamtreaktionsdauer von 6 Tagen sehr langwierig. In dem hier vorgestellten Syntheseansatz konnten diese Nachteile überwunden werden.

Das lösliche Hydroxy-funktionalisierte **OH-PF** wurde in THF in Anwesenheit von KOH mit PEG, welches an einem Ende ein Bromatom trägt und am anderen Ende mit einer Methoxygruppe geschützt ist, PEGyliert. Die Reaktion ist in Schema 2.4.2.A dargestellt.



Schema 2.4.2.A: Synthese eines PF mit PEGylierten Seitenketten

Wurde PEG-750 verwendet, ließ sich die Reaktion nahezu quantitativ durchführen. Analoges PEG-2000 wurde nur teilweise umgesetzt und ergab ein wenig definiertes Produkt. Die im ersten Fall nahezu quantitative Funktionalisierung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestätigt. In Abbildung 2.4.2.A ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PEG-PF-C** gezeigt, welches exemplarisch für die Berechnung des Funktionalisierungsgrad verwendet wird.

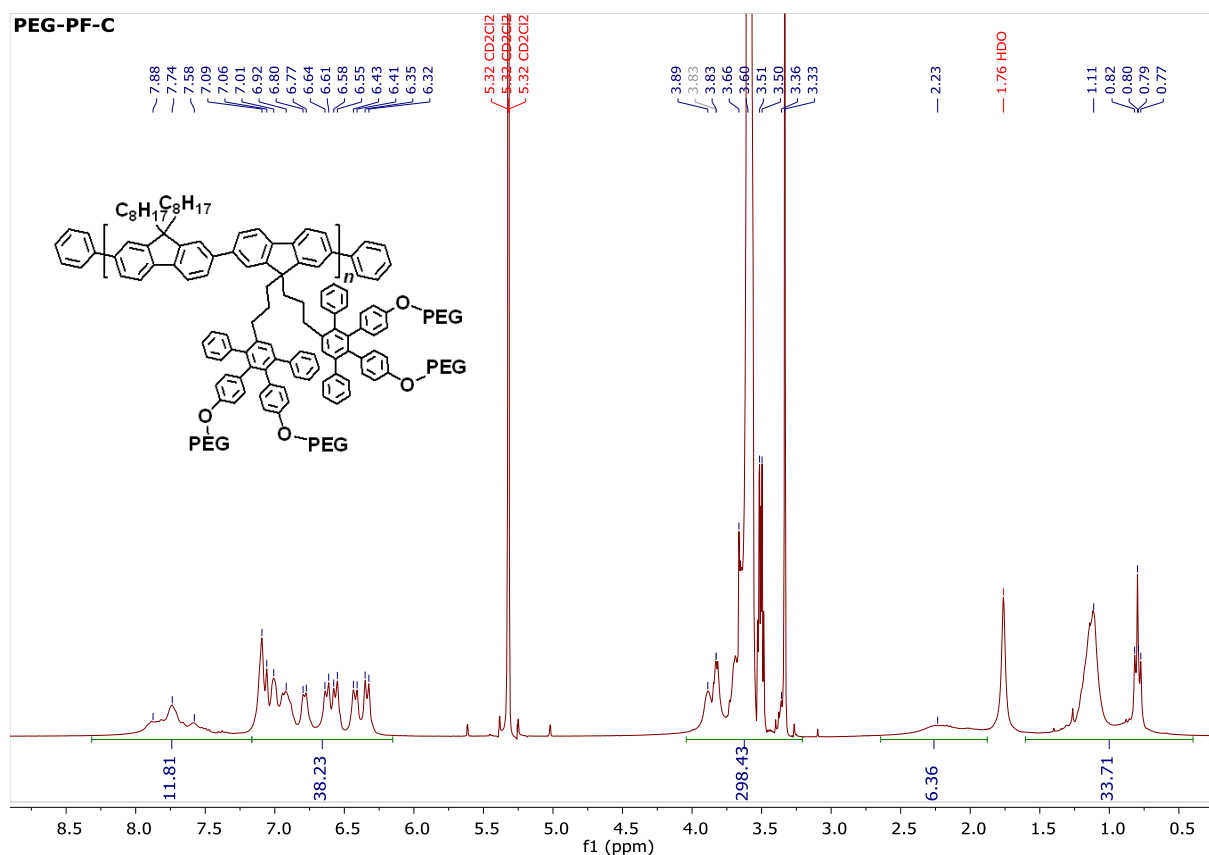


Abb. 2.4.2.A: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2) von **PEG-PF-C**

Es wurde so kalibriert, dass die Summe der Integrale im aromatischen Bereich 50 ergab, da jede Monomereinheit 12 aromatische Protonen am Fluorengerüst (8,0 – 7,2 ppm), sowie $2 \cdot 19 = 38$

aromatische Protonen an den Dendronen in den Seitenketten (7,2 – 6,2 ppm) hatte. Das verwendete PEG-750 hatte einen theoretischen mittleren DP von etwa 17. Da jede PEG-Monomereinheit 4 H-Atome und die Methyl-Endgruppe 3 H-Atome enthielt und maximal 4 PEG-Ketten pro Fluoren-Monomereinheit vorhanden sein konnten, sollte das Integral der zu PEG gehörenden Peaks im Bereich 3,88 - 3,33 ppm bei quantitativer Substitution $4 \cdot (17 \cdot 4 + 3) = 284$ betragen. Wie aus Abb. 2.4.2.A erkennbar war dieses mit einem Integral von 298 sogar geringfügig höher als kalkuliert. Eine Verunreinigung mit überschüssigem PEG-750 wurde aufgrund der vorangegangenen Reinigungsschritte als mögliche Ursache ausgeschlossen, da dieses sowohl beim Fällen aus Wasser als auch bei der anschließenden Reinigung mittels Recycling GPC entfernt worden sein musste. Dies konnte auch durch GPC-Messungen belegt werden, bei denen wie in Abb. 2.4.2.B zu sehen kein zu PEG-750 gehöriger Peak beobachtet wurde.

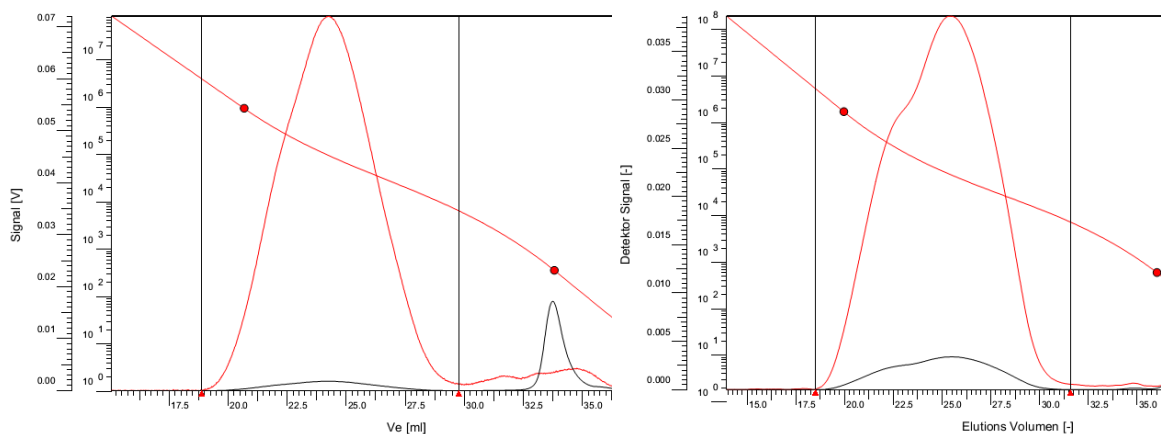


Abb. 2.4.2.B: GPC-Kurven von **PEG-PF-A** (links, Rohprodukt) **PEG-PF-C** (rechts, rein)

Da die geringfügige Diskrepanz zwischen dem erwarteten und dem erhaltenen Integral nicht von überschüssigem linearem PEG verursacht wurde, lag die Ursache in der Ungenauigkeit der Molekulargewichtsangabe des PEG-Edukts.

Die auf die Weise hergestellten PF mit PEG-Seitenketten zeigten sowohl in den meisten mittelpolaren als auch in den meisten polaren organischen Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit. Lediglich in Wasser, Alkanen und Diethylether (Et₂O) war die Löslichkeit gering. Damit erfüllten die Polymere alle Anforderungen, um als Emitter oder Lochblocker in Multischicht PLEDs durch orthogonales Prozessieren eingebaut werden zu können. Die optischen und elektronischen Eigenschaften der PEGylierten PF werden in Kapitel 6.1 diskutiert.

Die Molmassen der erhaltenen PEGylierten PF hingen vom verwendeten Vorläufer ab. Dabei waren die M_n der PEGylierten Polymere jeweils ca. dreimal so hoch wie die ihrer Methoxy-substituierten

Ausgangspolymere. In Tabelle 2.4.2.A sind die durch GPC erhaltenen Werte den Molmassen dieser Vorläufer gegenübergestellt.

Tabelle 2.4.2.A. GPC-Ergebnisse von MeO- und PEG-funktionalisierten, dendronisierten Polymeren

Polymer	Eluent	M_n	M_w	PD
MeO-PF-A	THF	28.700	68.300	2,38
PEG-PF-A	DMF	79.000	214.300	2,71
MeO-PF-B	THF	15.000	35.000	2,33
PEG-PF-B	DMF	48.200	143.600	2,98
MeO-PF-C	THF	21.700	54.700	2,53
PEG-PF-C	DMF	66.100	220.900	3,34

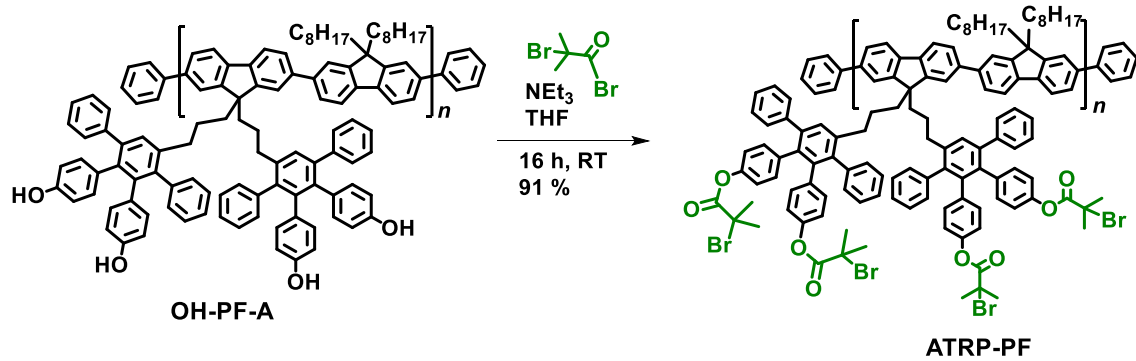
Die in Tabelle 2.4.2.A dargestellten Ergebnisse entsprechen den Erwartungen, da die beobachtete Erhöhung der Molmasse um den Faktor 3 mit der Veränderung der molaren Masse einer Monomereinheit konsistent ist. Bemerkenswert ist zudem, dass das niedrigste M_n von **PEG-PF** mehr als doppelt so hoch ist wie das höchste nach der Methode von *Rugen-Penkalla* erreichte Molekulargewicht von $23.400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁷⁶

Es kann zusammengefasst werden, dass über den hier vorgestellten Weg polar lösliche, gut definierte, PEGylierte PF reproduzierbar mit hohen Molekulargewichten hergestellt werden können. Anders als bei der früheren Synthese von PEGyliertem PF wurden hierbei nur monodisperse Ausgangsstoffe für die Polymerisation verwendet, wodurch diese reproduzierbar bis hin zu hohen Umsätzen durchgeführt werden konnte. Zusätzlich lief die Polymerisation deutlich schneller (1 Tag anstelle von 6 Tagen) ab. Neben der bereits erwähnten und in Kapitel 6.1 beschriebenen Verwendung als Material für Lochblockerschichten lösungsprozessierten PLEDs wurden die PEGylierten PF auch, wie in Kapitel 4 dargelegt, als Template für die Herstellung von Titanoxid-Nanozylindern durch Sol-Gel-Reaktionen verwendet und mit Templaten mit stärker koordinierenden PAA-Seitenketten verglichen.

2.4.3 Einführen von ATRP initiierenden Gruppen in die Seitenketten von dendronisierten Polyfluorenen und Fluoren-Carbazol-Copolymeren

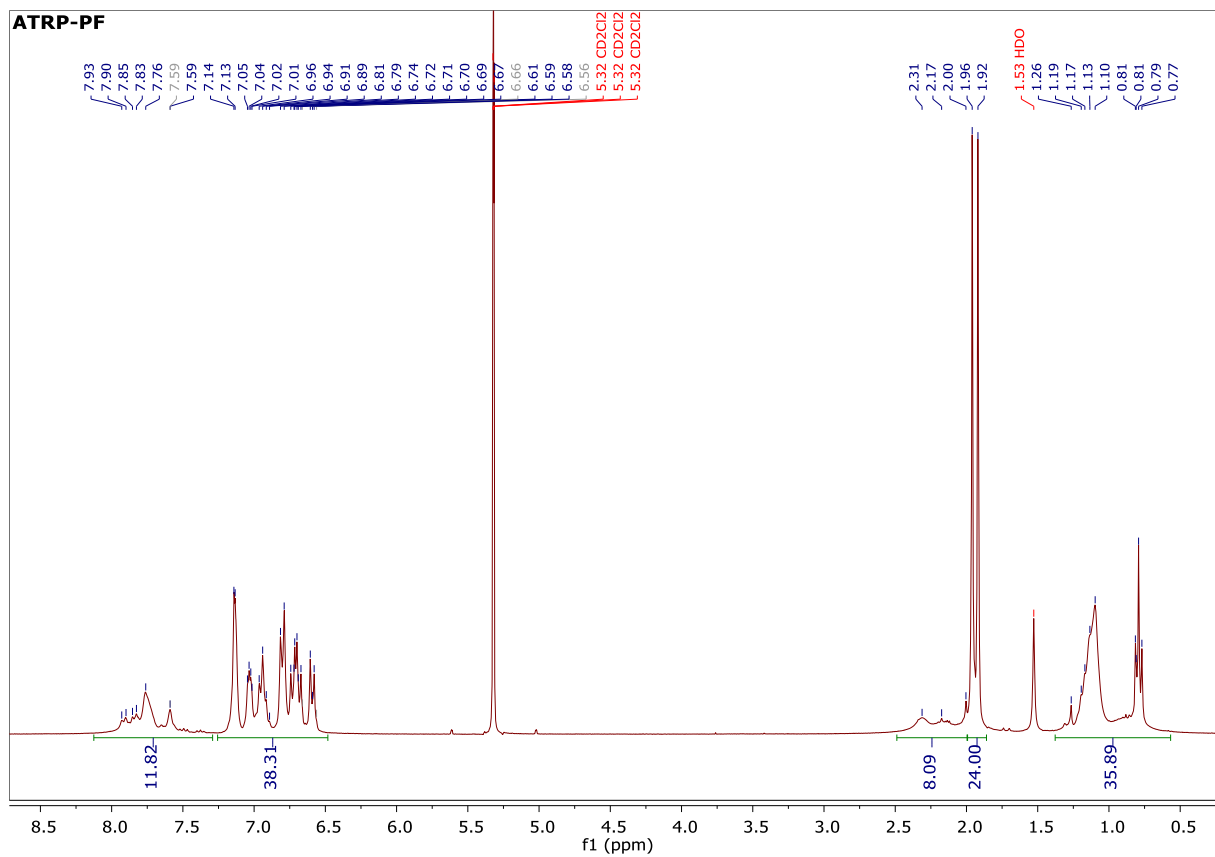
Um mittels „*grafting from*“-Ansatz *t*BA und andere Monomere an das PF-Rückgrat zu pflropfen, wurden ATRP initiierende Gruppen an die hydroxy-funktionalisierten Polymere **OH-PF-A** sowie **OH-PCbz** durch Veresterung der OH-Gruppen mit 2-Bromisobutyrylbromid gebunden. Da die Reaktionsbedingungen

im Fall des PF- und Fln-Cbz-Copolymer-Rückgrats identisch waren, ist die Reaktion in Schema 2.4.3.A nur exemplarisch für das PF dargestellt.



Schema 2.4.3.A: Einführen von ATRP initiiierenden Gruppen ans PF-Rückgrat

Der nahezu quantitative Funktionalisierungsgrad konnte durch $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen werden. Die Struktur von **ATRP-PCbz** ist zu Beginn des nächsten Abschnitts gezeigt.



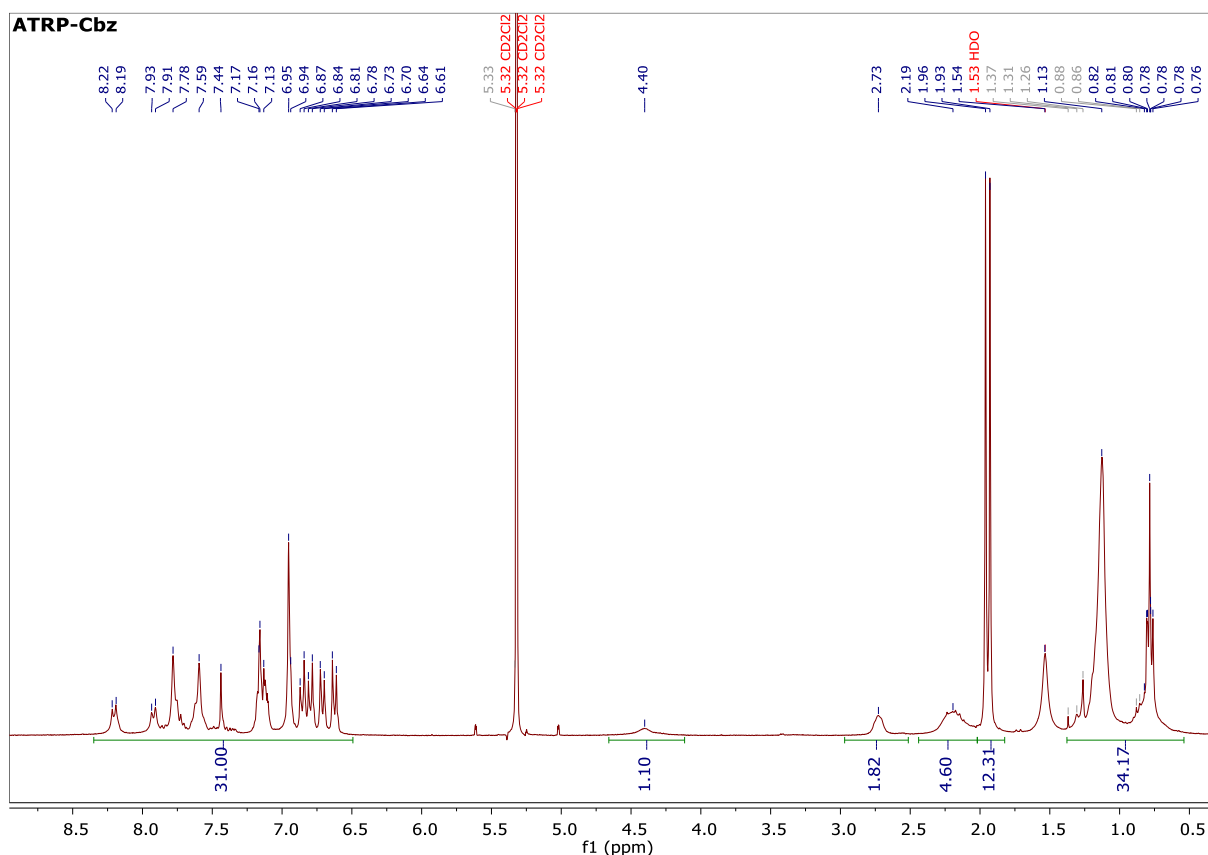


Abb. 2.4.3.A: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz, CD_2Cl_2) von **ATRP-PF** (oben) und **ATRP-PCbz** (unten)

Im oberen, zu **ATRP-PF** gehörigen Teil von Abb. 2.4.3.A sind zwei Singulets bei 1,92 bzw. 1,96 ppm zu sehen, die den Methylresten der 2-Bromisobutyrat-Gruppen zugeordnet wurden und wie bei vollständiger Funktionalisierung zu erwarten ein Integral 24 hatten. Wie im unteren Teil von Abb. 2.4.3.A zu sehen ist, entspricht auch das Spektrum des Carbazol-Copolymers **ATRP-PCbz** den Erwartungen bei quantitativer Funktionalisierung.

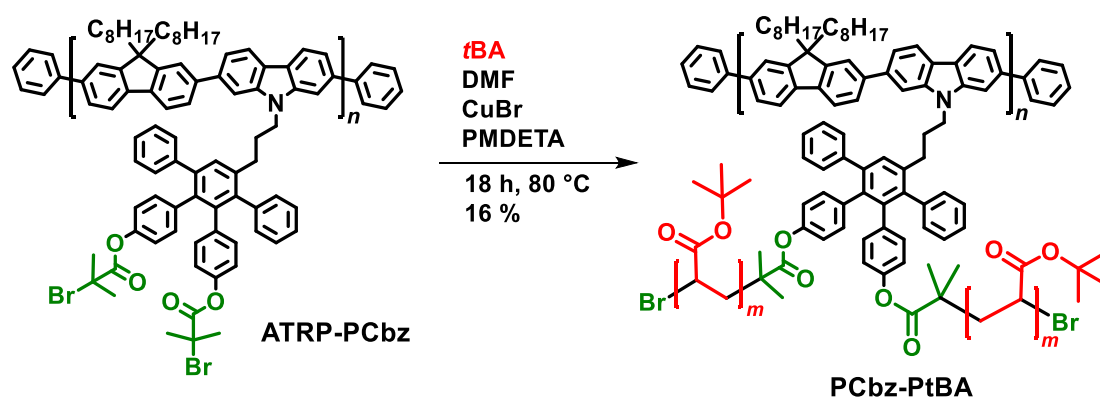
Das Zahlenmittel des Molekulargewichts von **ATRP-PF** lag mit $38.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich höher als das M_n der Methoxy-funktionalisierten Vorstufe ($28.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dies liegt wahrscheinlich am höheren hydrodynamischen Volumen von **ATRP-PF**, da die ATRP initiierenden Gruppen einen deutlich höheren Raumanpruch als Methylgruppen haben. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des analog funktionalisierten Carbazol-Copolymers **ATRP-PCbz** lag mit 22.200 nur geringfügig über dem seiner Methoxy-funktionalisierten Vorstufe ($19.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, falls Aggregate nicht mitbetrachtet werden). Dies ist konsistent mit der geringeren Funktionalisierungsdichte von **ATRP-PCbz**.

2.5 Synthese von Kammpolymeren mit dendronisierten Polyfluoren- oder Fluoren-Carbazol-Copolymer-Hauptketten

In Kapitel 2.3 wurde gezeigt, dass für die betrachteten Systeme die „grafting onto“-Strategie aufgrund des relativ geringen Substitutionsgrades dem „grafting from“-Ansatz unterlegen ist. Daher wurden Polymere, die auf PF mit dendronisierten Gruppen in den Seitenketten gepfropft werden sollten, immer mittels „grafting from“-Methode aufgebracht. Um die Löslichkeit während der Reaktion möglichst wenig zu beeinträchtigen und Aggregation sowie die Komplexierung des Katalysators zu vermeiden, wurden zunächst geschützte, unpolare Monomere polymerisiert und anschließend zu den Zielpolymeren entschützt.

2.5.1 „Grafting from“ mittels ATRP von *tert*-Butylacrylat

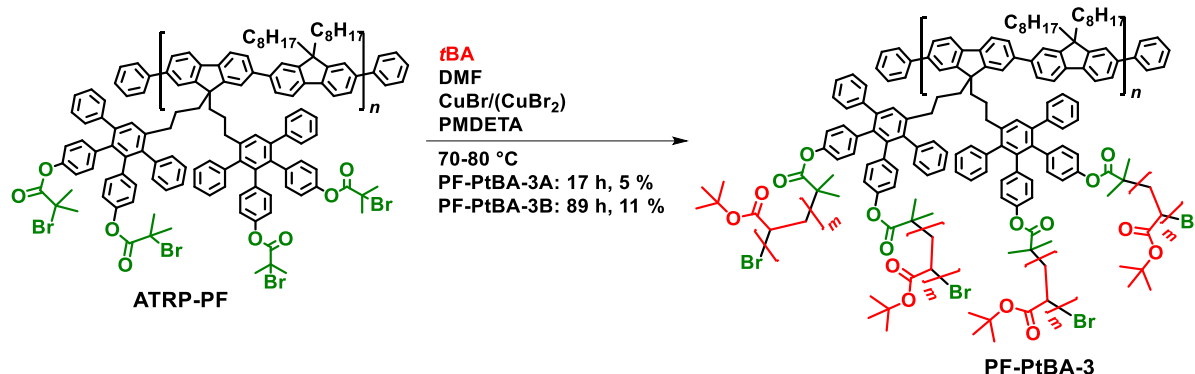
An die in Kapitel 2.4.3 beschriebenen konjugierten Polymere mit ATRP initiiierenden Gruppen in den Seitenketten **ATRP-PCbz** und **ATRP-PF** wurde PtBA durch ATRP von tBA gepfropft. Der Verlauf der Reaktionen wurde kontrolliert, indem nach bestimmten Zeitintervallen Proben entnommen und durch ¹H-NMR analysiert wurden. Auf diese Weise ließ sich der Umsatz analog zur in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Reaktionskontrolle bei der Herstellung von **N₃-PtBA** bestimmen.



Schema 2.5.1.A: ATRP von tBA ausgehend von **ATRP-PCbz** als Makroinitiator

Während die in Schema 2.5.1.A dargestellte Reaktion mit **ATRP-PCbz** wie erwartet ablief, musste die in Schema 2.5.1.B gezeigte von **ATRP-PF** ausgehende Reaktion mehrfach optimiert werden, um einen ausreichenden Umsatz bei zufriedenstellender Kontrolle zu gewährleisten. Dies ist mit der relativ zum Carbazol-Copolymer doppelt so hohen Substitutionsdichte des Polyfluorens zu erklären. Die daraus resultierenden hohen lokalen Konzentrationen an aktiven Ketten haben zur Folge, dass vermehrt Neben- und Abbruchreaktion auftreten. Dies führt in Extremfällen zur Vernetzung und damit verbundener Gelbildung oder zum völligen Stillstand der Reaktion. Die extreme Verlangsamung bis hin zum Stillstand der Reaktion wird wahrscheinlich durch eine erhöhte Cu(II)-Konzentration verursacht,

die infolge der Abbruchreaktionen vorliegt. Abhängig von den Reaktionsbedingungen wurden sowohl Gelbildung als auch Stillstand der Polymerisation beobachtet.



Schema 2.5.1.B: ATRP von *tBA* ausgehend von **ATRP-PF** als Makroinitiator

Beim ersten erfolgreich durchgeführten Ansatz **PF-PtBA-3A**, wobei 2000 Äquivalente *tBA* bezogen auf PF-Monomereinheiten (somit 500 pro initiiere Gruppe) verwendet wurden. Es wurden 2,1 mL *tBA* bei 80 °C 17 h lang polymerisiert. Hiernach betrug der Umsatz etwa 5%, was 25 *tBA*-Einheiten pro Seitenkette entspricht. Aus 1H -NMR Messungen wurden eine mittlere Seitenkettenlänge von 17-18 Monomereinheiten bestimmt, wobei die Diskrepanz durch Messungenauigkeit insbesondere bei der Umsatzbestimmung erklärbar ist. GPC-Messungen ergaben ein M_n von $70.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einem PD von 1,92. Diese Werte liegen im erwarteten Bereich und können als Bestätigung für den Erfolg des „grafting from“-Prozesses angesehen werden. Da die Ausbeute aufgrund des geringen Umsatzes jedoch bei lediglich 70 mg lag, wurde versucht die Reaktion in größerem Maßstab durchzuführen.

Bei einer Ansatzgröße vom 5,7 mL *tBA* und gleichen molaren Verhältnissen an Reagenzien gelierte die Reaktion im Lauf der ersten Stunde. Der Ansatz wurde halbiert, was dazu führte, dass die Gelbildung und somit Vernetzung verhindert werden konnte. Allerdings wurde die Reaktionslösung bereits nach 15 min viskos, so dass die Temperatur auf 70 °C gesenkt wurde. Nach 30 min wurde bereits ein Umsatz von 34% erreicht. Nach weiteren 18 h bei 70 °C betrug der Umsatz 51%. Ein möglicher Grund ist die im Vergleich zu schlafenden Monomerspezies sehr hohe Initiierungseffizienz der 2-BiB Gruppen, die kurzzeitig zu sehr großen lokalen Radikalkonzentrationen führt, da **ATRP-PF** eine sehr hohe Dichte an 2-BiB Gruppen hat. Möglicherweise steigt dabei auch die lokale Temperatur, da sowohl das Kettenwachstum als auch die Abbruchreaktion durch Radikalrekombination exotherm sind. Diesem Effekt kann neben Verdünnung und Erniedrigung der Temperatur durch die Zugabe von Cu(II)-Komplexen entgegengewirkt werden, da diese die Radikale deaktivieren und das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Spezies treiben. Daher wurden im Ansatz **PF-PtBA-3B** CuBr und CuBr₂ im Verhältnis 3:1 eingesetzt und die Ölbadtemperatur auf 70 °C reduziert. Unter diesen Bedingungen betrug der Umsatz nach 50 min Reaktionszeit 3,3-4,1% (an unterschiedlichen Teilen des NMR-

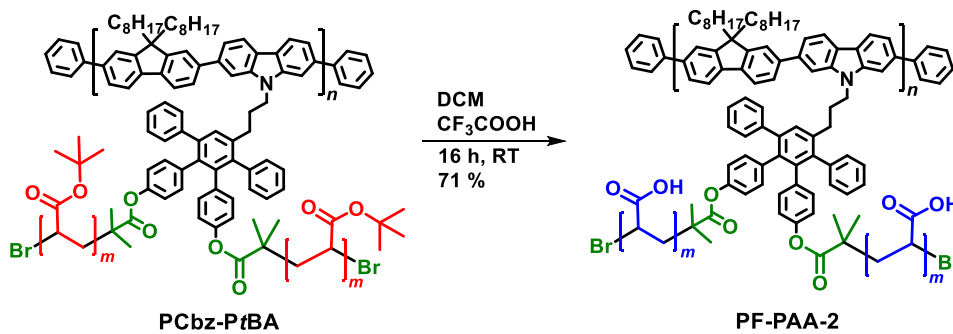
Spektrums bestimmt). Nach 16 h ist dieser allerdings auf lediglich 8% angestiegen. Wie bereits erläutert, liegt dieser Umstand an der im Laufe der Reaktion steigenden Cu(II)-Konzentration, deren Wachstum der Abbruchreaktion geschuldet ist. Um einen höheren Umsatz zu erhalten, wurde die Reaktion für weitere 8 h bei 80 °C fortgesetzt. Dies führte jedoch nur zu einem geringfügigen Anstieg des Umsatzes auf etwa 8,8%. Weitere 17 h Reaktionszeit führten zu einer kaum noch messbaren Erhöhung des Umsatzes auf 9,0-9,3%. Da ein ungünstiges Verhältnis von Cu(I) (Aktivator) zu Cu(II) (Deaktivator) als Grund für den Stillstand der Reaktion vermutet wurde, wurde die Reaktionsmischung mit einem etwa zweifachen Überschuss Hydrazin versetzt und 24 h weitergeführt. Entgegen der Erwartung führte dies nicht zu einem schnellen und starken Anstieg des Umsatzes (9,8%), doch ließ sich der zuvor beobachtete nahezu vollkommene Stillstand überwinden. Weitere 23 h später betrug der Umsatz 10,2-10,5%, was auf eine in unter diesen Bedingungen nahezu konstante Reaktionsgeschwindigkeit schließen lässt. Der relativ langsame Reaktionsverlauf trotz hohem Cu(I) zu Cu(II) Verhältnis könnte durch vorangegangenen Verlust von Bromendgruppen verursacht worden sein. Ein weiterer möglicher Grund wäre die aufgrund von sterischer Abschirmung schlechte Zugänglichkeit der noch vorhandenen Endgruppen.

Nach der letzten Umsatzbestimmung wurde die Reaktion beendet und das Kammpolymer isoliert. Dabei betrug die durch ¹H-NMR bestimmte mittlere Kettenlänge 41,5 Einheiten, was einem Umsatz von 8,3% entsprechen würde. Auch in diesem Fall wird die Diskrepanz wahrscheinlich durch mangelnde Genauigkeit der Messmethode verursacht werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Übertragung von H-Atomen vom Monomer, was zum Verbrauch von *t*BA beitragen könnte, jedoch kein Kettenwachstum am Kammpolymer verursacht. Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass diese Übertragungsreaktion einen hohen Anteil hat, da sie bei sterisch anspruchsvollen Acrylaten langsam ist.²⁹⁷

Die GPC-Untersuchung des erhaltenen Kammpolymers **PF-PtBA-3B** ergab ein $M_n = 129.900$ bei einer PD von 1,85. Während die PD der vom früher hergestellten Kammpolymer **PF-PtBA-3A** ähnlich ist, hat **PF-PtBA-3B** ein etwa doppelt so hohes Molekulargewicht. Dies war konsistent mit den Erwartungen, da die Seitenketten von **PF-PtBA-3B** ebenfalls ungefähr doppelt so lang waren.

2.5.2 Entschützen der PtBA-Seitenketten zu PAA

Die Kammpolymere mit PtBA Seitenketten, bei deren Synthese eine befriedigende Kontrolle erreicht wurde, wurden nach der gleichen Methode wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben zu den freien Polyacrylsäuren hydrolysiert.^{289,290} Die dabei erhaltenen Produkte waren die Zielmoleküle der Synthese und wurden, wie später in Kapitel 4 beschrieben wird, als Template eingesetzt. Die Hydrolyse des Kammpolymers **PCbz-PtBA**, bei welchem die PtBA-Ketten an Carbazoleinheiten der Hauptkette gebunden sind, ist in Schema 2.5.2.A dargestellt.



Schema 2.5.2.A: Hydrolyse von PtBA zu PAA ausgehend von **PCbz-PtBA**

Das auf diese Weise erhaltene Kammpolymer **PF-PAA-2** war anders als das früher hergestellte, jedoch zur Aggregation neigende PF-PAA-Kammpolymer **PF-PAA-1** sehr schlecht wasserlöslich. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass **PF-PAA-2** durch die Phenylgruppen des Dendrons und durch die Verwendung von Alkylketten anstelle der polaren TEG-Gruppen ein deutlich weniger polares Rückgrat aufweist. Wie bereits im Fall von **PF-PAA-1** führten GPC-Messungen zu keinem Ergebnis. Die Gründe für dieses Verhalten wurden bereits in den Kapiteln 2.3.1 und 2.4.1 diskutiert und als Aggregation oder starke Wechselwirkung mit der stationären Phase identifiziert. Ebenfalls analog zu **PF-PAA-1** wurde die Vollständigkeit der Umsetzung über NMR nachgewiesen. Da die Qualität des Spektrums in D_2O aufgrund von schlechter Löslichkeit unbefriedigend war, wurde das Spektrum in $\text{DMF-}d_7$ aufgenommen. Da DMF aprotisch ist und in DMF folglich der Proton-Deuterium-Austausch langsam ist, konnte in diesem Fall, wie in Abb. 2.5.2.A zu sehen, auch das Proton der Carboxylgruppe bei 12,7 ppm detektiert werden.

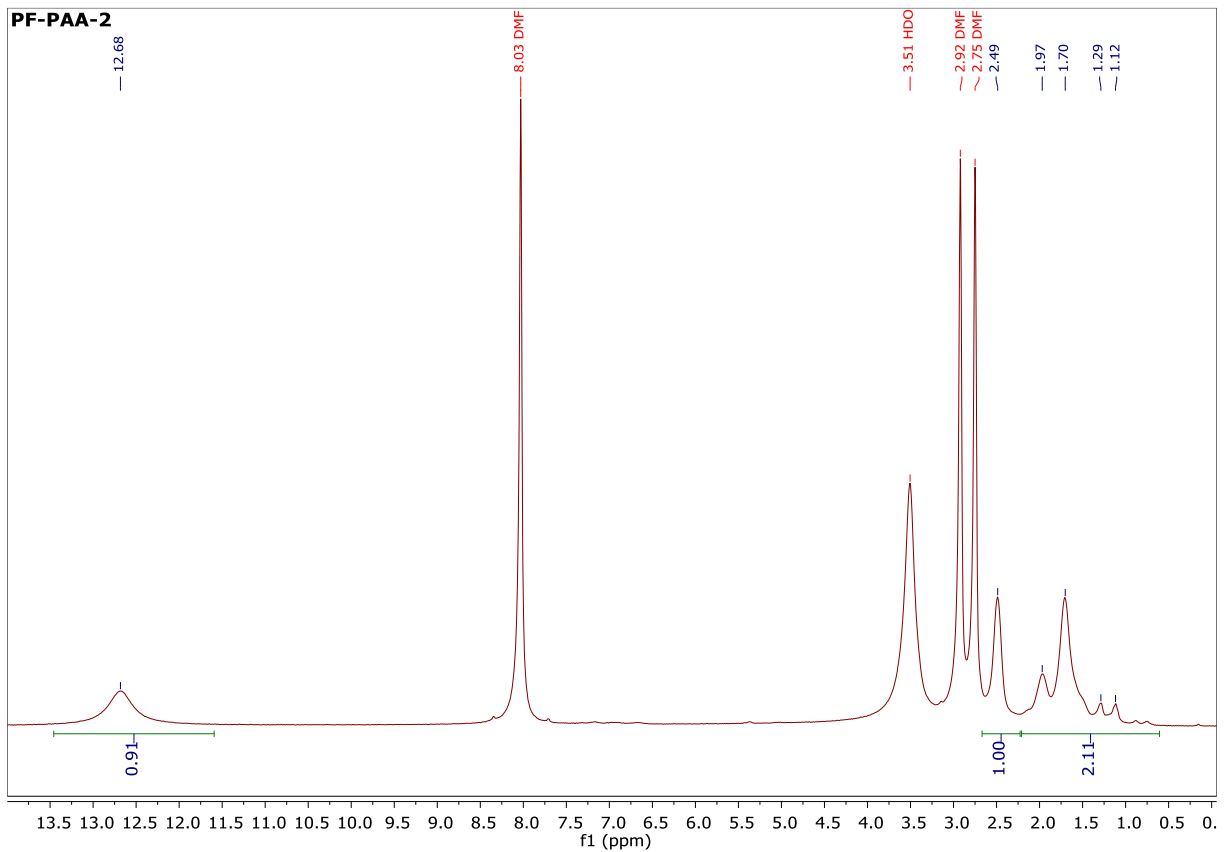
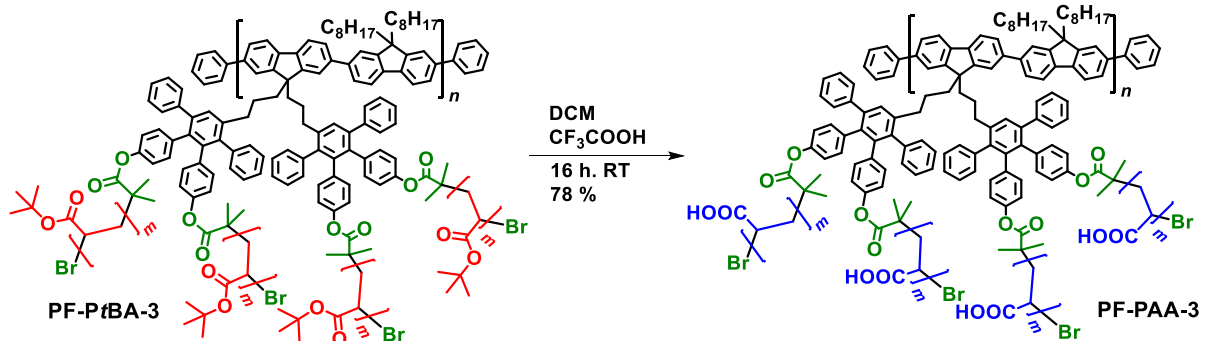


Abb. 2.5.2.A: ^1H -NMR-Spektrum (DMF- d_7) von **PF-PAA-2**

Anders als **PF-PAA-1** zeigten Lösungen von **PF-PAA-2** bei DLS-Messungen keine Vergrößerung des R_H , was als Zeichen für geringe Aggregationstendenz interpretiert wurde. Dieser lag bei den meisten Messungen im Bereich zwischen 40 und 60 nm und war damit deutlich kleiner als der bei etwa 110 nm liegende R_H von **PF-PAA-1**.

Die Kammpolymere mit Polyfluoren-Rückgrat wurden ebenfalls auf analoge Art und Weise wie in Schema 2.5.2.B gezeigt entschützt.



Schema 2.5.2.B: Hydrolyse von PtBA zu PAA ausgehend von **PF-PtBA-3A/3B**

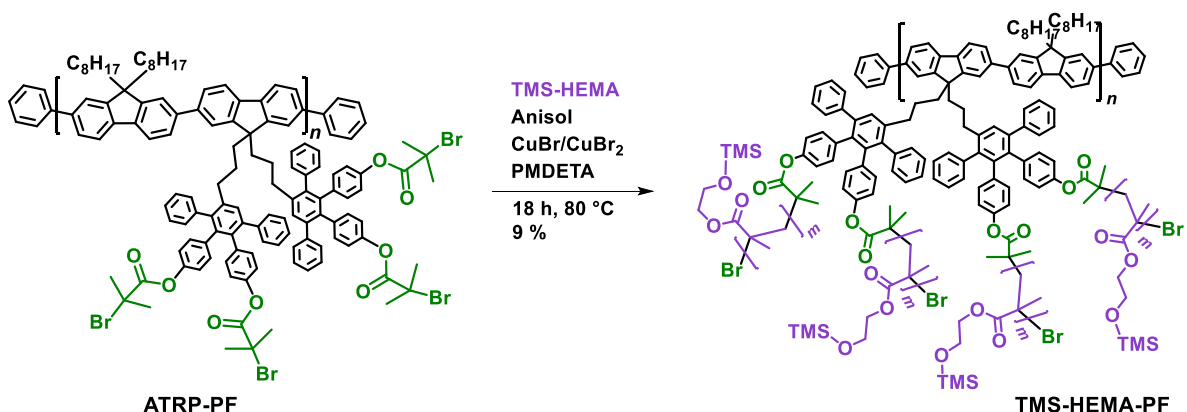
Die auf diese Weise erhaltenen Kammpolymere mit PAA-Hülle verhielten sich bei der Charakterisierung durch NMR und GPC identisch zu **PF-PAA-2**. Auch das Löslichkeitsverhalten von

PF-PAA-3A und **PF-PAA-3B** war dem von **PF-PAA-2** sehr ähnlich. Obwohl **PF-PAA-3A** und **PF-PAA-3B** die doppelte Anzahl an polaren PAA-Armen pro Einheit der Hauptkette hatten und damit deutlich polarer sein sollten, waren diese ähnlich schlecht wasserlöslich wie das Carbazol-haltige Polymer **PF-PAA-2**. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass durchgehende, polare Substituenten (wie etwa TEG-Ketten) an der Hauptkette für eine gute Wasserlöslichkeit wichtig sind. Dagegen haben Veränderungen in polaren Teilen des Moleküls, wie etwa die Änderung der Substitutionsdichte oder der Länge der gepfropften Ketten, nur einen geringen Einfluss auf die Löslichkeit in Wasser. Auch bei zeitabhängigen DLS-Untersuchungen verhielten sich **PF-PAA-3A** und **PF-PAA-3B** ähnlich zu **PF-PAA-2**, wobei die gemessenen R_H besonders im Fall von **PF-PAA-3A** mit 9-18 nm wiederum deutlich geringer als bei **PF-PAA-2** ausfielen. Die DLS-Ergebnisse werden in Kapitel 3 ausführlich diskutiert.

Mit der Synthese und Charakterisierung der wenig aggregierenden Kammpolymere mit steifem, konjugiertem Rückgrat und polarer, koordinationsfähiger Hülle **PF-PAA-2**, **PF-PAA-3A** und **PF-PAA-3B** wurde ein Teilziel der Arbeit erreicht. Deren Anwendung als Template in Sol-Gel-Reaktionen zur Herstellung von 1-dimensionalen Titanoxid-Nanostrukturen (Stäbchen oder Zylinder) wird in Kapitel 4 dieser Arbeit behandelt.

2.5.3 „Grafting from“ von TMS-HEMA mittels ATRP

Um weitere Template mit anderen koordinierenden Gruppen zu erforschen wurde mit TMS geschütztes (Hydroxyethyl)methacrylat (HEMA) durch ATRP an **ATRP-PF** gepfropft. Hierbei wurde wie bei der Polymerisation von tBA im Fall von **PF-PtBA-3B** CuBr_2 als Deaktivator zugegeben, um wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben eine zu schnelle und unkontrollierte Reaktion kurze Zeit nach der Initiierung zu vermeiden.



Schema 2.5.3.A: ATRP von TMS-HEMA ausgehend von **ATRP-PF** als Makroinitiator

Die in Schema 2.5.3.A dargestellte Reaktion wurde zweimal erfolgreich durchgeführt, wobei zwischen den Reaktionen die Menge an Lösungsmittel sowie das Cu(I) zu Cu(II) Verhältnis variiert wurden. Im

Ansatz **TMS-HEMA-PF-A** wurde das Lösungsmittel Anisol im 3:1-Verhältnis zum Monomer verwendet, während äquimolare Mengen der Kupfersalze eingesetzt wurden. Der Umsatz wurde nach der Reaktion aus dem durch NMR bestimmten Verhältnis der Seitenkettenlänge pro Fluoren-Monomereinheit bestimmt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **TMS-HEMA-PF-A** ist in Abb. 2.5.3.A dargestellt.

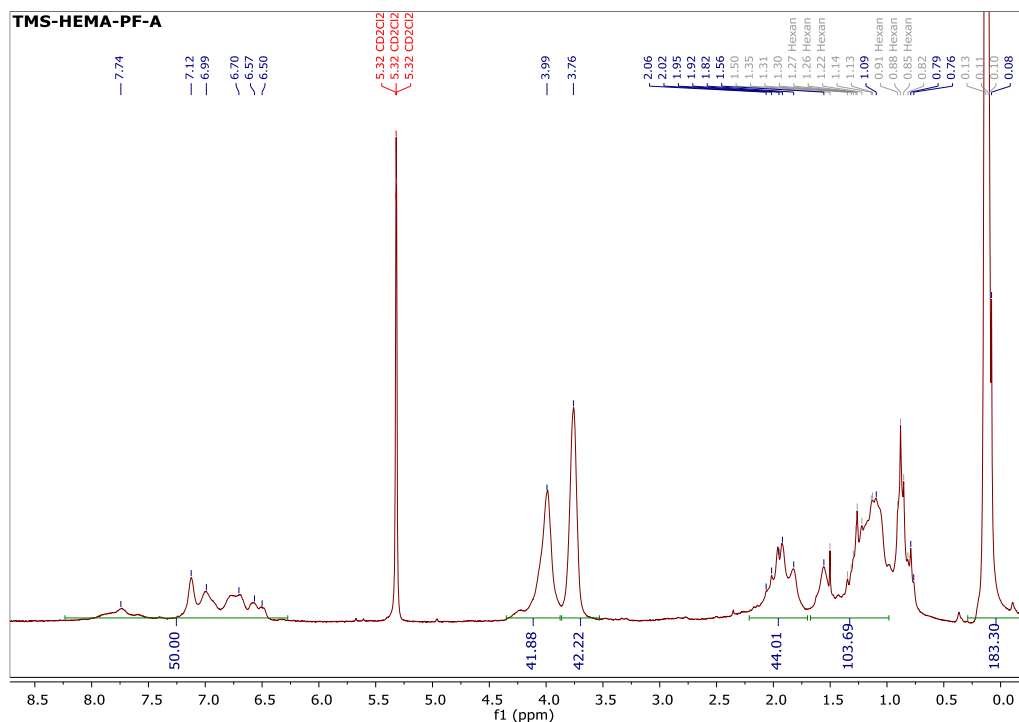


Abb. 2.5.3.A: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2) von **TMS-HEMA-PF-A**

Es wurde, wie in Kapitel 2.3.2 für **PEG-PF-C** beschrieben, auf eine PF-Wiederholungseinheit kalibriert, indem das Integral des aromatischen Bereichs (7,91 – 6,04 ppm) auf 50 gesetzt wurde. Daraus ergaben sich für die Peaks der HEMA-Methylengruppen bei 3,99 und 3,76 ppm Integrale von jeweils 42. Da pro PF-Wiederholungseinheit vier P(**TMS-HEMA**)-Ketten vorhanden sind, beträgt die mittlere Armlänge $\frac{42}{2 \times 4} \approx 5$ **TMS-HEMA**-Einheiten. Da 1000 Äquivalente **TMS-HEMA** eingesetzt wurden, wurde ein Umsatz von $\frac{42}{1000} = 4,2 \%$ ermittelt.

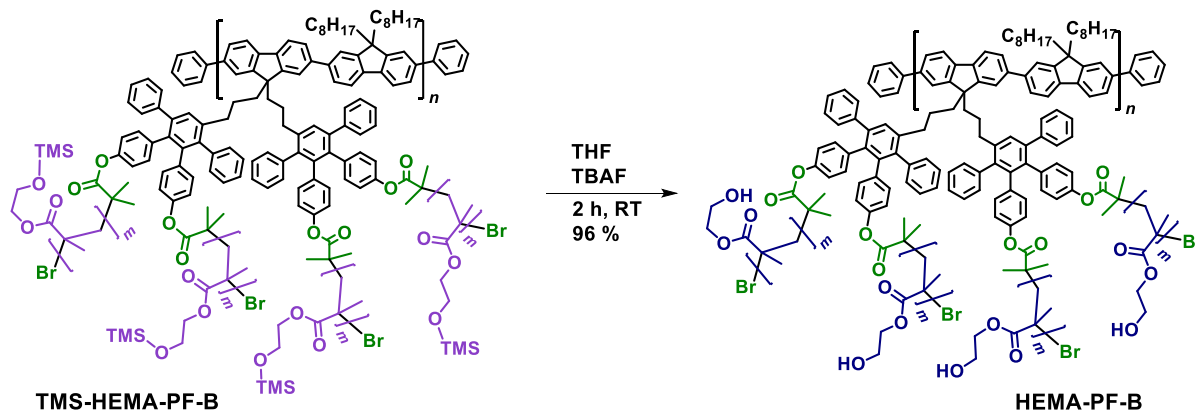
Die Isolierung des Produkts war schwierig und wurde nicht optimiert, so dass dieses nur in geringer Ausbeute (9 mg, 0,9 %, 21 % bezogen auf den Umsatz) isoliert werden konnte. Es wurde eine Woche nach der Synthese eine GPC-Messung in THF durchgeführt, wobei das Polymer nicht mehr vollständig löslich war. Die hohe Geschwindigkeit, mit der das Kammpolymer **TMS-HEMA-PF-A** alterte, ist ein Hinweis auf starke Aggregation. Das bei der GPC-Messung erhaltene Elugramm war sehr breit (PD > 10) und bimodal. Da die Peaks nicht basisliniengetrennt waren, konnte das Molekulargewicht des Hauptpeaks nur sehr ungenau bestimmt werden. Dieses lag jedoch im Bereich von $100.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und

war somit höher als für den geringen Polymerisationsgrad erwartet. Auch diese GPC-Ergebnisse sind durch starke Aggregation erklärbar.

Wie oben erwähnt wurde die Reaktion unter veränderten Bedingungen wiederholt. Für den Ansatz **TMS-HEMA-PF-B** wurde die Lösungsmittelmenge halbiert (TMS-HEMA und Anisol etwa 1:1) und das Cu(I) zu Cu(II) Verhältnis auf 3:1 erhöht, um eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und folglich eine höhere Ausbeute sowie längere TMS-HEMA-Seitenketten zu erhalten. Ziel war es zu überprüfen, ob es bei der Verwendung von Kammpolymeren mit langen TMS-HEMA-Seitenketten ebenfalls zu starker Aggregation kommt. Wie oben beschrieben wurden die Länge der Seitenketten durch NMR bestimmt. Dabei wurde ein mittlerer DP von 120 erhalten, was einem Umsatz von 48% entspricht. Diese Werte sind möglicherweise überschätzt und ungenau, da der zum Fluorengerüst gehörende aromatische Teil sich nur sehr schwach von der Grundlinie abhob. Bezogen auf diesen Umsatz betrug die Ausbeute nur 18%, was ebenfalls auf einen überschätzten Wert für den Umsatz deutet. Das Polymer **TMS-HEMA-PF-B** alterte nicht merklich innerhalb der ersten Woche. Auch die GPC-Kurve zeigte keinerlei Auffälligkeiten und war weitestgehend symmetrisch und glockenförmig. Das Zahlenmittel der Molmasse betrug 295.000 bei einer PD von 1,71 bei Verwendung von PS als Standard. Wenn die Auswertung gegen PMMA-Standards durchgeführt wurde, erhielt man bei nahezu gleicher PD mit $M_n = 357.000$ ein noch höheres Molekulargewicht. Diese Werte bestätigen, dass ein hoher DP in den TMS-HEMA-Seitenketten vorliegt. Nimmt man an, dass der Umsatz tatsächlich wie berechnet bei 48% lag, sind die ermittelten Molmassen jedoch zu gering, da in diesem Fall bereits das Molekulargewicht einer Fluoreneinheit $62.400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen würde. Des Weiteren deutet die relativ enge Molmassenverteilung auf gute Kontrolle der Polymerisation hin, was beim Pfropfen wie generell bei ATRPs mit multifunktionalen Initiatoren nur bei relativ geringen Umsätzen möglich ist. Aufgrund dieser Ergebnisse der GPC-Messung und der extrem geringen Ausbeute bleibt anzunehmen, dass der wahre Umsatz sowie die wahre Länge der Seitenketten deutlich geringer waren.

2.5.4 Entschützen der TMS-HEMA Seitenketten

Um die Hülle des Kammpolymers **TMS-HEMA-PF-B** für die Anwendung als Templat koordinierend zu machen, wurde die TMS-Schutzgruppe mit **Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)** wie in Schema 2.5.4.A gezeigt entfernt.



Schema 2.5.4.A: Hydrolyse von PHEMA-TMS zu PHEMA ausgehend von **TMS-HEMA-PF-B**

Das während der Reaktion ausgefallene Produkt war nur in polaren Lösungsmitteln und auch nur eingeschränkt löslich, so dass nach jedem Auflösen und Fällen ein weiterer Teil unlöslich wurde. Des Weiteren alterte der Niederschlag sehr schnell, was dazu führte, dass die Löslichkeit immer weiter abnahm. Dieses Verhalten ist, wie bereits in dieser Arbeit beschrieben und oft bei amphiphilen PF beobachtet, auf starke Aggregation zurückzuführen. Aufgrund von zunehmend schlechter Löslichkeit ließ sich **HEMA-PF-B** nur unzureichend charakterisieren. Da das PF-Kammpolymer mit PHEMA-Hülle die Anforderung von geringfügiger Aggregationstendenz und guter Löslichkeit nicht erfüllte, konnte dieses nicht als Templat eingesetzt werden.

2.6 Zusammenfassung

Die Synthese und Charakterisierung von amphiphilen PF stellte aufgrund von Aggregation und daraus folgenden Löslichkeitsproblemen eine große Herausforderung dar. Es wurden unterschiedliche Wege, darunter Klickchemie, „grafting onto“ und „grafting from“-Methoden, zur Synthese von amphiphilen Kammpolymeren mit PF-Rückgrat und polarer Hülle untersucht. Dabei konnten wenig aggregierende Produkte nur erhalten werden, wenn durch Dendronisierung sterisch sehr anspruchsvolle Fluoren- und Carbazol-Monomere verwendet wurden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass TEG-Gruppen die Aggregationstendenz von PF erhöhen und sich daher schlecht als löslichkeitsvermittelnde Gruppen eignen.

Hervorzuheben sind die Zwischenprodukte **OH-PF** und **OH-PCbz**, bei denen es sich um lösliche PF und Fluorene-Carbazol-Copolymere handelt, die freie, phenolische OH-Gruppen in den Seitenketten tragen. Diese Polymere sind aufgrund der Reaktivität von Hydroxygruppen vielfältig funktionalisierbar und eröffnen eine Reihe neuer Möglichkeiten in der Synthese von funktionellen Polyfluorenen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausgehend von diesen Polymeren PF mit PEG-Seitenketten sowie durch Veresterung mit einem ATRP-Initiator und anschließende Polymerisation Kammpolymere für die

Anwendung als molekulare Template für Sol-Gel-Chemie hergestellt. Dabei wurde gezeigt, dass PF mit PAA-Seitenketten die Anforderungen bezüglich geringer Aggregationstendenz sowie guter Löslichkeit erfüllen, während PF mit PHEMA-Seitenketten stark zur Aggregation neigen. Somit konnten mit **PEG-PF** und **PAA-PF** zwei neue, wenig aggregierende, gut lösliche, amphiphile PF-Kammpolymere hergestellt werden, die einerseits als Template eingesetzt werden konnten. Auf diese Anwendung wird in Kapitel 4 im Detail eingegangen. Andererseits wurde **PEG-PF** wie in Kapitel 6 beschrieben erfolgreich als Lochblocker-Material für PLEDs verwendet.

3. Untersuchung des Aggregationsverhaltens von amphiphilen Polyfluorenen durch DLS

PF mit polaren Seitenketten, deren Synthese in Kapitel 2 beschrieben ist, sind stark amphiphil. Wie bereits in Kapitel 1.2.2 erläutert, haben solche Polymere aufgrund der intermolekularen starken elektrostatischen Wechselwirkungen und zum Teil vorhandenen Wasserstoffbrücken eine hohe Aggregationsneigung.^{76,89} Da Aggregation für die im Rahmen dieser Arbeit geplanten Anwendungen höchst unerwünscht ist, wurden die amphiphilen PF sowie ihre Vorstufen daraufhin untersucht und mit bereits weithin untersuchten PF mit Alkyl-Seitenketten verglichen. Die Untersuchung wurde hauptsächlich durch DLS durchgeführt, da diese Methode sich am besten für den relevanten, für konjugierte Polymere hohen Konzentrationsbereich eignet. Dabei wurden soweit möglich zeit- und konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt.

3.1 Methode zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens von PF

Wie in Kapitel 1.2.2 ausführlicher beschrieben, hängt die Aggregationstendenz von Polymeren mit der relativen Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Polymermolekülen untereinander und mit dem Lösungsmittel ab. Als gute Lösungsmittel werden somit Flüssigkeiten bezeichnet, deren Wechselwirkung mit dem gelösten Stoff mehr Energie freisetzt, als dessen intermolekulare Wechselwirkung mit sich selbst. Da THF für die meisten unpolaren Polymere ein gutes Lösungsmittel ist, wurde es für DLS-Messungen solcher Polymere als Lösungsmittel verwendet. Für polare Polymere wurde dagegen DMF verwendet, welches mit einer Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 38$ ein hochpolares Lösungsmittel ist.

Die Proben wurden vor den Messungen durch Spritzenfilter mit 0,45 μm Porendurchmessern filtriert, um die Verfälschung der Ergebnisse durch Kontamination mit Staub- und sonstigen Fremdpartikeln zu vermeiden. Es ist nicht zu erwarten, dass hierbei relevante Mengen von Aggregaten der untersuchten Polymere entfernt wurden, da die Durchmesser solcher Aggregate zumindest im Bereich der Wellenlänge von sichtbarem Licht liegen müssten und somit zu einer mit bloßem Auge wahrnehmbaren Trübung führen würde. Proben, bei denen eine hohe Aggregationstendenz erwartet oder beobachtet wurde, wurden sofort nach dem Auflösen durch einen Spritzenfilter mit 0,45 μm Porendurchmessern und später nur noch durch Spritzenfilter mit 5 μm Porendurchmessern filtriert. Falls die untersuchten Polymere schwer löslich waren, wurden diese zum Auflösen kurz erhitzt und durch Ultraschall behandelt.

Wie bereits von *Nicole Rugen-Penkalla* in ihrer Dissertation beschrieben, liegen bei PF und Fluoren-Carbazol-Copolymeren selbst in guten Lösungsmitteln multimodale Radienverteilungen vor.⁷⁶ Dabei

handelt es sich um einen schnellen („*fast mode*“) und einen langsamen Diffusionsprozess („*slow mode*“), welche jedoch meist nicht basisliniengetrennt sind. Der „*fast mode*“ Peak wird durch Einzelmoleküle verursacht, während der „*slow mode*“ Aggregaten zugeordnet wird. In Abbildung 3.1.A sind die Radienverteilungen von des wenig aggregierenden Polymer **MeO-PF-C** sowie des aggregierenden Templat-Polymers **PF-PAA-1** exemplarisch dargestellt.

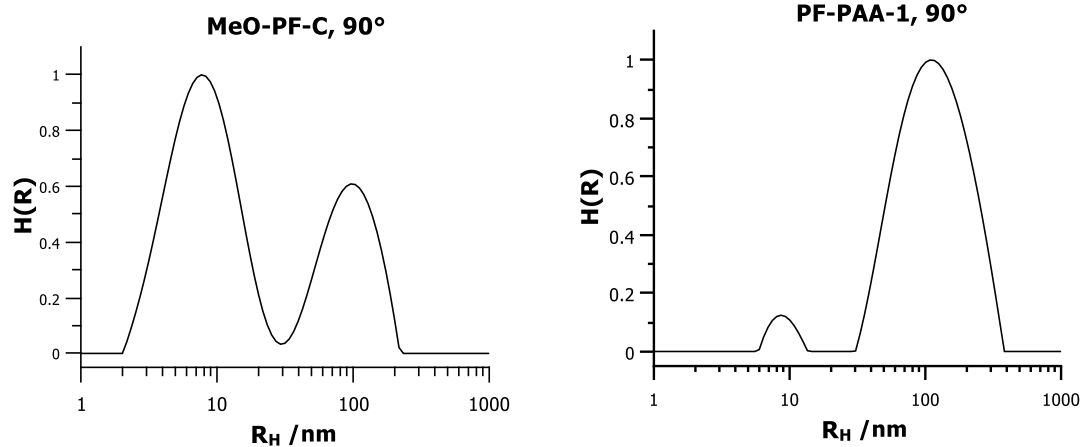


Abb. 3.1.A: Ungewichtete Radienverteilungen des wenig aggregierenden PF **MeO-PF-C** (links) und des aggregierenden Kammpolymers **PF-PAA-1** (rechts), gemessen bei einem Streuwinkel von 90°

In beiden Abbildungen sind wie oben erläutert zwei Peaks erkennbar. Die Peaks im Bereich von $R_H = 10$ nm sind der „*fast mode*“ und folglich durch Einzelmoleküle verursacht. Die Peaks im Bereich von 100 nm sind der „*slow mode*“ und somit auf Aggregate zurückzuführen. Es ist zu erkennen, dass im Fall des wenig aggregierenden Polymer **MeO-PF-C** der Aggregatpeak geringfügig kleiner als der Einzelmolekülpeak ist, während beim amphiphilen, aggregierenden Polymer **PF-PAA-1** der Aggregatpeak stark überwiegt. Bei der Interpretation der ungewichteten Radienverteilungen ist zu beachten, dass die Streuintensität stark vom R_H abhängt. Aus diesem Grund sind die Aggregatpeaks deutlich größer, als der numerische Anteil aggregierter Moleküle in der untersuchten Lösung ist.²⁹⁸ Um dies zu verdeutlichen, wurden für die beiden Beispielpolymere **MeO-PF-C** und **PF-PAA-1** unter der Annahme sphärischer Partikel die zahlengewichteten Radienverteilungen aufgetragen. Die in Abb. 3.1.B gezeigten Plots zeigen lediglich einen Einzelmolekül-Peaks im Bereich unter 20 nm, während selbst beim aggregierenden **PF-PAA-1** kein Aggregatpeak auftritt.

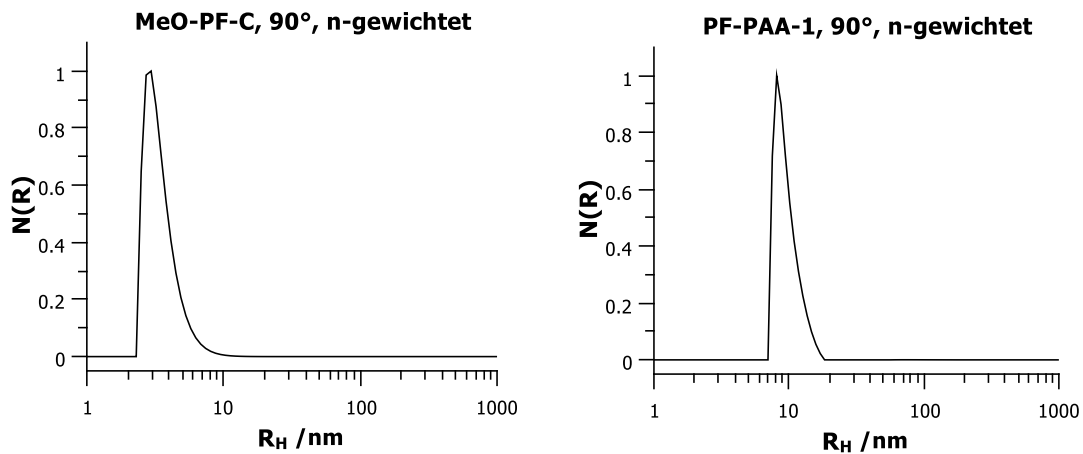


Abb. 3.1.B: Zahlengewichtete Radienverteilungen des wenig aggregierenden PF **MeO-PF-C** (links) und des aggregierenden Kammpolymer **PF-PAA-1** (rechts), gemessen bei einem Streuwinkel von 90°

Für die Auswertung der DLS-Ergebnisse wurde angenommen, dass sphärische Partikel vorliegen. Obwohl diese Annahme aufgrund der starren Konformation von PF nicht der Realität entspricht, ist sie notwendig, da die exakten Konformationen der Polymere unterschiedlich und nicht hinlänglich bekannt sind. Es ist jedoch literaturbekannt, dass PF abhängig von ihrem DP und ihren Seitenketten entweder als steife Stäbchen oder als „wormlike particles“ vorliegen.^{174,183,193} Aufgrund dieser Abweichung von idealen sphärischen Partikelstrukturen und der damit verbundenen Anisotropie ist die Streuintensität winkelabhängig.¹⁹³ Die hydrodynamischen Radien werden wie in dem in Abbildung 3.1.C dargestellten Beispiel aus Auftragungen gegen den Streuwinkel extrapoliert. Hierbei wird eine Ausgleichsgerade aus den gemessenen R_H errechnet und der R_H bei $x = 0$ bestimmt. Die erhaltenen hydrodynamischen Radien sind aufgrund der getroffenen Annahmen Relativwerte, deren absolute Aussagekraft auf die Größenordnung der Partikel limitiert ist. Sie können jedoch zur Abschätzung des Anteils an Aggregaten und zum Vergleich zwischen den unterschiedlichen Polymeren herangezogen werden. Bei der Auswertung wurden keine Peaks über 500 nm und unter 3 nm berücksichtigt, da die Proben vor der Messung durch Spritzenfilter mit einer Porengröße von 450 nm filtriert wurden und Partikel mit einem $R_H < 2$ nm zu klein für die untersuchten Proben waren. In Fällen, wo Peaks in diesen Bereichen auftraten, waren diese höchstwahrscheinlich auf Staubpartikel oder Artefakte zurückzuführen.

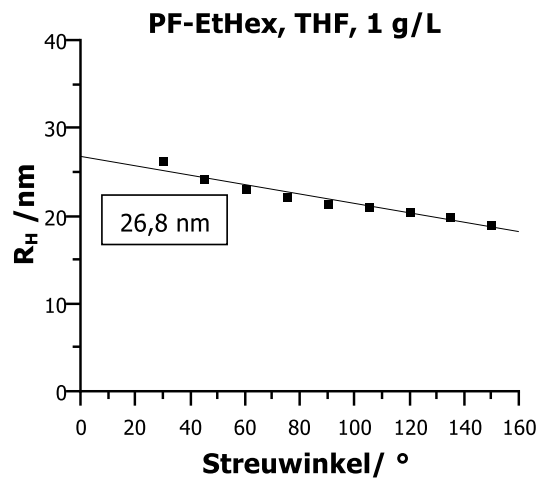


Abb. 3.1.C: Auftragung von R_H gegen den Streuwinkel am Beispiel von **PF-EtHex**

3.2 Untersuchung von PF mit unpolaren Seitenketten

In diesem Kapitel wird das Aggregationsverhalten von PF untersucht, die keine Gruppen mit höherer Polarität als Esterfunktionen in den Seitenketten enthalten. Die Ergebnisse werden mit den in der Literatur ausgiebig untersuchten PF **PFO** (funktionalisiert mit *n*-Octylgruppen) sowie mit **PF-EtHex** (funktionalisiert mit verzweigten 2-Ethylhexyl-Gruppen) verglichen. In Abbildung 3.2.A sind die Strukturen der untersuchten Polymere dargestellt. Es wurden zwei Proben mit unterschiedlich hohen Molekulargewichten des PF mit Methoxy-funktionalisierten dendronisierten Seitenketten **MeO-PF** untersucht, um den Einfluss des Polymerisationsgrades auf das Aggregationsverhalten abzuschätzen.

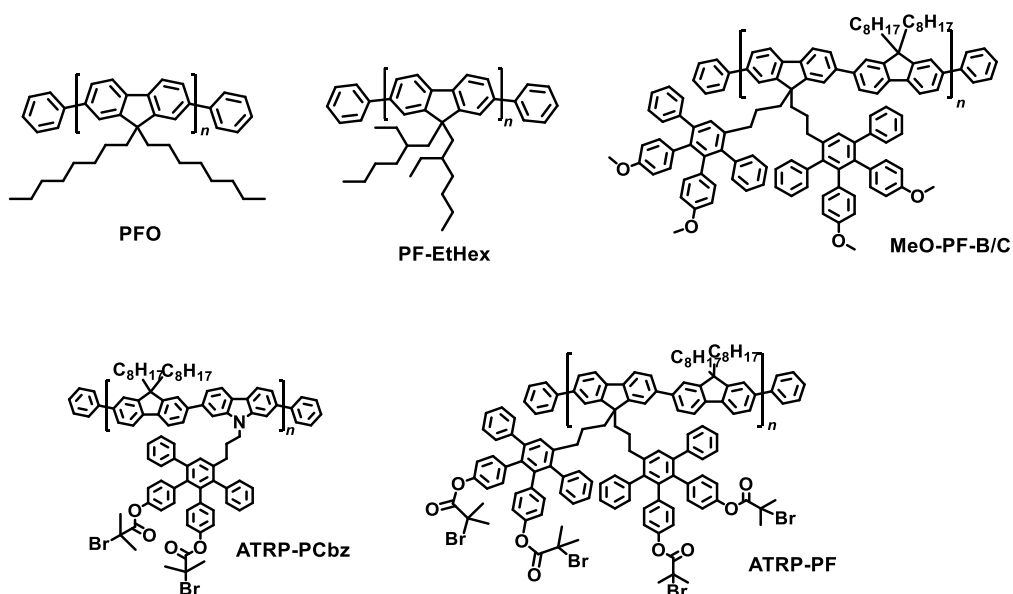


Abb. 3.2.A: Strukturen der durch DLS untersuchten unpolaren PF

Die DLS-Messungen wurden bei 0,1 g·L⁻¹ und 1,0 g·L⁻¹ durchgeführt. Diese wurden innerhalb von 7-14 Tagen (Messung 2) und 20-32 Tagen (Messung 3) erneut durchgeführt, um das Altern der Proben zu beobachten und zeitabhängige Aggregationsvorgänge zu detektieren. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3.2.A zusammengefasst.

Tabelle 3.2.A. Durch DLS bestimmte R_H von unpolaren PF bei 0,1 g·L⁻¹ und 1,0 g·L⁻¹

Polymer	Konz. /g·L ⁻¹	R _H /nm Messung 1	R _H /nm Messung 2	R _H /nm Messung 3
PFO	0,1	≥30 ^a	≥30 ^a	≥30 ^a
	1,0	19	10	10
PF-EtHex	0,1	29	13	18
	1,0	27	19	18
MeO-PF-B	0,1	15	20	15
	1,0	25	22	47
MeO-PF-C	0,1	30	23	20
	1,0	35	21	22
ATRP-PCbz	0,1	30	32	34
	1,0	32	34	28
ATRP-PF	0,1	16 ^a	11 ^a	13 ^a
	1,0	135	151	147

^a Zu geringe Streuintensität

PFO wurde zum Zwecke der DLS-Untersuchung frisch hergestellt und hatte ein M_n = 13.000 g·mol⁻¹ bei einer PD von 2,46. Das verwendete **PF-EtHex** hatte ein M_n = 40.400 g·mol⁻¹ bei einer PD von 2,44. Von beiden Polymeren ist bekannt, dass diese eine geringe Aggregationstendenz besitzen. Die ermittelten R_H dieser Polymere lagen meist im Bereich zwischen 10 und 30 nm. Bei Messungen von **PFO**-Lösungen mit 0,1 g·L⁻¹ war die Streuintensität zu gering für eine vollständige Auswertung, so dass zu hohe Werte ermittelt wurden. Diese werden folglich bei der Interpretation der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Die R_H der anderen untersuchten Polymere lagen bis auf **ATRP-PF** bei 1,0 g·L⁻¹ ebenfalls in diesem Bereich. Daraus folgt, dass keins der untersuchten PF mit unpolaren Seitenketten bei 0,1 g·L⁻¹ aggregierte und lediglich **ATRP-PF** bei 1,0 g·L⁻¹ eine deutliche Aggregationstendenz zeigte. Diese Aggregationsneigung von **ATRP-PF** ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass dieses von allen untersuchten Polymeren mit vier Ester-Gruppen pro Monomereinheit die höchste Dichte an polaren Funktionalitäten und

folglich die höchste Amphiphilie besitzt. Ob **ATRP-PF** bei $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ebenfalls zu Aggregation neigt, konnte nicht abschließend geklärt werden, weil die gemessenen Streuintensitäten zu gering waren.

Es wurde erwartet, dass der R_H von **MeO-PF-B** etwas geringer als bei **MeO-PF-C** sein würde, da sich die beiden Polymere nur in ihrem Polymerisationsgrad unterscheiden und folglich ein ähnliches Aggregationsverhalten zeigen sollten. Dies wurde jedoch nur bei der Messung frisch hergestellter Proben beobachtet, während die Unterschiede bei späteren Messungen verschwanden. Wahrscheinlich sind die Unterschiede im R_H der beiden Polymere geringer als die durch Messungenauigkeit der Methode hervorgerufenen Schwankungen und können folglich nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

Die gemessenen R_H weisen bis auf **ATRP-PF** bei allen Polymeren keine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration auf. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass diese in Lösung größtenteils als Einzelmoleküle vorliegen. Weiterhin zeigen die Polymerlösungen im betrachteten Zeitraum von etwa einem Monat keine Zunahme des R_H , so dass geschlossen werden kann, dass irreversible Aggregation nicht oder nur in geringem Maß stattfindet. Da die betrachteten Polymere nicht amphiphil sind und ihre konjugierten Hauptketten durch die sterisch anspruchsvollen Seitenketten stark abgeschirmt sind, entsprechen diese Ergebnisse den Erwartungen. Die im Fall von **ATRP-PF** festgestellte Neigung zur Aggregation könnte ein Grund für die im Kapitel 2.5 beschriebene Tendenz zur Vernetzung beim Grafting durch ATRP sein, da in den Aggregaten die Abstände zwischen den wachsenden Ketten deutlich geringer sind. Folglich ist die Wahrscheinlichkeit von Radikalrekombination erhöht, was bei multifunktionalen Molekülen zu Vernetzung und Gelierung führt. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass der Gelbildung durch Verdünnung erfolgreich entgegengewirkt werden konnte, da dabei nicht nur die Gesamtkonzentration an freien Radikalen abnimmt, sondern auch der Anteil aggregierter Moleküle geringer ist.

3.3 Untersuchung von amphiphilen PF mit polaren Seitenketten

Da amphiphile Polymere und insbesondere PF oft zu Aggregation neigen, waren die nachfolgend vorgestellten DLS-Untersuchungen der in dieser Arbeit hergestellten amphiphilen PF von Bedeutung. Insbesondere war das Aggregationsverhalten der als Template für Sol-Gel-Chemie hergestellten Kammpolymere interessant, da diese für die Herstellung definierter Hybridpartikel nicht zu Aggregation neigen sollten. In Abbildung 3.3.A sind die Strukturen der untersuchten Polymere dargestellt.

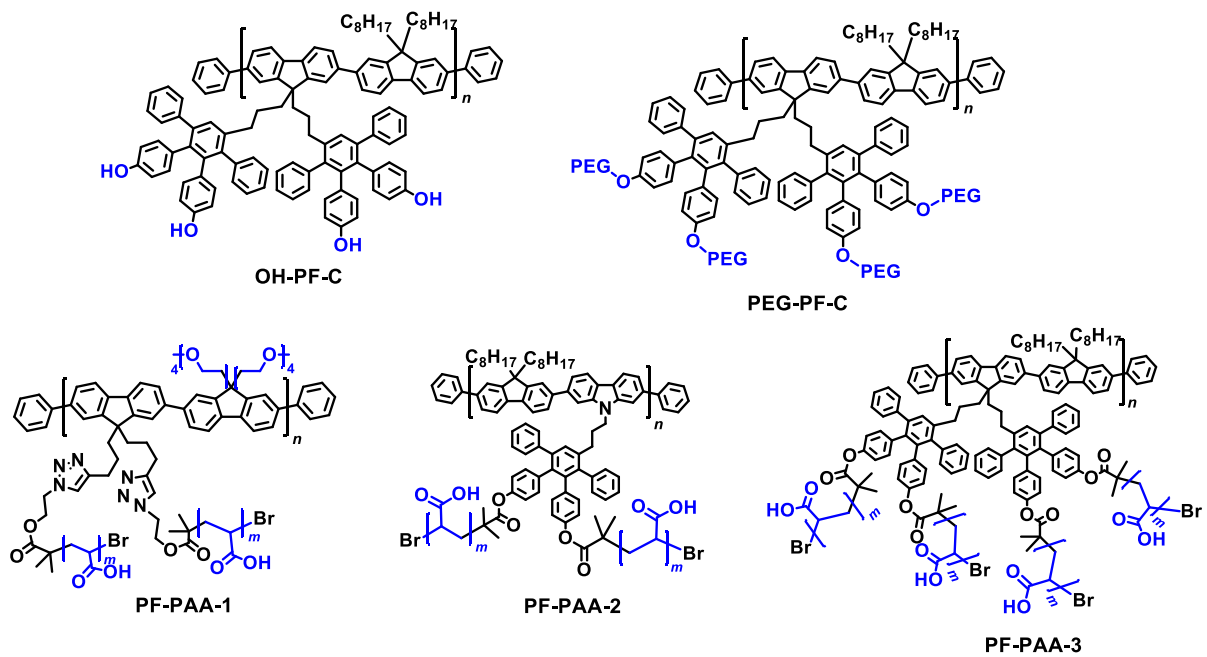


Abb. 3.3.A: Strukturen der durch DLS untersuchten unpolaren PF

Das PF mit freien Hydroxygruppen in den Seitenketten **OH-PF-C** war ein Zwischenprodukt bei der Synthese des PEGylierten PF **PEG-PF-C**. Das analoge Polymer **OH-PF-A**, welches sich von **OH-PF-C** lediglich in seinem Molekulargewicht unterschied, wurde für die Synthese des im vorangegangenen Abschnitt untersuchten ATRP-Makroinitiators **ATRP-PF** verwendet. Anders als alle bis dato bekannten PF mit einer hohen Dichte an Hydroxygruppen in den Seitenketten waren diese Polymere in THF und DMF gut löslich, so dass deren Aggregationsverhalten untersucht werden konnte. Das **PEG-PF-C** wurde als Lochblocker/Elektronentransport-Schicht in PLEDs eingesetzt. Alle übrigen hier untersuchten amphiphilen PF wurden als Template bei der Sol-Gel-Synthese von organisch-anorganischen Hybridpartikeln verwendet. Aufgrund der Anwendungsgebiete war eine geringe Aggregationstendenz dieser Materialien von entscheidender Bedeutung. Die Kammpolymere **PF-PAA-3A** und **PF-PAA-3B** unterschieden sich lediglich in der Länge ihrer PAA-Seitenketten, welche im Fall von **PF-PAA-3A** im Mittel bei 17 Monomereinheiten und bei **PF-PAA-3B** bei 41 Monomereinheiten lag. Die Ergebnisse der DLS-Untersuchungen sind in Tabelle 3.3.A zusammengefasst.

Tabelle 3.3.A. Durch DLS bestimmte R_H von polaren PF bei $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Polymer	Konz. / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	R_H /nm Messung 1	R_H /nm Messung 2	R_H /nm Messung 3
OH-PF-C	0,1	20	20	21
	1,0	29	27	24
PEG-PF-C	0,1	48	35	31
	1,0	25	19	18
PF-PAA-1	0,1	117	130	140
	1,0	109	250	373
PF-PAA-2	0,1	66	47	34
	1,0	101	63	52
PF-PAA-3A	0,1	18	12	15
	1,0	15	10	9
PF-PAA-3B	0,1	24	14	17
	1,0	22	18	15

Aus Tab. 3.3.A ist erkennbar, dass die R_H von **OH-PF-C**, **PF-PAA-3A** und **PF-PAA-3B** unter 30 nm lagen und folglich nur geringfügig zu Aggregation neigten. Dies war insbesondere im Fall des PF mit freien Hydroxygruppen **OH-PF-C** überraschend, wenn man dieses mit **ATRP-PF** verglich, bei dem diese Gruppen verestert sind und welches wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben zu Aggregation neigt. Ein möglicher Grund für die geringe Aggregationstendenz von **OH-PF-C** war die Nähe der Hydroxylgruppen zu sperrigen Polyphenylen-Einheiten. Dies könnte die Annäherung und Packung von zusätzlichen Polymerketten verhindert und somit der Aggregation entgegengewirkt haben.

Die Kammpolymere **PF-PAA-3A** und **PF-PAA-3B** zeigten keine Tendenz zu Aggregation. Die für **PF-PAA-3A** erhaltenen R_H lagen erwartungsgemäß leicht unter denen von **PF-PAA-3B**, welches längere PAA-Seitenketten besaß. Folglich waren beide für Anwendungen als molekulare Template für die Herstellung von definierten organisch-anorganischen Hybridpartikeln geeignet.

Bei **PEG-PF** waren die gemessenen R_H mit bis zu 48 nm teilweise etwas höher als für nicht-aggregierende PF zu erwarten war. Es ist jedoch zu beachten, dass **PEG-PF** als Kammpolymer verglichen mit gewöhnlichen PF einen höheren R_H haben sollte. Weiterhin sind die gemessenen R_H überraschenderweise bei der geringeren Konzentration erhöht. Eine Erklärung wurde für dieses Verhalten nicht gefunden. Es wurde angenommen, dass dies messtechnischen Gegebenheiten geschuldet war und somit lediglich als Hinweis auf den relativ hohen Fehlerbereich dieser Untersuchungsmethode zu werten war. Aufgrund der Formanisotropie der untersuchten Polymere

und der damit verbundenen Winkelabhängigkeit des errechneten R_H konnten bereits einzelne fehlerhafte Messungen zu einer deutlichen Veränderung der Steigung der Ausgleichsgeraden führen (s. Kapitel 3.1) und folglich das Ergebnis stark verzerren. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache konnte aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass **PEG-PF-C** keine stark ausgeprägte Aggregationstendenz besitzt und folglich für Anwendungen in PLEDs sowie als Templat für Sol-Gel-Chemie geeignet war.

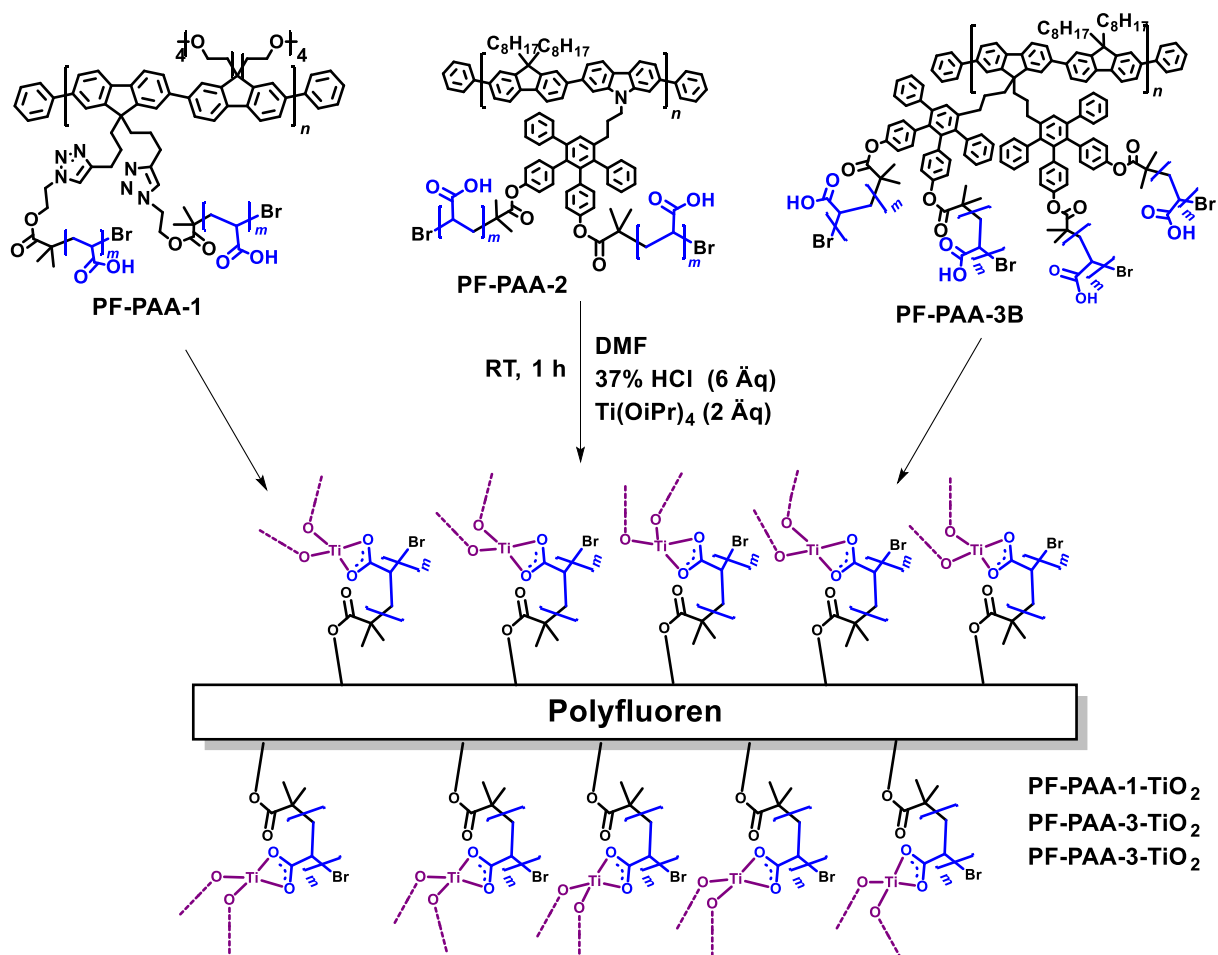
Die Ergebnisse von **PF-PAA-1** deuteten auf eine starke Aggregationsneigung des Kammpolymers hin. Bereits bei $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ lag der R_H mit $117 - 140 \text{ nm}$ deutlich über den für Einzelmoleküle erwarteten Werten. Bei $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ wurde für die frisch hergestellte Lösung mit 109 nm ein ähnlicher Wert erhalten. Allerdings zeigte die konzentriertere Lösung eine starke zeitabhängige Zunahme der Partikelgröße. Dieses Verhalten war typisch für Stoffe, welche eine starke Aggregationsneigung hatten und in Lösung irreversible Aggregate bildeten. Dieser Trend zur Zunahme der Partikelgröße war bereits bei der verdünnten Lösung mit $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ des Polymers zu beobachten, war dabei jedoch erwartungsgemäß schwächer ausgeprägt. Die hohe Aggregationstendenz von **PF-PAA-1** wurde auf die in diesem Polymer verwendete polare TEG-Gruppe zurückgeführt, welche zusätzliche Amphiphilie in der Nähe der Hauptkette induzierte. Aufgrund dieses Verhaltens war **PF-PAA-1** nicht geeignet, um als Templat für die Herstellung definierter Partikel zu dienen.

Die für **PF-PAA-2** ermittelten R_H lagen zwischen 34 und 101 nm , was auf ein gegenüber den ähnlichen Kammpolymeren **PF-PAA-3A** und **PF-PAA-3B** erhöhtes Maß an Aggregation hindeutete. Die deutliche Konzentrationsabhängigkeit der gemessenen Partikelgrößen bestätigte diesen Befund. Interessanterweise war bei **PF-PAA-2** eine deutliche zeitliche Abnahme des R_H zu beobachten. Dieser Trend wurde insbesondere zwischen der ersten und der zweiten Messung auch bei allen anderen Kammpolymeren bis auf **PF-PAA-1** beobachtet, war dort jedoch weniger stark ausgeprägt. Eine eindeutige Erklärung für dieses Phänomen wurde nicht gefunden. Möglicherweise stellt sich in wenig aggregierenden Lösungen nach einiger Zeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Einzelmolekülen und Aggregaten ein, welches bei frisch hergestellten Lösungen noch nicht erreicht ist. Da Partikel in der Größenordnung typischer Aggregate eine wahrscheinliche Zwischenstufe beim Auflösen von PF sind, ist es möglich, dass der Zerfall solcher Partikel zu einzelnen Polymerketten auf einer höheren Zeitskala als für solche Vorgänge gewöhnlich liegt. Frisch hergestellte Lösungen wären folglich zum Zeitpunkt der Messungen noch nicht im Gleichgewichtszustand zwischen Aggregation und Segregation, was zu den beobachteten höheren R_H führen würde. Unter Einbeziehung dieser Annahme schienen einige Woche alte Lösungen von **PF-PAA-2** für die Verwendung als Template in der Sol-Gel-Chemie geeignet zu sein. Weiterhin bot die Tatsache, dass mit **PF-PAA-1**, **PF-PAA-2** und **PF-PAA-3B** drei unterschiedlich stark aggregierende Kammpolymere zur Verfügung standen, die Möglichkeit den Einfluss der Aggregationstendenz auf die Partikelbildung zu untersuchen.

4. Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien und formanisotroper Nanopartikel mittels Sol-Gel-Chemie

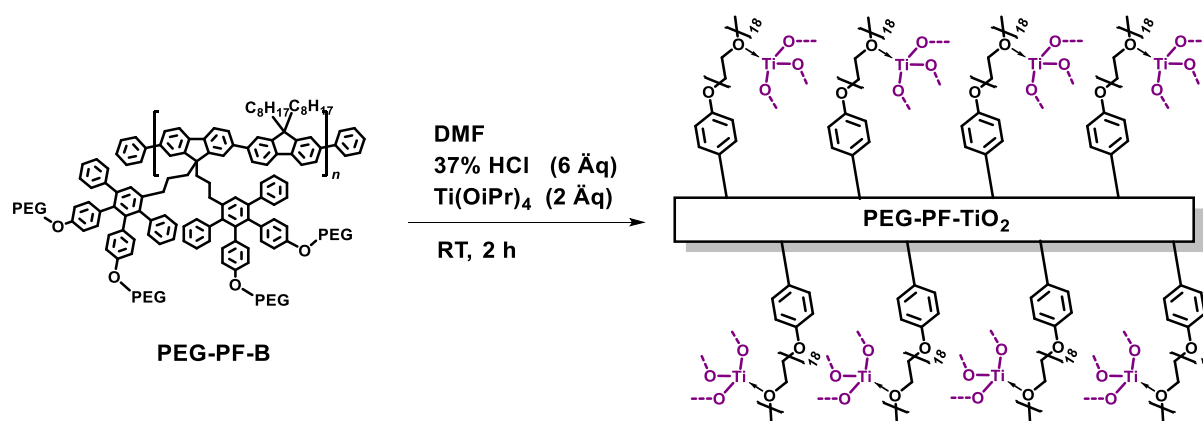
4.1 Synthese und Charakterisierung von PF-TiO₂ Hybridmaterialien

Die in Kapitel 2 beschriebenen steifen Templatpolymere wurden analog zu den von *Meizhen Yin* bei der Sol-Gel Synthese von TiO₂-Nanoringen verwendeten Bedingungen mit Ti(OiPr)₄ zu PF-TiO₂ Hybridpartikeln umgewandelt.¹⁴⁶ Die Reaktionsbedingungen ausgehend von unterschiedlichen Templatpolymeren sind in Schema 4.1.A dargestellt, wobei sich die Anzahl der Äquivalente auf die Acrylsäureeinheiten bezieht. Das Templatpolymer mit nicht dendronisierten Seitenketten **PF-PAA-1** zeigte, wie bereits in Kapitel 3 diskutiert, eine hohe Tendenz zu Aggregation und konnte daher nicht zu den gewünschten separierten Hybridpartikeln und TiO₂-Nanostäbchen führen. Es wurde jedoch zum Vergleichen mit den weniger aggregierenden Templaten ebenfalls zum Hybridmaterial umgesetzt.



Schema 4.1.A: Säure-katalysierte Sol-Gel-Reaktion der PAA-funktionalisierten Templatpolymere mit Ti(OiPr)₄ in DMF

Da PEG ebenfalls an Titan koordiniert und PEG-haltige Polymere bereits als Template bei kontrollierten TiO₂-Synthesen verwendet wurden,^{299,300} wurde das PF **PEG-PF-B** mit PEG in den Seitenketten wie in Schema 4.1.B gezeigt ebenfalls als Templat eingesetzt. Die Angaben zur Stöchiometrie der Reagenzien beziehen sich auf PEG-Einheiten.



*Schema 4.1.B: Säure-katalysierte Sol-Gel-Reaktion des PEG-funktionalisierten Templatpolymers
PEG-PF-B mit Ti(OiPr)₄ in DMF*

Die auf diese Weise hergestellten Lösungen der Hybridpartikel fluoreszierten wie die Templatpolymere bei Bestrahlung mit UV-Licht blau. Alle frisch hergestellten Lösungen von Hybridpartikeln wurden durch DLS untersucht, um Rückschlüsse auf deren Aggregationsverhalten zu erhalten. Um die Langzeitstabilität der Partikellösungen abzuschätzen, wurden die Messungen nach vier Wochen wiederholt. Die Ergebnisse der Messungen sowie zum Vergleich die R_H der Templatpolymere sind in Tabelle 4.1.A dargestellt.

Tab. 4.1.A. Zeitabhängige DLS-Messungen des R_H von PF-TiO₂ Hybridpartikeln verglichen mit den R_H der Templatpolymere (DMF, 1,0 g·L⁻¹)

	PF-PAA-1-TiO ₂	PF-PAA-1	PF-PAA-2-TiO ₂	PF-PAA-2	PF-PAA-3-TiO ₂	PF-PAA-3B	PEG-PF-TiO ₂	PEG-PF-B
Frisch	378 nm	117 nm	52 nm	101 nm	21 nm	22 nm	55 nm	52 nm
4 Wochen	1,29 µm	373 nm	52 nm	52 nm	22 nm	15 nm	37 nm	51 nm

Aus Tabelle 4.1.A ist ersichtlich, dass die R_H aller wenig aggregierender Hybridpartikel im Bereich der zu ihrer Synthese verwendeten Templatpolymere lagen. Anders verhielten sich die aus dem aggregierenden Templatpolymer **PF-PAA-1** hergestellten Hybridpartikel, welche bereits nach der Reaktion zum Teil ausfielen und deren R_H um den Faktor 3-4 größer als von Templatpolymer **PF-PAA-1** waren.

Der erste Nachweis der Bildung von PF-TiO₂ Hybridpartikeln wurde gravimetrisch erbracht. Hierfür wurden die Hybridpartikel aus Et₂O gefällt und mehrfach gewaschen, getrocknet und anschließend gewogen. Die gemessenen Gewichte lagen etwa um Faktor zwei über den für die verwendete Stöchiometrie erwarteten Werten, falls von zwei Einheiten TiO₂ pro Acrylsäureeinheit ausgegangen wird. Als Ursache für die Abweichung wurde der Einbau von DMF-Molekülen und/oder Chlorid-Ionen in die Hybridpartikel vermutet.

Die gefällten PAA-haltigen Partikel **PF-PAA-1-TiO₂**, **PF-PAA-2-TiO₂** und **PF-PAA-3-TiO₂** wurden auf ihre Löslichkeit bzw. Redispergierbarkeit in den polaren Lösungsmitteln Wasser, MeOH, DMF und DMSO untersucht. Hierfür wurde je 1 mg der Partikel pro mL des jeweiligen Lösungsmittels mehrfach kurz auf 80 °C erhitzt und danach 5 min mit Ultraschall behandelt. Aus den in Tab. 4.1.B dargestellten Ergebnissen folgt, dass Redispergierbarkeit vom Aggregationsgrad der untersuchten Partikel abhängig und lediglich in aprotisch-polaren Lösungsmitteln möglich ist.

Tab. 4.1.B. Redispergierbarkeit von PF-TiO₂ Hybridpartikeln in unterschiedlichen Lösungsmitteln

	PF-PAA-1-TiO₂	PF-PAA-2-TiO₂	PF-PAA-3-TiO₂
Wasser	nein	nein	nein
Methanol	nein	nein	nein
DMF	nein	partiell	fast vollständig
DMSO	partiell	partiell	vollständig

Es wurden ¹H-NMR Spektren von **PF-PAA-2-TiO₂** und **PF-PAA-3-TiO₂** in DMSO-*d*₆ gemessen, um festzustellen, warum überstöchiometrische Mengen der Hybridpartikel erhalten wurden. Das Spektrum der Hybridpartikel **PF-PAA-3-TiO₂** in Abb. 4.1.A dargestellt.

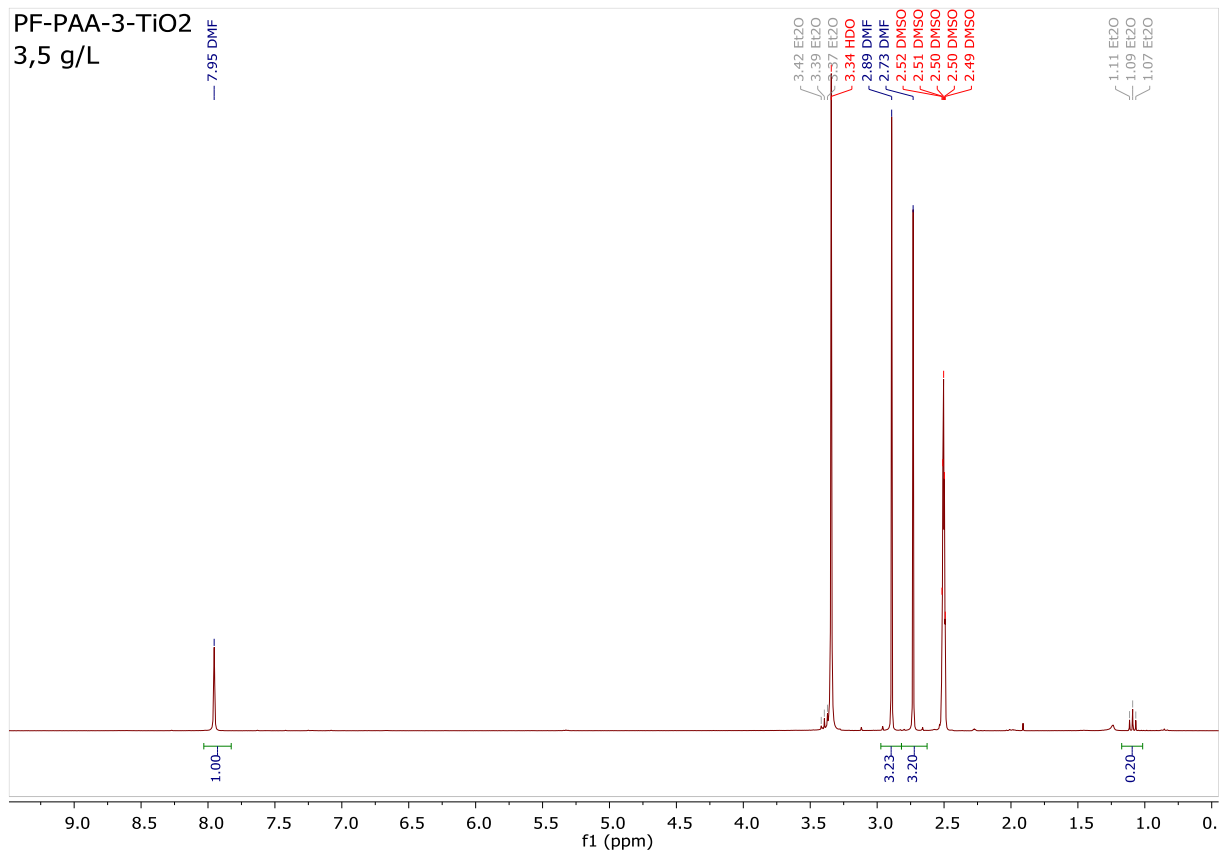


Abb. 4.1.A: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) von **PF-PAA-3-TiO₂** in **DMSO-d₆**

Das in Abb. 4.1.A dargestellte Spektrum der Hybridpartikel **PF-PAA-3-TiO₂** zeigt lediglich die Peaks von DMF und Spuren von Diethylether (Fällungsmittel). Das Spektrum von **PF-PAA-2-TiO₂** unterschied sich nur durch die Abwesenheit von Diethylether-Peaks vom **PF-PAA-3-TiO₂**-Spektrum. Es sind keine zu den Polymeren gehörenden Peaks vorhanden. Ein Grund hierfür ist der geringe Massenanteil der Polymere in den Partikeln, sowie deren geringe Löslichkeit. Für die Messung wurde versucht je $3,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ der Partikel zu lösen, was jedoch in beiden Fällen nicht vollständig möglich war. Ein weiterer Grund könnte Peakverbreiterung in Folge von Aggregation sein. Die Tatsache, dass in den Spektren trotz Fällung und Waschen hauptsächlich DMF-Peaks zu sehen sind, deutet darauf hin, dass wie oben vermutet in den Partikeln DMF gebunden wurde. Da die reinen Templatpolymere kein solches Verhalten zeigen, liegt die Annahme nah, dass DMF an die Titan-Zentren koordiniert.

Die Hybridpartikel wurden in einer Luftatmosphäre thermogravimetrisch analysiert, um weitere Informationen über die Menge an gebundenem DMF und den Titangehalt zu erhalten, sowie die zum Kalzinieren notwendige Temperatur zu bestimmen. Die gemessenen TGA-Kurven sind in Abb. 4.1.B dargestellt.

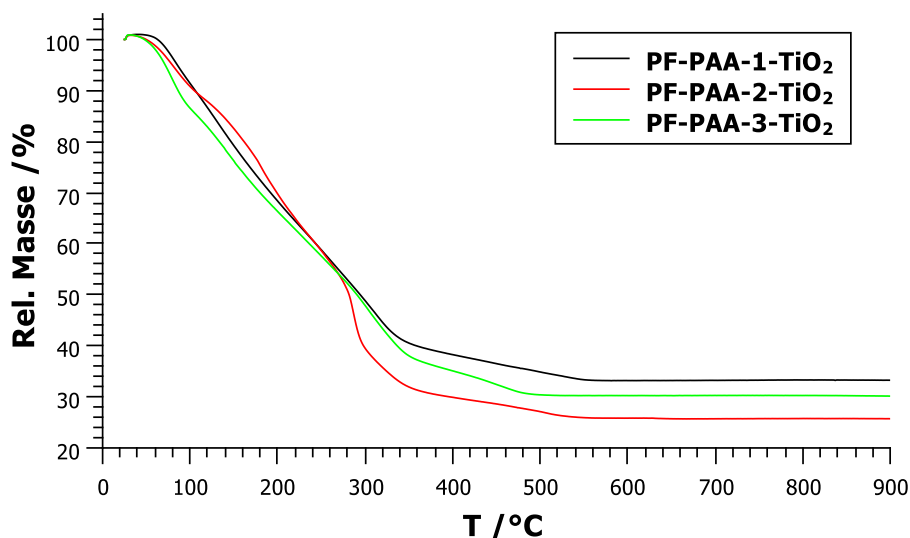


Abb. 4.1.B: TGA-Kurven der Hybridpartikel **PF-PAA-1-TiO₂**, **PF-PAA-2-TiO₂** und **PF-PAA-3-TiO₂** an Luft

Aus Abb. 4.1.B ist ersichtlich, dass bereits ab 50-60 °C eine Masseabnahme stattfindet, welche auf den Verlust von DMF und Wasser zurückzuführen ist. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt die Masse schnell und nahezu linear ab, wobei lediglich bei **PF-PAA-2-TiO₂** deutliche Stufen zu beobachten sind. In diesem bis 280 °C ausgedehnten Bereich der Kurve ist das Verdampfen von restlichem DMF und durch Kondensation entstehendem Wasser sowie die Zersetzung des aliphatischen Anteils überlagert. Im Bereich zwischen 280 und 350 °C findet die Zersetzung des aromatischen Polymergerüsts sowie bei **PF-PAA-2-TiO₂** und **PF-PAA-3-TiO₂** der Dendriten statt. Im Bereich zwischen 350 und 550 °C wird das verbleibende kohlenstoffhaltige Material oxidiert, so dass einzig TiO₂ zurück bleibt. Aufgrund der Überlagerung der Verdampfvorgänge mit Zersetzungsprozessen kann der Gehalt an DMF nicht quantifiziert werden. Der Titananteil der Hybridpartikel kann dagegen aus dem Anteil an TiO₂ nach der Messung errechnet werden und ist zusammen mit anderen Ergebnissen der TGA-Messungen in Tab. 4.1.C dargestellt.

Tab. 4.1.C. Ergebnisse der TGA der Hybridpartikel **PF-PAA-1-TiO₂**, **PF-PAA-2-TiO₂** und **PF-PAA-3-TiO₂**

	T_{End} / °C ^a	Rückstand	χ_{Ti} ^b
PF-PAA-1-TiO₂	550	33,2%	19,9%
PF-PAA-2-TiO₂	550	25,8%	15,5%
PF-PAA-3-TiO₂	510	30,3%	18,2%

^a Temperatur ab der keine Abnahme der Masse mehr stattfindet ^b Massenanteil an Titan

Nimmt man für die Hybridpartikel als idealisierte Zusammensetzung an, dass diese hauptsächlich aus Acrylsäure und zwei Einheiten TiO₂ bestehen, läge der Titangehalt bei 41,3%. Da die Partikel zusätzlich

zu PAA noch das PF-Gerüst enthalten, muss der reale Titangehalt geringfügig niedriger sein. Die durch TGA bestimmten Werte liegen im Bereich von 50% des erwarteten Titangehalts. Dies steht im Einklang mit den gravimetrischen Beobachtungen und der diskutierten These, dass die gefällten Partikel etwa 50% DMF enthielten.

Die Hybridpartikel wurden durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht. Hierfür wurden Filme der Partikel auf Siliziumwafer aufgebracht. Durch „*spin-coating*“ wurden dünne, glatte Filme mit runden Rissen erzeugt, welche wie in Abb. 4.1.C exemplarisch dargestellt keine Oberflächenstrukturierung aufwiesen.

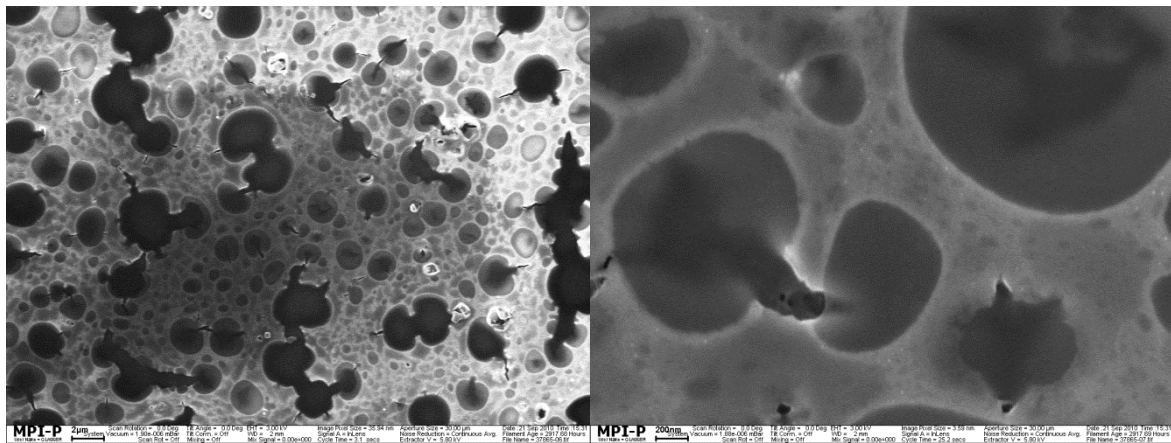


Abb. 4.1.C: SEM-Aufnahmen von durch „*spin-coating*“ hergestellten **PF-PAA-1-TiO₂** Filmen

In den in Abb. 4.1.C gezeigten Filmen sind keine diskreten Partikel erkennbar. Die Löcher sind wahrscheinlich durch thermische Ausdehnung entstanden. Da dünne und glatte Filme schwer durch SEM zu untersuchen sind, wurden in Folge die Filme durch Drop-Casting hergestellt. In Abb. 4.1.D sind zwei repräsentative SEM-Aufnahmen von auf diese Weise erhaltenen Hybridpartikelfilmen dargestellt.

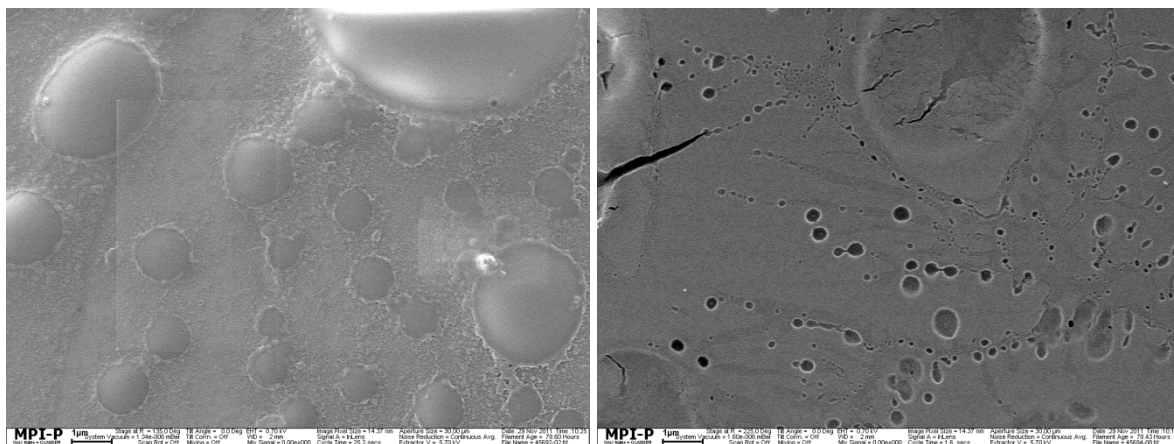


Abb. 4.1.D: SEM-Aufnahmen von durch Drop-Casting hergestellten **PF-PAA-2-TiO₂** (links) und **PF-PAA-3-TiO₂** (rechts) Filmen

Aus Abb. 4.1.D ist ersichtlich, dass die durch Drop-Casting hergestellten Filme keine diskreten Partikel erhalten. Selbst bei starker Verdünnung wurden keine diskreten Partikel gefunden. Dieses Verhalten könnte auf Aggregation beim Verdampfen des Lösungsmittels zurückzuführen sein.

4.2 Synthese und Charakterisierung von formanisotropen TiO_2 -Partikeln aus PF- TiO_2 Hybridpartikeln

4.2.1 Kristalleigenschaften der TiO_2 -Partikel

Die Hybridpartikel-Filme wurden kalziniert, um zylindrische oder stäbchenförmige TiO_2 -Nanopartikel zu erhalten. Um hierfür die optimale Temperatur und Dauer zu bestimmen wurden zunächst die in Tabelle 4.1.B zusammengefassten Ergebnisse herangezogen. Aus dieser folgt, dass bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ kein organisches Material mehr vorliegt. Da die Heizrate bei $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ lag, war dies nach weniger als einer Stunde erreicht. Folglich lässt sich der organische Anteil bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ in unter einer Stunde entfernen. Allerdings spielt die Kristallinität von TiO_2 , welche durch die Temperatur beeinflusst werden kann, für viele Anwendungen eine große Rolle.^{214,300,301} Es wurde anhand von TiO_2 -Nanofasern gezeigt, dass nach 5 h bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ reines Anatas erhalten wird, während bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ eine Mischung aus Anatas und Rutil und bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ nur Rutil gebildet wird.²⁴² Da die Anatasphase erwünscht war, wurde die Temperatur beim Kalzinieren möglichst niedrig und somit bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 h gehalten.

Die Modifikation des erhaltenen TiO_2 wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) bestimmt. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 4.2.1.A dargestellt.

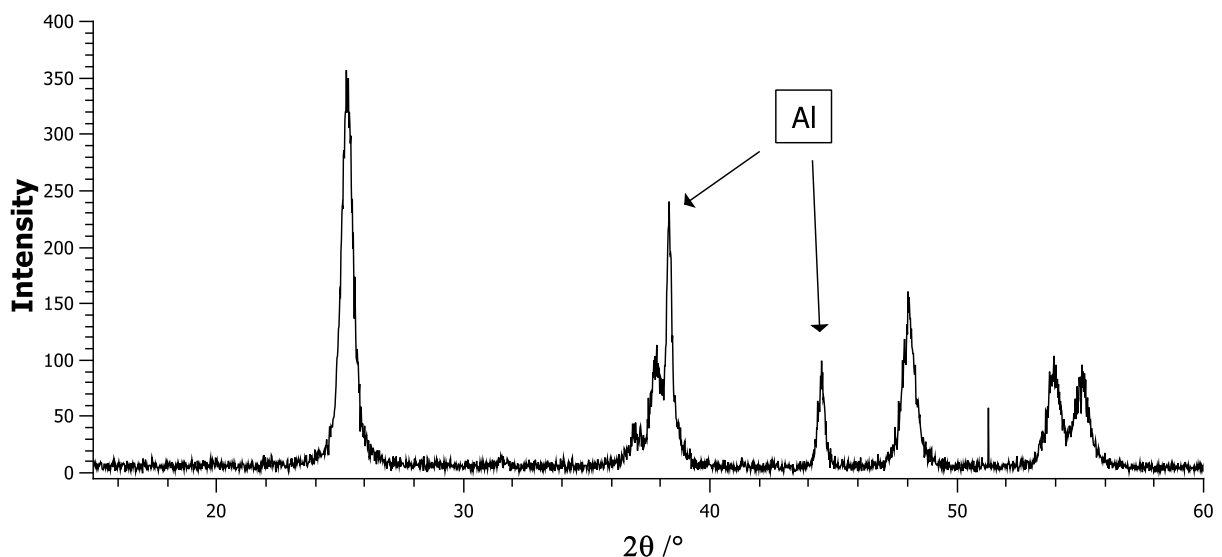


Abb. 4.2.1.A: XRD von kalzinierten TiO_2 Nanopartikeln aus PF-PAA-3- TiO_2

Das in Abb. 4.2.1.A dargestellte Diffraktogramm zeigt stark verbreiterte Reflexe von Anatas. Die Peaks bei $38,3^\circ$ und $44,5^\circ$ sind Aluminium zuzuordnen und stammen aus dem verwendeten Träger. Die

Kristallitgröße wurde mit Hilfe der Scherrer-Beziehung aus der Halbwertsbreite des größten Peaks ($25,2^\circ$) bestimmt und betrug 2,6 nm. Da dieser Wert deutlich unter der Moleküllänge der Templatpolymere liegt, müssen die erhaltenen TiO_2 -Partikel aus mehreren Anatas-Kristalliten bestehen. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung, da in den Hybridpartikeln die Entstehung vieler unabhängiger Kristallisationskeime mit unterschiedlicher räumlicher Ausrichtung möglich ist. Für Anwendungen in der Photokatalyse sind kleine Kristallite von Vorteil, da diese aufgrund von Quanteneffekten eine höhere Bandlücke und folglich ein höheres Redox-Potential haben.³⁰²

4.2.2 SEM-Untersuchung der TiO_2 -Partikel

4.2.2.1 Ergebnisse der SEM-Untersuchung

Die durch Kalzinieren von Hybridpartikelfilmen erhaltenen TiO_2 -Nanopartikel wurden mit SEM untersucht. In den Abbildungen 4.2.2.1.A bis 4.2.2.1.D sind SEM-Aufnahmen der TiO_2 -Nanopartikel aus unterschiedlichen Templaten dargestellt.

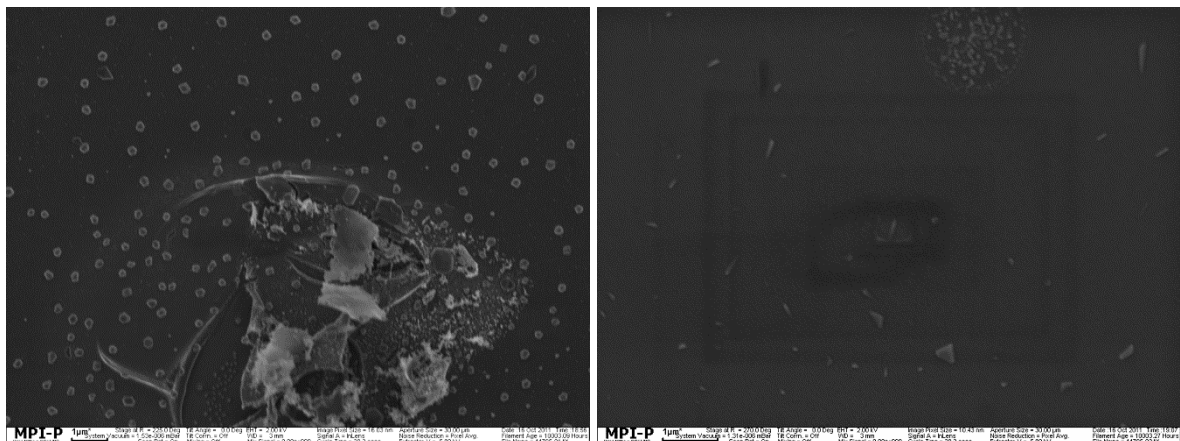


Abb. 4.2.2.1.A: SEM-Aufnahmen von TiO_2 Nanopartikeln **TiO₂-A** aus kalziniertem **PF-PAA-1-TiO₂**

Abbildung 4.2.2.A zeigt SEM-Aufnahmen von **TiO₂-A**, welches mit Hilfe des stark aggregierenden Templatpolymers **PF-PAA-1** hergestellt wurde. Es wurden TiO_2 -Plättchen mit stark gestreuten Seitenlängen im Bereich 100-500 nm erhalten, wobei der Mittelwert bei 160 nm lag. Des Weiteren waren Aggregate mit Seitenlängen im μm -Bereich vorhanden, die beim Vermessen der Partikel und der Bestimmung des Mittelwerts nicht berücksichtigt wurden.

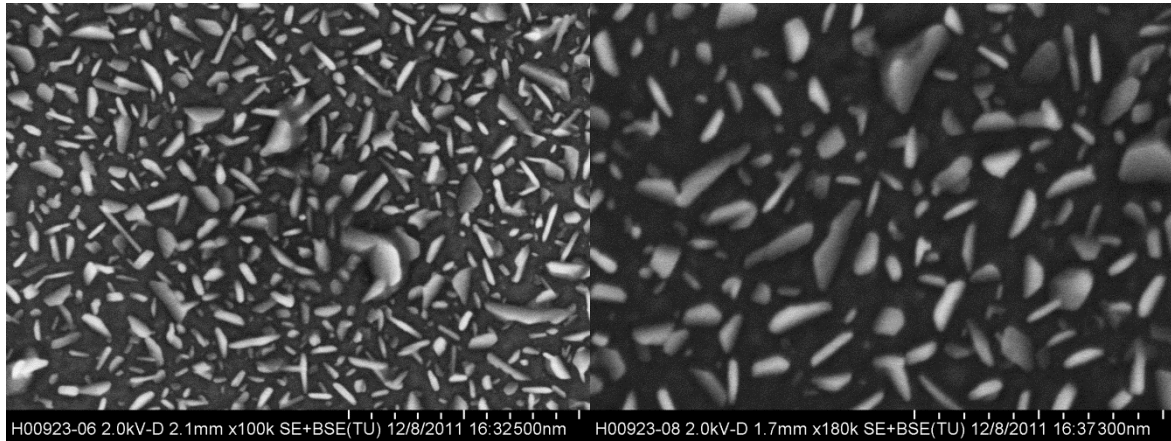


Abb. 4.2.2.1.B: SEM-Aufnahmen von TiO_2 Nanopartikeln $\text{TiO}_2\text{-B}$ aus kalziniertem PF-PAA-2-TiO_2

In Abbildung 4.2.2.1.B sind SEM-Aufnahmen von $\text{TiO}_2\text{-B}$ dargestellt, welches mit Hilfe des Carbazolhaltigen, schwach aggregierenden Templatpolymers PF-PAA-2 synthetisiert wurde. Es lagen wie bei $\text{TiO}_2\text{-A}$ TiO_2 -Nanoplättchen vor, welche jedoch mit Längen von durchschnittlich 44 nm und einer Standardabweichung von 19 nm deutlich kleiner waren.

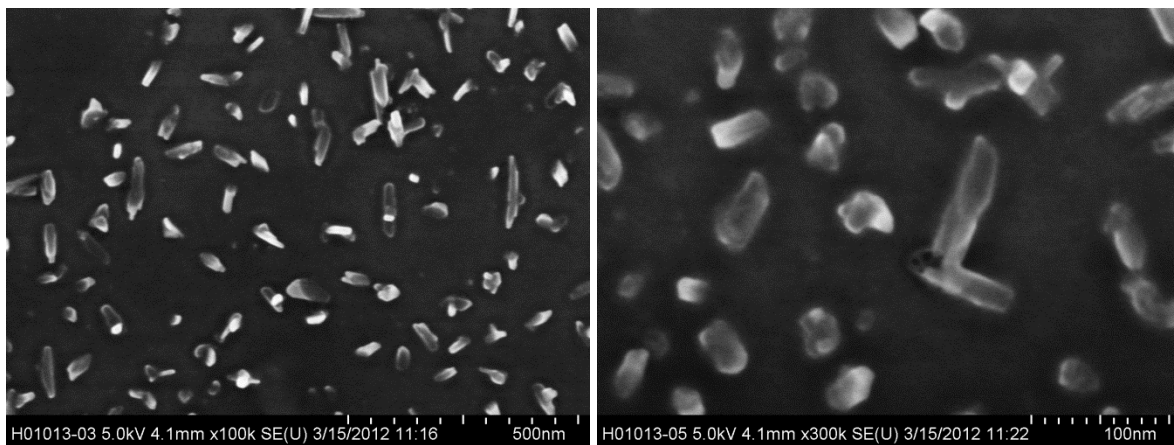


Abb. 4.2.2.1.C: SEM-Aufnahmen von TiO_2 Nanopartikeln $\text{TiO}_2\text{-C}$ aus kalziniertem PF-PAA-3-TiO_2

Abbildung 4.2.2.1.C zeigt SEM-Aufnahmen von $\text{TiO}_2\text{-C}$, welches mit Hilfe des nahezu nicht aggregierenden Templatpolymers PF-PAA-3B hergestellt wurde. Wie in beiden vorher behandelten Fällen wurden TiO_2 -Nanoplättchen erhalten. Diese waren mit einer mittleren Länge von 34 nm und einer Standardabweichung von 13 nm geringfügig kleiner als bei $\text{TiO}_2\text{-B}$.

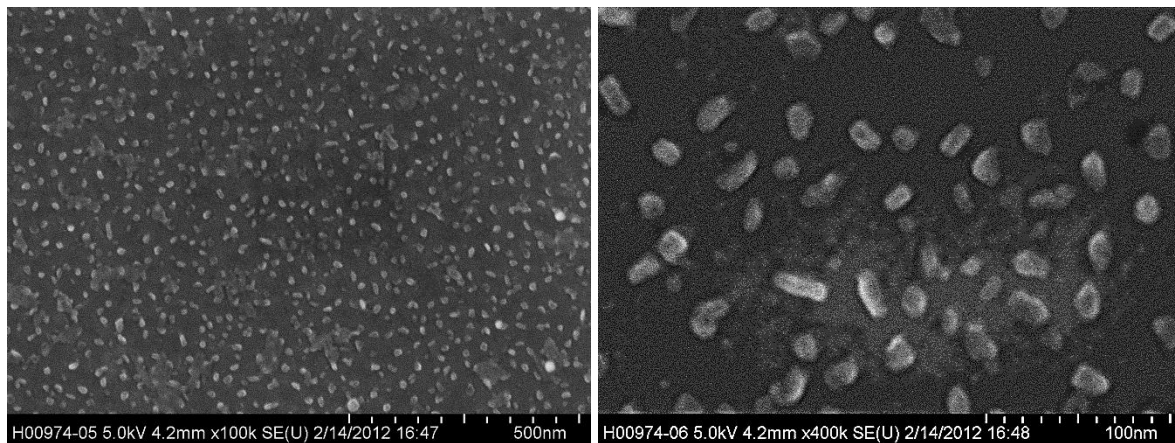


Abb. 4.2.2.1.D: SEM-Aufnahmen von TiO_2 Nanopartikeln $\text{TiO}_2\text{-D}$ aus kalziniertem PEG-PF-TiO_2

In Abbildung 4.2.2.1.D sind SEM-Aufnahmen von $\text{TiO}_2\text{-D}$ dargestellt, für dessen Synthese das PEGylierte Templatpolymer **PEG-PF-B** verwendet wurde. Wie in allen anderen Fällen lagen TiO_2 -Nanoplättchen vor. Diese waren mit einer mittleren Länge von 19 nm und einer Standardabweichung von 4 nm kleiner als bei $\text{TiO}_2\text{-B}$.

4.2.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Wie erwartet führte die Verwendung des zur Aggregation neigenden Templatpolymers **PF-PAA-1** zu einer Mischung aus Partikeln unterschiedlicher Größenordnung, da aggregiertes **PF-PAA-1** zur Bildung großer TiO_2 -Partikel führte. Verwendete man dagegen die Templatpolymere **PF-PAA-2**, **PF-PAA-3B** und **PEG-PF-B**, deren Aggregation aufgrund ihrer Struktur unterdrückt war, entstanden TiO_2 -Partikel der Größenordnung von Einzelmolekülen der Template.

Die hergestellten TiO_2 -Nanopartikel waren anders als erwartet weder zylindrisch noch stäbchenförmig. Stattdessen wurden in allen Fällen Plättchen erhalten, die sich jedoch in ihrer Form und Abmessungen je nach verwendetem Templat unterschieden. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten wäre laterale Aggregation, also eine parallele Anordnung mehrerer Stäbchen. Dagegen sprachen allerdings die geringe Aggregationsneigung der verwendeten Polymere, sowie die Tatsache, dass die Partikelgrößen allenfalls geringfügig über den für Einzelmoleküle der Templatpolymere erwarteten Größen lagen. Weiterhin enthielt die Struktur der Partikel, soweit durch SEM auflösbar, keine Hinweise auf einen Aufbau aus linearen, parallelen Bausteinen. Eine andere mögliche Erklärung war ein mehrstufiger Mechanismus, bei dem zunächst TiO_2 -Nanozylinder entstanden waren, welche daraufhin aufgrund ihrer geringen Wandstärke und Neigung zur Oberflächenminimierung kollabierten. Dieser Prozess war analog zum durch *Meizhen Yin* beschriebenen Kollaps von ähnlich hergestellten TiO_2 -Hohlkugeln zu Ringen.¹⁴⁶ In Abbildung 4.2.2.2.A ist dieser Prozess schematisch dargestellt.

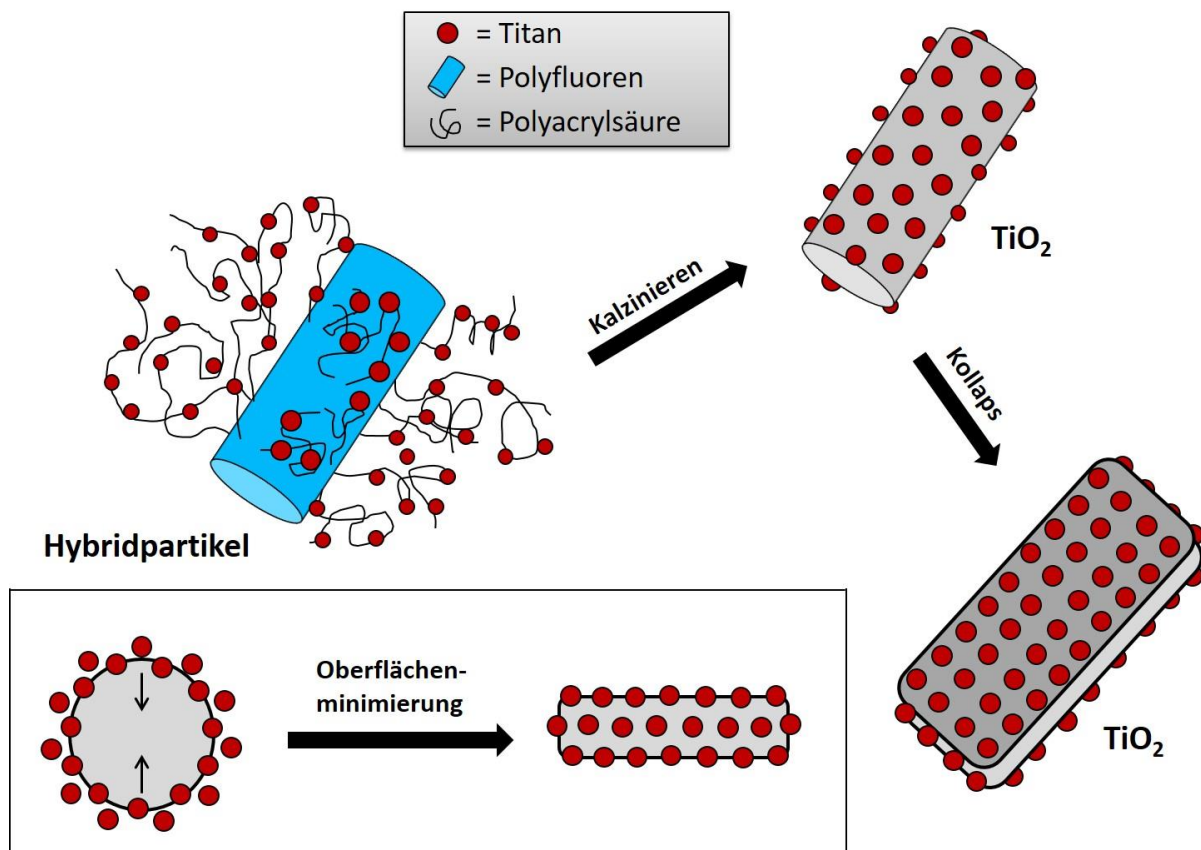


Abb. 4.2.2.2.A: Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus der Entstehung von TiO_2 -Nanoplättchen bei Verwendung eindimensionaler Template. Im Kasten: Kollaps der Zylinder, gezeigt am Querschnitts der beteiligten Körper

Die Form der TiO_2 -Plättchen war nicht genau definiert. Jedoch waren die meisten beobachteten Plättchen länglich, wobei Länge der Partikel etwa der doppelten Breite entsprach. Dies stand im Einklang mit dem vorgeschlagenen Entstehungsmechanismus, bei dem die Plättchen aus Zylindern gebildet wurden.¹⁴⁶

Um zu überprüfen, inwieweit die Abmessungen der TiO_2 -Partikel mit den DP der Haupt- und Seitenketten der Templatpolymere korreliert waren, wurden die in Tab. 4.2.2.2.A zusammengefassten, aus GPC-Ergebnissen bestimmten relativen DP der unpolaren Vorläufer-PF sowie die durch NMR bestimmten DP der Seitenketten miteinander verglichen.

Tab. 4.2.2.2.A. Korrelation der Partikellängen mit den D_p der Haupt- und Seitenkettenpolymere

Partikel	Templat	Länge	Breite	Hauptkette D_p^{GPC}	Seitenkette	Seitenkette D_p^{NMR}
TiO_2 -B	PF-PAA-2	44 ± 19 nm	18 ± 6 nm	21	PAA	131
TiO_2 -C	PF-PAA-3B	34 ± 13 nm	18 ± 3 nm	19	PAA	42
TiO_2 -D	PEG-PF-B	19 ± 4 nm	10 ± 1 nm	10	PEG	18

Aus Tab. 4.2.2.2.A ist erkennbar, dass die mittlere Länge der Partikel mit dem DP der Hauptketten korreliert war. Da die Länge der Partikel durch Vermessen von SEM-Bildern ermittelt wurde, waren die ermittelten Werte aufgrund der geringen Anzahl an Messungen ungenau. Des Weiteren wurden die DP der Hauptketten aus GPC-Messungen bestimmt und waren folglich nur Relativwerte. Aus diesen Gründen war eine quantitative Diskussion der Korrelation nicht sinnvoll.

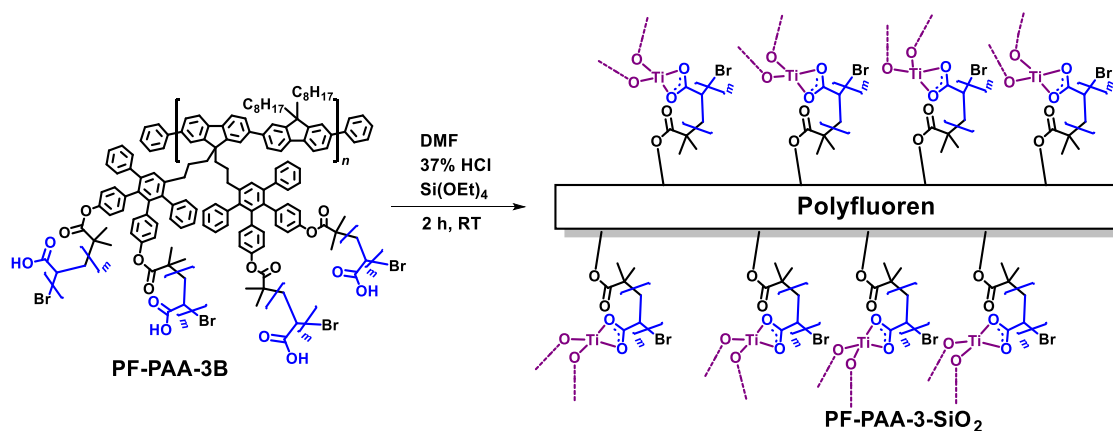
Weiterhin war ein Zusammenhang zwischen dem DP der gepfropften Polymere und der Breite der Partikel erkennbar. Allerdings war die Breite der Partikel **TiO₂-B** geringer, als bei Verwendung des Templatpolymers **PF-PAA-2** mit durchschnittlich 131 PAA-Einheiten pro Kette zu erwarten war. Dies war wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Funktionalisierungsdichte von **PF-PAA-2** nur halb so hoch wie im Fall von **PF-PAA-3B** war. Dadurch konnten die PAA-Ketten dichter packen, so dass das hohe DP zu einer geringeren Erhöhung der Breite des Templatpolymers und folglich der TiO₂-Partikel führten.

Das mit Hilfe eines PEGylierten Templats **PEG-PF-B** synthetisierte **TiO₂-B** hatte eine ähnliche Struktur wie die unter Verwendung von Templaten mit PAA-Seitenketten hergestellten Partikel. Die geringe Standardabweichung der Partikelbreite war wahrscheinlich auf die extrem geringe PD der PEG-Ketten (1,05) zurückzuführen.

4.3 Vergleich der Sol-Gel-Reaktionen mit Ti- und Si-Vorläufern

4.3.1 Synthese und Charakterisierung von PF-SiO₂ Hybridmaterialien

Die Sol-Gel-Reaktion des Templatpolymers **PF-PAA-3B** wurde unter den zuvor verwendeten Bedingungen mit dem Silizium-Vorläufer Tetraethylorthosilicat (Si(OEt)₄) durchgeführt, um die erhaltenen Hybridpartikel und SiO₂-Partikel mit TiO₂-Partikeln zu vergleichen. Die Reaktion wurde wie in Schema 4.3.1.A gezeigt durchgeführt.



Schema 4.3.1.A: Säure-katalysierte Sol-Gel-Reaktion des Templatpolymers **PF-PAA-3B** mit Si(OEt)₄ in DMF

Der durch DLS bestimmte R_H der Hybridpartikel **PF-PAA-3-SiO₂** betrug 24 nm und lag somit, wie bei den zuvor diskutierten TiO₂-Polymer-Hybridpartikeln, im Bereich des R_H des eingesetzten Templatpolymers. Es wurden durch Drop-Casting hergestellte Filme der Partikel mit SEM untersucht. In Abbildung 4.3.1.B sind zwei exemplarische Bilder dargestellt.

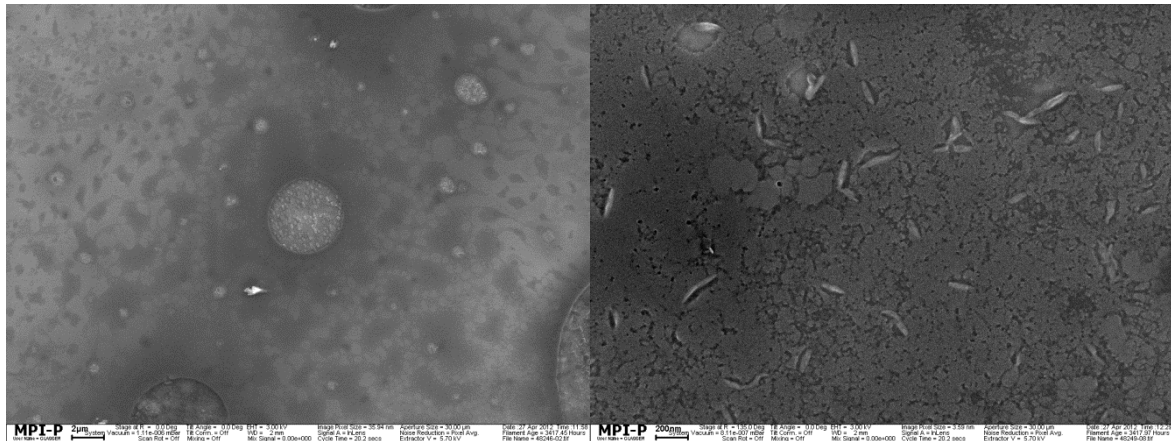


Abb. 4.3.1.B: SEM-Aufnahmen von durch Drop-Casting hergestelltem PF-PAA-3-SiO₂ Film

Man erkennt aus Abb. 4.3.1.B, dass unregelmäßige, stellenweise rissige Filme erhalten wurden. Wie bei den TiO₂-PF-Hybridpartikeln sind in diesen keine Einzelpartikel identifizierbar.

4.3.2 SEM-Untersuchung der SiO₂-Partikel

PF-PAA-3-SiO₂ wurde unter den gleichen Bedingungen wie TiO₂-PF-Hybridpartikel kalziniert. In den Abbildungen 4.3.2.A und 4.3.2.B sind SEM-Aufnahmen der mit unterschiedlichen Morphologien erhaltenen SiO₂-Partikel dargestellt.

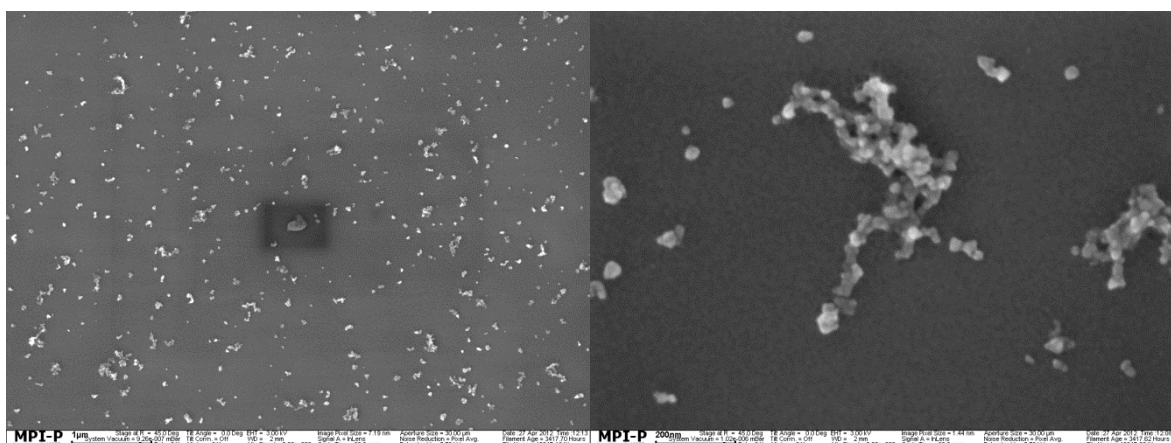


Abb. 4.3.1.B: SEM-Aufnahmen von SiO₂ Nanopartikeln aus kalziniertem PF-PAA-3-SiO₂

In Abbildung 4.3.1.B ist zu sehen, dass Partikel mit wenig definierter Struktur erhalten wurden. Die mittlere Länge lag bei 45 nm mit einer Standardabweichung von 14 nm. Diese SiO₂-Partikel lagen zum Großteil aggregiert vor, wobei die Aggregate ebenfalls keine definierte Struktur aufwiesen. Neben den

in Abb. 4.3.1.B gezeigten Partikeln wurden die in Abbildung 4.3.1.C dargestellten stäbchenförmigen Partikel gefunden.

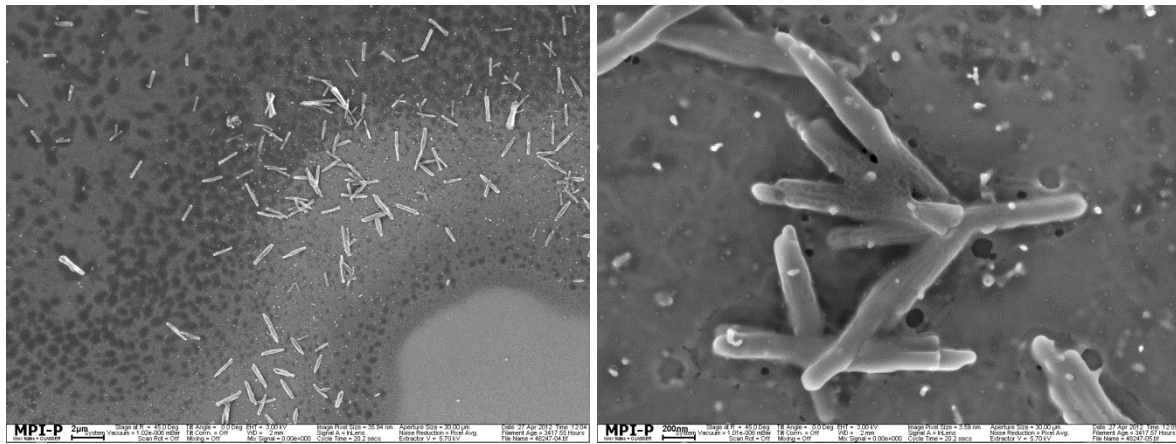


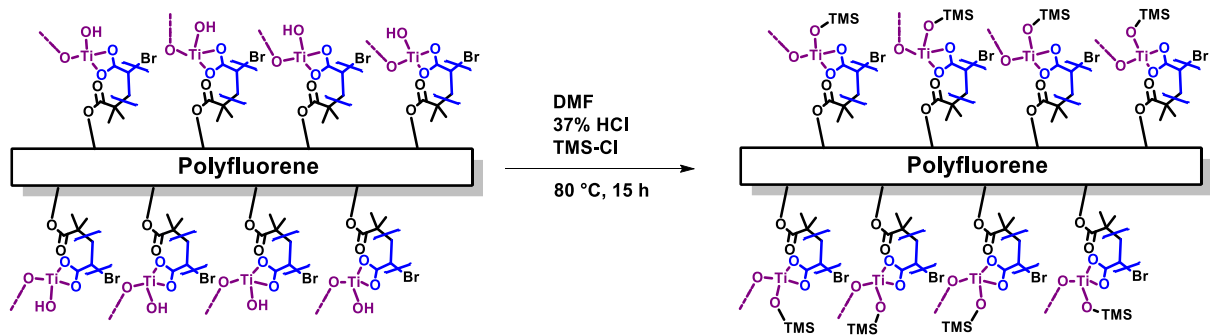
Abb. 4.3.1.C: SEM-Aufnahmen von stäbchenförmigen SiO_2 -Partikeln aus kalziniertem **PF-PAA-3-SiO₂**

Die Stäbchen hatten eine mittlere Länge von $1,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$ und eine mittlere Breite von $213 \pm 44 \text{ nm}$. Folglich können diese nicht aufgrund der Verwendung des Templatpolymers **PF-PAA-3B** entstanden sein. Aufgrund der morphologischen Inhomogenität und Undefiniertheit der erhaltenen SiO_2 -Partikel kann gefolgert werden, dass Templatpolymere mit PAA-Seitenketten nicht für die Synthese von Hybridpartikeln und SiO_2 -Partikeln aus dem Silizium-Vorläufer $\text{Si}(\text{OEt})_4$ geeignet sind.

4.3.3 In-Situ Hydrophobierung von TiO_2 - und SiO_2 -Partikeln

Es wurden Versuche zur Hydrophobierung von PF- TiO_2 - und PF- SiO_2 -Hybridpartikeln durchgeführt. Einerseits sollte somit deren Redispersierbarkeit verbessert werden. Weiterhin sollten die Aggregationsneigung der Hybridpartikel verringert werden und eventuelle Effekte auf die Morphologie nach dem Kalzinieren untersucht werden.

Die Hydrophobierung sollte durch Trimethylsilylierung der nach der Sol-Gel-Reaktion übriggebliebenen, freien OH-Gruppen an den Titan oder Silizium-Atomen erreicht werden. Hierzu wurde, wie in Schema 4.3.3.A gezeigt, Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl) hinzugegeben und die Temperatur für 15 h auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Diese Bedingungen sind analog zu den in der Literatur beschriebenen Trimethylsilylierungen in saurem Milieu, welche oft in einer Mischung aus TMS-Cl (Siedepunkt = $57 \text{ }^\circ\text{C}$) und Hexamethyldisiloxan (Siedepunkt = $101 \text{ }^\circ\text{C}$) unter Rückfluss durchgeführt wird.^{303,304}



Schema 4.3.1.A: Trimethylsilylierung der Hybridpartikel am Beispiel von **PF-PAA-3-TiO₂**

Da die Trimethylsilylierung direkt ohne Aufarbeitungsschritte nach der Sol-Gel-Reaktion durchgeführt wurden, fand diese ebenfalls unter sauren Bedingungen statt. Aus diesem Grund war die hohe Reaktionstemperatur notwendig, da entstehendes HCl nicht abgefangen werden kann.

Bereits nach unter 1 h entstand im Fall der Ti-haltigen Hybridpartikel ein Niederschlag. Dieser war bis auf DMSO, in welchem der Niederschlag eine partielle Dispergierbarkeit zeigte, in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die überstehende Lösung wurde nach Filtration mit einem Porendurchmesser von 5 µm mit DLS untersucht. Es wurde keine Streuung detektiert, was darauf hindeutet, dass alle Partikel zu makroskopischem TiO₂-Polymer-Hybridmaterial aggregiert sind. Wahrscheinlich führte die erhöhte Temperatur zu einer starken Erhöhung der Kondensationsrate, so dass die Gelbildung aus den Sol-Partikeln schneller als die Schützung der Ti-OH-Gruppen verlief und folglich zu Vernetzung führte.

Im Fall der Si-haltigen Hybridpartikel entstand zum Ende der Reaktion eine verglichen mit den Ti-haltigen Partikeln geringe Menge an faserigem Niederschlag. Trotzdem wurde nach Filtration durch Spritzenfilter mit 5 µm Poren bei DLS-Messungen ebenfalls keine interpretierbare Streuintensität detektiert. Dies zeigt, dass in der Lösung hauptsächlich Aggregate mit >5 µm Durchmesser vorlagen. Die Begründung hierfür ist analog zum oben diskutierten Beispiel mit Ti-haltigen Hybridpartikeln.

4.4 Zusammenfassung

Drei unterschiedliche, nicht oder schwach aggregierende PF-Kammpolymere wurden als Template für die Herstellung von Polymer-Metalloxid-Hybridpartikeln verwendet. Die Hybridpartikel zeigten eine ähnlich geringe Aggregationstendenz wie die Templatpolymere. Die Verwendung von aggregierenden Kammpolymeren als Templat führte dagegen zu noch stärker aggregierenden Hybridpartikeln. Durch gravimetrische, thermogravimetrische und NMR-Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Partikel etwa 50gew% DMF und etwa den aus der Stöchiometrie erwarteten Ti-Anteil enthalten. Die gefällten Partikeln waren allenfalls in DMSO und in DMF partiell redispersierbar. Daher wurden Versuche zur

Hydrophobierung mit TMS-Cl durchgeführt. Diese führten jedoch aufgrund der notwendigen Bedingung zu Gelbildung und somit nicht zum Erfolg.

Die Ti-haltigen Hybridpartikel wurden bei 550 °C kalziniert, wobei das erhaltene TiO₂ in der Anatas-Modifikation mit einer Kristallitgröße von 2,6 nm vorlag. Aus SEM-Untersuchungen wurde deutlich, dass zwar formanisotrope Nanopartikel, jedoch keine Nanostäbchen oder Zylinder erhalten wurden. Es wurde ein Entstehungsmechanismus mit TiO₂-Nanozylindern als Zwischenstufe postuliert, bei welchem analog zu den von *Meizhen Yin* hergestellten TiO₂-Nanoringen die dreidimensionale Struktur der TiO₂-Partikel beim Kalzinieren kollabiert. Es wurde weiterhin gezeigt, dass eine qualitative Korrelation zwischen den Abmessungen der TiO₂-Partikel und den Polymerisationsgraden der Haupt- und Seitenkettenpolymere besteht. Dies bestätigt, dass die Polymere als Template fungiert haben. Die allerdings nicht die gewünschte Morphologie erhalten wurde, scheint diese Methode zur Herstellung von TiO₂-Nanostäbchen oder Nanozylindern ungeeignet. Möglicherweise kann die Formanisotropie durch die Verwendung kürzerer Seitenketten in den Kammpolymeren erhöht werden. Solche Polymere sind allerdings synthetisch schwerer zugänglich, wenn diese wie im Fall der PF-*graft*-PAA Templatpolymere durch „*grafting from*“ hergestellt werden. Insgesamt scheinen solche Templatgesteuerten Methoden zur Herstellung formanisotroper Nanopartikel aufgrund des hohen synthetischen Aufwandes den in Kapitel 1.3 beschriebenen unterlegen zu sein, da bereits eine Vielzahl an einfacheren Methoden mit guter Produktkontrolle bekannt ist. Möglicherweise sind TiO₂-PF-Hybridpartikel für Anwendungen in Kompositen geeignet. Hierfür bedarf es jedoch weiterer Optimierungen, vor allem bezüglich der Redispersierbarkeit in anderen Lösungsmitteln.

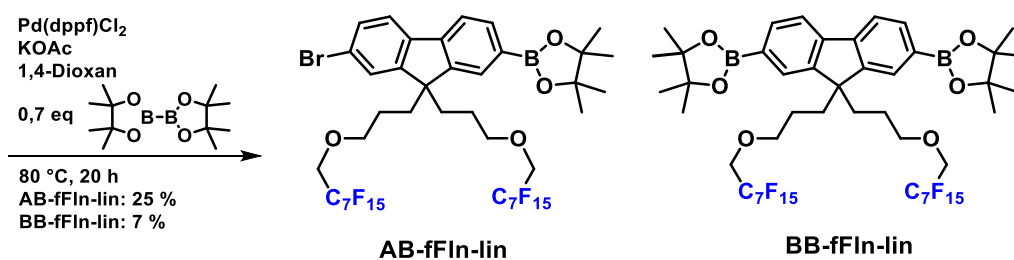
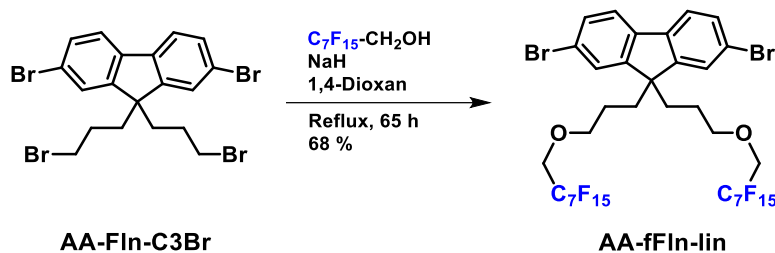
5. Synthese und Charakterisierung von Polyfluorenen mit R^F in den Seitenketten

Wie zu Beginn dieser Arbeit erwähnt, zeichnen sich PF, neben ihrer für die Nutzung als Template entscheidenden Starrheit, durch ihre optoelektronischen Eigenschaften aus. Aufgrund ihrer hohen Bandlücke im Bereich von 3 eV kommen PF vor allem in blauen PLEDs als aktive Schicht⁹⁸ oder als Hilfsschicht zur Steigerung der Effizienz^{263,274} zum Einsatz. Wie in Kapitel 1.2.1 ausführlich beschrieben, spielt für die Herstellung von Mehrschicht-LEDs das Löslichkeitsverhalten der Komponenten eine große Rolle. Eine Möglichkeit eine gegenüber 9,9-dialkylierten PF orthogonale Löslichkeit zu erreichen, bestand im Einbau von Perfluoralkyl-Ketten (R^F). Da lange R^F zu persistenten, toxischen Abbauprodukten führen können, wurden, wie in diesem Kapitel beschrieben, PF mit vielen kurzen R^F in den Seitenketten hergestellt und auf ihre orthogonale Prozessierbarkeit und Eignung als Materialien für PLEDs hin untersucht.

5.1 Synthese und Charakterisierung von fPF

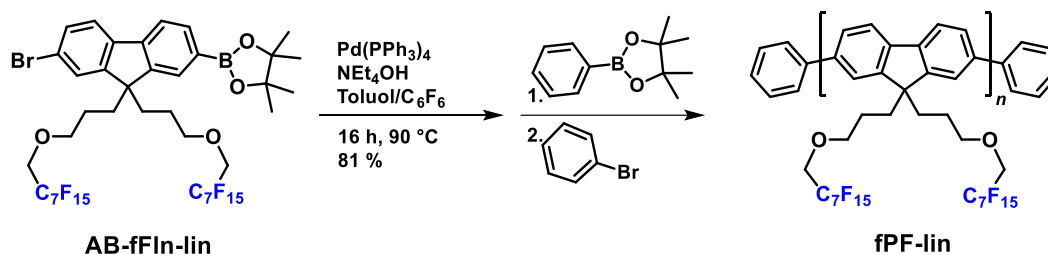
5.1.1 Synthese von PF mit linearen R^F-Seitenketten

Die Synthese eines PF mit linearen, größtenteils perfluorierten Seitenketten (**fPF-lin**) wurde ausgehend von dem 3-Brompropyl-substituierten Fluoren **AA-FIn-C3Br** in drei Schritten durchgeführt. Wie in Schema 5.1.1.A gezeigt, wurden im ersten Schritt die R^F-Seitenketten durch eine *Williamsonsche Ether-Synthese* an **AA-FIn-C3Br** mit 68 % Ausbeute gekuppelt. Das Produkt wurde in einer *Miyaura-Borylierung* Palladium-katalysiert mit 0,7 Äquivalenten **B₂Pin₂** boryliert, wobei eine säulenchromatographisch gut trennbare Mischung aus Edukt, monosubstituiertem AB-Monomer **AB-fIn-lin** und disubstituiertem BB-Monomer **BB-fIn-lin** erhalten wurde. Die verwendete Menge an **B₂Pin₂** wurde dahingehend optimiert, dass die maximale Ausbeute des AB-Monomers erreicht wurde. Alle drei erhaltenen Hauptprodukte können für die *Suzuki*-Polymerisation verwendet werden, wobei das AB-Monomer erwartungsgemäß zum höchsten Molekulargewicht führt, da das Verhältnis der Funktionen genau 1 ist. Die doppelt funktionalisierten Monomere haben jedoch den Vorteil, dass diese mit anderen konjugierten Monomeren alternierend copolymerisiert werden können.



Schema 5.1.1.A: Synthese des AB-Monomers mit dem BB-Monomer als Nebenprodukt

Im letzten Schritt wurde das erhaltene **AB-fFln-lin**, wie in Schema 5.1.1.B gezeigt, unter *Suzuki*-Bedingungen polymerisiert. Die Reaktion wurde aufgrund der limitierten Toluol-Löslichkeit des Produkts in einer 2:1-Mischung aus Toluol und Hexafluorbenzol (C_6F_6) durchgeführt. Die sonstigen Reaktionsbedingungen waren analog zu den in Kapitel 2 beschriebenen *Suzuki*-Polykondensationen.



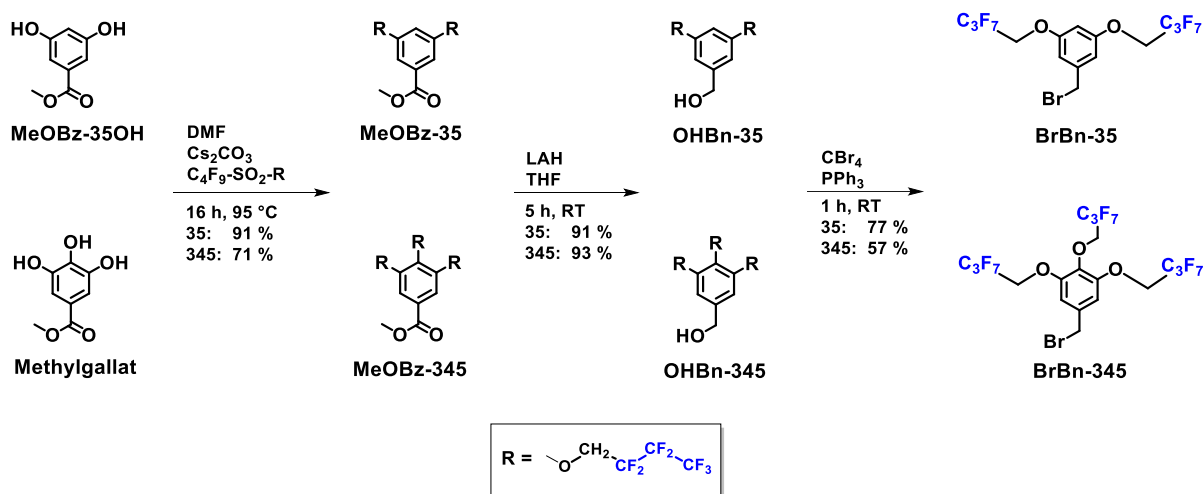
Schema 5.1.1.B: Synthese von *fPF-lin* durch *Suzuki*-Polykondensation von *AB-fFln-lin*

Die entstandenen Polymere wurden nach der Reaktion durch sukzessive Zugabe von Phenylboronsäurepinacolester und Brombenzol von aktiven Kettenenden befreit („*endcapping*“), da reaktive Gruppen beim Einsatz in elektronischen Bauteilen degradieren und damit die Lebensdauer stark einschränken können.¹⁰³ Es wurden Polymere mit Molekulargewichten $M_n > 20,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ in über 80% Ausbeute erhalten.

5.1.2 Synthese von PF mit kurzen, verzweigten R^F in den Seitenketten

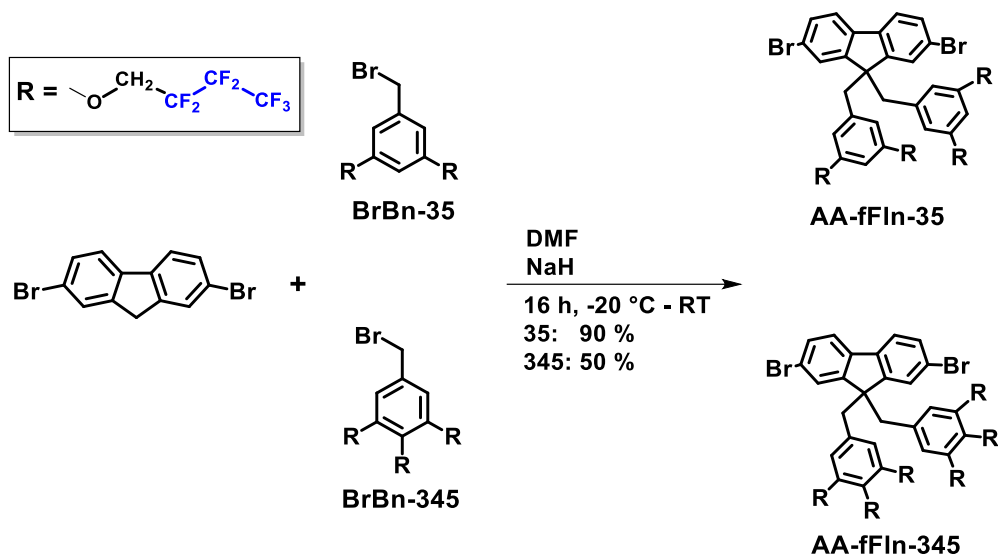
Um PF mit einer hohen Anzahl an kurzen R^F in den Seitenketten herzustellen, mussten zunächst gut kuppelbare Verzweigungseinheiten synthetisiert werden. Um einen Verzweiger mit drei R^F -Armen

herzustellen, wurde Methylgallat als Ausgangsstoff gewählt. Wie in Schema 5.1.2.A gezeigt ist, wurde für die Synthese von zweiarmigen Verzweigern dessen 3,5-disubstituiertes Derivat 3,5-Dimethoxy-methylbenzoat verwendet.



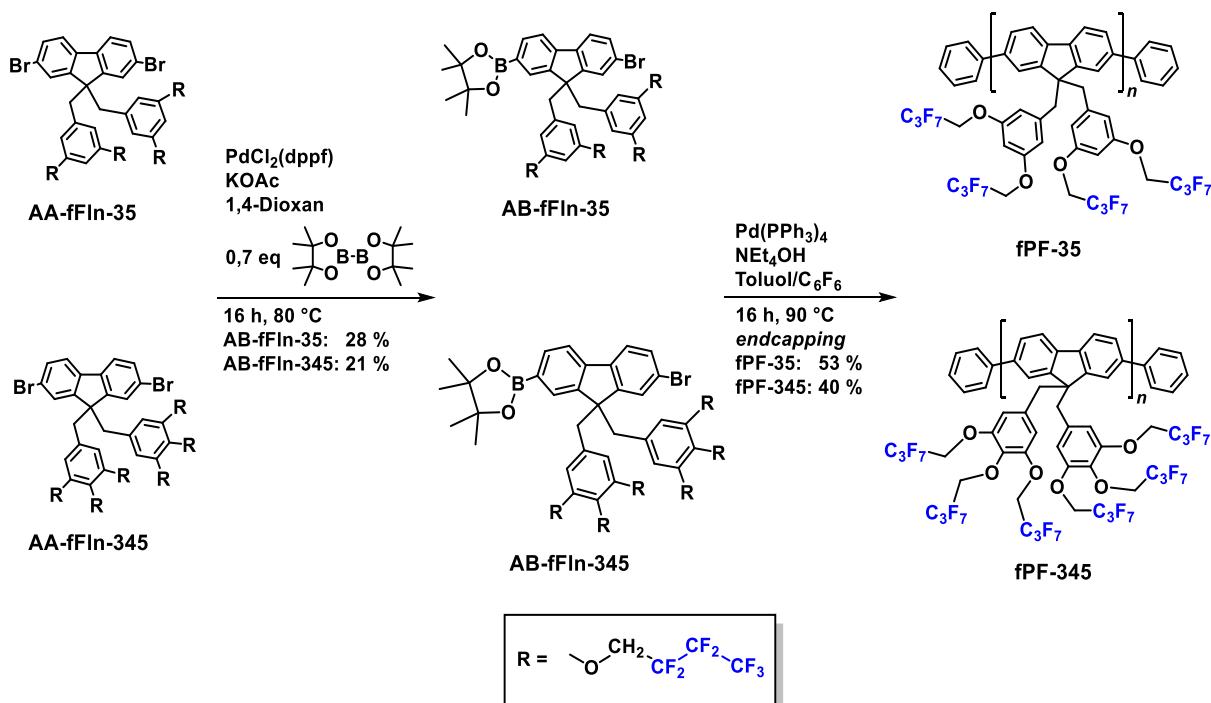
Schema 5.1.2.A: Synthese von di- und trisubstituierten aromatischen Verzweigungseinheiten

Da die Perfluoralkylierung der Ausgangsstoffe mit den entsprechenden Halogeniden nicht möglich war, wurde stattdessen 1*H*,1*H*-Perfluorbutylnonaflrat, ein Reagenz mit perfluorierter Abgangsgruppe, nach Literaturmethode synthetisiert.³⁰⁵ Die perfluoralkylierten Produkte wurden mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) zu Benzylalkoholen reduziert, welche anschließend durch Appel-Reaktionen zu den Benzylbromiden **BrBn-35** und **BrBn-345** umgesetzt wurden. Bei der Synthese des disubstituierten Verzweigers **BrBn-35** waren die Ausbeuten in allen Reaktionsschritten außer der Reduktion höher, als bei der Synthese des trisubstituierten Verzweigers **BrBn-345**. Dies entspricht im Fall der Perfluoralkylierung der Erwartung, da eine nicht quantitativ verlaufende Reaktion an einer zusätzlichen Stelle stattfindet. Bei der Appel-Reaktion lässt sich die Differenz der Ausbeuten mit dem höheren sterischen Anspruch von **OHBn-345** erklären. Hieraus ergaben sich dramatische Unterschiede in der Ausbeute der in Schema 5.1.2.B dargestellten Kupplung der Benzylbromide an 2,7-Dibromfluoren. Während **BrBn-345** selbst nach sorgfältiger Optimierung der Reaktion nur mit maximal 50 % Ausbeute gekuppelt werden konnte, lief die Kupplung von **BrBn-35** mit 90% Ausbeute ab. Es wird angenommen, dass dieser große Unterschied aus dem sterischen Anspruch des Nucleophils resultiert, so dass kleinere elektrophile Substrate deutlich schneller reagieren können. Beim sterisch anspruchsvolleren Substrat **BrBn-345** spielen Konkurrenzreaktionen daher eine größere Rolle, was zur Minderung der Ausbeute führt und die Reinigung des Produkts erschwert. Demzufolge war die Isolierung des Produkts aus der Reaktion des Fluorens mit **BrBn-345** deutlich anspruchsvoller als nach der Funktionalisierung mit **BrBn-35**.



Schema 5.1.2.B: Kupplung von R^F -funktionalisierten Benzylbromiden an 2,7-Dibromfluoren

Die so hergestellten Fluorene wurden analog zu den in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Fluorenen mit linearen R^F in den Seitenketten mit einem Unterschuss von B_2Pin_2 Miyaura-boryliert und die erhaltene Mischung aus Edukt, mono- und diboryliertem Produkt säulenchromatographisch getrennt. Die monoborylierten Fluorene **AB-fFln-35** und **AB-fFln-345** wurden wie in Schema 5.1.2.C gezeigt als AB-Monomere für Suzuki-Homopolymerisationen verwendet.



Schema 5.1.2.C: Synthese von PF mit kurzen, verzweigten R^F in den Seitenketten

Im Gegensatz zu **fPF-345** wurde, wie aus Tabelle 5.1.2.A zu entnehmen, das Polymer **fPF-35** mit $M_n = 28.700 \text{ g mol}^{-1}$ und einer relativ engen Molekulargewichtsverteilung von 1,35 erhalten. Überraschenderweise wurden bei **fPF-345** nach der Fällung aus Methanol nur niedermolekulare Polymeren mit $M_n < 8.000 \text{ g mol}^{-1}$ und sehr geringer PD von 1,12 erhalten. Zieht man die hohen Molekulargewichte der Monomere in Betracht, lässt sich schließen, dass nur Oligomere mit einem mittleren DP von 5 erhalten wurden. Allerdings ist zu bedenken, dass GPC mit PS und PPP-Standards kalibriert wurde, so dass die erhaltenen Molekulargewichte relativ sind. Für **PFO** wurde gezeigt, dass bei Verwendung von PS-Standards das Molekulargewicht um den Faktor 2,7 überschätzt wird.⁹¹ Allerdings wirkt diesem Effekt im vorliegenden Fall entgegen, dass Perfluoralkylgruppen nur geringfügig höhere R_H aufweisen, jedoch um ein Vielfaches schwerer als Alkylgruppen mit der gleichen Zahl an Kohlenstoffatomen sind.³⁰⁶ Daher werden bei Verwendung von PS-Standards die Molekulargewichte von Polymeren mit hohem Fluoranteil deutlich unterschätzt.

Tabelle 5.1.2.A. GPC-Ergebnisse aller fPF (PS- und PPP-Standard, in THF, UV-Detektor)

	Ausbeute nach Fällung	χ_F^a	PS Standard			PPP Standard		
			M_n	M_w	PD	M_n	M_w	PD
fPF-lin	81%	54,6%	20.400	29.800	1,46	14.100	18.500	1,31
fPF-stat	68%	53,9%	13.500	19.800	1,50	9.700	13.100	1,36
fPF-alt	40%	53,1%	13.000	15.200	1,16	9.100	10.300	1,12
fPF-35	53%	46,8%	28.700	38.700	1,35	18.400	23.100	1,26
fPF-345	35%	52,1%	7.600	8.500	1,12	5.200	5.600	1,09

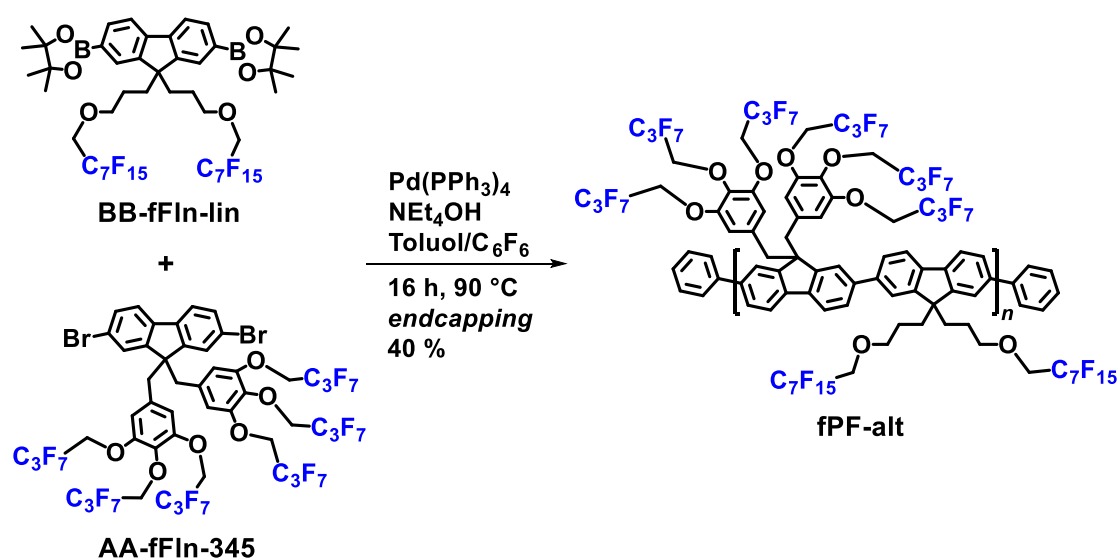
^a Fluorgehalt, bestimmt aus den Monomerstrukturen. Das Verhältnis der Monomere in **fPF-stat** wurde durch ¹H-NMR bestimmt.

Der selbst nach Optimierung der Temperatur, Konzentration, des Lösungsmittelgemisches und der Katalysatormengen vergleichsweise geringe DP wurde auf Abschirmung der reaktiven Positionen durch die Seitenketten der wachsenden Polymerkette zurückgeführt. Dieser Effekt war bei **fPF-345**, dessen Wiederholungseinheit 6 teilperfluorierte Ketten enthielt, besonders deutlich. Eine mögliche Erklärung der geringen PD aller Polymere ist fraktionierte Fällung aus Methanol. Dabei bleiben kleinere Oligomere in Lösung, während die hochmolekulare Fraktion ausfällt. Die Annahme wird durch die geringen Ausbeuten nach der Fällung gestützt, die auf die Existenz eines löslichen Anteils hinweisen. Eine Bestimmung des absoluten Molekulargewichts mittels GPC mit Mehrwinkel-Laser-

Lichtstredetektor (GPC-MALLS) war aufgrund der limitierten THF-Löslichkeit nicht möglich. Auch durch Beimischung von C₆F₆ konnte kein reproduzierbares Ergebnis erhalten werden.

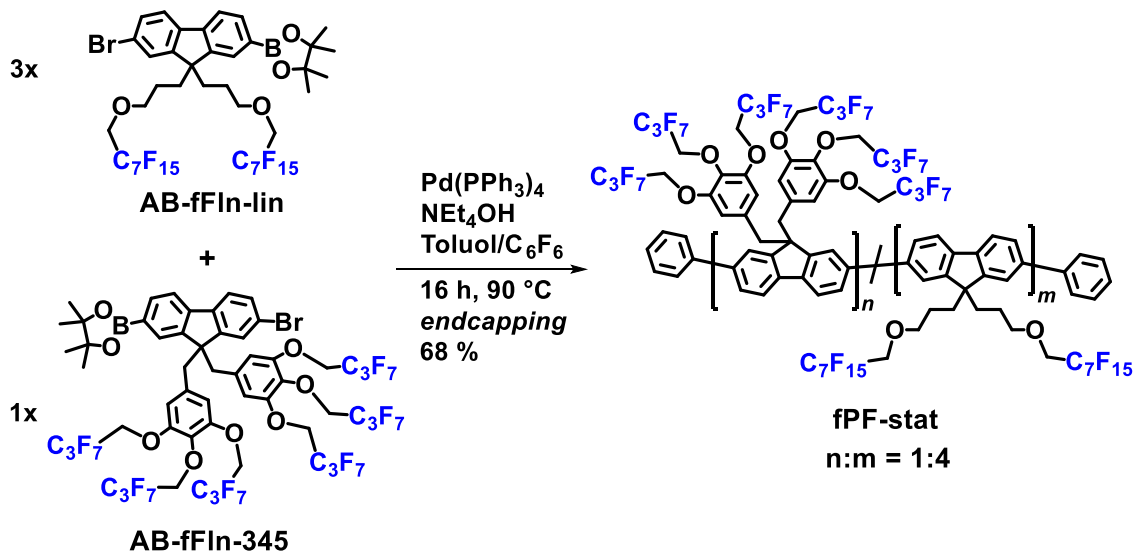
5.1.3 Synthese von Copolymeren mit linearen und verzweigten R^F in den Seitenketten

Um höhere Molekulargewichte bei Polymeren mit dreifach verzweigten R^F in den Seitenketten (**fFln-345**-Einheiten) zu erhalten, wurden statistische und alternierende Copolymere mit Fluorenen mit linearen R^F (**fFln-lin**) hergestellt. Für die Herstellung des alternierenden Copolymers wurde, wie in Schema 5.1.3.A zusehen, das zweifach Brom-funktionalisierte Monomer **AA-fFln-345** mit dem doppelt borylierten Monomer **BB-fFln-lin** Suzuki-copolymerisiert.



Schema 5.1.3.A: Synthese des alternierenden fPF-Copolymers **fPF-alt**

Für die statistische Copolymerisation wurden die entsprechenden AB-Monomere im Verhältnis 1:3 (verzweigt/linear) eingesetzt. Die Bedingungen der statistischen Copolymerisationen sind in Schema 5.1.3.B dargestellt.



Schema 5.1.3.B: Synthese des statistischen fPF-Copolymers **fPF-stat**

Die M_n der erhaltenen Copolymere **fPF-alt** und **fPF-stat** waren fast doppelt so hoch wie beim Homopolymer **fPF-345**. Dies weist auf eine Erhöhung der Reaktivität hin, wenn geringe Anteile des 6-fach verzweigten Monomers eingesetzt werden. Das Einbauverhältnis der Monomere wurde aus dem in Abb. 5.1.3.A dargestellten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **fPF-stat** bestimmt.

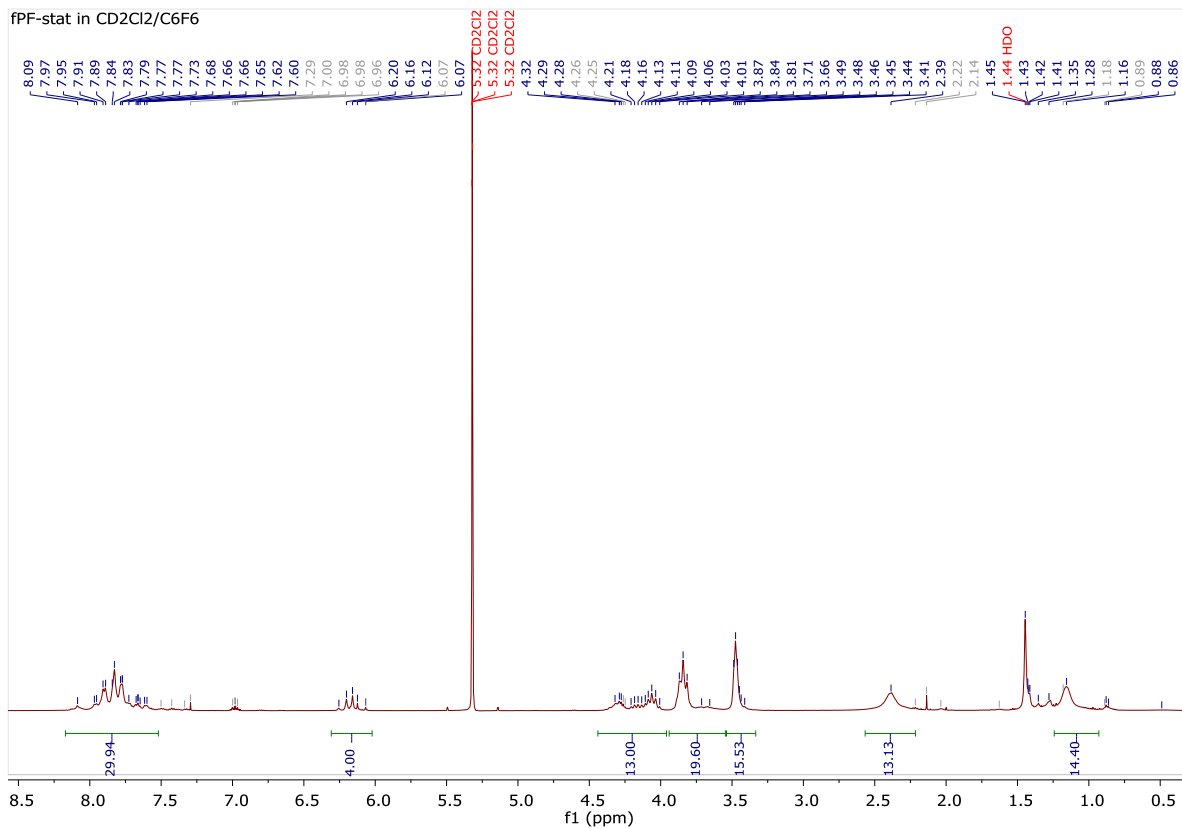


Abb. 5.1.3.A: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des statistischen fPF-Copolymers **fPF-stat**

Hierfür wurde das Integral der zu den vier aromatischen Protonen der Verzweiger-Gruppen gehörigen Peaks bei 6,16 ppm auf 4 gesetzt, um auf **fPF-345**-Einheiten zu kalibrieren. Da jede **fPF-345**-Einheit über sechs aromatische Protonen verfügte, betrug die Anzahl der zu **fPF-lin** gehörigen aromatischen Protonen $30 - 6 = 24$. Da die **fPF-lin**-Einheiten ebenfalls jeweils 6 aromatische Protonen enthielten, ergab sich die relative Menge an **fPF-stat** aus $\frac{24}{6} = 4$. Folglich lagen in **fPF-stat** die Monomere in einem Verhältnis von 1:4 vor, was einem Gehalt an verzweigten **fPF-345**-Einheiten von 20 % anstelle der theoretischen 25 % entsprach. Dies deutete, ebenso wie das relativ zu **fPF-alt** höhere Molekulargewicht von **fPF-stat**, auf eine geringere Reaktivität der **fIn-345**-Monomere verglichen mit den sterisch weniger anspruchsvollen **fIn-lin**-Monomeren hin.

5.2 Löslichkeitsverhalten der synthetisierten fPF

Da das Ziel darin bestand in perfluorierten Lösungsmitteln lösliche PF herzustellen, wurde das Löslichkeitsverhalten der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen fPFs untersucht. Dieses war bei allen Polymeren nahezu identisch und nicht vom Fluorgehalt oder Verzweigungsgrad abhängig. Frisch hergestellt waren die Polymere in Konzentrationen $>5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in C_6F_6 , α,α,α -Trifluortoluol und Freon-11 (CFCl_3) löslich. In für PF geeigneten, organischen Lösungsmitteln (DCM, Chloroform, THF, Toluol) zeigten die fPFs bei Raumtemperatur eine geringe Löslichkeit. In solchen Lösungsmitteln lösten sich die fPFs beim Erhitzen bis hin zu hohen Konzentration und fielen beim Abkühlen langsam wieder aus. Weiterhin waren die fPFs in Mischungen dieser Lösungsmittel mit mindestens 10% perfluorierten Cosolvens gut löslich. Aufgrund der limitierten Löslichkeit der fPFs in THF wurden diese für GPC-Messungen in einer Mischung aus THF mit 10% C_6F_6 gelöst. Die erhaltenen Ergebnisse waren reproduzierbar. Es wurden keine Hinweise auf Aggregation und Bildung von Niederschlägen während der Messungen gefunden, wenn ausreichend verdünnte Polymerlösungen eingesetzt wurden

Das beobachtete Löslichkeitsverhalten der fPFs entspricht der Erwartung. Somit ist das Ziel, neuartige PF mit guter Löslichkeit in perfluorierten und schlechter Löslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln herzustellen, erfüllt worden. Das Polymer **fPF-35** war, trotz seines relativ zu den anderen fPFs geringsten Fluoranteils, ausreichend fluorophil und organophob. Somit ist ein hochmolekulares fPF mit kurzen, verzweigten Perfluoralkylketten, welches die Anforderungen an die Löslichkeit erfüllt, erfolgreich synthetisiert worden.

5.3 Untersuchung durch UV-Vis Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Die UV-Vis Absorption- und Emissionscharakteristika in C₆F₆-Lösung sowie im Film, welche durch „*spin-coating*“ der jeweiligen Lösungen auf Quarz-Substrate hergestellt wurden, sind in Abbildung 5.3.A dargestellt und in Tabelle 5.3.A zusammengefasst.

Tabelle 5.3.A. Absorptions- und Emissionsdaten aller fPF in Lösung und Film verglichen mit PFO.⁷²

	Lösung				Film		
	λ_{abs}^{max}	λ_{em}^{max}	Stokes shift	ϕ_{PL}	λ_{abs}^{max}	λ_{em}^{max}	Stokes shift
	[nm]	[nm]	[nm]	[%]	[nm]	[nm]	[nm]
fPF-lin	386	412	26	68	388	420	32
fPF-stat	384	411	27	73	388	421	33
fPF-alt	379	410	31	81	387	414	27
fPF-35	376	407	31	78	378	411	33
fPF-345	371	405	34	85	384	420	36
PFO	389	417	28	78	383	425	42

Alle Polymere zeigten für PF typisches Absorptions- und Emissionsverhalten.^{95,107} In Lösung zeigten alle Absorptionsspektren eine breite, unstrukturierte Bande im Bereich zwischen 320 und 412 nm, deren Maxima im Bereich zwischen 371 und 386 nm lag. Sie ist dem π - π^* Übergang im Polymer zuzuordnen. Anders als die Absorptionsspektren zeigen die PL-Spektren eine strukturierte Emissionsbande mit einem Hauptpeak zwischen 405 und 412 nm sowie zwei vibronischen Progressionsbanden im höheren Wellenlängenbereich.

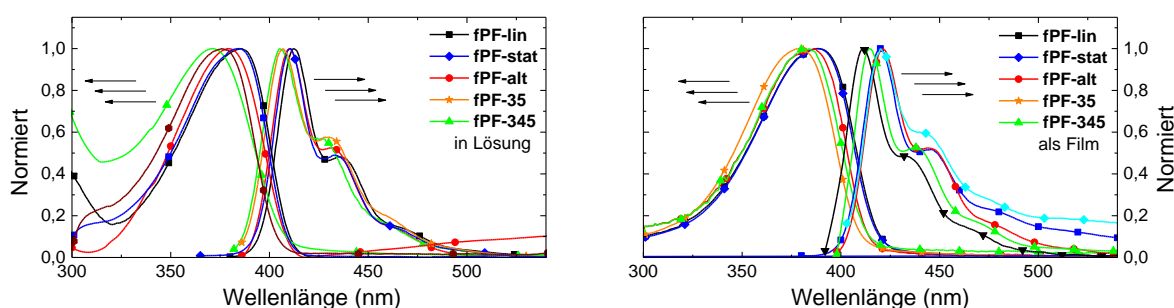


Abbildung 5.3.A: Absorptions- und PL-Emissionsspektren aller fPF in Lösung (links) und Film (rechts)

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen zeigten eine eindeutige, systematische hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und Onsets für Polymere mit sterisch anspruchsvolleren

Seitenketten, welche durch eine Verringerung der effektiven Konjugationslänge erklärbar ist. Diese Verringerung kam durch die zunehmende Verdrillung von benachbarten Monomereinheiten bei steigendem Raumanspruch der Seitenketten zustande.^{73,307–309} Auch die zunehmende Blauverschiebung der Emission von **fPF-lin** (412 nm) zu **fPF-345** (405 nm) wurde auf die unterschiedliche Konformation der Polymere zurückgeführt. Der von **fPF-lin** hin zu **fPF-345** ansteigende Stokes-Shift, welcher zwischen 26 und 34 nm lag, wurde ebenfalls durch zunehmende Verdrillung der Monomere in der PF-Hauptkette erklärt.³¹⁰ Diese Erklärung wurde von der Tatsache gestützt, dass die Blauverschiebung der Absorption im Allgemeinen stärker als die Blauverschiebung der Emission war, da das PF-Rückgrat nach Anregung eine relativ zum Grundzustand planarere Konformation annimmt, wobei auch die effektive Konjugationslänge gegenüber dem Grundzustand zunimmt.^{99,100}

Die Absorptions- und Emissionsspektren im Film zeigten, wie in Abb. 5.3.A erkennbar, ähnliche Charakteristiken wie in Lösung. Aufgrund von Festkörpereffekten waren alle Spektren bathochrom verschoben. Dieser Shift war nur bei **fPF-345** stark ausgeprägt (13 bzw. 15 nm), während die Spektren der anderen Polymere nur eine leichte bathochrome Verschiebung (2 – 8 nm) aufwiesen (Tab. 5.3.A). Die Ähnlichkeit der photophysikalischen Parameter des Homopolymers mit linearen Seitenketten **fPF-lin** mit dem statistischen Copolymer **fPF-stat**, welches 20% des Monomers mit sechs R_F-Ketten enthielt, können durch eine ähnliche Anordnung der Polymerketten im Festkörper erklärt werden. Aufgrund der Tatsache, dass nur ein kleiner Anteil der Seitenketten verzweigt war, war zu erwarten, dass beide Polymere eine ähnliche Konformation aufweisen und die beobachteten bathochromen Verschiebungen auf eine Planarisierung der Ketten im Festkörper zurückzuführen sind.^{311,312} Verglichen mit den Spektren der **fPF-lin** und **fPF-stat** Filme zeigte **fPF-alt** eine leichte hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums um 6 -7 nm, während die Absorption identisch blieb. Ein ähnliches Verhalten bereits bei Untersuchungen der Kristallstrukturen von **PFO** beobachtet.¹⁹⁰ Die ungleichmäßige Verschiebung der Absorptions- und Emissionmaxima wurde von den Autoren auf das Vorhandensein von kristallinen Domänen zurückgeführt. Dabei wurde angenommen, dass diese Domänen die Absorptionsspektren deutlich beeinflussen, während die Emission nahezu unverändert blieb. Es wurde also vermutet, dass die Ungleichmäßigkeit der Verschiebung durch unterschiedliche Konformationen des Rückgrats in kristallinen und amorphen Domänen hervorgerufen wurde.¹⁹⁰ Die geringfügige Rotverschiebung von **fPF-35** deutete darauf hin, dass das Polymer in Lösung und Film eine ähnliche Konformation aufweist. Verglichen mit **fPF-lin** und **fPF-stat** hatte **fPF-345** ein ähnliches Emissionsmaximum, während das Absorptionsmaximum geringfügig um 4 nm hypsochrom verschoben war. Dies ist eine Folge der sterisch anspruchsvolleren Einheiten mit 6 R_F-Armen.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute ϕ in Lösung wurde durch eine indirekte Methode gegen Chininsulfat Dihydrat ($\phi = 0,545$ in $0,5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$) als Referenz bestimmt.³¹³ Für das Polymer mit linearen Seitenketten **fPF-lin** wurde $\phi = 68 \%$ erhalten, was etwa im Bereich von **PFO** (78 %) liegt.³¹³ Beim statistischen Copolymer **fPF-stat** wurde eine leicht erhöhte ϕ von 73% bestimmt. Diese nahm mit bei alternierenden Copolymer **fPF-alt**, welches einen höheren Anteil an sperrigen, 6-fach verzweigten Seitenketten enthält, mit 81% weiter zu. Die ϕ des Homopolymers mit 4 R_F-Armen pro Monomereinheit **fPF-35** lag mit 78% nur geringfügig unter der ϕ von **fPF-alt**. Das sterisch anspruchsvollste Polymer mit 6 R_F-Armen pro Monomereinheit **fPF-345** zeigte mit 85% die höchste ϕ . Diese Ergebnisse zeigen, dass ϕ mit steigendem Raumanpruch der Seitenketten zunahm, was darauf hinweist, dass die sterisch anspruchsvollen Substituenten das Rückgrat besser gegen dynamische Lumineszenzlöschung durch Lösungsmittelmoleküle abschirmen.³¹⁴

6. PLEDs mit Polyfluorenen unter Ausnutzung der orthogonalen Löslichkeit

In diesem Kapitel werden PLEDs vorgestellt, in denen die in Kapitel 2 beschriebenen **PEG-PF** sowie die in Kapitel 5 beschriebenen **fPF** verwendet wurden. Diese haben wegen ihrer polaren bzw. perfluorierten Peripherie für PF besondere Lösungseigenschaften und können folglich aus orthogonalen Lösungsmitteln prozessiert werden. Das Konzept des orthogonalen Prozessierens ist in Kapitel 1.4.2 detailliert erläutert. Die Herstellung und Charakterisierung der PLEDs sowie die dazugehörigen AFM-Experimente wurden in der Gruppe von Prof. Emil List durchgeführt. Die Untersuchungen durch UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) wurden in der Gruppe von Prof. Norbert Koch an der Synchrotron-Photonenquelle BESSY II in Berlin durchgeführt.

6.1 Mehrschicht-LEDs mit PEG-PF als Elektronenleiter/Lochblocker Schicht

6.1.1 Anordnung der Energieniveaus im Dreischicht-System mit PEG-PF

Wie ebenfalls in Kapitel 1.4.2 ausgeführt, kann durch die Verwendung zusätzlicher Schichten die Ladungsinjektion und der Ladungstransport in LEDs erleichtert werden. Zusätzlich kann der Abfluss von Ladung aus der aktiven Schicht geblockt werden, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Exzitonen erhöht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden blau emittierende Dreischicht-LEDs hergestellt. Als Erstes wurde die Lochleiter/Elektronenblock-Schicht erzeugt. Hierfür wurde das Fluoren-Triphenylamin-Copolymer **TFB** aus Xylol durch „*spin-coating*“ auf PEDOT:PSS aufgetragen und durch einen „*hardbake*“-Prozess bei 200 °C unlöslich gemacht. Diese Methode wurde bereits in der Vergangenheit für die Herstellung von Doppelschicht-LED verwendet, ist jedoch nur für wenige Polymere anwendbar.²⁶³ Im nächsten Schritt wurde die emittierende Schicht, bestehend aus dem Pyren-Triphenylamin-Copolymer **PPyrTPA**, aus Toluol abgeschieden. Um Beschädigungen und Durchmischung dieser Schicht zu vermeiden, wurde die im nächsten Schritt aufgetragene Elektronenleiter/Lochblocker-Schicht aus dem zu Toluol orthogonalen Lösungsmittel Methanol abgeschieden. Hierfür wurde das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte PF mit PEG-Seitenketten **PEG-PF** verwendet. Die Strukturen der Materialien sind in Abb. 6.1.1.A dargestellt.

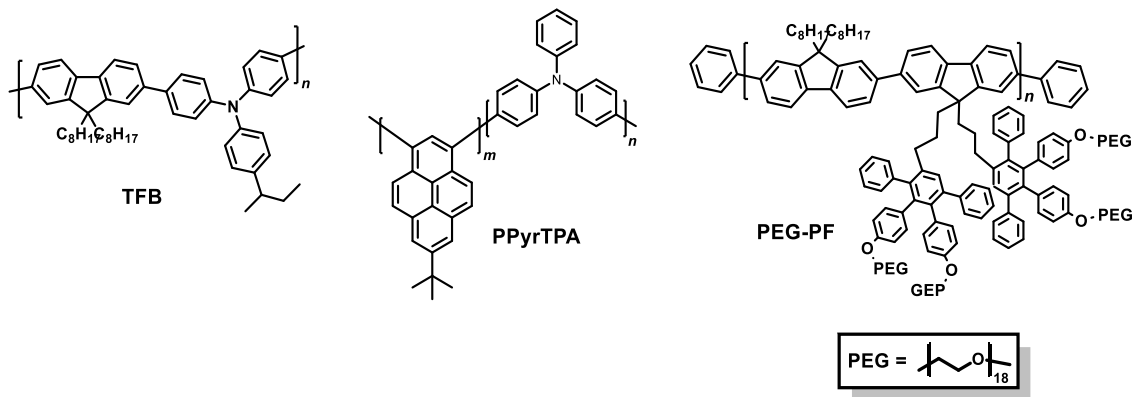


Abb. 6.1.1.A: Strukturen der für die Dreischicht-PLED verwendeten Materialien

Die Energien der Grenzorbitale an den Grenzflächen zwischen den Materialien wurden durch UPS ermittelt. Das Onset der Photoemission lag bei **TFB** 0,8 eV, bei **PPyrTPA** 1,0 eV und bei **PEG-PF** 1,5 eV unter dem Fermi-niveau (E_F). Die Austrittsarbeit W_A lag für **TFB** bei 4,5 eV, für **PPyrTPA** bei 4,7 eV und für **PEG-PF** bei 4,4 eV. Aus den Summen dieser Werte ergeben sich Ionisierungsenergien von 5,3 eV für **TFB**, 5,7 eV für **PPyrTPA** sowie 5,9 eV für **PEG-PF**. In Abbildung 6.1.1.B ist das vollständige Energiediagramm inklusive PEDOT:PSS-Schicht dargestellt. Dabei steht CBM für „conduction band minimum“ und ist somit das Äquivalent zum LUMO aus dem Bändermodell, während VBM für „valence band maximum“ steht und dem HOMO entspricht. Die Elektronenaffinitäten der Materialien ergeben sich aus der Differenz ihrer Ionisierungsenergien und ihrer optischen Bandlücken E_g , welche aus den Onsets der jeweiligen Absorptionsspektren bestimmt wurden.

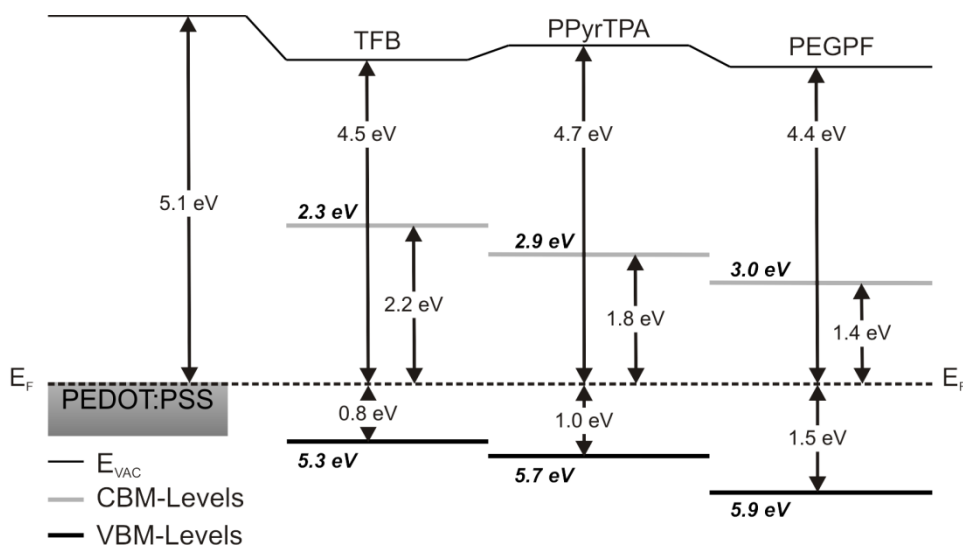


Abb. 6.1.1.B: Energieniveau-Diagramm der PEDOT:PSS/TFB/PPyrTPA/PEG-PF Mehrschicht-PLED Anordnung. Die Ionisierungsenergien (an den VBM-Levels) und Elektronenaffinitäten (an den CBM-Levels) sind kursiv eingezeichnet. Die Austrittsarbeiten W_A stehen an den Pfeilen zwischen dem E_F und dem Vakuumniveau.

Aus dem in Abb. 6.1.1.B dargestellten Energiediagramm ist erkennbar, dass das Vakuumlevel E_{vac} zwischen den Schichten versetzt war. Die mit $\Delta E_{\text{vac}} = -0,6$ eV größte Veränderung fand zwischen PEDOT:PSS und **TFB** statt. Diese war sowohl auf Grenzflächendipole als auch auf Bandverbiegung zurückzuführen.²⁶⁴ Es wurden weiterhin $\Delta E_{\text{vac}} = 0,2$ eV zwischen **TFB** und **PPyrTPA** sowie $\Delta E_{\text{vac}} = -0,3$ eV an der **PPyrTPA/PEG-PF**-Grenzfläche beobachtet. Diese wurden wahrscheinlich durch die Annahme einer Vorzugsausrichtung von intramolekularen Dipolen an den Grenzflächen verursacht.³¹⁵ Aus Abb. 6.1.1.B folgt, dass die untersuchte Dreischichtanordnung die Voraussetzungen bot, um die Ladungsträger in der emittierenden Schicht einzufangen. Sowohl zwischen **TFB** und **PPyrTPA** als auch zwischen **PPyrTPA** und **PEG-PF** lag ein Offset der CBM-Niveaus um 0,4 eV vor, was jeweils für die Elektroneninjektion aus **PEG-PF** in die emittierende Schicht, aber auch für ihre Extraktion ins **TFB** relevant war. Das Offset für die Lochinjektion aus **TFB** in die emittierende Schicht war mit 0,2 eV jedoch deutlich geringer als für die Extraktion ins **PEG-PF** (0,5 eV). Aufgrund dieser Asymmetrie der Barrieren war die Extraktion der Ladungsträger aus der emittierenden Schicht verglichen mit einschichtigen **PPyrTPA**-Bauteilen deutlich unterdrückt.

6.1.2 Untersuchung der Elektrolumineszenz und der Effizienz der Dreischichtanordnung

Um die Vorteile der Multischichtanordnung zu evaluieren, wurden zunächst Einschicht-PLEDs mit den drei Polymeren **TFB**, **PPyrTPA** und **PEG-PF** als aktive Schicht hergestellt. Diese hatten die Sandwich-Struktur ITO/PEDOS:PSS/Polymer/Ca/Al, wobei die Dicke der aktiven Schicht jeweils 50 nm betrug und für die maximale Lichtausbeute von PPyrTPA optimiert war. In Abbildung 6.1.2.A sind Ladungsdichten und Leuchtdichten der Einschicht-PLEDs in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (J-V-L Charakteristika), sowie die dazugehörigen Emissionsspektren gezeigt. Die daraus ableitbaren Parameter (Onsetspannung der Elektrolumineszenz U_{onset} , maximale Leuchtdichten sowie Lichtausbeuten η) sind in Tabelle 6.1.2.A zusammengefasst.

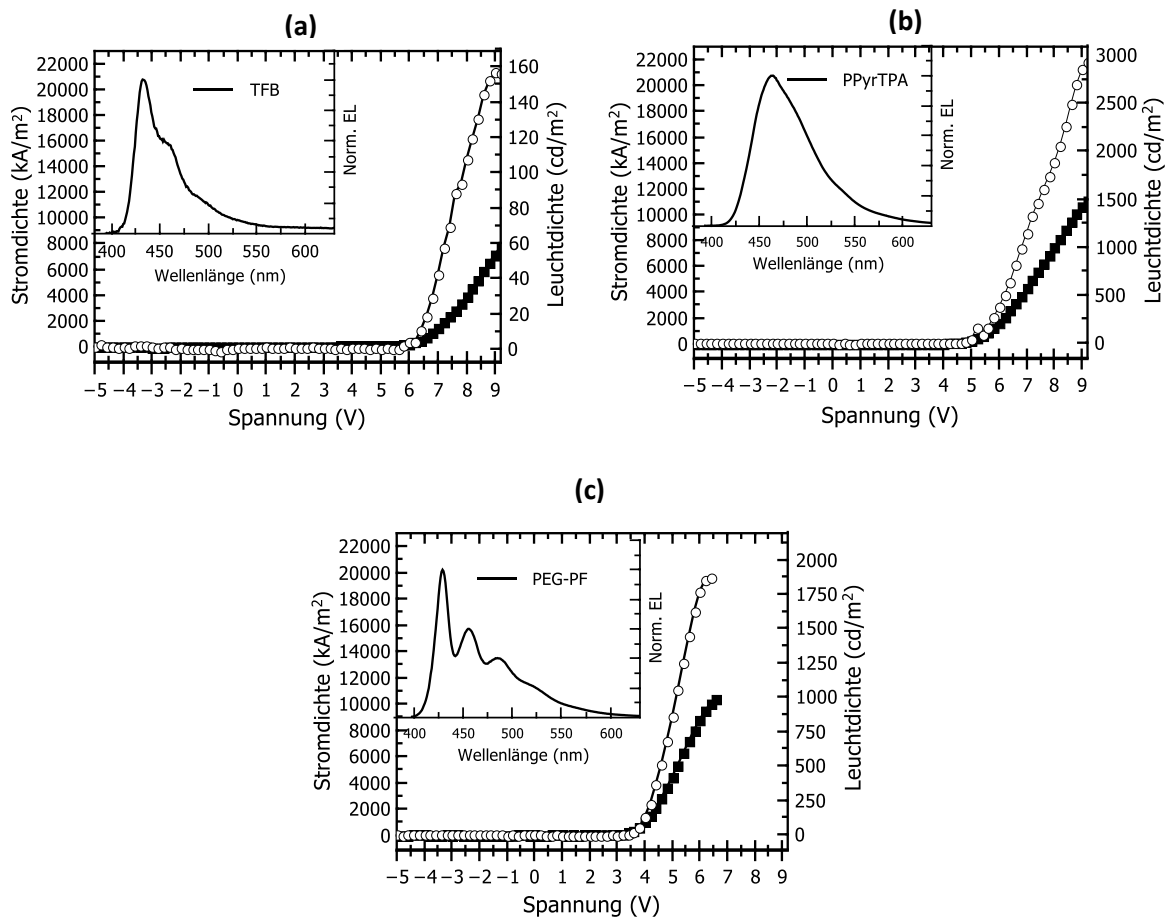


Abb. 6.1.2.A: Stromdichte (Linie mit Quadraten) / Leuchtdichte (Linie mit Kreisen) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in (a) einer ITO/PEDOT:PSS/TFB/Ca/Al LED, (b) einer ITO/PEDOT:PSS/PEG-PF/Ca/Al LED und (c) einer ITO/PEDOT:PSS/PPyrTPA/Ca/Al LED. In den Graphen sind links oben die EL-Spektren der jeweiligen LEDs.

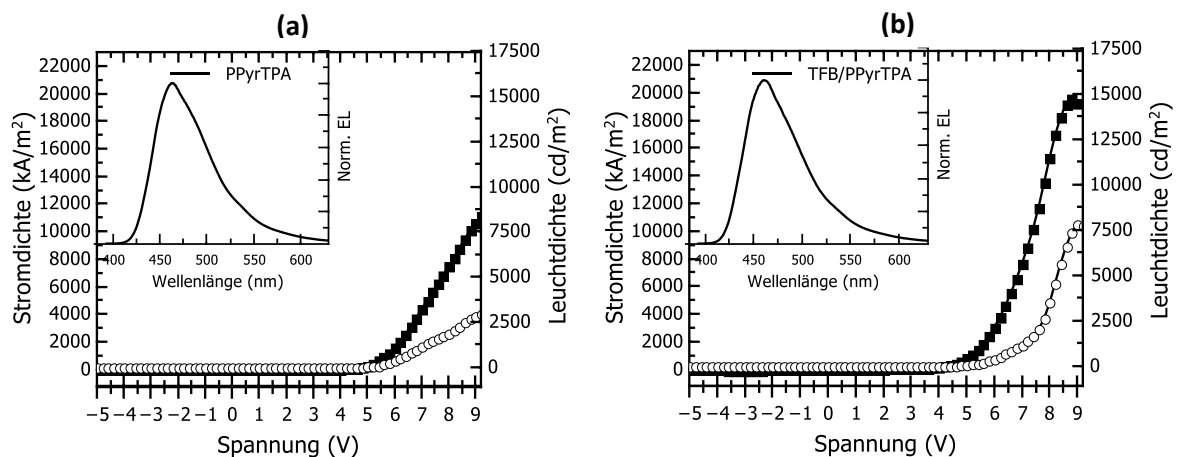
Die Einschicht-PLEDs zeigten alle eine tiefblaue Emission, wie aus den in Tab. 6.1.2.A dargestellten *Commission Internationale de l'Éclairage 1931* (CIE 1931) Koordinaten erkennbar ist. Die EL-Spektren waren im Hinblick auf ihre Form und Position identisch mit den PL-Spektren der jeweiligen Polymere im Film. Im Fall von **PEG-PF** zeigte das Spektrum trotz Anwesenheit von polaren Seitenketten die gleichen Charakteristiken wie im Fall von PF mit unpolaren Alkylseitenketten.⁹⁵ Die maximalen Lichtausbeuten η der Einschicht-PLEDs waren mit Werten zwischen $0,02 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ (**TFB**) und $0,27 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ (**PPyrTPA**) moderat. Als Grund wurden ungünstige Anordnungen der Energieniveaus, welche zu hohen Energiebarrieren von bis zu 0,7 eV an den PEDOT:PSS/Polymer oder Polymer/Ca Grenzflächen führten und somit eine effiziente Injektion von Ladungen verhinderten.

Tabelle 6.1.2.A. Charakterisierung der EL der untersuchten Ein-, Zwei- und Dreischicht-PLEDs

Anordnung der Polymerschichten	U_{onset} [V] ^a	η [$\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$] ^b	max. Leuchtdichte [$\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$]	EL_{max} [nm] ^c	CIE 1931 Koordinaten ^c
TFB	5,7	0,02	157	432	x=0,173 y=0,102
PEG-PF	3,6	0,2	1872	429	x=0,164 y=0,145
PPyrTPA	4,4	0,27	2924	462	x=0,159 y=0,197
TFB/PPyrTPA	4,0	0,43	7817	460	x=0,157 y=0,174
TFB/PPyrTPA/PEG-PF	3,9	1,42	16540	465	x=0,163 y=0,216

^a Spannung bei einer Lichtausbeute von $1 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. ^b Maximale Lichtausbeute. ^c Bei einer Ladungsdichte von $1,11 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$.

In Abbildung 6.1.2.B sind die J-V-L Charakteristika der Einschicht-, Zweischicht- und Dreischicht-PLEDs mit **PPyrTPA** als emittierende Schicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, sowie die dazugehörigen Emissionsspektren gezeigt. Die Dreischicht-PLED hatte die Sandwich-Struktur ITO/PEDOT:PSS/TFB/PPyrTPA/PEG-PF/Ca/Al, während bei der Zweischicht-PLED bei einer identischen Anordnung **PEG-PF** fehlte.



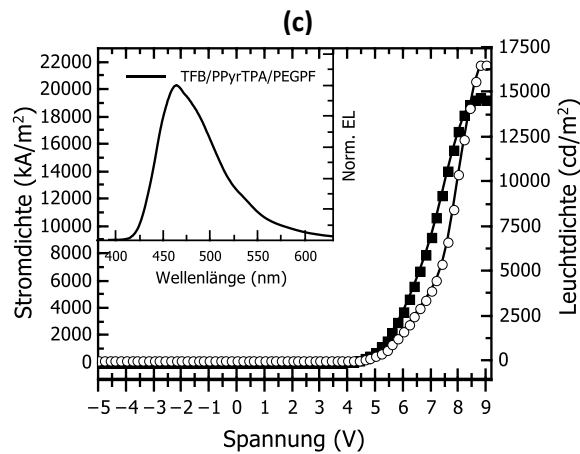


Abb. 6.1.2.B: Stromdichte (Linie mit Quadraten) / Leuchtdichte (Linie mit Kreisen) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in a) einer ITO/PEDOT:PSS/PPyrTPA/Ca/Al Einschicht-LED, b) einer ITO/PEDOT:PSS/TFB/PPyrTPA/Ca/Al LED mit TFB als Lochinjektionsschicht und c) einer ITO/PEDOT:PSS/TFB/PPyrTPA/PEG-PF/Ca/Al LED mit TFB als Lochinjektionsschicht und PEG-PF als Elektronentransportschicht. In den Graphen sind links oben die EL-Spektren der jeweiligen LEDs.

Alle PLEDs mit dem Pyren-Copolymer **PPyrTPA** als aktives Material zeigten eine tiefblaue EL, wobei die Charakteristiken des Emissionsspektrums denen des PL-Spektrums von **PPyrTPA** entsprachen. Bei diesen wurden maximale Leuchtdichten von $2.924 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ bei der Einschicht-PLED, $7.817 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ bei der Zweischicht-PLED und $16.540 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ bei der Dreischicht-PLED erreicht. Dies entspricht gegenüber dem Einschicht-Bauteil einer 2,5-fachen Erhöhung durch die Verwendung der zusätzlichen **TFB**-Schicht und einer 5,6-fachen Erhöhung, wenn sowohl **TFB** als auch **PEG-PF** eingesetzt wurden. Die Verbesserung der PLEDs durch die zusätzlichen Schichten spiegelt sich weiterhin in der Verringerung der Onset-Spannung von 4,4 V bei einer Schicht zu 3,9 V beim Dreischichtsystem wider. Durch die Verwendung von **TFB** als Lochblocker-Schicht konnte die maximale Lichtausbeute von $0,27 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ auf $0,43 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ gesteigert werden. Durch die zusätzliche Verwendung von **PEG-PF** als Elektronentransportschicht wurde die maximale Lichtausbeute weiter auf $1,42 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ bei der Dreischicht-PLED erhöht. Wie aus Abbildung 6.1.2.B erkennbar entsprechen die EL-Spektren der Zwei- und Dreischicht-PLEDs dem EL-Spektrum von Einschicht-Bauteilen mit **PPyrTPA** als emittierende Schicht (CIE 1931: $x=0,157$; $y=0,174$ bzw. $x=0,163$; $y=0,216$). Diese weisen keine Charakteristiken der in Abbildung 6.1.2.A gezeigten EL-Spektren der Transportmaterialien **TFB** und **PEG-PF** auf. Hieraus folgt, dass die Emission ausschließlich in der **PPyrTPA**-Schicht erfolgt. Diese in Tabelle 6.1.2.A zusammengefassten Ergebnisse zeigen deutlich verbesserte Charakteristiken von **PPyrTPA**-basierten PLEDs bei Verwendung einer Dreischichtanordnung, welche sich aus den folgenden Gründen ergeben. Bei der Zweischicht-PLED führt die zusätzliche **TFB**-Schicht zu einer schrittweisen Verringerung der Lochinjektionsbarriere zwischen dem Fermi-niveau von PEDOT:PSS und dem VBM-Niveau von **PPyrTPA**. Somit wird die

Lochinjektion erleichtert. Weiterhin wurde durch UPS-Messungen gezeigt, dass eine deutliche Energiebarriere zwischen den CBM-Niveaus von **PPyrTPA** und **TFB** entsteht, welche den Elektronenfluss aus der Emitterschicht an der Grenzfläche verhindert. Aus den UPS-Ergebnissen der Dreischicht-PLED wurde deutlich, dass die Verwendung von **PEG-PF** zu einer zusätzlichen Barriere für Löcher an der zur Kathode zugewandten Grenzfläche von **PPyrTPA** führte. Aufgrund des Offsets zwischen den VBM-Niveaus von **PPyrTPA** und **PEG-PF** wird der Transport von Löchern aus der aktiven Schicht unterdrückt. Die so eingefügten Barrieren führten zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte in der aktiven Schicht, wodurch wiederum die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Exzitonen anstieg. Dies bedingte die Erhöhung der maximalen Leuchtdichte und Lichtausbeute der Zweischicht- und in höherem Maße der Dreischicht-PLED. Es ist zu beachten, dass oxidatives Doping der emittierenden Schicht an der Grenzfläche zu PEDOT:PSS die Lichtausbeute deutlich verringern kann.³¹⁶ Insofern trug wahrscheinlich auch die räumliche Separation der emittierenden Schicht von PEDOT:PSS durch die **TFB**-Schicht einen großen Teil zur Erhöhung der Lichtausbeute bei. Die hier vorgestellten Zweischicht- und Dreischicht-Bauteile zeigten alle im Rahmen der Untersuchungen eine hohe spektrale Stabilität auf einer Skala von 10-50 h. Die Lebensdauer der PLEDs wurde nicht darüber hinaus bestimmt. Es kann jedoch angenommen werden, dass sich diese im für blaue PLEDs typischen Bereich befindet. Durch die Verwendung einer thermisch stabilisierten Lochtransportschicht aus **TFB** konnte eine relative Verbesserung der PLED-Parameter erreicht werden, welche in etwa den Literaturergebnissen entsprach.²⁵⁷ Weiterhin ist die relative Verbesserung der Leuchtdichte und Lichtausbeute bei Verwendung von **PEG-PF** als Elektronentransportschicht vergleichbar mit früher erhaltenen Ergebnissen, wenn das ebenfalls PEGylierte Polyfluoren **PF-PEG/TEG** (Struktur früher in Abb. 1.2.1.1.A gezeigt) als Elektronentransportschicht eingesetzt wurde.²⁷⁴ Dies deutete darauf hin, dass **PEG-PF** auch in Kombination mit anderen Polymeren wie PF und Poly(indenofluoren) als Elektronentransportschicht eingesetzt werden kann.

Die hier präsentierte Dreischicht-PLED war im Hinblick auf ihre Leuchtdichte und Lichtausbeute den früher präsentierten blauen Fluoreszenz-PLEDs mit polarem PF als Elektronentransportschicht überlegen.^{154,317} Die erreichte Performance blieb allerdings deutlich hinter den besten bisher veröffentlichten blauen und tiefblauen PLED zurück, bei welchen Leuchtdichten von 26.500 bzw. 22.000 cd m⁻² sowie Lichtausbeuten von 4,57 bzw. 13,10 cd A⁻¹ erhalten wurden.^{270,318} Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse gehören jedoch zu den besten für lösungsprozessierte, blaue PLEDs mit mehr als zwei Polymerschichten, die ohne zusätzliche Vernetzer oder Pufferflüssigkeiten hergestellt wurden.

6.2 PLEDs mit orthogonalprozessierbaren, fluorophilen fPF

6.2.1 Charakterisierung der Elektrolumineszenz von fPF in Einschicht-PLEDs

Die Elektrolumineszenz der fPF wurde in Einschicht-PLEDs mit der folgenden Sandwich-Struktur untersucht: ITO/PEDOT:PSS/fPF/Ca/Al. Alle PLEDs zeigten eine ähnliche, tiefblaue Emission, wobei die Emissionmaxima der PL denen im Film entsprachen. Dabei hatten alle PLEDs eine geringe spektrale Stabilität im kontinuierlichen Betrieb. Diese Instabilität war auf die stark elektronenziehende Natur der Semiperfluoralkyl-Gruppen zurückzuführen, welche laut Lee *et al.* zu Charge-Traps im aktiven Material und nachfolgender elektrochemischer Degradation des Polymers führen.¹⁶¹ Um dies zu überprüfen, wurde **fPF-stat** exemplarisch für alle fPF voltametrisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2.1.A dargestellt.

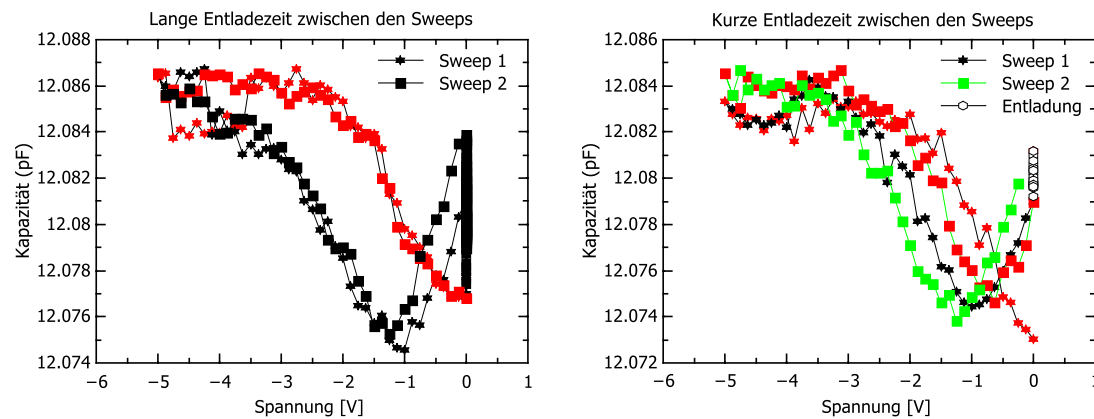


Abb. 6.2.1.A: Der linke Graph zeigt zwei Ladungs- und Entladungszyklen mit nachfolgenden längeren Entladungsphasen, der rechte zwei aufeinander folgende Ladungs- und Entladungszyklen gefolgt von einer kurzen Entladungsphase. Die Erhöhung des Betrags der angelegten Spannung ist rot dargestellt, die Rückkehr zum Ausgangszustand ist schwarz oder grün

Aus dem linken Graphen in Abbildung 6.2.1.A ist ersichtlich, dass die elektrische Kapazität nach den Ladungs- und Entladungszyklen auf das Ausgangsniveau zurück fällt. Im rechten Graphen startet der zweite Ladungs- und Entladungszyklus dagegen bei deutlich höherer Kapazität als der erste Ladungs- und Entladungszyklus. Auch eine nachfolgende kurze Entladungsphase führt nicht zum Ausgangswert zurück. Die Entladungsschritte führen somit zu einer Abnahme der elektrischen Kapazität. Hieraus folgt, dass sich das Polymer bei Spannungen, die im Bereich der Betriebsspannungen von PLEDs liegen, elektrisch auflädt.

In Abbildung 6.2.1.B sind die J-V-L Charakteristika beispielhaft für eine PLED mit **fPF-stat** als aktivem Material aufgetragen. Der Onset der Emission wurde bei 3,6 V beobachtet. Die maximale Leuchtdichte war 40 cd m^{-2} bei 7,6 V, während die maximale Lichtausbeute bei $0,035 \text{ cd A}^{-1}$ bei 4,2 V lag.

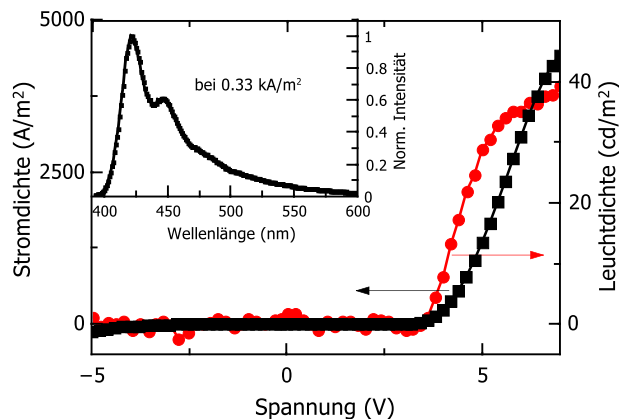


Abb. 6.2.1.B: Stromdichte (Linie mit Quadraten) / Leuchtdichte (Linie mit Kreisen) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Das EL-Spektrum ist links oben eingefügt.

Wie aus dem in Abbildung 6.2.1.B eingefügten Emissionsspektrum zu entnehmen ist, lag eine tiefblaue Emission mit für PF typischen Charakteristiken vor. Sie entsprach dem PL-Spektrum von **fPF-stat** mit einem Emissionsmaximum bei 421 nm und einer Schulter bei 445 nm. Das Spektrum entspricht den CIE 1931 Koordinaten von $x = 0,165$; $y = 0,105$. Neben dem Emissionsspektrum entsprachen auch der Onset sowie die Form der J-V-Kurve den für Einschicht-PLED mit alkylierten PF beobachteten Resultaten. Alle fPF zeigten qualitativ ähnliche Ergebnisse, wobei die quantitativ besten Ergebnisse für **fPF-stat** erhalten wurden.

Die Aufladung und die damit verbundene Degradation der Polymere limitiert die Anwendungsmöglichkeiten für PLEDs. Weitere Untersuchungen der Aufladungsvorgänge und Degradationsmechanismen sind jedoch notwendig, um die Materialien und die Performance der Geräte zu verbessern. Laut Lee *et al.* wirkt die Verwendung von Akzeptor-Copolymeren dem Abbau entgegen.¹⁶¹ Entsprechende blau emittierende Copolymere mit Benzotriazol-Einheiten als Akzeptor wurden erfolgreich in photolithographisch strukturierten PLEDs eingesetzt. Diese wiesen mit $0,15 \text{ cd A}^{-1}$ deutlich höhere Lichtausbeuten als die hier vorgestellten Geräte auf. Zukünftige Untersuchungen müssen weiterhin zeigen, ob die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten fPF in Mehrschicht-PLEDs zu Verbesserungen der Performance führen.

6.2.2 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften und Benetzbarkeit von fPF

Um die Eignung der fPF für orthogonales Prozessieren in OLEDs zu beurteilen, wurden die Oberflächen von dünnen fPF-Filmen untersucht. Diese wurden wie bei der Herstellung von PLEDs auf PEDOT:PSS bedeckte ITO-Substrate aufgebracht und anschließend getempert. Es wurden Kontaktwinkelmessungen mit Wasser und Diiodmethan (CH_2I_2) durchgeführt, um die Oberflächenenergie (Tabelle 6.2.2.A) zu bestimmen. Weiterhin wurden Kontaktwinkelmessungen mit

Toluol, Ethanol und C₆F₆ durchgeführt, um die Benetzungseigenschaften von Lösungen anderer Polymere in diesen Lösungsmitteln abzuschätzen. Die Resultate wurden mit dem organophilen **PFO** und dem polaren **PEG-PF** verglichen.

Tab. 6.2.2.A. Kontaktwinkel verschiedener Lösungsmittel auf **PFO**, **PEG-PF** und dem fPF **fPF-stat**

	Kontaktwinkel [°]					Oberflächenenergie [mN/m] ^a		
	Wasser	CH ₂ l ₂	Toluol	Ethanol	C ₆ F ₆	Gesamt	Dispersiver Anteil	Polarer Anteil
PEG-PF	56,3 ± 4,6	25,7 ± 2,0	12,1 ± 1,8	17,6 ± 0,8	9,3 ± 1,2	58,1 ± 4,6	45,9 ± 3,4	12,2 ± 1,2
PFO	89,3 ± 2,0	49,0 ± 3,6	16,4 ± 3,2	35,6 ± 1,6	10,4 ± 0,9	36,6 ± 1,8	34,9 ± 1,7	1,1 ± 0,1
fPF	92,4 ± 0,4	83,2 ± 3,4	24,9 ± 0,6	37,7 ± 0,7	6,2 ± 0,9	21,1 ± 0,5	15,9 ± 0,3	5,2 ± 0,2

^a Bestimmt mit der Methode von Owens and Wendt.³¹⁹

Aus dem Vergleich der in Tabelle 6.2.2.A dargestellten Werte war eine deutliche Abnahme der Oberflächenenergie bei fPF auf 21,0 mN·m⁻¹ von 35 mN·m⁻¹ bei **PFO** und 58 mN·m⁻¹ bei **PEG-PF** zu erkennen, welche mit einer Erhöhung der Kontaktwinkel aller nicht fluorierter Lösungsmittel auf fPF einherging. Diese Ergebnisse standen im Einklang mit der Literatur und konnten durch die erhöhte Hydrophobizität und Oleophobizität des Polymers mit fluorierten Seitenketten im Vergleich zu den nicht-fluorierten PF erklärt werden.³²⁰ Dabei ist bekannt, dass fluorierte Materialien aufgrund der hohen Elektronegativität von Fluor meist geringe London-Kräfte ausbilden und folglich über geringe Oberflächenenergien verfügen.^{321,322} Die bei polaren Lösungsmitteln (Wasser, Ethanol) beobachtete geringe Erhöhung der Kontaktwinkel wurde auf starke Oberflächendipole im Polymer zurückgeführt.³²³ Bemerkenswerterweise blieben alle Kontaktwinkel für Toluol und Ethanol trotz des Anstiegs gegenüber nicht-fluorierten PF deutlich unter 90°. Folglich benetzten beide Lösungsmittel die Oberfläche von fPF, so dass die Abscheidung von Polymeren aus diesen Lösungsmitteln möglich sein sollte.

Da für die Herstellung von Multischicht-Geräten aus Lösung, neben der Benetzbarkeit der Oberfläche, auch die Unversehrtheit der bereits abgeschiedenen Schicht von zentraler Bedeutung ist, wurde die Stabilität der Polymerfilme aus **PFO**, **PEG-PF** und **fPF-stat**, stellvertretend für alle fPF, gegenüber Toluol, Ethanol und C₆F₆ untersucht. Die Filme wurden durch „*spin-rinsing*“ (analog zu „*spin-coating*“, jedoch mit reinem Lösungsmittel) behandelt. Dabei zeigten die Polymere das aus Löslichkeitsversuchen erwartete Verhalten. Der **PFO**-Film löste sich gut in Toluol, blieb jedoch bei Behandlung mit Ethanol und C₆F₆ intakt. **PEG-PF** löste sich dagegen gut in Ethanol, jedoch auch teilweise in Toluol, während der fPF-Film sich nur in C₆F₆ löste. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass

beliebige Kombinationen aus **PFO**, **PEG-PF** und **fPF** orthogonal prozessierbar sein sollten, falls Toluol, Ethanol und C_6F_6 als Lösungsmittel zum Einsatz kamen.

Es wurden Doppelschichten aus **fPF-stat** und **PEG-PF** oder **PFO** hergestellt und durch AFM untersucht. In Abbildung 6.2.2.A sind AFM Höhenbilder von Doppelschichten aus **fPF/PFO** (a), **fPF/PEG-PF** (b), **PFO/fPF** (c) und **PEG-PF/fPF** (d) dargestellt. Die Verwendbarkeit von **PEG-PF** auf unpolaren Polymeren wurde bereits früher untersucht.²⁵⁵

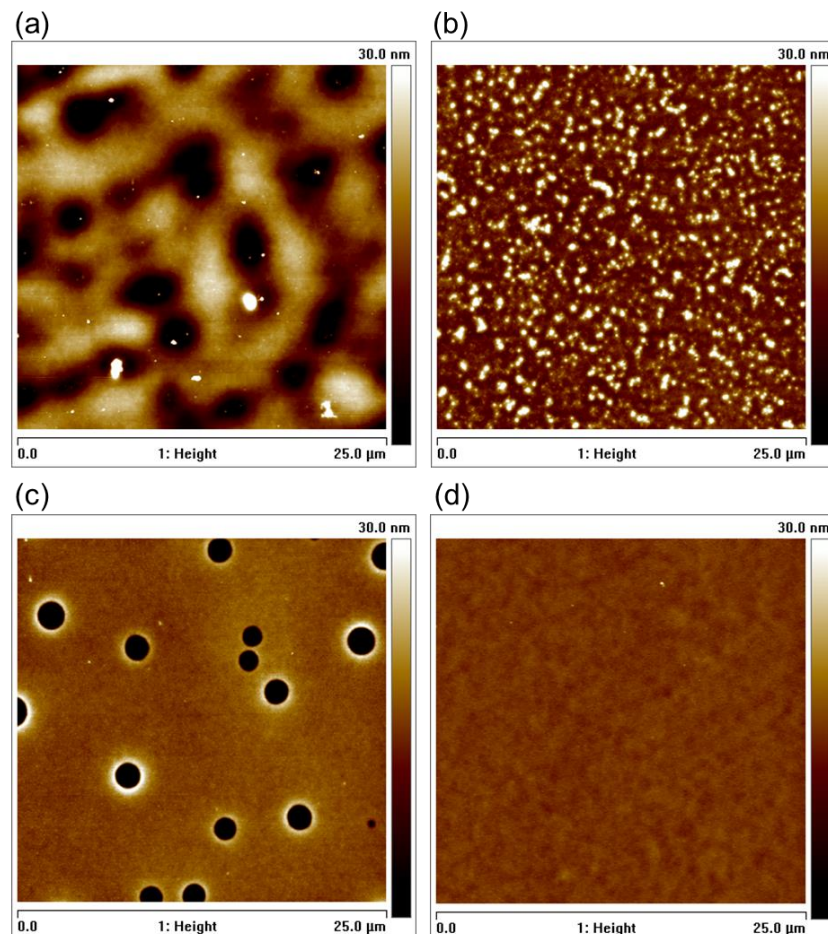


Abb. 6.2.2.A: Durch AFM erhaltene Oberflächentopographie von Doppelschichten ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$) bestehend aus **fPF-stat/PFO** (a), **fPF-stat/PEG-PF** (b), **PFO/fPF-stat** (c) und **PEG-PF/fPF-stat** (d). Die Rauigkeit der Oberfläche R_q lag bei 7,3 nm (a), 4,7 nm (b), 8,7 nm (c) und 0,7 nm (d)

Es wurde festgestellt, dass **PFO** (gelöst in Toluol) und **PEG-PF** (gelöst in Ethanol), wenngleich die Lösungsmittel den **fPF-stat**-Film benetzten, keine glatten Filme auf **fPF-stat** bildeten. Im Fall von **PFO** wurde durch Schichtdickenmessungen gezeigt, dass nahezu kein Polymer auf der **fPF-stat**-Schicht zurückblieb. **PEG-PF** zeigte ein ähnliches Verhalten, bildete jedoch kleine isolierte Inseln auf der **fPF**-Schicht, wie aus dem in Abbildung 6.2.2.B dargestellten Phasenbild deutlich zu erkennen ist.

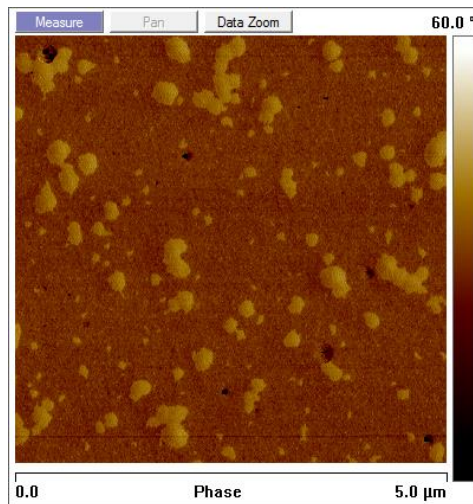


Abb. 6.2.2.B: AFM Phasenbild ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) der Doppelschicht aus **fPF-stat/PEG-PF** mit $R_q = 3,7 \text{ nm}$.

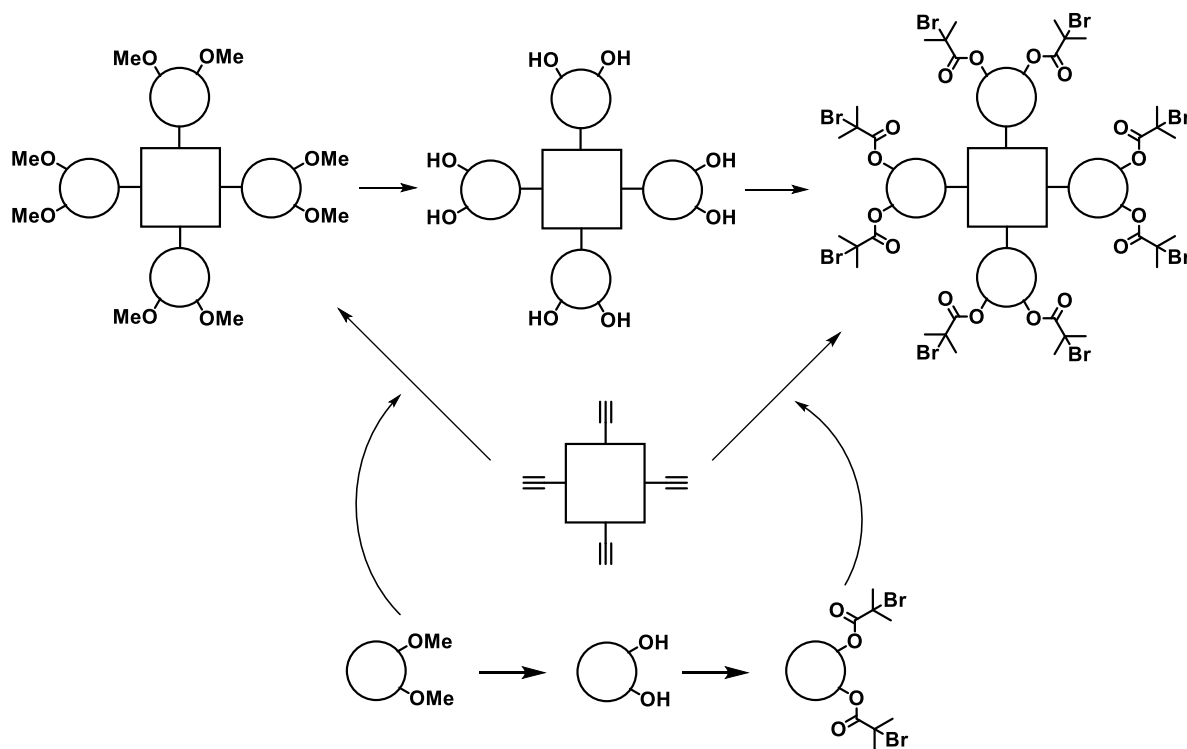
Beim Abscheiden von **fPF-stat** auf einen 38 nm dicken **PFO**-Film und einen 73 nm dicken **PEG-PF** Film lag ein deutlich anders Verhalten vor. Wie in Abbildung 6.2.2.A (c) und (d) erkennbar und durch Schichtdickenmessungen bestätigt, wurde **fPF-stat** erfolgreich auf den darunterliegenden Polymerschichten abgeschieden. Allerdings wurde nur bei der Abscheidung von **fPF-stat** auf **PEG-PF** eine defektfreie, 68 nm dicke Schicht erhalten, die große Ähnlichkeit zu **fPF**-Monoschichten hatte. Dagegen traten beim Aufbringen von **fPF-stat** eine **PFO**-Schicht Inhomogenitäten auf. Eine mögliche Erklärung wäre das Auftreten von mizellaren Strukturen von **fPF-stat** auf der Oberfläche von **PFO**. Solche Effekte können durch die Inkompatibilität der teilperfluorierten Seitenketten von **fPF** mit der hydrophoben **PFO**-Oberfläche verursacht werden. Dies hätte zur Folge, dass **fPF-stat** zur Minimierung der Oberflächenenergie globuläre Strukturen ausbildet, bei denen die fluorophilen Teile der Moleküle ins Zentrum der Aggregate zeigten und somit abgeschirmt würden. Solche Aggregate würden aufgrund ihrer Größe zu Inhomogenitäten auf Filmoberflächen führen.

Es kann zusammengefasst werden, dass **fPF** aufgrund ihres Benetzungsverhaltens und Löslichkeitsverhaltens für den Einsatz in Mehrschichtstrukturen geeignet sind. Allerdings zeigen die oben diskutierten AFM-Ergebnisse, dass hierfür die Materialkombinationen sorgfältig ausgewählt werden müssen. Es wurde gezeigt, dass **fPF-stat** zwar nur in begrenztem Maße beschichtbar war, jedoch auf anderen **PF**-Schichten abgeschieden werden konnte.

7. Synthese von PPD mit polarer Polymerperipherie

7.1 Darstellung von PPD mit ATRP-initiiierenden Gruppen in der Peripherie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden PPD der ersten Generation mit PDI-Kernen sowie in einem Fall mit Tetraphenylmethan-Kern (Td) synthetisiert. Um eine polare Polymerhülle durch „grafting from“ an die Dendrimere zu pflanzen, wurden auf zwei unterschiedlichen Wegen Dendrimere mit jeweils acht ATRP-initiiierenden Gruppen synthetisiert. Hierfür wurden die von *Meizhen Yin* veröffentlichten Synthesen optimiert.^{140,142} Beim konvergenten Weg wurden zunächst mit ATRP-initiiierenden Gruppen funktionalisierte Tetraphenylcyclopentadienone (CP) hergestellt und an dem vierfach Ethinyl-funktionalisierten PDI-Kern durch Diels-Alder-Cycloaddition gekuppelt. Beim alternativen, linearen Weg wurden Methoxy-funktionalisierte CP an den PDI-Kern gekuppelt und die Umwandlung zum ATRP-Initiator am Dendrimer durchgeführt. Beide Strategien sind in Schema 7.1.A zusammengefasst.



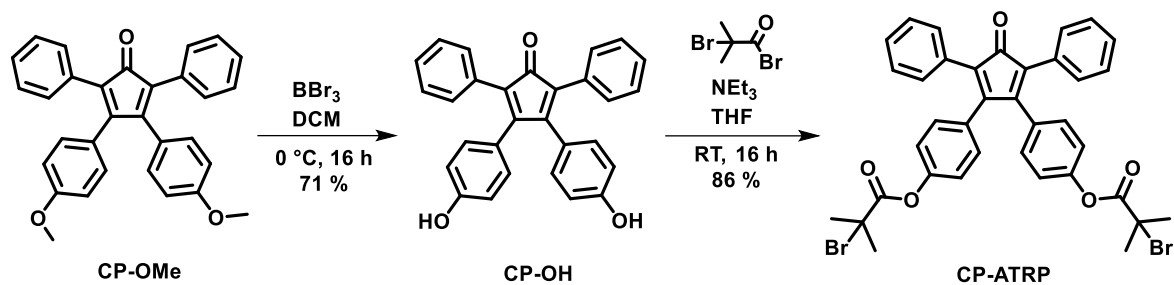
Schema 7.1.A: Schematische Darstellung der konvergenten und linearen Strategie bei der Synthese von G1-Dendrimern mit ATRP-initiiierenden Gruppen

Die Dendrimere mit ATRP-initiiierenden Gruppen in der Peripherie wurden als Makroinitiatoren für die Polymerisation *tert*-Butylacrylat und Amin-funktionalisierten Methacrylaten eingesetzt. Dabei diente das *tert*-Butylacrylat als Vorläufer für PAA-Gruppen, welche eine negative Ladung tragen konnten. Nach dem Entschützen wurden so Dendrimere mit Hüllen aus anionisch-kationischen Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren synthetisiert. Zusätzlich wurde ein Dendrimer

hergestellt, welches in jeder Wiederholungseinheit des Hüllenpolymers zwitterionisch war, wobei sich die positiven Ladungen an quartären Aminogruppen und die negativen Ladungen an Sulfonatgruppen befanden.

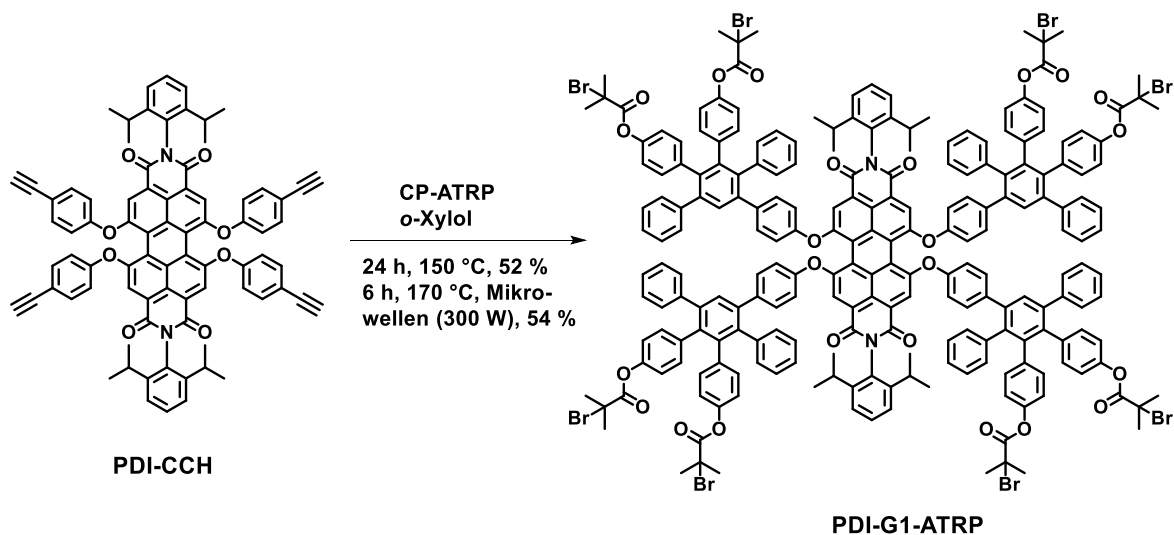
7.1.1 Konvergenter Weg durch Funktionalisierung des CP mit ATRP-initiiierenden Gruppen

Bei diesem Weg wurden, wie oben erwähnt und in Schema 7.1.1.A gezeigt, zunächst das mit ATRP-initiiierenden Gruppen funktionalisierte **CP-ATRP** nach Literaturvorschrift hergestellt.¹⁴³



Schema 7.1.1.A: Synthese eines CP mit ATRP-initiiierenden Gruppen

Die Gesamtausbeute aus beiden Schritten lag bei etwa 61 % und konnte im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden. Das erhaltene **CP-ATRP** wurde, wie in Schema 7.1.1.B gezeigt, mit dem vierfach Alkynyl-substituierten PDI-Farbstoff **PDI-CCH** 24 h bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ in *o*-Xylol zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde zusätzlich in einem Mikrowellenreaktor 6 h bei $170\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.



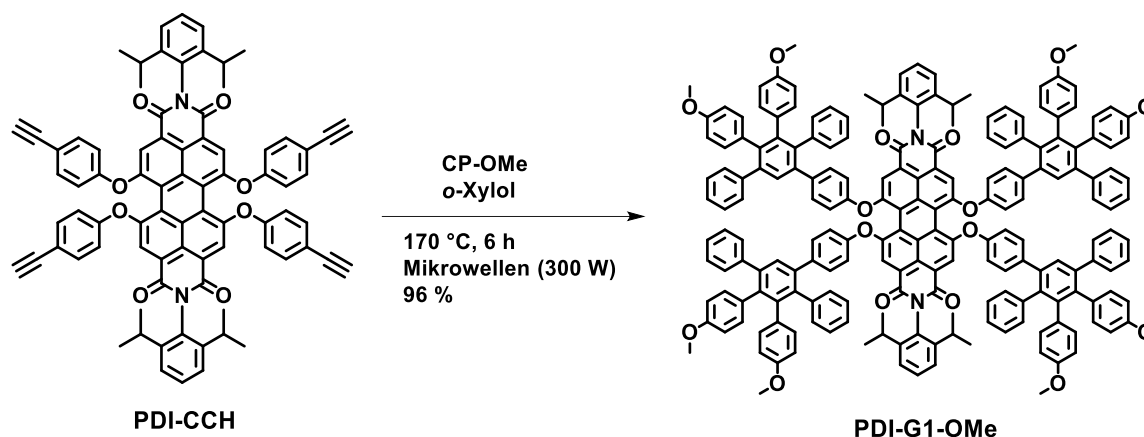
Schema 7.1.1.B: Synthese eines PPD der ersten Generation mit PDI-Kern und acht ATRP-initiiierenden Gruppen in der Peripherie

Bei Durchführung im Kolben war die hohe Reaktionszeit von 24 h notwendig, um trotz der für derartige Diels-Alder-Cycloadditionen relativ niedrigen Reaktionstemperatur von 150 °C eine volle Umsetzung zu erreichen. Die Ausbeute war bei beiden Methoden mit 52 % bzw. 54 % nahezu identisch. Die für derartige Umsetzungen relativ geringe Ausbeute ist durch Nebenreaktionen der tertiären Bromgruppen aufgrund der harschen Reaktionsbedingung kombiniert mit relativ langen Reaktionszeiten zu erklären.

Der Vorteil dieser Route liegt in ihrer konvergenten Natur, da weniger Reaktionsschritte am wertvollen, schwer zugänglichen PDI-Kern durchgeführt werden müssen. Allerdings ist der Erfolg durch die relativ geringe Ausbeute des Schlüsselschritts begrenzt. Aus diesem Grund wurde **PDI-G1-ATRP** nochmals auf linearem Wege in höherem Maßstab synthetisiert.

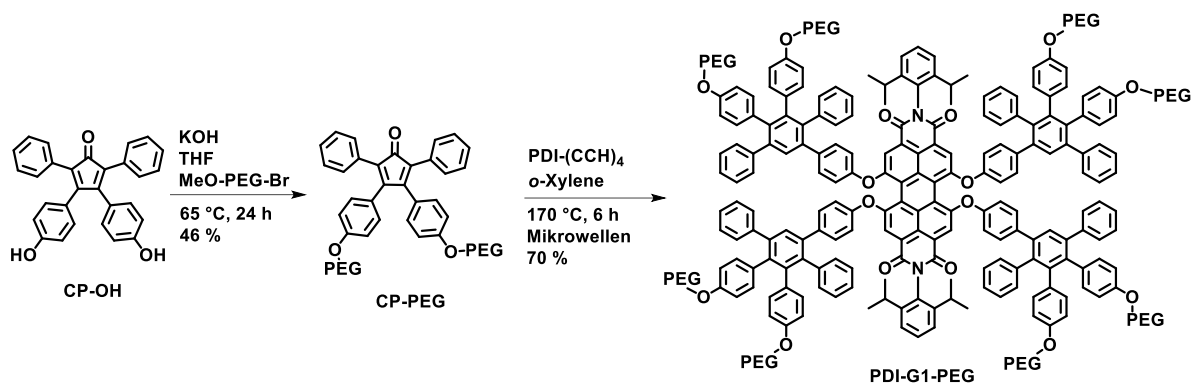
7.1.2 Linearer Weg zur Herstellung des von PDI-G1-ATRP

CP-OMe wurde, wie in Schema 7.1.2.A gezeigt, mit **PDI-CCH** in einem Mikrowellenreaktor mit *o*-Xylol als Lösungsmittel 6 h bei 170 °C zur Reaktion gebracht. Dabei entstand das erwünschte Produkt **PD-G1-OMe** in quantitativer Ausbeute.



Schema 7.1.2.A: Diels-Alder-Cycloaddition von **CP-OMe** an **PDI-CCH**

Wie in Schema 7.1.2.B dargestellt, wurden die Methoxy-Gruppen mit BBr_3 in DCM zu OH-Gruppen gespalten und das erhaltene **PDI-G1-OH** mit 2-Bromisobutyrobromid zu **PDI-G1-ATRP** umgesetzt.



Schema 7.2.1.A: Synthese von **PDI-G1-PEG**

Die PEGylierung von **CP-OH** fand mit nahezu quantitativer Ausbeute statt. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt, die bereits für die PEGylierung von PF mit freien OH-Gruppen in den Seitenketten verwendet wurden, jedoch mit einer kürzeren Reaktionszeit. Die im zweiten Schritt durchgeführte Diels-Alder-Cycloaddition wurde unter den hierfür üblichen und bereits für die Synthese von **PDI-G1-OMe** verwendeten Bedingungen in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das erhaltene PEGylierte Dendrimer **PDI-G1-PEG** wurde durch Recycling-GPC vom Edukt **CP-PEG** abgetrennt und mit 70% Ausbeute isoliert.

PDI-G1-PEG wurde in wässriger Lösung durch optische Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Dabei wurde für PDI-Farbstoffe typische Absorptions- und Emissionsspektren erhalten (Abb. 7.2.1.A). Die Emission war jedoch sehr schwach und nur bei hohen Konzentrationen detektierbar.

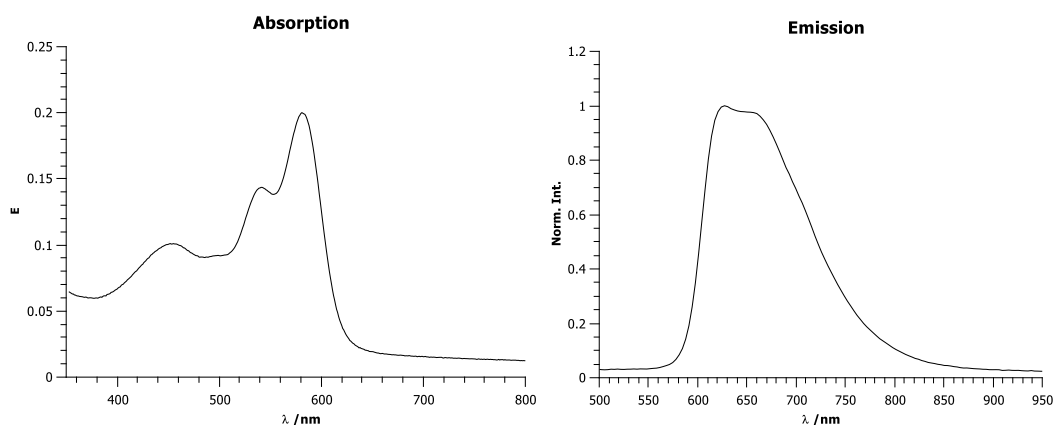


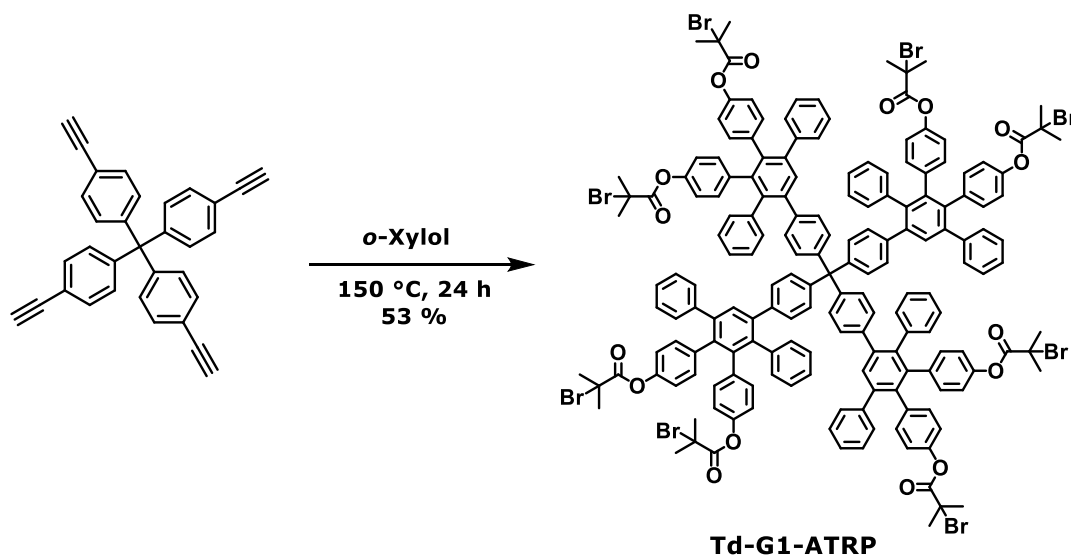
Abb 7.2.1.A: Links: Absorptionsspektrum von **PDI-G1-PEG** ($c = 0,005 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in THF). Rechts: Emissionsspektrum von **PDI-G1-PEG** ($c = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in THF)

Die schwache Fluoreszenz von **PDI-G1-PEG** wird wahrscheinlich durch Quenching in Folge von Aggregation verursacht.³²⁴ Dieses Verhalten war bereits von PEG-substituierten PDI-Farbstoffen bekannt.³²⁵ Es wurde jedoch erwartet, dass die Dendronisierung aufgrund der Steifigkeit der

Pentaphenylbenzol-Einheit den PDI-Kern ausreichend abschirmt, um dessen Aggregation und folglich das Quenching der Fluoreszenz zu vermeiden. In neuerer Literatur wurde gezeigt, dass die Verwendung von sperrigen, verzweigten PEG-Ketten diesem Prozess entgegenwirken kann.³²⁶

7.2.2 Pfropfen von PtBA und P(Boc-AEMA)-Blöcken mit anschließendem Entschützen

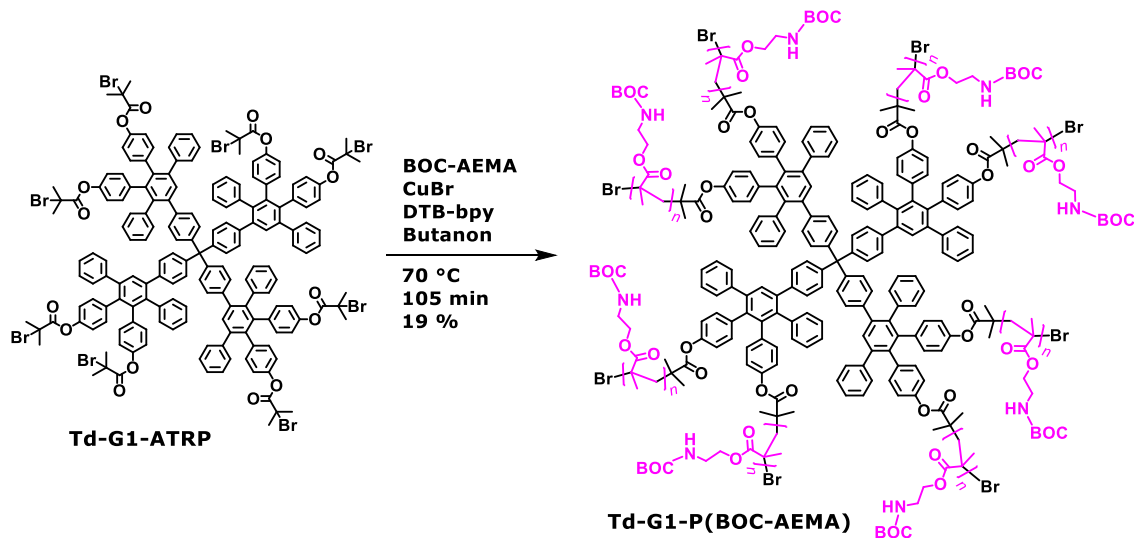
Für die systematische Untersuchung von PPD mit entgegengesetzten Ladungen in der Hülle wurde zunächst ein Dendrimer mit basischen und sauren Polymerblöcken in der Peripherie hergestellt, welche folglich positiv bzw. negativ geladen waren. Der Vorteil von Block-Copolymeren in der Hülle war, dass die Längen der einzelnen Blöcke unabhängig voneinander eingestellt werden konnten. Da jedoch aufgrund der Anwesenheit unterschiedlich geladener Domänen eine hohe Neigung zur Aggregation sowie eine geringe Löslichkeit vermutet wurden, wurden Vorversuche mit einem Td-Kern anstelle des schwer zugänglichen PDI-Kerns durchgeführt. Hierfür wurde das Dendrimer der ersten Generation mit acht ATRP-initiierenden Gruppen in der Peripherie **Td-G1-ATRP** synthetisiert. Wie in Schema 7.2.2.A zu sehen, wurde dieses durch Diels-Alder-Cycloaddition von **CP-ATRP** an Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan erhalten.



Schema 7.2.2.A: Synthese von **Td-G1-ATRP**

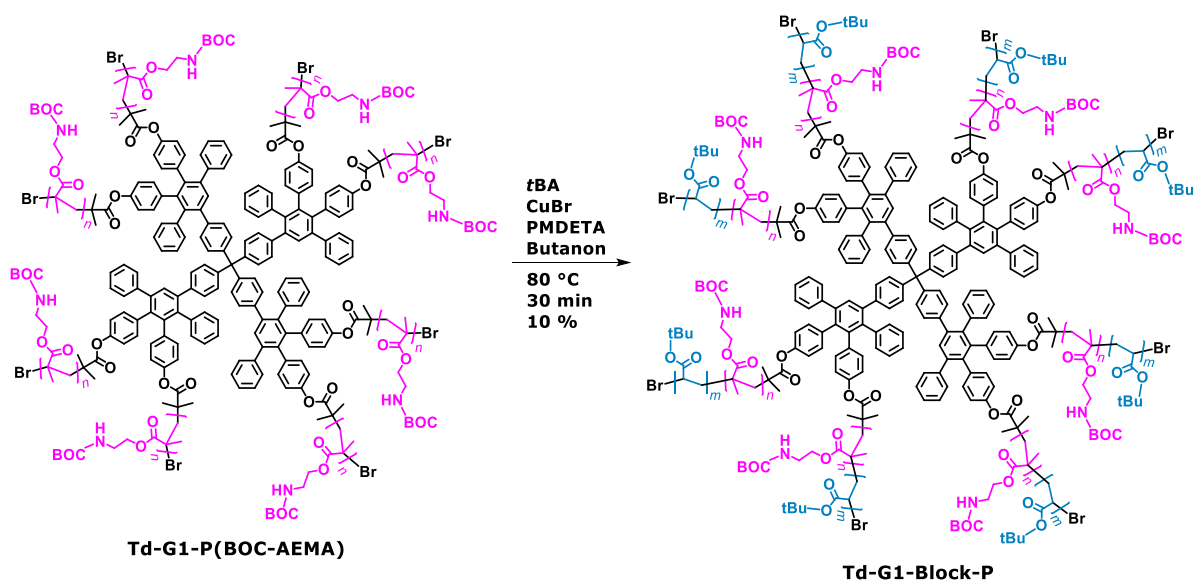
Ausgehend von **Td-G1-ATRP** wurde BOC-geschütztes Aminoethylmethacrylat (Boc-AEMA) als Vorläufer für den basischen Block, wie in Schema 7.2.2.B dargestellt, polymerisiert. Dabei lag das Verhältnis von Monomer zu Initiator bei 1000:1 und die Konzentration des Monomers bei 40 vol % in Butanon. Wie bei allen nachfolgenden mittels ATRP durchgeführten „grafting from“-Reaktionen wurde ein Äquivalent des Katalysators pro initiierende Gruppe, also 8 Äquivalente pro Dendrimer, verwendet.

Als Katalysatorsystem wurde CuBr mit 2 Äquivalenten 4,4'-Di-*tert*-Butyl-2,2'-bipyridin (DTB-bipy) eingesetzt.



Schema 7.2.2.B: Synthese von Td-G1-P(BOC-AEMA)

Das erhaltene PPD mit P(BOC-AEMA)-Hülle **Td-G1-P(BOC-AEMA)** wurde, wie Schema 7.2.2.C dargestellt, als Makroinitiator für die Polymerisation von *t*BA eingesetzt, welches als Vorläufer für den sauren Block diente. Hierbei wurden 600 Äquivalente von *t*BA bezogen auf die molare Konzentration des Makroinitiators verwendet. Die Monomer-Konzentration lag bei 45 vol% in Butanon. Als Katalysatorsystem diente eine äquimolare Mischung aus CuBr und PMDETA.



Schema 7.2.2.C: Synthese von Td-G1-Block-P

Aus ¹H-NMR Messungen wurde für den P(BOC-AEMA) Block eine mittlere Kettenlänge von 19 Einheiten ermittelt, während diese beim PtBA Block 17 Monomereinheiten betrug. Die Ergebnisse der GPC-153

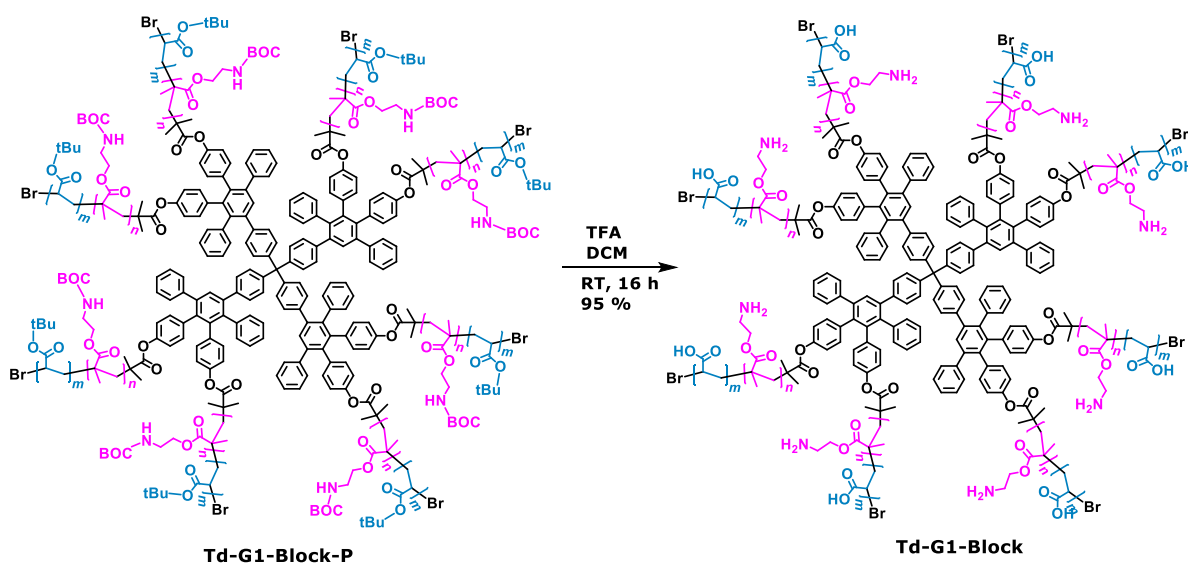
Messung sowie das unter Verwendung der NMR-Resultate ermittelte theoretische Molekulargewicht sind in Tab. 7.2.2.A dargestellt.

Tabelle 7.2.2.A. GPC-Ergebnisse von **Td-G1-Block-P** (PS- und PMMA-Standard, in THF, UV-Detektor)

PS			PMMA			
M_n	M_w	PD	M_n	M_w	PD	M_{Theor}
21.500	25.400	1,18	25.700	30.300	1,18	55.900

Aus Tabelle 7.2.2.A ist ersichtlich, dass das durch GPC ermittelte Molekulargewicht weniger als 50% des theoretischen Molekulargewichts beträgt. Dies ist durch die dichtete Packung und folglich geringeren R_H der Polymerketten bei sternförmigen Molekülarchitekturen im Vergleich zu linearen Polymeren zu erklären.³²⁷ Weiterhin trägt die Verwendung von nicht optimal passenden GPC-Standards möglicherweise zum Fehler bei.

Im letzten Syntheseschritt wurde **Td-G1-Block-P**, wie in Schema 7.2.2.D gezeigt, durch TFA entschützt, wobei das wasserlösliche Produkt **Td-G1-Block** als Poly-TFA-Salz erhalten wurde.



Schema 7.2.2.D: Entschützen von **Td-G1-Block-P** zu **Td-G1-Block**

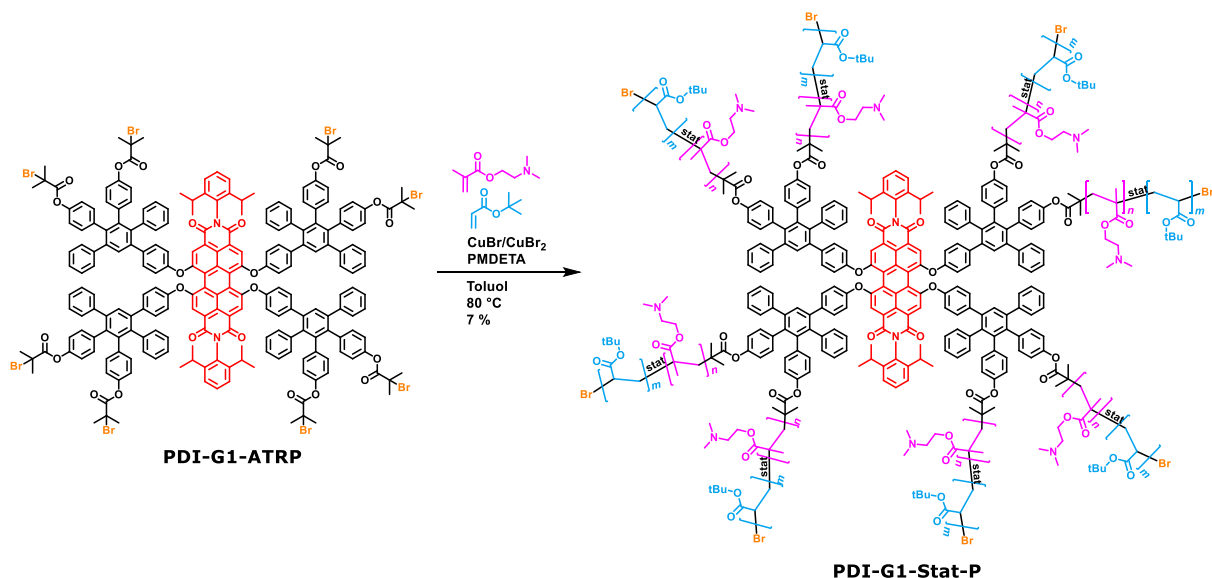
Das erhaltene, vollständig mit TFA protonierte **Td-G1-Block** reagierte beim Auflösen erwartungsgemäß sauer mit Wasser. Wenn die Lösung mit konzentrierten NaOH rasch basisch gemacht wurde, blieb das Dendrimer vollständig in Lösung. Wurde der pH-Wert dagegen langsam erhöht, bildete sich im Bereich $6 < \text{pH} < 8$ zunehmend Niederschlag. Dieser war frisch gefällt in wässrigen Säuren und Basen löslich, wurde jedoch partiell unlöslich, wenn er am Hochvakuum getrocknet wurde. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass **Td-G1-Block** nahe an seinem isoelektrischen Punkt starke Wechselwirkungen zwischen den geladenen Blöcken eingeht. Diese gehen wahrscheinlich mit Änderungen der

Konformation hin zu dichter Packung sowie mit zunehmender Aggregation einher. Da **Td-G1-Block** in saurer oder basischer Umgebung jeweils nur mit kationischer bzw. anionischer Hülle vorliegt, sind die Moleküle voneinander abgeschirmt, so dass es nicht zu Aggregation kommt.¹⁴²

Aufgrund der schlechten Löslichkeit im physiologischen pH-Bereich eignen sich Dendrimere mit entgegengesetzt geladenen Polymerblöcken in der Hülle nicht für biologische Anwendungen. Aus diesem Grund wurden die Versuche nicht mit PDI-haltigen Dendrimern wiederholt. Stattdessen wurden Dendrimere mit PDI-Kern und entgegengesetzt geladenen statistischen Copolymeren in der Hülle hergestellt.

7.2.3 Statistisches Pfropfen von PDMAEMA und PtBA mit anschließenden Entschützen

Anders als im Fall von **Td-G1-Block** wurde Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) anstelle von AEMA als basisches Monomer verwendet. DMAEMA ist kommerziell erhältlich und kann anders als AEMA ungeschützt durch ATRP polymerisiert werden. Weiterhin ist eine geringere Neigung zur Aggregation zu erwarten, da DMAEMA ein tertiäres Amin ist und folglich keine Wasserstoffbrücken ausbildet. Die statistische Copolymerisation von DMAEMA und tBA wurde wie in Schema 7.2.3 dargestellt durchgeführt, wobei jeweils 800 Äquivalente der Monomere bezogen auf die Initiatorkonzentration verwendet wurden. Die Monomer-Konzentration lag bei 30 vol%.



Schema 7.2.3.A: Synthese von **PDI-G1-Stat-P** durch ATRP

Aufgrund der hohen Reaktivität von DMAEMA musste Cu(II) zu Reaktionsbeginn hinzugegeben werden, um die Polymerisation kontrolliert durchführen zu können. Der gewünschte Umsatz von 5-10 % wurde innerhalb von 90 min erreicht. Aus ¹H-NMR Messungen wurde ermittelt, dass die Seitenketten aus durchschnittlich 9 Einheiten DMAEMA und 5 Einheiten tBA bestehen, was

Monomerumsätzen von 9 % bzw. 5 % entsprach. Um dies zu bestimmen wurde, wie in Abb. 7.2.3.A zu sehen, das Integral des gesamten aromatischen Bereichs (8,26 – 6,49 ppm) auf 102 gesetzt, was der Anzahl aromatischer H-Atome im **PDI-G1-Stat-P** Molekül entsprach. Der zu DMAEMA-Einheiten gehörende Peak der O-CH₂-Gruppe bei 4,07 ppm hatte ein Integral von 143,4. Hieraus folgte, dass der mittlere Gehalt an DMAEMA pro Molekül **PDI-G1-Stat-P** bei $\frac{143,4}{2} = 71,7$ Einheiten lag. Da in jedem Molekül acht Polymerarme vorlagen, betrug der DMAEMA-Gehalt durchschnittlich $\frac{71,7}{8} \approx 9$ Einheiten pro Kette.

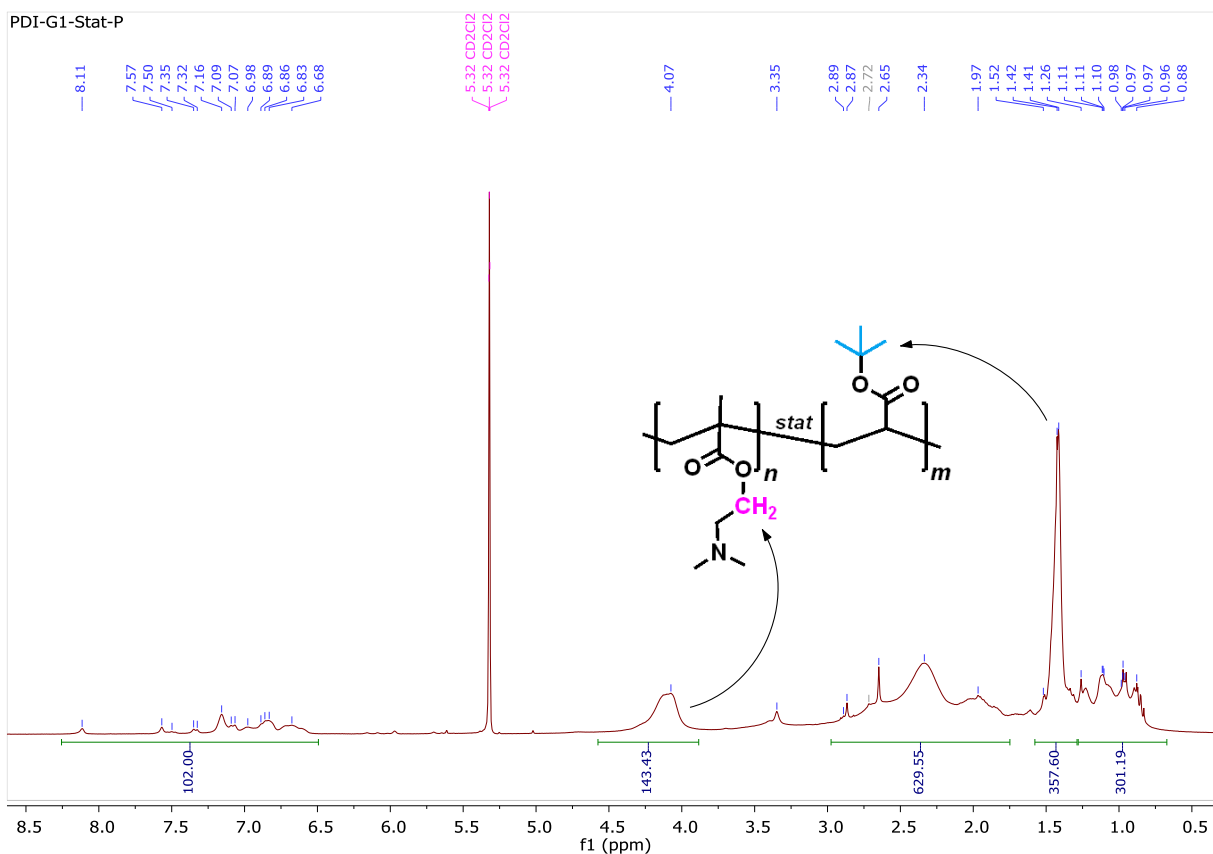


Abb. 7.2.3.A: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂) von **PDI-G1-Stat-P**

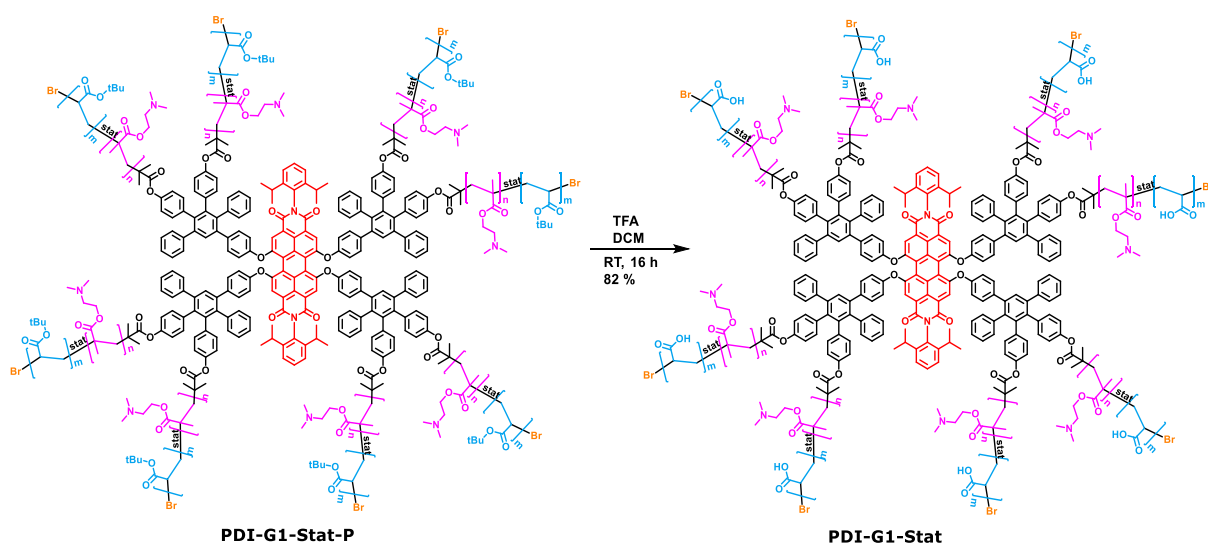
Das Integral des zur *t*-Bu-Gruppe zugeordneten Peaks bei 1,41 ppm betrug 356,6. Da die *t*-Bu-Gruppe aus 9 H-Atomen besteht, lagen folglich $\frac{356,6}{9} = 39,6$ *t*-BA-Einheiten pro Molekül **PDI-G1-Stat-P** und durchschnittlich $\frac{39,6}{8} \approx 5$ Einheiten pro Kette vor. Das Core-Shell-Dendrimer **PDI-G1-Stat-P** wurde durch GPC untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.2.3.A zusammengefasst.

Tabelle 7.2.3.A. GPC-Ergebnisse von **PDI-G1-Stat-P** (PS- und PMMA-Standard, in THF, UV-Detektor)

PS			PMMA			
M_n	M_w	PD	M_n	M_w	PD	M_{Theor}
13.100	15.400	1,17	12.700	15.000	1,18	20.300

Wie bereits bei dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Dendrimer mit geschützten Block-Copolymeren in der Hülle **Td-G1-Block-P** wurde das Molekulargewicht von **PDI-G1-Stat-P** bei der GPC-Messung deutlich unterschätzt. Die Gründe für dieses Verhalten wurden ebenfalls bereits in Kapitel 7.2.2 diskutiert und sind in diesem Fall höchstwahrscheinlich identisch.

PDI-G1-Stat-P wurde durch TFA entschützt, um das PPD mit statistisch polymerisierten kationischen und anionischen Seitenketten **PDI-G1-Stat** zu erhalten. Die Reaktion ist in Schema 7.2.3.B dargestellt.



*Schema 7.2.3.B: Entschützen von **PDI-G1-Stat-P** zu **PDI-G1-Stat***

Das Produkt **PDI-G1-Stat** wurde als Poly-TFA-Salz **PDI-G1-Stat-TFA** erhalten, welches beim Auflösen in Wasser erwartungsgemäß sauer reagierte. Ein Teil des Produkts wurde durch Dialyse gereinigt, wobei die TFA-Ionen gegen Hydroxidionen ausgetauscht wurden, so dass als **PDI-G1-Stat** inneres Salz vorlag. Dabei blieb das Dendrimer vollständig löslich.

Um den isoelektrischen Punkt von **PDI-G1-Stat** zu ermitteln, wurde das Poly-TFA-Salz **PDI-G1-Stat-TFA** mit NaOH titriert. Die erhaltene Titrationskurve ist in Abb. 7.2.3.B dargestellt.

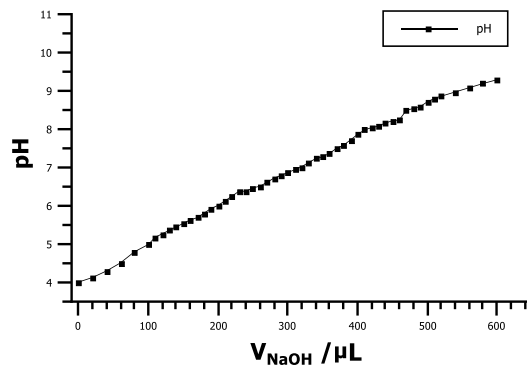


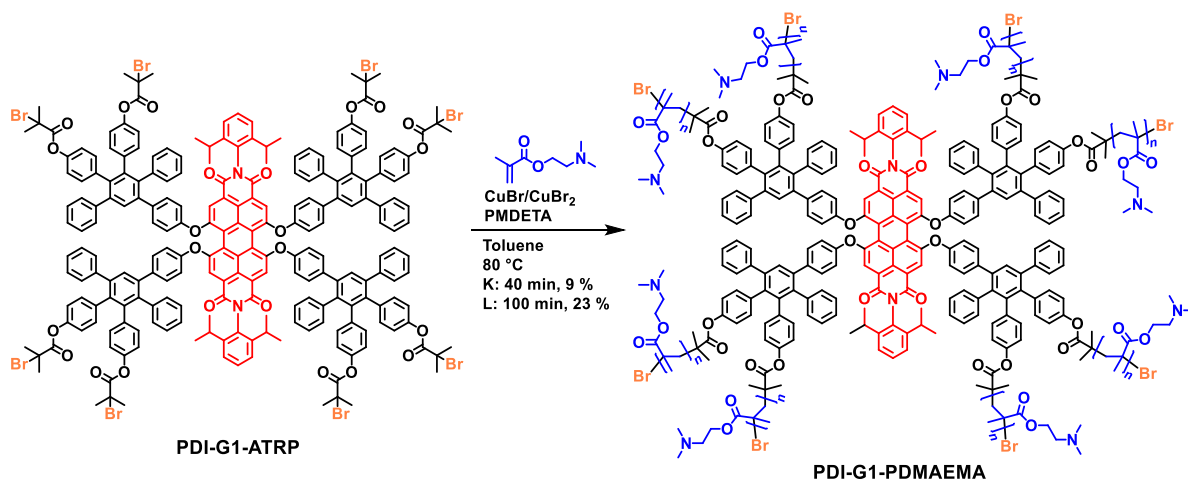
Abb. 7.2.3.B: Ergebnis der Titration von **PDI-G1-Stat-TFA** mit 0,05 M NaOH

Die erhaltene Titrationskurve zeigt eine nahezu lineare Zunahme des pH-Werts mit dem zugegebenen Volumen an Natronlauge, bei der keine diskreten Pufferpunkte zweifelsfrei identifiziert werden können. Dieses Verhalten wird durch die hohe Anzahl an ähnlichen, jedoch unterschiedlichen aziden Gruppen in der Hülle verursacht. Zusätzlich liegt die Annahme nahe, dass die Azidität der protonierten Gruppen aufgrund der hohen Ladungsdichte in ihrer Umgebung eine Funktion des pH-Werts ist, was die Auswertung der Titrationskurve weiter erschwert. Es lassen sich somit keine quantitativen Aussagen aus der in Abb. 7.2.3.B gezeigten Titrationskurve ableiten.

Mit **PDI-G1-Stat** wurde ein Dendrimer mit statistisch verteilten positiven und negativen Ladungen in der Hülle erfolgreich hergestellt. Die Nettoladung kann dabei über den pH-Wert in einem weiten Bereich eingestellt werden.

7.2.4 Pfropfen von PDMAEMA mit anschließender Betainisierung

Um Dendrimere mit einer gleichen, pH-unabhängigen Anzahl an positiven und negativen Ladungen in der Polymerhülle zu erhalten, wurde zunächst **PDI-G1-PDMAEMA** durch ATRP von DMAEMA ausgehend von **PDI-G1-ATRP** hergestellt, welches anschließend polymeranalog betainisiert wurde. Die Reaktionsbedingungen sind Schema 7.2.4.A und Schema 7.2.4.B zu entnehmen.



*Schema 7.2.4.A: Synthese von **PDI-G1-PDMAEMA** durch ATRP*

Die ATRP von DMAEMA wurde unter den gleichen Bedingungen wie dessen zuvor beschriebene Copolymerisation mit *t*BA durchgeführt. Es wurden 1600 Äquivalente des Monomers bezogen auf die Initiatorkonzentration verwendet, wobei die Monomer-Konzentration 30 vol% in Toluol betrug. Die Hälfte des Cu-Katalysators wurde in der deaktivierten Form (als CuBr_2) hinzugegeben, um die Reaktion zu bremsen und somit die Kontrolle zu erhöhen.

Der Reaktionsverlauf wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Um den Monomerumsatz zu bestimmen, wurde das Integral über die zu den O-CH_2 -Gruppen gehörenden Peaks bei 4,25 ppm (t, Monomer) und 4,09 ppm (bs, Polymer) auf 2 kalibriert. Aus den Integralen der Doppelbindungspeaks bei 6,12 und 5,59 ppm ließ sich der Anteil an unverbrauchtem Monomer bestimmen, während der Umsatz sich aus $1 - \int(\text{Doppelbindung})$ ergab. In Abb. 7.2.4.A ist ein Ausschnitt des relevanten Bereichs aus dem nach Reaktionsende aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum exemplarisch dargestellt.

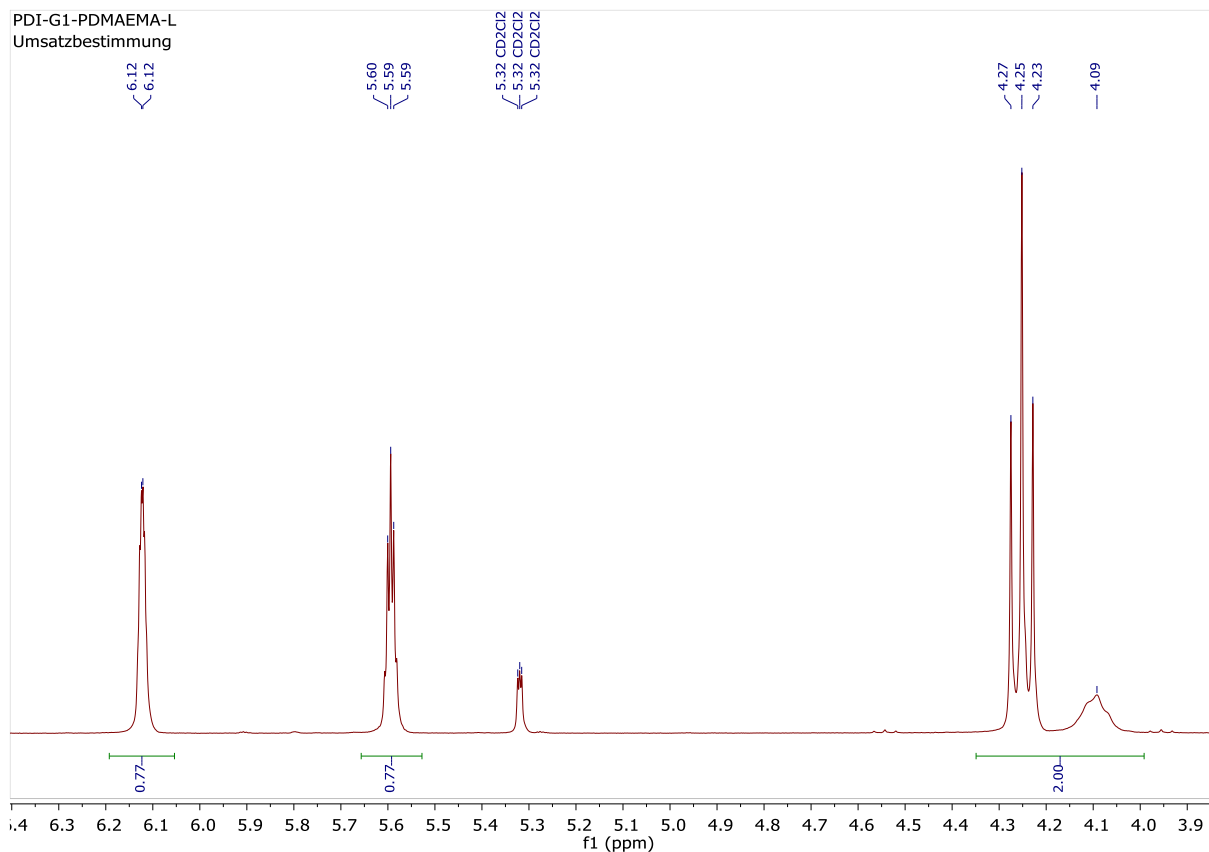


Abb. 7.2.4.A: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CD_2Cl_2) von **PDI-G1-PDMAEMA**-Reaktionsmischung nach 100 min zur Umsatzbestimmung

Nach 40 min wurde ein Teil des Reaktionsgemischs entnommen und aufgearbeitet, um **PDI-G1-PDMAEMA-K** mit kurzen Polymerketten in der Peripherie zu erhalten. Zu diesem Zeitpunkt lag der Monomerumsatz bei 9 %. Das restliche Reaktionsgemisch wurde nach 100 min aufgearbeitet, um **PDI-G1-PDMAEMA-L** zu erhalten, wobei der Umsatz bei 23 % lag. Die erhaltenen **PDI-G1-PDMAEMA** Proben wurden mittels NMR und GPC untersucht. Der mittlere Polymerisationsgrad der PDMAEMA-Arme wurde ähnlich wie bereits für **PDI-G1-Stat-P** beschrieben aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelt und betrug 18 für **PDI-G1-PDMAEMA-K** sowie 54 für **PDI-G1-PDMAEMA-L**. In Tabelle 7.2.4.A sind die Ergebnisse der GPC-Messungen sowie die theoretischen Molekulargewichte dargestellt.

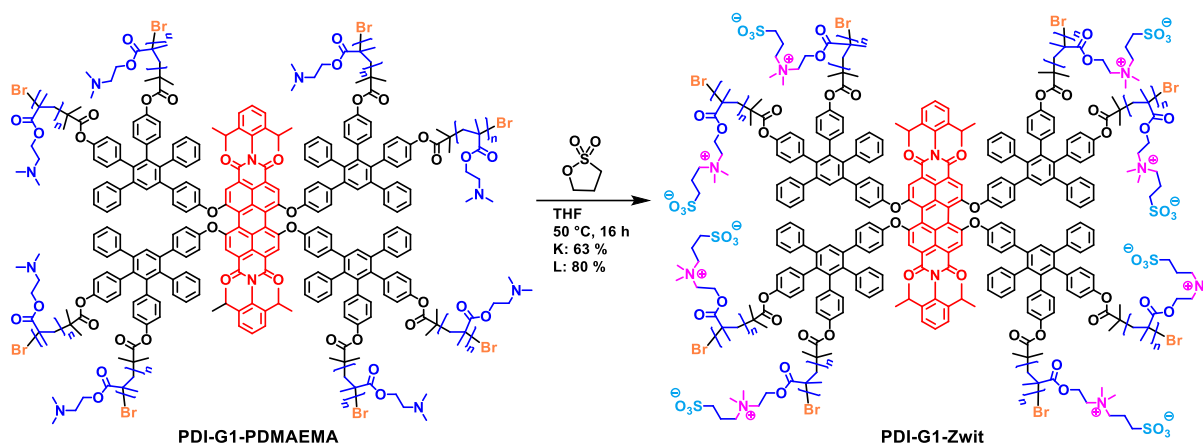
Tabelle 7.2.4.A. GPC-Ergebnisse von **PDI-G1-PDMAEMA** (PS-Standard, in THF, UV-Detektor)

	M_n	M_w	PD	M_{Theor}
PDI-G1-PDMAEMA-K	18.500	23.000	1,25	26.400
PDI-G1-PDMAEMA-L	39.100	48.600	1,24	72.400

Tabelle 7.2.4.A zeigt, dass die Polymere mit geringer PD und folglich guter Kontrolle hergestellt werden konnte. Wie bereits bei den in vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Dendrimeren wurde das

Molekulargewicht von **PDI-G1-PDMAEMA** bei der GPC-Messung deutlich unterschätzt. Die Gründe für dieses Verhalten wurden bereits in Kapitel 7.2.2 diskutiert.

Beide Proben von **PDI-G1-PDMAEMA** wurden wie in Schema 7.2.4.B gezeigt mit 1,3-Propansulton betainisiert, um Dendrimere mit einer ausgeglichenen, pH-unabhängigen Anzahl an gegensätzlichen Ladungen in der Polymerhülle zu erhalten.



Schema 7.2.4.B: Betainisierung von **PDI-G1-PDMAEMA** zu **PDI-G1-Zwit**

Die erhaltenen Dendrimere mit zwitterionischer Hülle sind unabhängig vom Polymerisationsgrad der Hüllenpolymere exklusiv in Wasser löslich. Die Vollständigkeit der Reaktion konnte aufgrund von starker Peakverbreiterung durch $^1\text{H-NMR}$ nicht eindeutig geklärt werden. Wie in Abb. 7.2.4.B zu sehen deutet die Verschiebung des zu den *N*-Methylgruppen gehörigen Peaks von 2,25 ppm zu 3,26 ppm auf eine erfolgreiche Quaternisierung hin. Weiterhin zeigen **PDI-G1-Zwit-K** und **PDI-G1-Zwit-L** mit Wasser keine basische Reaktion, was ebenfalls als Hinweis auf nahezu quantitative Betainisierung gewertet werden kann, da nach erfolgreicher Reaktion keine freien Aminogruppen mehr vorliegen sollten.

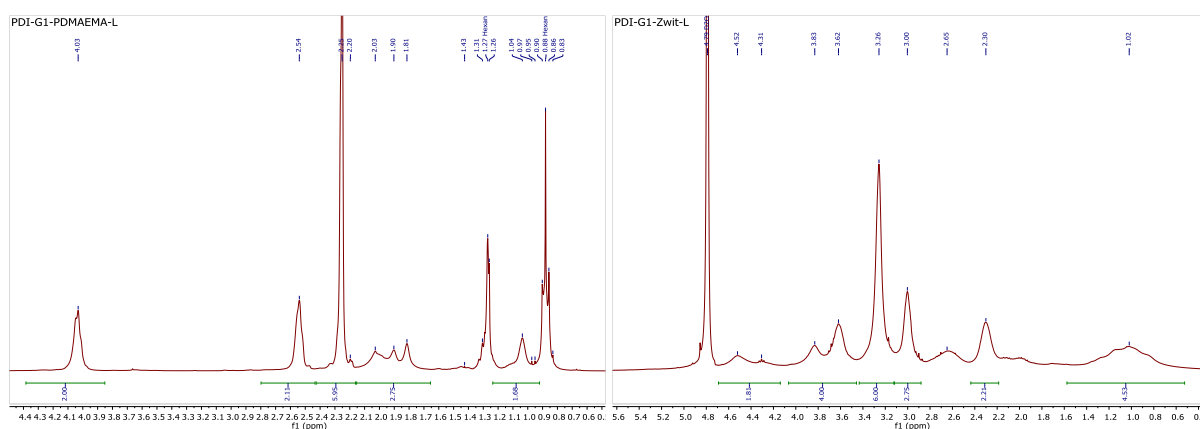


Abb. 7.2.4.B: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz) von **PDI-G1-PDMAEMA-L** (CD_2Cl_2) und **PDI-G1-Zwit-L** (D_2O)

Es kann zusammengefasst werden, dass mit **PDI-G1-Zwit** neue, über den gesamten pH-Bereich gut wasserlösliche, stark fluoreszierende Dendrimere mit unterschiedlichen Längen des zwitterionischen Hüllenpolymers hergestellt worden sind. In Kapitel 8 sind die Untersuchungen von **PDI-G1-Zwit** und dem in diesem Kapitel ebenfalls beschriebenen **PDI-G1-Stat** im Hinblick auf mögliche biologische Anwendungen geschildert.

8. Interaktion von Dendrimeren mit PDI-Farbstoffkern und polaren Polymeren in der Peripherie mit HeLa-Zellen

In Kapitel 7 ist die Synthese von vier amphiphilen G1-Dendrimeren mit unterschiedlichen polaren Polymerhüllen beschrieben. Dabei wurde gezeigt, dass die Verwendung von gegensätzlich geladenen Blöcken in der Peripherie zu Aggregation und schlechter Löslichkeit im neutralen pH-Bereich führt, weshalb keine solchen Dendrimere mit PDI-Kern hergestellt wurden. Wurde lineares PEG-750 in der Peripherie eingesetzt, war die Fluoreszenz in wässriger Lösung zu schwach für Untersuchungen mittels Fluoreszenzmikroskopie. Daher wurden nur **PDI-G1-Stat**, bei welchem gegensätzliche Ladungen in der Polymerhülle statistisch verteilt waren, sowie das Dendrimer mit zwitterionischen Einheiten in der Peripherie **PDI-G1-Zwit** untersucht. Dabei lag **PDI-G1-Stat** im freien Zustand sowie als Poly-TFA-Salz (**PDI-G1-Stat-TFA**) vor. Von **PDI-G1-Zwit** wurden sowohl die Probe mit kurzen (**PDI-G1-Zwit-K**) als auch mit langen Polymerketten (**PDI-G1-Zwit-L**) untersucht. Die Untersuchung wurde von Dr. Sandra Ritz durchgeführt.

8.1 Aggregationsverhalten in biologischen Medien

Eine wichtige Voraussetzung für jegliche biologische oder medizinische Anwendungen von Materialien ist ihre stabile Löslichkeit in biologischen Medien wie beispielsweise dem Blutserum. In vielen Fällen führt die Wechselwirkung von Polymeren und Nanopartikeln mit Serumproteinen zu Aggregation, wobei sich die Eigenschaften der Partikel ändern. Aus diesem Grund wurden die Dendrimere in ein biologisches Medium gegeben und ihr Aggregationsverhalten nach einer Stunde sowie nach 24 h durch Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Als biologisches Medium wurde das häufig für die Kultivierung von Zellen verwendete „*Dulbecco's Modified Eagle Medium*“ (DMEM) mit 10% fötalem Kälberserum (fetal bovine serum, FBS) eingesetzt. Es wurden Kontrollmessungen in wässriger Lösung durchgeführt. Nach einer Stunde lagen sowohl in Wasser als auch in DMEM/10% FBS bei keinem der Dendrimere Aggregate vor. Nach 24 h lagen in Wasser noch immer keinerlei Aggregate vor. In DMEM/10% FBS wurden dagegen Aggregate von **PDI-G1-Stat** und **PDI-G1-Stat-TFA** beobachtet, während **PDI-G1-Zwit** nicht aggregierte. In Abb. 8.1.A sind Bilder der aggregierten Proben zu Beginn sowie nach 24 h dargestellt.

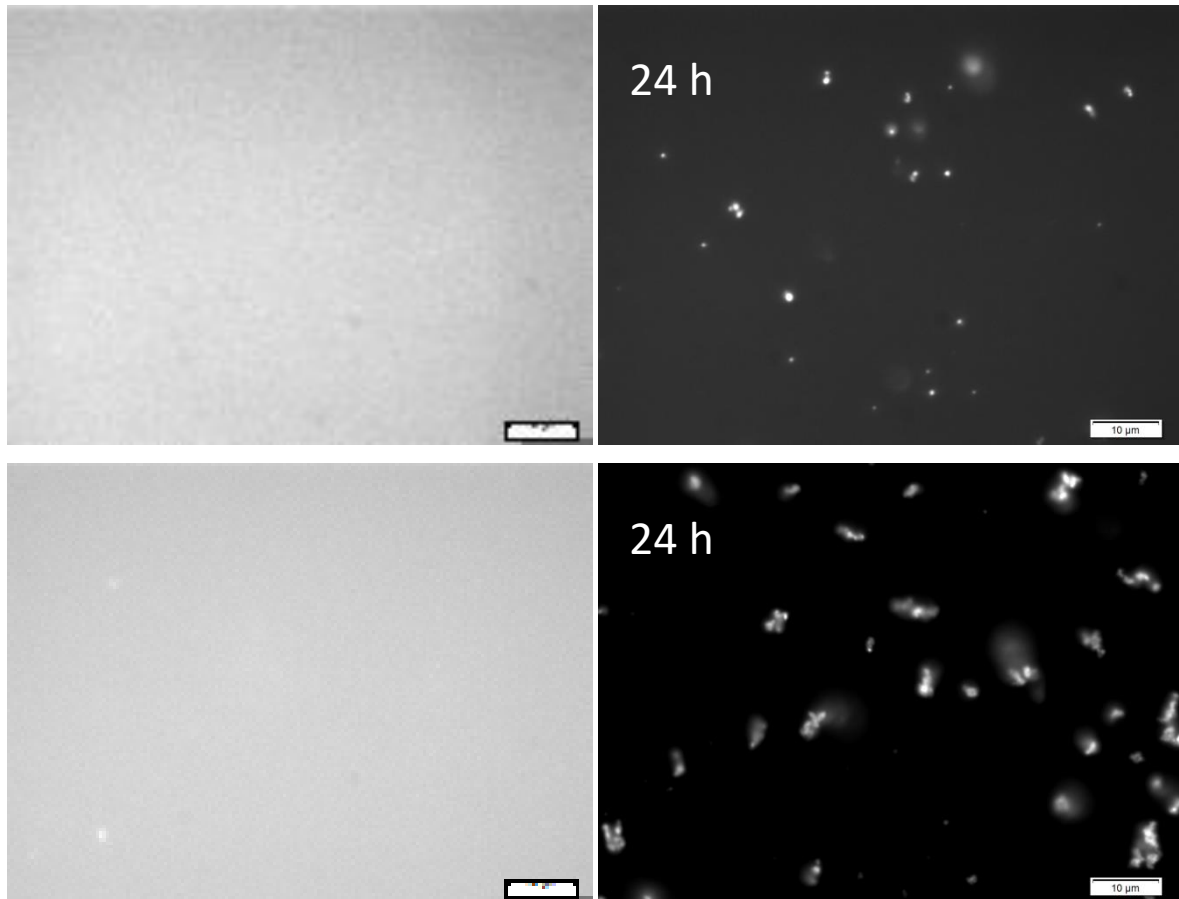


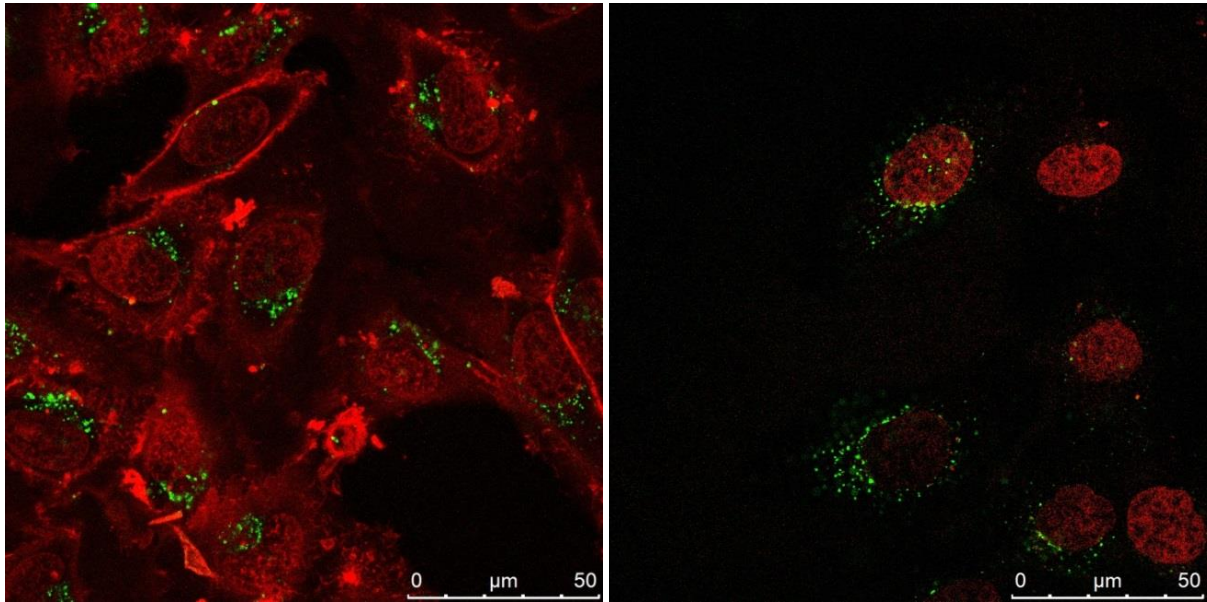
Abb. 8.1.A: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von **PDI-G1-Stat-TFA** (oben) und **PDI-G1-Stat** (unten) in DMEM/10% FBS. Links sind Aufnahmen von frisch hergestellten Lösungen, rechts nach 24 h.

Aus Abbildung 8.1.A ist erkennbar, dass im Fall des Poly-TFA-Salzes **PDI-G1-Stat-TFA** die Durchmesser der Aggregate im Bereich von 1 µm waren, während diese bei **PDI-G1-Stat** fast eine Größenordnung darüber lagen. Der große Unterschied ist überraschend, da das Medium eine Pufferlösung ist, so dass beide in der gleichen Form vorliegen sollten. Möglicherweise liegen kinetische Unterschiede bei der Aggregation der Dendrimere vor, da **PDI-G1-Stat-TFA** zunächst besser abgeschirmt ist.

8.2 Untersuchung der Aufnahme in HeLa-Zellen

HeLa-Zellen sind die älteste und somit am besten verfügbare Zelllinie. Dabei handelt es sich um menschliche Epithel-Zellen eines Gebärmutterhals-Karzinoms. Sie lassen sich vergleichsweise einfach kultivieren und dienen in der Biologie daher häufig als Zellmodell.

Die Aufnahme der Dendrimere in HeLa-Zellen wurde nach einer Stunde sowie nach 24 h durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie untersucht. In Abbildung 8.2.A sind die Zellen nach einer Stunde Kontakt mit **PDI-G1-Stat** und **PDI-G1-Stat-TFA** gezeigt.



*Abb. 8.2.A: Konfokale, fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Zellen nach einstündigem Kontakt mit **PDI-G1-Stat** (links) und **PDI-G1-Stat-TFA** (rechts). Rot: Zellkerne, gefärbt mit Draq5™. Grün: Dendrimere in Vesikeln*

Auf den in Abb. 8.2.A gezeigten Aufnahmen ist erkennbar, dass die Dendrimere **PDI-G1-Stat** bereits nach einer Stunde vollständig in die Zellen aufgenommen wurden. Dabei ist kein Unterschied zwischen der protonierten Form **PDI-G1-Stat-TFA** und der neutralen Form **PDI-G1-Stat** erkennbar. Wie aus den in Abb. 8.2.B dargestellten bei höherer Vergrößerung und nach 24 h Exposition aufgenommenen Bildern erkennbar, befinden sich die Dendrimere in Vesikeln mit Durchmessern $\leq 1 \mu\text{m}$, bei denen es sich wahrscheinlich um Endosome handelt.

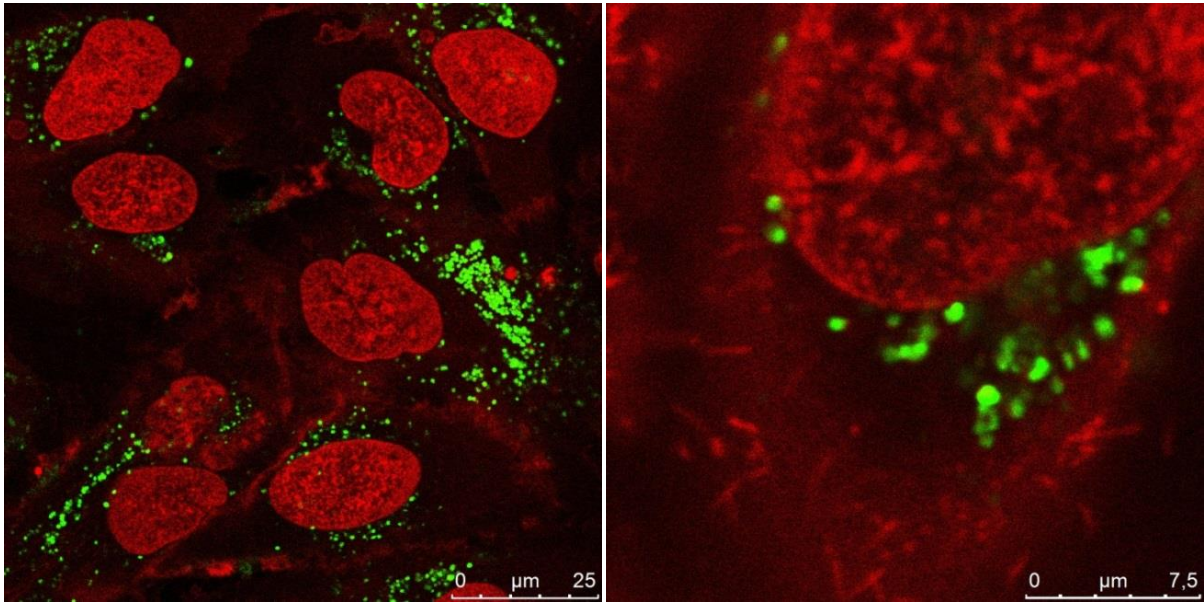


Abb. 8.2.B: Konfokale, fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Zellen nach 24-stündigem Kontakt mit **PDI-G1-Stat** (links) und **PDI-G1-Stat-TFA** (rechts). Rot: Zellkerne, gefärbt mit Draq5™. Grün: Dendrimere in Vesikeln

Aus Abb. 8.2.B ist weiterhin erkennbar, dass nach 24 Stunden keine sichtbare Veränderung der Position der Dendrimere in den Zellen stattfand. Die Aufnahme der Dendrimere **PDI-G1-Zwit-K** und **PDI-G1-Zwit-L** in HeLa-Zellen wurde analog nach 1 und 24 h untersucht. Abbildung 8.2.C zeigt die Position der Dendrimere nach einer Stunde.

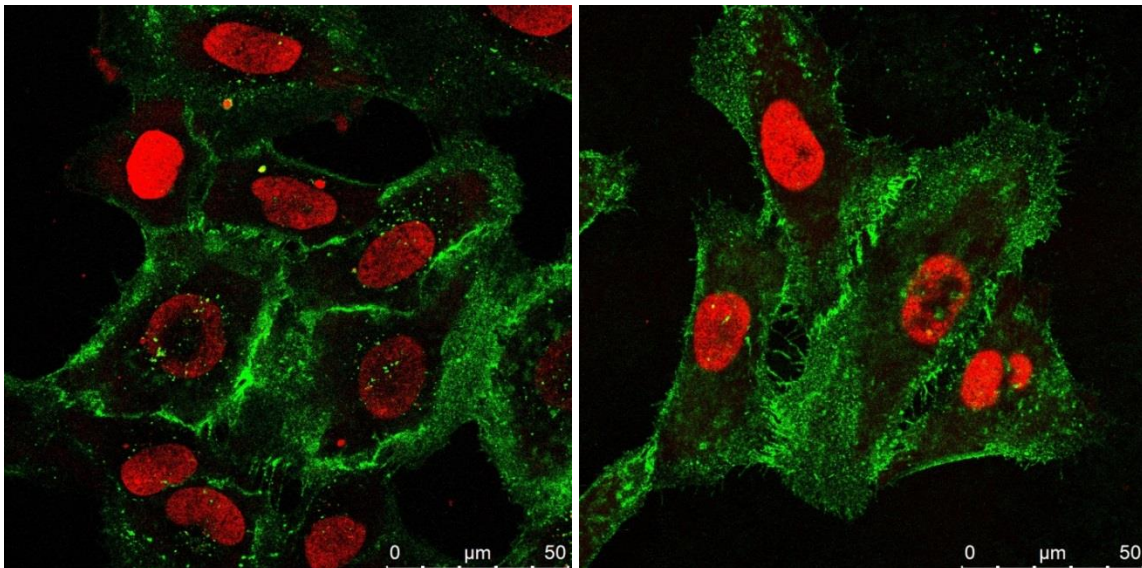
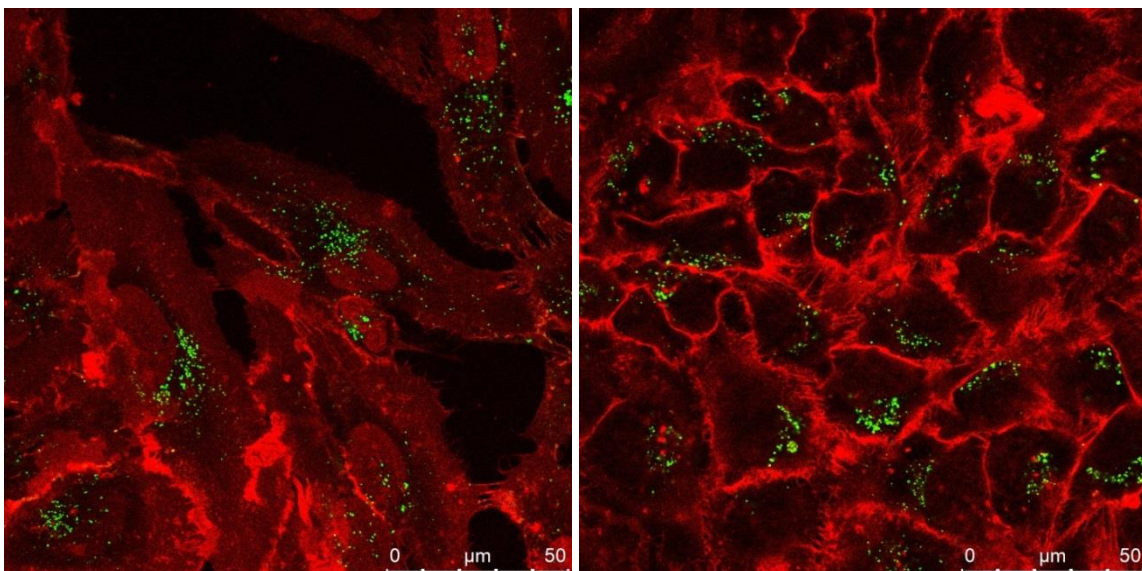


Abb. 8.2.C: Konfokale, fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Zellen nach einstündigem Kontakt mit **PDI-G1-Zwit-K** (links) und **PDI-G1-Zwit-L** (rechts). Rot: Zellkerne, gefärbt mit Draq5™. Grün: Dendrimere in der Zellmembran sowie in Vesikeln

Aus Abb. 8.2.C ist erkennbar, dass die Dendrimere nach einer Stunde hauptsächlich die Zellmembran eingefärbt haben. Ein geringerer Anteil der Dendrimere befand sich wie im Fall von **PDI-G1-Stat** bereits in intrazellulären Vesikeln. Der Anteil an in Vesikeln aufgenommenem Dendrimer scheint im Fall des kleineren **PDI-G1-Stat-K** höher zu sein. Dies deutet darauf hin, dass in dem untersuchten Größenbereich von 9-21 nm kleinere Partikel schneller in die Zellen transportiert werden. Dies entspricht dem für vergleichbare Dendrimere mit polykationischen Polymeren in der Korona beobachteten Trend. Diese wurden innerhalb von 15 min in Zellen aufgenommen, wenn die mittlere Kettenlänge bei 15 Einheiten lag. Bei einer mittleren Kettenlänge von 80 Einheiten wurden die Dendrimere jedoch erst nach 6 h vollständig in die Zellen transportiert.¹⁴² Bei der Interpretation der Bilder sollte allerdings beachtet werden, dass beide Dendrimere bei gleicher Massenkonzentration eingesetzt wurden. Aufgrund der geringeren Masse der Hüllenpolymere von **PDI-G1-Stat-K** liegt bei diesem jedoch eine höhere Konzentration an Chromophoren vor, was die quantitative Vergleichbarkeit der Aufnahmen von Zellen mit **PDI-G1-Stat-K** und **PDI-G1-Stat-L** einschränkt.



*Abb. 8.2.D: Konfokale, fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Zellen nach 24-stündigem Kontakt mit **PDI-G1-Zwit-K** (l.) und **PDI-G1-Zwit-L** (r.). Rot: Zellkerne, gefärbt mit Draq5™ und Zellmembranen, gefärbt mit Cellmask Orange. Grün: Dendrimere in der Zellmembran sowie in Vesikeln*

Wie aus Abb. 8.2.D ersichtlich, lagen nach 24-stündiger Exposition beide Dendrimere **PDI-G1-Stat** vollständig in intrazellulären Vesikeln vor. Die Ergebnisse aller Dendrimere nach 1 und 24 h sind in Tabelle 8.2.A zusammengefasst.

Tab. 8.2.A. Position der Dendrimere nach einstündigem und 24-stündigem Kontakt mit Zellen

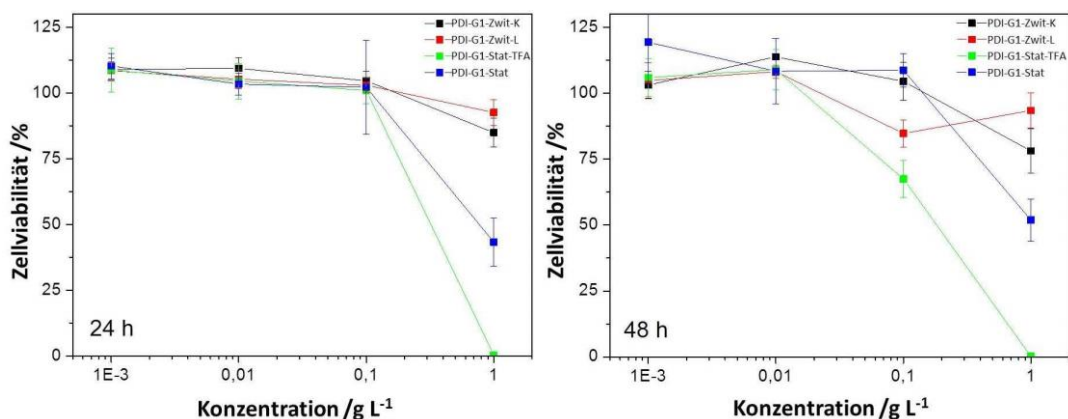
	1 h	24 h
PDI-G1-Stat	Vesikel in Zellen	Vesikel in Zellen
PDI-G1-Stat-TFA	Vesikel in Zellen	Vesikel in Zellen
PDI-G1-Zwit-K	Zellmembran	Vesikel in Zellen
PDI-G1-Zwit-L	Zellmembran	Vesikel in Zellen

Es kann zusammengefasst werden, dass alle untersuchten Dendrimere schnell in Zellen aufgenommen wurden. Dabei befanden sich beide Formen von **PDI-G1-Stat** bereits nach einer Stunde vollständig in den Zellen. Somit lag die Dauer der Aufnahme in die Zellen in der gleichen Größenordnung, wie für vergleichbare Dendrimere mit kationischer Korona beschrieben (15 min bis 6 h).¹⁴²

Die Aufnahme von **PDI-G1-Zwit** in Zellen verlief etwas langsamer als im Fall von **PDI-G1-Stat**. Da die nicht zytotoxischen Dendrimere mit polyanionischer Korona selbst nach 24 h keinerlei Aufnahme in Zellen zeigten, ist das Verhalten von **PDI-G1-Zwit** als deutlicher Fortschritt zu werten.

8.3 Untersuchung der Zytotoxizität

In der Vergangenheit hergestellte Dendrimere mit polykationischen Seitenketten wurden zwar schnell und vollständig in Zellen aufgenommen, zeigten jedoch eine beträchtliche, mit steigender Ladung zunehmende Zytotoxizität.¹⁴² Daher wurden die Zytotoxizität der Dendrimere untersucht. Hierfür wurden HeLa-Zellen 24 h sowie 48 h lang bei unterschiedlichen Konzentrationen der Dendrimere ausgesetzt und danach die Zellviabilität, also der Anteil lebender Zellen, gemessen.



*Abb. 8.3.A: Auftragung der Zellviabilität gegen die Konzentration der Dendrimere nach 24 h (links) und 48 h (rechts), relativ zur Kontrolle. Schwarz: **PDI-G1-Zwit-K**. Rot: **PDI-G1-Zwit-L**. Grün: **PDI-G1-Stat-TFA**. Blau: **PDI-G1-Stat**.*

Aus Abb. 8.3.A ist erkennbar, dass die Dendrimere erst bei relativ hohen Konzentrationen zytotoxisch wirken. Nach 24 h zeige **PDI-G1-Stat** bei $1,0 \text{ g L}^{-1}$ eine bedeutende Zytotoxizität. Während der Anteil lebender Zellen bei 24-stündigem Kontakt mit der neutralen Form **PDI-G1-Stat** auf knapp 50% abnahm, führte die protonierte Form **PDI-G1-Stat-TFA** nach 24 h zum Tod aller Zellen. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung, da bereits bekannt war, dass höhere positive Ladungsdichte die Zunahme der Zytotoxizität begünstigt.^{142,328,329} Die Messung der Zellviabilität nach 48 h bestätigt diese Beobachtungen. Allerdings findet nach dieser Zeit bereits bei Kontakt mit $0,1 \text{ g L}^{-1}$ der Dendrimere eine deutliche Abnahme des Anteils lebender Zellen statt.

Die Dendrimere **PDI-G1-Zwit** waren selbst bei der höchsten gemessenen Dendrimer-Konzentration von $1,0 \text{ g L}^{-1}$ allenfalls geringfügig zytotoxisch. Dabei ist die Zytotoxizität von **PDI-G1-Zwit** nicht von der Länge der zwitterionischen Polymerketten abhängig.

8.4 Zusammenfassung

Es wurde untersucht wie das Kompensieren positiver Ladungen in der Polymerkorona der Dendrimere die Aufnahme in Zellen sowie die Zytotoxizität beeinflusst. Hierfür wurde mit **PDI-G1-Zwit** ein Dendrimer mit Zwitterionen in der Wiederholungseinheit mit dem Dendrimer **PDI-G1-Stat**, welches positiv und negativ geladene Einheiten in der Korona enthielt, verglichen. Dabei wurde gezeigt, dass **PDI-G1-Stat** schneller als **PDI-G1-Zwit** in Zellen aufgenommen wurde. Die Aufnahmegeschwindigkeit von **PDI-G1-Stat** lag im Bereich dessen, was für vergleichbare Dendrimere mit polykationischer Hülle beschrieben ist. Anders als Dendrimere mit polyanionischer Hülle wurde **PDI-G1-Zwit** in Zellen aufgenommen. In künftigen Untersuchungen sollte die zur vollständigen Aufnahme in Zellen notwendige Zeit in Abhängigkeit von der Länge der zwitterionischen Polymerketten genauer untersucht werden.

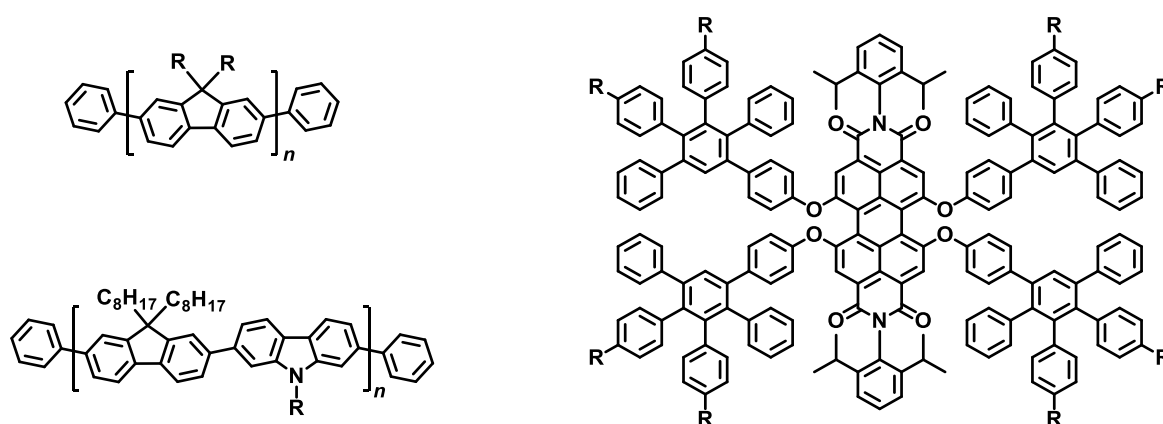
Wie Dendrimere mit polyanionischer Hülle zeigte **PDI-G1-Zwit** unabhängig von der Kettenlänge des Hüllenpolymers selbst bei hohen Konzentrationen nahezu keine Zytotoxizität. Hieraus folgte, dass zwitterionische Ketten in der Schale von unpolaren Partikeln geeignet waren, um deren Aufnahme in Zellen zu erleichtern.

Im Fall von **PDI-G1-Stat** war die Zytotoxizität der mit TFA protonierten Form **PDI-G1-Stat-TFA** deutlich höher, als in der von Gegenionen befreiten Form **PDI-G1-Stat**. Diese war bis zu einer Konzentration von $0,1 \text{ g L}^{-1}$ nicht zytotoxisch. Da in der Literatur für vergleichbare Dendrimere mit polykationischer Hülle keine Konzentrationen ab welcher diese zytotoxisch sind veröffentlicht ist, ist ein quantitativer Vergleich nicht möglich. Da allerdings $0,1 \text{ g L}^{-1}$ für biologische Anwendungen von Partikeln eine relativ hohe Konzentration ist, liegt die Vermutung nahe, dass **PDI-G1-Stat** weniger zytotoxisch als vergleichbare Dendrimere mit polykationischer Hülle ist. Es sind jedoch weitere Untersuchungen

notwendig, um dies zu bestätigen, sowie um den Einfluss von anionischen Einheiten in der Hülle von Dendrimeren mit polykationischer Hülle auf die Transportrate in Zellen sowie die Zytotoxizität zu quantifizieren.

9. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Dissertation bestand in der Synthese und Charakterisierung neuer Materialien, die aus einem konjugierten, aromatischen Grundgerüst und einer funktionellen, flexiblen Hülle aufgebaut waren. Die Eigenschaften dieser Materialien wurden dabei durch die Art und Größe des aromatischen Kerns (Struktur, Molekulargewicht) sowie durch die Funktionalisierung der Peripherie eingestellt. Die Wahl des aromatischen Grundgerüsts war für die photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften ausschlaggebend, während die Löslichkeit und das Aggregationsverhalten primär über die Seitenkettenchemie eingestellt wurden. Die Zielmaterialien waren, wie in Schema 9.A dargestellt, Polyfluorene bzw. deren 2,7-Carbazol-Copolymere sowie Polyphenylen-Dendrimere mit PDI-Farbstoffkern.



Schema 9.A: Allgemeine Strukturen der Zielmaterialien

Für die Darstellung der Polyfluorene wurde zunächst 2,7-Dibromfluoren-basierte Monomere durch 3–5 stufige Synthesen modifiziert und anschließend durch *Suzuki*- oder *Yamamoto*-Kupplungsreaktionen polymerisiert. Bei einigen Zielmolekülen handelte es sich um Kammpolymere, welche durch „*grafting onto*“ oder durch „*grafting from*“-Reaktionen mit polymeren Seitenketten modifiziert wurden. Die PPD wurden analog zu bereits bekannten Synthesen hergestellt, wobei zunächst durch Diels-Alder-Reaktionen die PPD-Gerüste aufgebaut wurden, welche anschließend in der Peripherie modifiziert und durch „*grafting onto*“ oder durch „*grafting from*“-Reaktionen mit polymeren Seitenketten funktionalisiert wurden. Im Folgenden werden die Synthesen der einzelnen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialklassen, gefolgt von deren Eigenschaften und Anwendungen zusammengefasst.

9.1 Amphiphile Kammpolymere mit konjugiertem, steifem Rückgrat

9.1.1 Synthese

In diesem Teil der Arbeit wurden Fluoren-basierte Kammpolymere mit polaren, koordinationsfähigen Seitenketten hergestellt. Die deutliche Formanisotropie dieser Materialien wurde ausgenutzt, indem man diese als molekulare Template bei der Darstellung von TiO₂-Nanostrukturen verwendete. Um auf diese Weise definierte Morphologien auf der Nanometerskala zu erhalten, war es entscheidend, dass die Kammpolymere als Einzelmoleküle vorlagen und möglichst wenige Aggregate bildeten. Aufgrund der Löslichkeit solcher Kammpolymere in polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Alkoholen, welche unpolare konjugierte Polymere nicht angreifen, konnten solche Materialien in Kombination mit anderen konjugierten Polymeren orthogonal prozessiert werden. Eines solches Kammpolymer wurde folglich aufgrund seines Löslichkeitsverhaltens und seiner photophysikalischen Eigenschaften als Elektronen transportierende und Löcher blockierende Schicht in blauen PLEDs verwendet.

Um diese Ziele zu verwirklichen, wurde zunächst versucht Polyfluorene und Polycarbazole mit Alkylspacern und ATRP initiierenden 2-Bromisobutyrat-Gruppen herzustellen. Monomere, die diese Gruppen enthielten, reagierten weder unter *Yamamoto*- noch unter *Suzuki*-Polykondensationsbedingungen zu hochmolekularen Produkten. Daher wurde zunächst Acetylgeschütztes 2,7-Dibrom-Fluorenmonomer hergestellt und durch *Yamamoto*-Polykondensation zu hochmolekularem PF polymerisiert. Dieses wurde jedoch bei der Verseifung der Acetylgruppen unlöslich, was auf die hohe Dichte an freien Hydroxylgruppen und die folglich hohe Amphiphilie bei unzureichender sterischer Abschirmung zurückgeführt wurde.

Eine andere Route ging über Polymere, bei welchen das konjugierte Rückgrat über Propyl-Spacer mit TIPS-geschützten Alkynylgruppen versehen war. Nach dem Entfernen der TIPS-Schutzgruppen wurde versucht die Alkynylgruppen mit Hilfe von Kupfer-katalysierter Klickchemie mit ATRP initiierenden Gruppen oder Azid-funktionalisiertem Poly(*tert*-Butylacrylat) zu versehen. Dabei verliefen die Reaktionen jedoch in vielen Fällen nicht quantitativ. Außerdem besaßen die Polymere mit dem größten Funktionalisierungsgrad eine hohe Aggregationstendenz, weshalb wiederum eine alternative Syntheseroute entworfen wurde.

Dabei wurden die bereits für den vorherigen Ansatz synthetisierten, alkinyl-funktionalisierten Fluorene und Carbazole mit Methoxy-funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienonen durch Diels-Alder-Cycloaddition zur Reaktion gebracht. Die so erhaltenen Monomere wurden jeweils mit 9,9-Dioctylfluoren alternierend copolymerisiert. Dabei wurden stark abgeschirmte, gut lösliche, hochmolekulare Polyfluorene erhalten, die durch polymeranaloge Reaktionen in die gewünschten Produkte umgewandelt wurden. Zunächst wurden die Polymere mit Bortribromid vollständig demethyliert. Dabei wurde das Polyfluoren **OH-PF** und das Polycarbazol **OH-PCbz** erhalten, die pro Monomereinheit vier (bzw. 2 im Fall des Polycarbazole) freie OH-Gruppen trugen, jedoch trotz ihrer

hohen Amphiphilie löslich blieben und somit für weitere Funktionalisierungen zur Verfügung standen. Da Polyfluorene und Polycarbazole mit freien OH-Gruppen auf verschiedenste Art und Weise mit zahlreichen Substraten zur Reaktion gebracht werden können, wurde somit der „synthetische Baukasten“ der Polyfluoren- und Polycarbazolchemie durch einen wichtigen Baustein erweitert.

Für die Herstellung von eindimensionalen, steifen Templaten wurden die PF und Fluoren-Carbazol-Copolymere mit freien OH-Gruppen in den Seitenketten **OH-PF** und **OH-PCbz** quantitativ mit 2-Bromisobuttersäurebromid verestert. Auf diese Weise wurden sterisch anspruchsvolle PF und deren Carbazol-Copolymere mit ATRP initiiierenden 2-BiB Gruppen in den Seitenketten erhalten. Diese wurden verwendet, um PtBA und P(TMS-HEMA)-Ketten durch „grafting from“ an die Polyfluorengerüste zu pfpfen. Die Seitenketten der auf diese Weise erhaltenen Polymere wurden durch TFA bzw. TBAF vollständig zu PAA bzw. PHEMA entschützt. Jedoch konnten von den auf diese Weise erhaltenen Kammpolymeren nur jene mit PAA-Seitenketten als Template verwendet werden, da das Kammpolymer mit PHEMA in den Seitenketten stark aggregierte und nach kurzer Zeit unlöslich wurde. Die PF-PAA-Kammpolymere waren löslich in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, DMF und DMSO, jedoch nicht in Wasser.

Das PF-Kammpolymer **PEG-PF** wurde durch polymeranalogue PEGylierung von **OH-PF** mit PEG-750 synthetisiert. Dabei handelte es sich folglich um einen „grafting onto“-Prozess, der laut ¹H-NMR quantitativ abläuft. **PEG-PF** zeigte eine gute Löslichkeit in Alkoholen und allen Lösungsmitteln, in denen sich unpolare PF lösen. Aufgrund der Koordinationsfähigkeit des Sauerstoffs in den PEG-Einheiten wurde **PEG-PF** als Templat für die Herstellung von organisch-anorganischen Hybridpartikeln verwendet.

9.1.2 Aggregationsverhalten von PF und PF-Kammpolymeren

Wie im letzten Abschnitt erwähnt, ist das Aggregationsverhalten der hergestellten PF für die geplanten Anwendungen von entscheidender Bedeutung. Daher wurde das Aggregationsverhalten der amphiphilen Fluorene-Kammpolymere sowie einiger wichtiger PF-Zwischenprodukte im für die Anwendungen relevanten Konzentrationsbereich von 0,1 bis 1,0 g L⁻¹ durch DLS untersucht. Dabei wurden Messungen über mehrere Wochen wiederholt, um die Zeitabhängigkeit von Aggregationsprozessen zu bestimmen. Die erhaltenen R_H wurden mit den gut untersuchten Polyfluorenen **PFO** und **PF-EtHex** verglichen. In allen Fällen einschließlich des als nahezu nicht aggregierend bekannten **PF-EtHex** wurde eine bimodale Radienverteilung mit einem Einzelmolekülpeak (R_H ≈ 10 nm) und einem Aggregatpeak (R_H ≈ 100 nm) beobachtet, wobei diese Peaks in vielen Fällen breit und nicht basisliniengetrennt waren.

Von allen untersuchten unpolaren PF zeigte lediglich das mit ATRP initiiierenden Gruppen funktionalisierte PF **ATRP-PF** eine erhöhte Aggregationstendenz. Diese trat vor allem bei einer

Konzentration von $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ auf, während sie bei $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ nur geringfügig ausgeprägt war. Die Neigung zur Aggregatbildung erschwerte die „grafting from“-Reaktion an **ATRP-PF**, da in Aggregaten eine höhere Dichte an aktiven Kettenenden vorliegt, so dass Radikalrekombination gehäuft auftrat und zu Gelierung führte.

Es wurden die amphiphilen Polyfluorene **OH-PF**, **PEG-PG**, **PF-PAA-1**, **PF-PAA-2** und **PF-PAA-3** durch DLS untersucht. Das mit vier freien OH-Gruppen pro Monomereinheit funktionalisierte **OH-PF** aggregierte trotz seiner hohen Amphiphilie nicht und war damit ein wichtiger Baustein für den Aufbau komplexer funktioneller PF. Das aus **OH-PF** durch „grafting onto“ von PEG-750 hergestellte Kammpolymer **PEG-PF** neigte ebenfalls nicht zu Aggregation. Damit eignete sich dieses sowohl für die Anwendung als Templat als auch für die Anwendung als Elektronenleiter und Lochblocker in PLEDs. Von den PF-PAA-Kammpolymeren zeigte einzig **PF-PAA-1** eine starke Aggregationstendenz. Diese war bei $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ erwartungsgemäß deutlicher ausgeprägt als bei $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und hatte bei dieser Konzentration eine eindeutige Zunahme des R_H mit der Zeit zur Folge. Das Polymer war folglich ungeeignet, um als Templat für die Herstellung definierter organisch-anorganischer Hybridpartikel und TiO_2 -Nanopartikel zu dienen. Im Fall von **PF-PAA-2** lag der R_H mit einem Mittelwert von 60 nm bei etwa dem 2-3-fachen des für Einzelmoleküle erwarteten Wertes. Dies deutete auf eine gegenüber **PFO** leicht erhöhte Aggregationstendenz hin und macht das Polymer als Templat bedingt verwendbar. Bei **PF-PAA-3** lag der mittlere R_H bei 18 nm und damit im für Einzelmoleküle erwarteten Bereich. Damit wurde mit **PF-PAA-3** ein nicht-aggregierendes, amphiphiles PF-Kammpolymer synthetisiert, welches für die Verwendung als Templat für die Herstellung definierter organisch-anorganischer Hybridpartikel und TiO_2 -Nanopartikel direkt verwendet wurde.

9.1.3 Herstellung definierter organisch-anorganischer Hybridpartikel und TiO_2 -Nanopartikel durch Sol-Gel-Reaktion mit Kammpolymer-Templaten

Es wurden Sol-Gel-Reaktionen von zwei PF-PAA-Pfropfcopolymeren **PF-PAA-3B**, dem Fluoren-Carbazol-Copolymer **PF-PAA-2** sowie mit **PEG-PF** durchgeführt. Das aggregierende Kammpolymer **PF-PAA-1** wurde ebenfalls für Sol-Gel-Reaktionen eingesetzt, um die Ergebnisse mit nicht aggregierenden PF-PAA-Kammpolymeren zu vergleichen. Die Template wurden bei Raumtemperatur säurekatalysiert in DMF mit Titanisopropoxid umgesetzt. Nach Abschluss der Reaktion wurden die Lösungen durch DLS und SEM untersucht. Dabei zeigten die DLS-Untersuchungen der Hybridpartikel-Lösungen, dass sich der hydrodynamische Radius gegenüber dem Templat kaum veränderte. Dies entsprach der Erwartung und zeigte, dass bei der verwendeten Konzentration von $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ keine Aggregation der entstandenen organisch-anorganischen Hybridpartikel stattfand. Die Ergebnisse der SEM-Untersuchungen waren schwer interpretierbar, deuteten jedoch auf die Bildung von Filmen hin, in denen keine einzelnen Partikel unterschieden werden konnten.

Um die Materialien thermogravimetrisch zu untersuchen, wurden die Hybridpartikel in größerem Maßstab hergestellt, ausgefällt und gut getrocknet. Dabei lag die Massenausbeute über dem Wert, den man aus stöchiometrischen Überlegungen erwarten würde. Dies ist höchstwahrscheinlich auf stark gebundenes DMF in den Hybridpartikeln zurückzuführen, was durch NMR-Messungen und TGA-Untersuchungen bestätigt werden konnte. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass zusätzlich auch Chlorid-Ionen angelagert wurden. Die Hybridpartikel waren nach der Fällung zwar nicht mehr löslich, ließen sich jedoch in unterschiedlichem Ausmaß in manchen Lösungsmitteln redispergieren. Von den getesteten Lösungsmitteln war DMSO dafür am besten geeignet, wobei einzig **PF-PAA-3B** eine klare Lösung ergab. Die mangelhafte Redispergierbarkeit der Hybridpartikel lag wahrscheinlich an freien Ti-OH-Gruppen an der Partikeloberfläche. Eine *in situ* Hydrophobierung mit TMS-Cl wurde nach Reaktionsende versucht, führte jedoch zur Bildung eines Niederschlags, da die Reaktion unter sauren Bedingungen nur bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden kann.

Die optimale Temperatur zum Kalzinieren der Hybridpartikel wurde aus TGA-Messungen an der Luft bestimmt und lag bei 550 °C. Die Massen der Titanoxid-Rückstände stimmten mit den theoretisch berechneten Werten gut überein, so dass von einem vollständigen Abbau des organischen Teils ausgegangen werden kann. Um die Modifikation des Titanoxidrückstandes zu bestimmen, wurde eine Probe von aus **PF-PAA-3B** hergestelltem Hybridmaterial bei 550 °C im Ofen kalziniert und anschließend durch XRD untersucht. Das erhaltene Diffraktogramm entsprach dem von Anatas, wobei die mittlere Kristallitgröße bei 2,6 nm lag. Dies ist positiv hervorzuheben, da Anatas die optimale Modifikation für die Verwendung in Solarzellen ist.³³⁰

SEM-Untersuchungen der kalzinierten Proben zeigten das Vorliegen diskreter, formanisotroper Partikel. Deren Morphologie war entgegen der Erwartung als Plättchen mit nicht genau definierter Form beschreibbar, anstelle der erwarteten Zylinder oder Röhren. Bei Änderungen der Reaktionsparameter wie der Reaktionsdauer oder dem Templat-zu-Titan-Verhältnis wurden keine qualitativen Änderungen der Partikelmorphologie beobachtet. Das aggregierende Templatpolymer **PF-PAA-1** führte zu TiO₂-Plättchen mit stark gestreuten Längen der größeren Seite im Bereich 100-500 nm, wobei der Mittelwert bei 160 nm lag. Auch Aggregate im Mikrometer-Maßstab wurden gefunden, jedoch bei der Vermessung der Partikel nicht berücksichtigt. Dieses Resultat war aufgrund der Aggregationsneigung der Templatpolymers **PF-PAA-1** zu erwarten. **PF-PAA-2** führte zu TiO₂-Plättchen mit einer mittleren Seitenlänge von 44 nm, während das nicht aggregierende Templatpolymer **PF-PAA-3B** zu TiO₂-Plättchen mit einer mittleren Seitenlänge von 34 nm führte. Wurde **PEG-PF** als Templat verwendet, lag die mittlere Partikellänge sogar bei lediglich 19 nm und zeigte eine deutlich geringere Streuung der Partikelgrößen als bei den **PF-PAA**-Templaten. Die Partikelgrößen lagen im erwarteten Bereich, wobei eine leichte Korrelation zwischen den DP der Templat-Hauptketten und den resultierenden Partikellängen sowie den DP der Templat-Seitenketten

und den Partikelbreiten bestand. Die Struktur wurde durch einen zweistufigen Mechanismus erklärt, bei dem sich zunächst TiO₂-Nanozylinder bilden, welche anschließend aufgrund der geringen Wandstärke zu Plättchen kollabieren.

Es kann zusammengefasst werden, dass anorganische, formanisotrope Nanopartikel mit Hilfe von nicht-aggregierenden Templaten hergestellt werden konnten. Allerdings wiesen diese nicht die erhoffte stäbchenförmige Morphologie auf und waren mit Seitenlängenverhältnissen von etwa 2:1 nur geringfügig formanisotrop, so dass sie den Anforderungen an Nano-TiO₂ für Anwendungen in Solarzellen entsprechen nicht optimal entsprachen. Weiterhin war der synthetische Aufwand für die Herstellung solcher TiO₂-Nanopartikel weitaus höher als bei vielen bereits etablierten Herstellungsmethoden für vergleichbare Materialien.

9.2 PF mit ungewöhnlichem Löslichkeitsverhalten für orthogonale Verarbeitung in PLEDs

9.2.1 Polar lösliche Polyfluorene

Die Synthese des in Methanol löslichen **PEG-PF** ist bereits in Kapitel 9.1.1 zusammengefasst. Das Polymer wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Emil List photophysikalisch charakterisiert und in PLED eingebaut. Wurde **PEG-PF** als emittierende Schicht in Einschicht-PLEDs verbaut, zeigten diese mäßige Stabilität. Die maximale Effizienz und Leuchtdichte lagen mit 0,2 cd A⁻¹ bzw. 1872 cd m⁻² im für Einschicht-PLEDs mit PF typischen Bereich. Da **PEG-PF** aus Methanol prozessierbar war, konnte dieses auf eine in Methanol unlösliche Emitterschicht aufgetragen werden ohne diese anzulösen oder zu beschädigen. Dieses Verhalten wurde durch AFT-Untersuchungen bestätigt. Es wurden Dreischicht-PLEDs hergestellt, wobei das Fluoren-Triphenylamin-Copolymer **TFB** als Lochleiter, das Pyren-Triphenylamin-Copolymer **PPyrTPA** als Emitterschicht und ein PEGyliertes Polyfluoren **PEG-PF** als Lochblocker/Elektronenleiter verwendet wurden. Dabei wurde **TFB** durch thermische Stabilisierung („*Hard Bake Process*“) unlöslich gemacht, so dass die nachfolgende **PPyrTPA**-Schicht aus Toluol aufgebracht werden konnte, ohne die **TFB**-Schicht zu beschädigen. Diese PLEDs erreichten mit bis zu 16.540 cd·m⁻² hohe Leuchtdichten. Die Effizienz war mit 1,42 cd·A⁻¹ mehr als sieben Mal so hoch wie beim Einschichtgerät mit **PEG-PF** und etwa dreimal so hoch wie beim Zweischichtgerät mit **TFB** und **PPyrTPA**. Diese Werte waren zum Zeitpunkt der Durchführung im Vergleich mit anderen blau emittierenden Fluoreszenz PLEDs als relativ hoch einzustufen. Weiterhin war die beschriebene Dreischicht-PLED die erste, bei der die Methoden der thermischen Stabilisierung und orthogonalen Verarbeitung kombiniert wurden.

9.2.2 Polyfluorene mit teilperfluorierten Seitenketten

Chemische Orthogonalität zu unpolaren organischen Lösungsmitteln kann, neben der oben beschriebenen Verwendung von polaren Stoffen, auch durch fluorophile Lösungsmittel erreicht werden. In fluorophilen Lösungsmitteln lösliche PF (fPF) wurden hergestellt, indem teilweise perfluorierte Gruppen in den Seitenketten eingeführt wurden. Zu diesem Zweck wurde das Polyfluoren **fPF-lin** synthetisiert, welches in 9-Position mit zwei über Alkoxy-Spacer verbundenen Perfluorheptyl-Ketten funktionalisiert war. Dieses Polymer hatte ein Molekulargewicht von über 20.000 g·mol⁻¹ und war u.a. in Hexafluorbenzol, Trifluorchlormethan, α,α,α -Trifluortoluol sowie deren Mischungen mit mittelpolaren, organischen Lösungsmitteln löslich. Anders als gewöhnliche PF war das Polymer in reinen organischen Lösungsmitteln wie THF, Chloroform und Toluol dagegen nur bei erhöhter Temperatur löslich. Da lange Perfluoralkylketten zu persistenten, toxischen und umweltschädlichen Abbauprodukten führen, wurde fPF mit hohen Dichten an kurzen Heptafluorpropyl-Einheiten hergestellt, deren Fluorophilie und Löslichkeitsverhalten denen von **fPF-lin** sehr ähnlich waren. Hierfür wurden aromatische Verzweiger mit jeweils 2 bzw. 3 kurzen Semiperfluoralkyl-Ketten hergestellt und an 2,7-Dibromfluoren gekuppelt. Neben den 4- und 6-armigen Homopolymeren **fPF-35** und **fPF-345** wurde ein statistisches **fPF-(stat)** und ein alternierendes Copolymer **fPF-(alt)** aus den Monomeren mit linearen und 6-armigen Seitenketten hergestellt. Dabei zeigte sich, dass die Ausbeuten bei der Synthese von **fPF-345** meist geringer als bei der analogen Synthese von **fPF-35** waren und **fPF-345** nur als Oligomer erhalten werden konnte. Dies wurde auf den hohen sterischen Anspruch des 6-armigen Monomers zurückgeführt. Die fPF wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Emil List photophysikalisch charakterisiert und in PLED eingebaut. Weiterhin wurde dort die Filmbildung und Benetzbarkeit von fPF-Filmen durch AFM untersucht, da diese wichtige Kriterien für Anwendbarkeit in orthogonal prozessierten Mehrschichtgeräten darstellen.

Einschicht-PLEDs mit fPF als aktive Schicht wiesen mit maximal 40 cd m⁻² geringe Leuchtdichten und mit bis zu 0,035 cd A⁻¹ geringe Lichtausbeuten. Dabei hatten alle PLEDs eine geringe spektrale Stabilität im kontinuierlichen Betrieb. Diese unvorteilhaften Eigenschaften wurden durch Aufladung der Polymere erklärt, was durch voltametrische Messungen bestätigt wurde. Es wurden AFM-Untersuchungen von Doppelschichten aus **fPF-stat** und **PFO** oder **PEG-PF** durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass **fPF-stat** zwar nur in begrenztem Maße beschichtbar war, jedoch auf anderen PF-Schichten abgeschieden werden kann, wobei nur beim auf **PEG-PF** ein glatter defektfreier Film erhalten wurde. Somit eigneten sich fPF prinzipiell für orthogonal hergestellte Multischichten, wenn die Materialkombination sorgfältig abgestimmt wurde.

9.3 Neuartige Polyphenylen-Dendrimere mit Polyelektrolyt-Seitenketten

Ein weiteres Ziel dieser Dissertation bestand in der Herstellung und Charakterisierung neuartiger molekularer Kern-Schale-Partikel, die einen Fluoreszenzfarbstoff (PDI) sowie steife Polyphenylen-Dendriten als Kern und polare, flexible Polymere in der Hülle enthielten und somit wasserlöslich waren. Solche Dendropolymeren wurden bereits früher in unserer Gruppe hergestellt und aufgrund von ihrer Fluoreszenz, Größe und Ladung für eine Reihe von Anwendungen in der Zellbiologie vorgeschlagen. Da negativ geladene Partikel nur sehr langsam in Zellen aufgenommen werden und positiv geladene Partikel mit steigender Ladung immer zytotoxischer werden, wurde nach Alternativen gesucht, welche eine schnelle Zellaufnahme mit geringer Zytotoxizität kombinieren. Hierfür wurde ein Dendrimer der ersten Generation mit PDI im Kern und acht PEG-750-Armen in der Schale hergestellt. Zwar war dieses in Wasser gut löslich, zeigte in diesem jedoch trotz der guten Abschirmung der PDI-Einheit eine sehr schwache Fluoreszenz. Weiterhin wurden unterschiedliche Dendrimere mit kationischen und anionischen Ladungen in den Schalen hergestellt: ein Blockcopolymer und ein statistisches Copolymer aus positiv und negativ geladenen Monomeren (bzw. deren geschützten Vorläufern) sowie Polymere mit zwitterionischen Gruppen in jeder Monomereinheit. Im Fall des Blockcopolymers wurde eine schlechte Löslichkeit erwartet, da sich die Blöcke so ausrichten könnten, dass negativ geladene Domänen mit positiv geladenen Domänen intermolekular, stark wechselwirken können. Aus diesem Grund wurde bei der Synthese des Blockcopolymers auf den aufwendig herzustellenden Farbstoffkern verzichtet und stattdessen der ebenfalls vierfach funktionalisierte Td-Kern verwendet. Zunächst wurden in zwei aufeinander folgenden Reaktionen BOC-AEMA und *t*BA mittels ATRP polymerisiert und somit zwei geschützte Vorläufer-Blöcke an das Dendrimer durch ein „grafting from“-Verfahren gepfropft. Der P(BOC-AEMA)-Block bestand im Mittel aus 19 Monomereinheiten, während der *t*BA Block durchschnittlich 17 Einheiten enthielt. Beide Blöcke wurden in einer Reaktion mit TFA entschützt. Das erhaltene, vollständig protonierte Dendropolymer **Td-G1-Block-TFA** blieb in Lösung. Wenn NaOH hinzugegeben wurde, fiel das Dendropolymer im pH-Bereich 6-8 aus. Wurde schnell weitere NaOH hinzugegeben, löste es sich wieder vollständig auf, da das Polyanion ebenso wie das protonierte Polykation durch elektrostatische Abstoßung gut abgeschirmt war. Ließ man den Niederschlag jedoch altern, wurde dieser wie erwartet vollständig unlöslich in Wasser, DMSO, sowie Säuren und Laugen. Um das statistische Copolymer aus positiv und negativ geladenen Monomeren in der Schale zu erhalten, wurde von PDI-G1-ATRP ausgehend DMAEMA und *t*BA durch ATRP statistisch gepfropft („grafting from“). Dabei betrug das Einbauverhältnis von DMAEMA : *t*BA etwa 18:10. Die Seitenketten enthielten durchschnittlich 9 DMAEMA Einheiten und 5 *t*BA Einheiten. Nach dem Entschützen wurde das Dendropolymer **PDI-G1-Stat** erhalten, das über den gesamten pH-Bereich wasserlöslich und dessen Ladung durch den pH-Wert einstellbar war. Die Fluoreszenz war ausreichend stark für die

Verwendung in der Fluoreszenzmikroskopie oder FCS wobei das Emissionsspektrum typisch für wasserlösliche PDI war.

Um molekulare Core-Shell-Partikel mit zwitterionischen Gruppen in jeder Monomereinheit der Hülle zu erhalten, wurde DMAEMA mittels ATRP an das Initiator-funktionalisierte G1-Dendrimer gepfropft. Das erhaltene Dendropolymer **PDI-G1-P(DMAEMA)** wurde mit 1,3-Propansulton quantitativ zu **PDI-G1-Zwit** betainisiert. Es wurden Dendropolymeren mit mittleren Kettenlängen von 18 und 54 Monomereinheiten hergestellt und untersucht, die sich chemisch sehr ähnlich verhielten. Die zwitterionischen Partikel waren selbst in hohen Konzentrationen in Wasser löslich und zeigten keinerlei pH-Abhängigkeit sowie keine Änderung des pH-Wert beim Auflösen. Auch in diesem Fall war die Fluoreszenz ausreichend stark für die Verwendung in der Fluoreszenzmikroskopie oder FCS.

Die Dendropolymeren **PDI-G1-Stat** und **PDI-G1-Zwit** wurden an HeLa-Zellen auf ihre Zytotoxizität und die Geschwindigkeit der Zellaufnahme hin untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass **PDI-G1-Zwit** bei $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ nach 48 h nicht zytotoxisch wirkt. Selbst bei $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ist die Zytotoxizität nach 24 bzw. 48 h allenfalls leicht ausgeprägt. **PDI-G1-Stat** zeigt bei $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ nach 24 h keine, nach 48 h jedoch eine leichte Zytotoxizität. Bei $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ist bereits nach 24 h ein stark zytotoxischer Effekt erkennbar, wobei das TFA-Salz entgegen der Erwartung deutlich zytotoxischer war als das durch Dialyse entsalzte Dendropolymer.

Das Aggregationsverhalten der Partikel wurde durch Fluoreszenzmikroskopie qualitativ untersucht, wobei Aggregate ab ca. 100 nm Größe detektiert werden konnten. **PDI-G1-Zwit** zeigte nach 24 h weder in Wasser noch in physiologischem Medium (DMEM/FBS) Aggregatbildung. **PDI-G1-Stat** aggregierte in Wasser nach 24 h ebenfalls nicht. In physiologischem Medium waren zwar nach einer Stunde keine Aggregate vorhanden, jedoch waren nach 24 h Aggregate im Mikrometer-Bereich sichtbar. Dabei hatte das TFA-Salz **PDI-G1-Stat-TFA** eine geringere Aggregationstendenz als die entsalzte Form.

Die Zellaufnahme der Dendropolymeren wurde nach 1 h und nach 24 h untersucht. Nach einer Stunde war **PDI-G1-Zwit** zum Teil in vesikulären Strukturen innerhalb der Zellen, jedoch hauptsächlich in den Zellmembranen lokalisiert, während **PDI-G1-Stat** schneller in die Zellen aufgenommen wurde und sich bereits vollständig in vesikulären Strukturen befand. Nach 24 h befanden sich beide Dendropolymeren ausschließlich in Vesikeln, bei denen es sich höchstwahrscheinlich um Endosomen, möglicherweise auch Lysosomen handelte. Die Geschwindigkeit Zellaufnahme war somit vergleichbar mit den Literaturwerten für das primäre Polyamin-Dendropolymer der ersten Generation **PDI-G1-P(AEMA)**, obwohl die Gesamtladung der untersuchten molekularen Core-Shell-Partikel nicht oder nur leicht positiv war.¹⁴²

Es kann zusammengefasst werden, dass zwei neuartige, wasserlösliche und fluoreszierende Polyphenylen-Dendropolymeren hergestellt wurden, die schnell von Zellen aufgenommen wurden und kaum zytotoxisch sind. Die Vorteile des zwitterionischen Dendropolymeren waren vor allem die geringe

Zytotoxizität und Aggregationstendenz sowie die pH-unabhängige hohe Dichte an positiven und negativen Ladungen. Diese könnte genutzt werden, um geladene Wirkstoffe in Zellen zu transportieren. Die relativ zu **PDI-G1-Stat** langsamere Zellaufnahme und die Notwendigkeit der Verwendung des hochtoxischen 1,3-Propanthions für die Synthese waren die Nachteile von **PDI-G1-Zwit**. Das statistische Blockcopolymer **PDI-G1-Stat** hatte den Vorteil, dass die Ladung über den pH-Wert eingestellt werden konnte. Weiterhin zeigte **PDI-G1-Stat** eine extrem schnelle Zellaufnahme bei moderater Zytotoxizität. Die Tendenz zur Aggregation in physiologischem Medium war ein Nachteil des Dendropolymers, dem jedoch wahrscheinlich durch ein anderes Monomerverhältnis entgegengewirkt werden kann.

10. Experimententeil

10.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Experimente wurden in einer Schutzgasatmosphäre (Argon) und unter Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen wurden dafür mindestens dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Bei Reaktionen mit wasserempfindlichen Komponenten wurden die verwendeten Glasgeräte vor der Durchführung zweimal im Vakuum ausgeheizt und mit trockenem Argon befüllt.

Trockene Lösungsmittel wurden direkt von Sigma-Aldrich oder Acros Organics bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Riedel-de-Haën, Merck, Fluka, TCI Europe oder Rapp Polymere bezogen. Falls nicht anders beschrieben wurden alle Chemikalien wie erhalten eingesetzt. *tert*-Butylacrylat wurde über Calciumhydrid destilliert und unter Argon bei -20 °C aufbewahrt. Die Reinigung des CuBr für die „Klick“-Reaktion erfolgte analog der Literatur.²⁹³ Sofern nicht anders erwähnt, wurden die Diels-Alder-Reaktionen in einem CEM Discover-S-Mikrowellenreaktor mit einer maximalen Leistung von 300 W unter Luftkühlung durchgeführt.

Die präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel KG60 der Firma Merck mit Korngrößen von 0,04 – 0,063 mm als stationäre Phase durchgeführt. Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichteten Aluminiumplatten Alugram SIL G/UV254 der Firma Machery-Nagel verwendet. Für die Detektion wurde die Fluoreszenzlösung bei 254 nm sowie in einigen Fällen die Eigenfluoreszenz bei Bestrahlung mit 366 nm genutzt. Für die präparative Gel-Permeations-Chromatographie wurde das Gel Bio-Beads S-X1Beads, 200 - 400 Mesh, der Firma Bio-Rad Laboratories Inc. verwendet, welches vor der Verwendung mehrfach mit Laufmittel eluiert wurde. Bei der präparativen GPC wurden die Substanzen anhand der Eigenfarbe- und Fluoreszenz bei 366 nm detektiert.

Die Herstellung und Charakterisierung der PLEDs sowie die Untersuchungen der Polymeroberflächen wurden in der Arbeitsgruppe List durchgeführt. Die dabei verwendeten Methoden sind veröffentlicht.^{255,331}

10.2 Physikalische und analytische Methoden

10.2.1 NMR-Spektroskopie

Die ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Avance 250, AC 300, AMX 500 und Avance 700 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Als interner Standard diente das jeweils verwendete Lösungsmittelsignal. Die Multiplizität der ist unter Verwendung folgender Abkürzungen angegeben:

s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, q = Quartett, dd = Dublett eines Dubletts, tt = Triplett eines Triplets.

10.2.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Nicolet FT-IR 730 im MID-IR Bereich (400 - 4000 cm⁻¹) in einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen.

10.2.3 Massenspektrometrie

Die FD-Massenspektren wurden mit dem Gerät VG ZAB 2-SE-FPD (Messbereich: 110 - 3300 amu) aufgenommen. Die Bestimmung von hochmolekularen Verbindungen erfolgte mittels MALDI-TOF Reflex III der Firma Bruker. Als Matrix fanden sowohl DHB als auch Dithranol Anwendung.

10.2.4 UV-vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme von UV-vis-Spektren der Polymerlösungen und -filme wurde das Gerät Perkin-Elmer Lambda 900 verwendet.

10.2.5 Fluoreszenz-Spektroskopie

Die hausinternen Fluoreszenzmessungen wurden mittels SPEX USA Fluorolog II Typ F 212 Spektrometers durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einer 450 Watt Xe-Bogenlampe der Firma Osram. In der Arbeitsgruppe List wurde für die Fluoreszenzmessungen das Shimadzu RF-5301-PC Spektrofluorometer verwendet.

10.2.6 Lichtstreuung

Die Lichtstreuexperimente wurden mittels ALV 5000 Korrelator ($\lambda = 632,8$ nm) durchgeführt.

10.2.7 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Messungen wurden in der Arbeitsgruppe List mit einem Veeco Dimension V Mikroskop im Tapping mode durchgeführt. Als Controller wurde Nanoscope V verwendet.

10.2.8 Pulverdiffraktometrie (XRD)

Das Pulverdiffraktogramm wurde mit einem Philips PW 1820 Pulverdiffraktometer in Reflexionsgeometrie aufgenommen: Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,542$ Å), sekundärer Graphit-Monochromator, Aluminiumträger.

10.2.9 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Hybridmaterialien sowie der daraus erhaltenen Metalloxid-Partikel erfolgten mit einem LEO 1530 Gemini Mikroskop.

10.2.10 Analytische Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassenverteilungen der Polymere wurde die GPC eingesetzt. Als Eluent wurde sowohl THF als auch DMF mit einer Durchflussrate von 1 mL/min verwendet.

THF als mobile Phase: 30 °C; Pumpe: Waters 515; Detektoren: PI101 ERC und UV-vis S-3702 Soma (225 nm); Kalibrierung: Polystyrolstandard, Poly(*para*-phenylen)standard; Säule: „MZ-Gel“ Sdplus, Porengröße: 500 Å, 10⁴ Å, 10⁶ Å; Korngröße 10 µm.

DMF als mobile Phase: 60 °C; Pumpe: Waters 590; Detektoren: RI ERC 7512 und UV-vis S-3702 Soma (225 nm), Kalibrierung: Polystyrolstandard; Säulen: „MZ-Gel“ Sdplus, Porengröße 500 Å, 10⁴ Å, 10⁶ Å; Korngröße 10 µm.

10.2.11 Thermogravimetrie (TGA)

Zur thermogravimetrischen Analyse wurde das Gerät TGA851e der Firma Mettler verwendet. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 10 K pro Minute von 20 °C auf 900 °C in einer Stickstoff- oder Luftatmosphäre erhitzt.

10.2.12 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mittels DSC30 der Firma Mettler mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K pro Minute durchgeführt.

10.2.13 Elementaranalyse

Die Massenanteile an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mit einem Foss Heraeus Vario EL bestimmt. Der Nachweis erfolgte als N₂, CO₂ und H₂O.

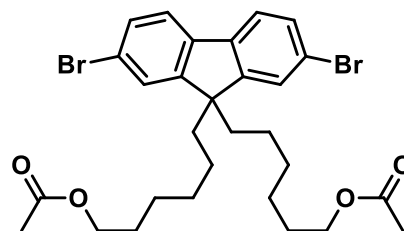
10.3 Synthesevorschriften

10.3.1 Darstellung der Fluoren- und Carbazol-Monomere

Die Darstellung von 2,7-Dibrom-carbazol,^{332,333} 6-Brom-1-hexylacetat,³³⁴ (5-Iod-1-pentynyl)trimethylsilan,³³⁵ 1-{2-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-bromethan,⁷⁶ 2,7-Dibrom-9,9-bis(1-{2-[2-(2-methoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-fluoren (**BrFln-TEG**),^{76,154} 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(1-{2-[2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethyl)-fluoren (**BFln-TEG**),^{76,154} 2-azidethyl-2-brom-2-methylpropanoat (**N₃-ATRP**),²⁸⁶ 2,7-Dibrom-9,9-dioctylfluoren (**BrFln-Oct**),⁷² 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluoren (**BFln-Oct**),³³⁶ 2,7-Dibrom-N-(4-pentynyl)-carbazol (**BrCbz-CCH**),^{76,173} 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**CP-OMe**),²⁹⁴ 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-brompropyl)-fluoren (**AA-Fln-C3Br**),⁷⁴ und 1,1-*H,H*-Perfluorbutyl-perfluorbutan-1-sulfonat³³⁷ erfolgte gemäß den Literaturvorschriften.

10.3.1.1 2,7-Dibrom-9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-acetat)-fluoren (BrFln-OAc)

2,7-Dibromfluoren (3,56 g, 11,0 mmol) wurde in 30 mL trockenem DMF bis zur Sättigung gelöst und mit 60% NaH (1,232 g, 30,8 mmol) versetzt. Das orange Gemisch wurde 30 min gerührt und anschließend mit 6-Brom-1-hexylacetat (4,2 mL, 24,8 mmol) versetzt, wobei sich die Farbe über rot zu

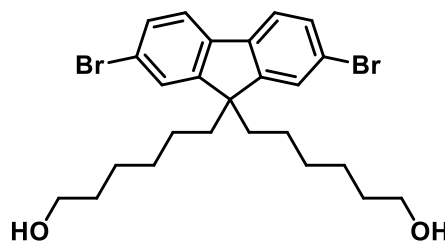


violett änderte. Nachdem das Gemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurden 50 mL Wasser hinzugegeben und dreimal mit jeweils 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit 50 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung und dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurden 12,0 g eines braunen Öls erhalten. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, Gradient Hexan/Ethylacetat 5:1 zu 1:1) wurden 4,01 g (65 %) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 7,54 – 7,43 (m, 6H, Ar), 3,97 - 3,91 (t, *J* = 6,69 Hz, 4H, O-CH₂), 2,02 (s, 6H, CH₃), 1,97 – 1,85 (m, 4H, Fln-CH₂), 1,53 – 1,33 (m, 4H, CH₂), 1,18 – 1,00 (m, 8H, CH₂-CH₂), 0,69 – 0,47 (m, 4H, CH₂). FD-MS: *m/z* = 607,9 [M⁺] (berechnet: 608,41). Elementaranalyse (C₂₉H₃₆Br₂O₄): 57,49 % C, 6,02 % H; berechnet: 57,25 % C, 5,96 % H.

10.3.1.2 2,7-Dibrom-9,9-bis(1-hexan-6-ol)-fluoren (BrFln-OH)

2,7-Dibrom-9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-acetat)-fluoren

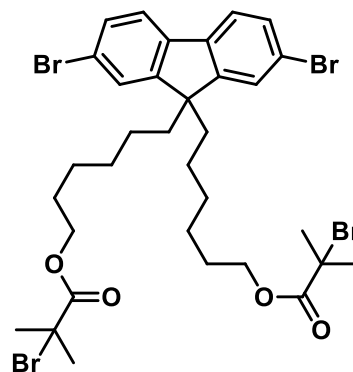
(BrFln-OAc) (4,01 g, 6,6 mmol) wurde in 50 mL Methanol gelöst und NaOH (4,0 g, 100 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden etwa 75 % des Lösungsmittels am



Rotationsverdampfer entfernt und die verbleibende Mischung mit 50 mL Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 25 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit 50 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung und dreimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, blieb ein wachsartiger, gelber Feststoff (3,48 g) zurück. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, DCM/Methanol 95:5) wurden 3,15 g (91 %) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 7,70 – 7,34 (m, 6H, Ar), 3,53 (t, *J* = 6,56 Hz, 4H, O-CH₂), 2,07 – 1,77 (m, 4H, Fln-CH₂), 1,50 – 1,29 (m, 4H, CH₂), 1,20 (bs, 2H, OH), 1,17 – 0,98 (m, 8H, CH₂-CH₂), 0,72 – 0,41 (m, 4H, CH₂). FD-MS: *m/z* = 524,0 [M⁺] (berechnet: 524,34). Elementaranalyse (C₂₅H₃₂Br₂O₂): 57,41 % C, 6,24 % H; berechnet: 57,27 % C, 6,15 % H.

10.3.1.3 2,7-Dibrom-9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-(2-brom-2-methylpropanoat))-fluoren (BrFln-ATRP)

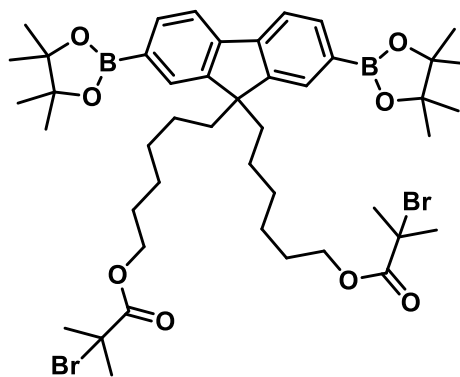
In 25 mL trockenem THF wurden 2,7-Dibrom-9,9-bis(1-hexan-6-ol)-fluoren (**BrFln-OH**) (4,36 g, 8,3 mmol) und Triethylamin (4,6 mL, 33,2 mmol) vorgelegt. 2-Bromisobuttersäurebromid (4,1 mL, 33,2 mmol) wurde bei 0 °C langsam zugegeben. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und die Reaktion 15 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Das Gemisch wurde mit 50 mL DCM verdünnt und mit 50 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit nacheinander mit 50 mL



gesättigter NaHCO₃-Lösung und 50 mL Wasser gewaschen. Es wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, Hexan/Ethylacetat 95:5) wurden 5,41 g (79 %) des Produkts als farbloses Pulver erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 7,59 – 7,38 (m, 6H, Ar), 4,06 (t, *J* = 6,56 Hz, 4H, O-CH₂), 2,00 – 1,83 (m, 4H, Fln-CH₂), 1,90 (s, 12H, C(CH₃)₂), 1,55 – 1,41 (m, 4H, CH₂), 1,20 – 0,99 (m, 8H, CH₂-CH₂), 0,68 – 0,46 (m, 4H, CH₂). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃) δ = 171,67, 152,20, 139,05, 130,28, 126,07, 121,53, 121,22, 65,95, 55,96, 55,54, 40,03, 30,76, 29,33, 28,16, 25,39, 23,47. FD-MS: *m/z* = 742,1 [M⁺ -Br], 822,9 [M⁺] (berechnet: 822,31). Elementaranalyse (C₃₃H₄₂Br₄O₄): 48,44 % C, 5,30 % H; berechnet: 48,20 % C, 5,15 % H.

10.3.1.4 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-(2-brom-2-methylpropanoat))-fluoren (BFln-ATRP)

2,7-Dibrom-9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-(2-brom-2-methylpropanoat))-fluoren (**BrFln-ATRP**) (2,00 g, 2,4 mmol), Bis(pinakolato)diboran (1,39 g, 5,5 mmol) und Kaliumacetat (2,31 g, 23,5 mmol) wurden in 30 mL abs. 1,4-Dioxan vorgelegt. Nach Zugabe des Katalysators PdCl₂(dppf) (60 mg, 0,07 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 16 h auf 80 °C erhitzt. Nachdem das Gemisch auf RT abgekühlt war, wurde es mit 30 mL DCM

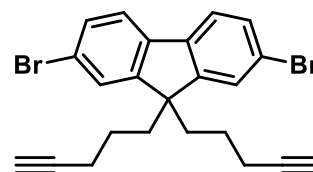


verdünnt und durch Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Hexan/Ethylacetat 85:15). Es wurden 792 mg (40 %) eines farblosen, langsam kristallisierenden Öls erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 7,87 – 7,63 (m, 6H, Ar), 4,02 (t, *J* = 6,58 Hz, 4H, O-CH₂), 2,10 – 1,93 (m, 4H, Fln-CH₂), 1,88 (s, 12H, C(CH₃)₂), 1,52 – 1,31 (m, 4H, CH₂), 1,39 (s, 24H, Pin), 1,19 – 0,95 (m, 8H, CH₂-CH₂), 0,66 – 0,43 (m, 185

4H, CH₂). FD-MS: m/z = 916,9 [M⁺] (berechnet: 916,44). Elementaranalyse (C₄₅H₆₆B₂Br₂O₈): 59,76 % C, 7,64 % H; berechnet: 58,98 % C, 7,26 % H.

10.3.1.5 2,7-Dibrom-9,9-bis(1-pent-4-in)-fluoren (BrFln-CCH)

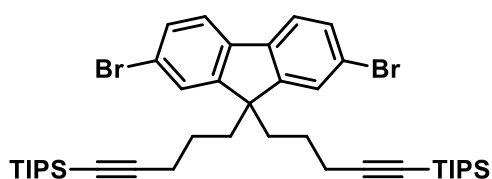
2,7-Dibromfluoren (1,98 g, 6,1 mmol) wurde in 25 mL abs. DMF bis zur Sättigung gelöst und mit 60% NaH (720 mg, 18,0 mmol) versetzt. Das orange Gemisch wurde 45 min gerührt und anschließend mit (5-Iodpent-1-in-1-yl)trimethylsilan (3,57 g, 13,4 mmol) versetzt. Nachdem



das Gemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde dieses mit 50 mL Diethylether verdünnt. Es wurde zweimal mit je 50 mL Wasser und dreimal mit je 50 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wurde ein braunes Öl erhalten, welches in einer Mischung aus 100 mL THF und 25 mL MeOH gelöst wurde. Es wurde 10% wässrige NaOH hinzugegeben (20 mL, 50 mmol) hinzugegeben und 20 h bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Das Gemisch wurde mit 150 mL Wasser verdünnt und dreimal mit je 120 mL DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, Petrolether/DCM 4:1) wurden 1,11 g (40 %) des Produkts als farbloses Pulver erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7,60 – 7,39 (m, 6H, Ar), 2,20 – 2,02 (m, 4H, Fln-CH₂), 2,00 – 1,80 (m, 6H, CC-CH₂, CCH), 0,94 – 0,70 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 151,35, 139,02, 130,61, 126,25, 121,74, 121,30, 83,79, 68,61, 54,99, 39,02, 22,63, 18,47. FD-MS: m/z = 455,2 [M⁺] (berechnet: 456,22). Elementaranalyse (C₂₃H₂₀Br₂): 60,51 % C, 4,45 % H; berechnet: 60,55 % C, 4,42 % H.

10.3.1.6 2,7-Dibrom-9,9-bis((pent-1-in-5,1-diyl)-triisopropylsilyl)-fluoren (BrFln-TIPS)

2,7-Dibrom-9,9-bis(1-pent-4-in)-fluoren (BrFln-CCH) (1,33 g, 2,9 mmol) wurde in trockenem THF (30 mL) vorgelegt und auf -78 °C gebracht. Eine 1,8 M Lösung von Lithiumdiisopropylamid in THF (5,5 mL, 10,0 mmol)

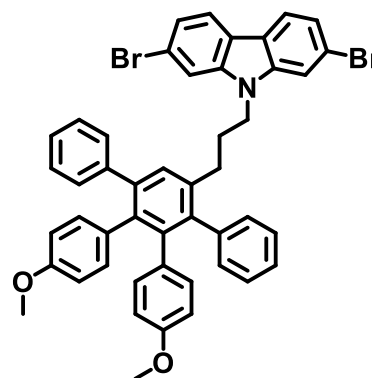


wurde innerhalb von 5 min zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei -78 °C erfolgte die Zugabe von Triisopropylsilylchlorid (2,25 mL, 10,5 mmol) und anschließend einer Mischung aus 7 mL DMSO und 13 mL abs. THF. Die Kühlung wurde entfernt und die Reaktion 16 h fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 mL 2 M HCl zusammengeführt und dreimal mit je 100 mL DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, Petrolether/DCM 15:2) wurden 1,04 g (46 %) des Produkts als farbloses Pulver erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,57 (d, J = 8,5 Hz, 2H,

Ar), 7,53 – 7,44 (m, 4H, Ar), 2,23 – 2,09 (m, 4H, Fln-CH₂), 2,04 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, CC-CH₂), 1,16 – 0,93 (m, 42H, TIPS), 0,88 – 0,72 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 152,45, 139,65, 131,06, 126,81, 122,26, 121,90, 108,95, 81,18, 55,77, 39,71, 23,45, 20,28, 19,07, 11,92. FD-MS: *m/z* = 767,8 [M⁺] (berechnet: 768,91). Elementaranalyse (C₄₁H₆₀Br₂Si₂): 64,01 % C, 8,01 % H; berechnet: 64,05 % C, 7,87 % H.

10.3.1.7 2,7-Dibrom-*N*-(3-(5',6'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-carbazol (BrCbz-OMe)

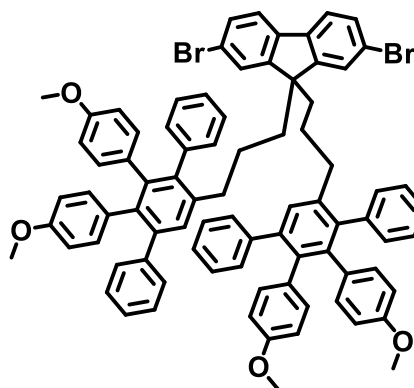
2,7-Dibrom-*N*-(4-pentynyl)-carbazol (BrCbz-CCH) (293 mg, 0,75 mmol) wurde mit 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (CP-OMe) (306 mg, 0,69 mmol) in 6 mL *o*-Xylol gelöst und 5 Tage lang auf 150 °C erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, erfolge die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Silicagel, DCM/Hexan 1:1). Dabei wurden 402 mg (73 %) des Produkts als farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂)



δ = 7,89 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 7,42 – 7,28 (m, 5H, Ar), 7,27 – 6,98 (m, 8H, Ar), 6,90 (dd, *J* = 6,5, 3,1 Hz, 2H, Ar), 6,73 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 6,67 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 6,46 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 6,39 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 4,06 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H, NCH₂), 3,62 (s, 3H, OCH₃), 3,58 (s, 3H, OCH₃), 2,55 (dd, *J* = 9,5, 6,6 Hz, 4H, Ar-CH₂), 2,10 – 1,90 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). FD-MS: *m/z* = 804,7 [M⁺] (berechnet: 807,63). Elementaranalyse (C₄₇H₃₇Br₂NO₂): 70,22 % C, 4,95 % H, 1,64 % N; berechnet: 69,90 % C, 4,62 % H, 1,73 % N.

10.3.1.8 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-fluoren (BrFln-OMe)

2,7-Dibrom-9,9-bis(1-pent-4-in)-fluoren (BrFln-CCH) (700 mg, 1,5 mmol) wurde mit 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (CP-OMe) (1,501 g, 3,4 mmol) in 8 mL *o*-Xylol gelöst und in einem Mikrowellenreaktor 12 h lang auf 170 °C erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, erfolge die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts (Silicagel, Gradient DCM/Hexan 2:1 zu DCM).

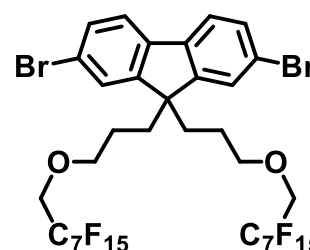


Dabei wurden 1,69 g (83 %) des Produkts als farbloser Feststoff isoliert. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂)

$\delta = 7,58 - 7,42$ (m, 4H, Ar), $7,27$ (d, $J = 1,4$ Hz, 2H, Ar), $7,20 - 6,95$ (m, 18H, Ar), $6,75$ (dd, $J = 6,5, 2,9$ Hz, 4H, Ar), $6,65$ (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, Ar), $6,59$ (d, $J = 8,6$ Hz, 4H, Ar), $6,42$ (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, Ar), $6,36$ (d, $J = 8,7$ Hz, 4H, Ar), $3,61$ (s, 6H, OCH_3), $3,57$ (s, 6H, OCH_3), $2,29 - 2,10$ (m, 4H, Fln-CH_2), $1,80 - 1,62$ (m, 4H, Ar-CH_2), $0,75 - 0,54$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 157,88, 157,56, 152,53, 142,89, 141,92, 141,33, 141,20, 140,76, 139,76, 139,68, 138,14, 133,62, 133,20, 133,10, 132,74, 130,89, 130,69, 130,50, 130,42, 128,07, 127,84, 126,67, 126,52, 122,22, 121,81, 112,75, 112,39, 55,97, 55,41, 55,35, 40,62, 34,75, 26,27$. FD-MS: $m/z = 1287,8$ [M^+] (berechnet: 1289,26). Elementaranalyse ($\text{C}_{83}\text{H}_{68}\text{Br}_2\text{O}_4$): 77,21% C, 5,68 % H; berechnet: 77,32 % C, 5,32 % H.

10.3.1.9 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-((1,1-*H,H*-perfluorooctyl)oxy)propyl)-fluoren (AA-fFln-lin)

In einem unter Vakuum ausgeheizten Kolben wurden 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-brompropyl)-fluoren (AA-Fln-C3Br) (2,77 g, 4,7 mmol), 1*H*,1*H*-perfluorooctanol (4,47 g, 11,2 mmol), Natriumiodid (50 mg, 0,33 mmol) sowie abs. 1,4-Dioxan (80 mL) vorgelegt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von NaH (521 mg, 60 %, 13 mmol) gestartet und 48 h unter



Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch mit 150 mL DCM verdünnt und dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 100 mL DCM extrahiert und die vereinigte organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieb ein gelblicher Feststoff zurück. Nach Umkristallisation aus Methanol wurde ein farbloses, festes Produkt (3,83 g, 68 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,59 - 7,48$ (m, 6H, Fln), $3,77$ (t, $J = 14,0$ Hz, 4H, OCH_2), $3,31$ (t, $J = 6,3$ Hz, 4H, OCH_2), $2,18 - 1,96$ (m, 4H, Fln-CH_2), $0,99 - 0,76$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 151,98, 139,81, 131,20, 126,82, 122,28, 121,99, 73,25, 68,14, 55,43, 36,53, 24,48$. Signale zwischen 120 und 110 ppm wurden den Fluor-substituierten C-Atomen zugeordnet. Da diese Signale aufgrund von C-F-Kopplung sehr geringe Intensitäten hatten und teilweise überlappten, konnten sie nicht zugeordnet werden. $^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = -81,15$ (s, 3F), $-119,90$ (s, 2F), $-122,26$ (s, 4F), $-122,93$ (s, 2F), $-123,61$ (s, 2F), $-126,35$ (s, 2F). FD-MS: $m/z = 1203,1$ [M^+] (berechnet: 1204,32). Elementaranalyse ($\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{F}_{30}\text{O}_2$): 35,28% C, 1,92% H; berechnet: 34,91% C, 1,84% H.

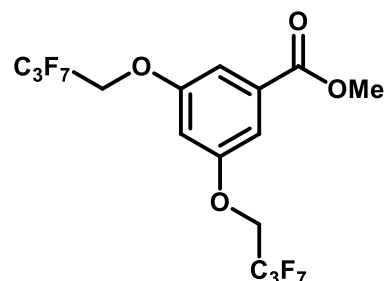
10.3.1.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Perfluoralkylierung von Polyphenolen

Das Polyphenol (1 eq), 1,1-*H,H*-Perfluorbutyl-perfluorbutan-1-sulfonat (1,25 eq pro Hydroxy-Gruppe) und Cs_2CO_3 (1,5 eq pro Hydroxy-Gruppe) wurden in 150 mL DMF gelöst und 20 h auf 100°C erhitzt. Die abgekühlte Mischung wurde mit 200 mL 1 M HCl zusammengegeben und dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde fünfmal mit je 200 mL Wasser

gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, DCM/Hexan 2:1) wurden die Produkte als farblose Öle erhalten.

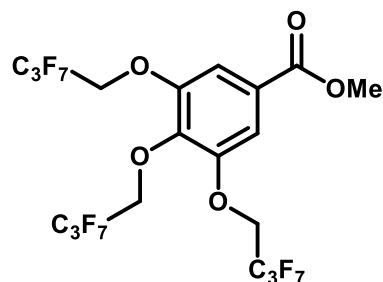
10.3.1.11 Methyl-3,5-bis(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzoat (MeOBz-35)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Perfluoralkylierung von Polyphenolen durchgeführt. Ausgehend von 3,83 g (22,8 mmol) Methyl-3,5-dihydroxybenzoat, 27,48 g (57,0 mmol) 1,1-*H,H*-Perfluorbutyl-perfluorbutan-1-sulfonat und 22,29 g (79,8 mmol) Cs_2CO_3 wurden 11,04 g (91 %) des Produkts synthetisiert. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,32$ (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H-C=O}$), 6,80 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H-C-O}$), 4,54 (tt, $J = 12,7, 1,4$ Hz, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$), 3,90 (s, 3H, OCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 52,98, 65,49, 65,86, 66,22, 108,14, 110,01, 114,92, 116,43, 120,24, 133,74, 159,08, 166,26$. FD-MS: $m/z = 531,3$ [M^+] (berechnet: 532,23).



10.3.1.12 Methyl-3,4,5-tris(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzoat (MeOBz-3,4,5)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Perfluoralkylierung von Polyphenolen durchgeführt. Ausgehend von 4,20 g (22,8 mmol) Methylgallat, 41,22 g (85,5 mmol) 1,1-*H,H*-Perfluorbutyl-perfluorbutan-1-sulfonat und 33,43 g (102,6 mmol) Cs_2CO_3 wurden 11,82 g (71 %) des Produkts synthetisiert. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,43$ (s, 2H, $\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 4,59 (tt, $J = 12,8, 1,3$ Hz, 4H, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 4,54 (tt, $J = 13,8, 1,4$ Hz, 2H, $\text{C}_{\text{para}}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 3,91 (s, 3H, OCH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 53,07, 66,78, 69,27, 111,14, 114,81, 118,22, 120,17, 127,76, 141,66, 151,29, 165,79$. FD-MS: $m/z = 730,0$ [M^+] (berechnet: 730,27).

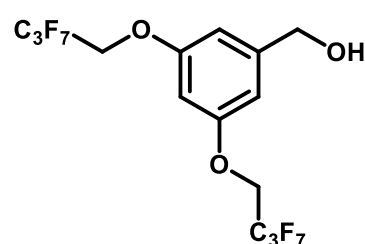


10.3.1.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur LAH-Reduktion von Benzoesäurederivaten

In einem unter Hochvakuum ausgeheizten Schlenkcolben wird LiAlH_4 (1,14 g, 30,0 mmol) in abs. THF (25 mL) vorgelegt und langsam mit einer Lösung von 15 mmol des Benzoesäurederivats in 25 mL abs. THF versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das überschüssige LiAlH_4 durch die aufeinanderfolgende Zugabe von 1,1 mL Wasser, 1,1 mL wässriger 15 % NaOH und wieder 3,3 mL Wasser. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mehrfach mit Diethylether gewaschen. Aus dem Überstand wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das zurückbleibende Öl durch Säulenchromatographie gereinigt (Silicagel, DCM/Hexan 2:1).

10.3.1.14 3,5-Bis(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzylalkohol (OHBn-35)

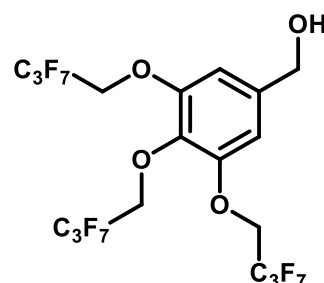
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur LAH-Reduktion von Benzoessäurederivaten durchgeführt. Ausgehend von 7,98 g (15,0 mmol) Methyl-3,5-bis(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzoat (**MeOBz-35**) wurden 6,88 g (91 %) des Produkts erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6,68 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H, C_{ar}H-C-OH), 6,48 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, C_{ar}H-C-O-CH₂-CF₂), 4,66 (d, *J* = 5,9 Hz, 2H, CH₂-OH), 4,49 (tt, *J* = 12,8, 1,4 Hz, 4H, O-CH₂-CF₂), 1,88 (t, *J* = 6,0 Hz, 1H, CH₂-OH). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 64,75,



65,11, 65,47, 65,83, 101,88, 107,01, 145,28, 159,02. FD-MS: *m/z* = 504,0 [M⁺] (berechnet: 504,22).

10.3.1.15 3,4,5-Tris(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzylalkohol (OHBn-345)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur LAH-Reduktion von Benzoessäurederivaten durchgeführt. Ausgehend von 10,95 g (15,0 mmol) Methyl-3,4,5-tris(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzoat (**MeOBz-345**) wurden 9,80 g (93 %) des Produkts erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6,75 (s, 2H, C_{ar}H), 4,65 (d, *J* = 5,7 Hz, 2H, CH₂-OH), 4,55 (tt, 13,0, 1,3 Hz, 4H, C_{meta}-O-



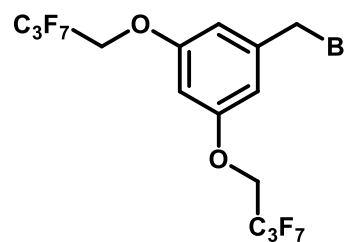
CH₂-CF₂), 4,45 (m, 14,0, 1,4 Hz, 2H, C_{para}-O-CH₂-CF₂), 1,90 (t, *J* = 5,8 Hz, 1H, CH₂-OH). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 64,72, 66,80, 69,22, 108,29, 114,87, 118,27, 120,13, 137,02, 139,62, 151,59. FD-MS: *m/z* = 701,4 [M⁺] (berechnet: 702,26).

10.3.1.16 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Appel-Reaktion an Benzylalkoholen

In einem unter Vakuum ausgeheizten Schlenkkolben wurden CBr₄ (2,37 g, 7,1 mmol) und PPh₃ (1,86 g, 7,1 mmol) in 25 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Der Benzylalkohol (6,0 mmol) wurde in 5 mL trockenem THF gelöst und innerhalb von 5 min zum Reaktionsgemisch dazugegeben. Nachdem dem Entfernen der Kühlung wurde die Reaktion 2 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Hexan/DCM 4:1).

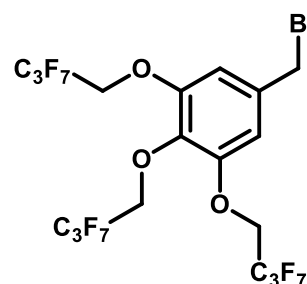
3,5-Bis(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzylbromid (BrBn-35)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *Appel*-Reaktion an Benzylalkoholen durchgeführt. Ausgehend von 3,03 g (6,0 mmol) 3,5-Bis(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzylalkohol (**OHBn-35**) wurden 2,61 g (77 %) des Produkts erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6,64 – 6,59 (m, 2H, C_{ar}H-CH₂-Br), 6,46 – 6,39 (m, 1H, C_{ar}H-C-O-CH₂-CF₂), 4,50 – 4,31 (m, 6H, C_{ar}-O-CH₂-CF₂, CH₂-Br). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 33,07, 65,69, 103,08, 109,95, 114,88, 116,38, 120,18, 141,67, 159,17. FD-MS: m/z = 567,0 [M⁺] (berechnet: 567,12).



10.3.1.17 3,4,5-Tris(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzylbromid (BrBn-345)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur *Appel*-Reaktion an Benzylalkoholen durchgeführt. Ausgehend von 4,21 g (6,0 mmol) 3,4,5-Tris(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzylalkohol (**OHBn-345**) wurden 2,63 g (57 %) des Produkts erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6,78 (s, 2H, C_{ar}H), 4,55 (tt, 12,9, 1,3 Hz, 4H, C_{meta}-O-CH₂-CF₂), 4,47 (tt, 14,0, 1,4 Hz, 2H, C_{para}-O-CH₂-CF₂), 4,45 (s, 2H, CH₂-Br). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 32,26, 66,72, 68,93, 111,30, 114,26, 117,64, 135,38, 137,4, 151,23. FD-MS: m/z = 765,8 [M⁺] (berechnet: 765,16).

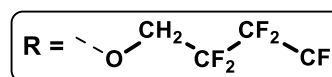
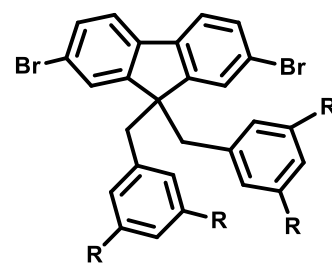


10.3.1.18 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kupplung von fluorophilen Benzylbromiden an 2,7-Dibromfluoren

2,7-Dibromfluoren (503 mg, 1,6 mmol) wurde in 30 mL abs. DMF bis zur Sättigung gelöst und mit 60% NaH (186 mg, 4,7 mmol) versetzt. Das orange Gemisch wurde 45 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -20 °C gebracht. Eine Lösung des fluorophilen Benzylbromids (3,8 mmol) in 80 mL abs. DMF wurde über 90 min zugegeben. Nach Entfernen der Kühlung wurde die Reaktion 16 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Das Gemisch wurde mit 500 mL DCM verdünnt und dreimal mit je 200 mL Wasser sowie dreimal mit je 200 mL ges. NaCl-Lösung. Nachdem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel entfernt. Der bernsteinfarbene Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan/DCM 2:1) und Recycling-GPC mit Chloroform als Eluent gereinigt.

10.3.1.19 2,7-Dibrom-9,9-bis(3,5-bis(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzyl)fluoren (AA-fFln-35)

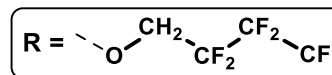
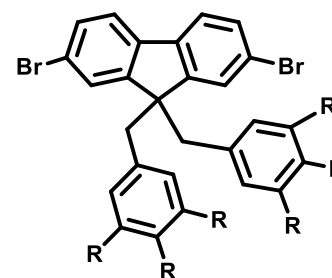
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Kupplung von fluorophilen Benzylbromiden an 2,7-Dibromfluoren durchgeführt. Ausgehend von 2,20 g (3,8 mmol) 3,5-Bis(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzylbromid (**BrBn-35**) wurden 1,81 g (90 %) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,74 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, Fln), 7,40 (dd, *J* = 8,1, 1,8 Hz, 2H, Fln), 7,26 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, Fln), 6,21 (t, *J* = 2,3 Hz, 2H, R₂-Ar_{para}), 5,89 (d, *J* = 2,3



Hz, 4H, R₂-Ar_{ortho}), 4,10 (tt, *J* = 12,9, 1.5 Hz, 8H, C_{ar}-O-CH₂-CF₂), 3,38 (s, 4H, Fln-CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 158,06, 150,15, 139,76, 139,67, 131,39, 128,38, 122,15, 121,28, 110,77, 102,42, 65,93, 65,57, 65,21, 58,03, 45,57. ¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) δ = -81,41 (s, 3F), -121,02 (s, 2F), -127,84 (s, 2F). FD-MS: *m/z* = 1297,2 [M⁺] (berechnet: 1296,42). Elementaranalyse (C₄₃H₂₄Br₂F₂₈O₄): 40,11 % C, 1,95 % H; berechnet: 39,84 % C, 1,87 % H.

10.3.1.20 2,7-Dibrom-9,9-bis(3,4,5-tris(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzyl)fluoren (AA-fFln-345)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Kupplung von fluorophilen Benzylbromiden an 2,7-Dibromfluoren durchgeführt. Ausgehend von 2,91 g (3,8 mmol) 3,4,5-Tris(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzylbromid (**BrBn-345**) wurden 1,35 g (50 %) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,79 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, Fln), 7,40 (dd, *J* = 8,1, 1,7 Hz, 2H, Fln), 7,23 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, Fln), 5,92 (s, 4H, R₃-Ar), 4,26 (t, *J* = 13,8 Hz, 4H, C_{para}-



O-CH₂-CF₂), 4,06 (t, *J* = 12,9 Hz, 8H, C_{meta}-O-CH₂-CF₂), 3,37 (s, 4H, Fln-CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150,12, 149,60, 139,66, 136,18, 133,64, 131,30, 127,93, 122,26, 121,08, 111,68, 68,86 (t, *J* = 26,2 Hz), 66,41 (t, *J* = 26,4 Hz), 58,25, 44,98. ¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) δ = -81,29 (s, 6F), -81,48 (s, 3F), -121,12 (s, 4F), -122,42 (s, 2F), -127,70 (s, 4F), -128,25 (s, 2F). FD-MS: *m/z* = 1691,5 [M⁺] (berechnet: 1692,50). Elementaranalyse (C₅₁H₂₆Br₂F₄₂O₆): 36,43 % C, 1,77 % H; berechnet: 36,19 % C, 1,55 % H.

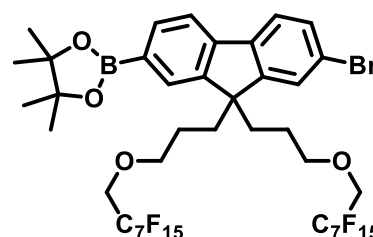
10.3.1.21 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Borylierung von fluorophilen 2,7-Dibromfluorenen

Das fluorophile 2,7-Dibromfluoren (0,8 mmol), 0,7 eq Bis(pinakolato)diboran (152 mg, 0,6 mmol) und Kaliumacetat (629 mg, 6,4 mmol) wurden in 10 mL abs. 1,4-Dioxan vorgelegt. Nach 5 min erfolgte die Zugabe der ersten 0,03 eq des Katalysators PdCl₂(dppf)·DCM (18 mg, 0,024 mmol). Das Gemisch wurde 5 h auf 80 °C erhitzt bevor weitere 0,03 eq des Katalysators (18 mg, 0,024 mmol) hinzugegeben

wurden. Die Reaktion wurde 15 h lang bei 80 °C fortgesetzt. Nachdem das Gemisch auf RT abgekühlt war, wurde es mit 10 mL DCM verdünnt und durch Kieselgel filtriert. Zum Waschen wurde DCM verwendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch getrennt (Silicagel, Hexan/DCM 1:1). Die erste große DC-Bande gehört zum eingesetzten fluorophilen Edukt, die zweite zum monoborylierten Produkt (AB-Monomer) und die dritte zum diborylierten Produkt (BB-Monomer).

10.3.1.22 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(3-((1,1-H,H-perfluorooctyl)oxy)propyl)-fluoren (AB-fFln-lin)

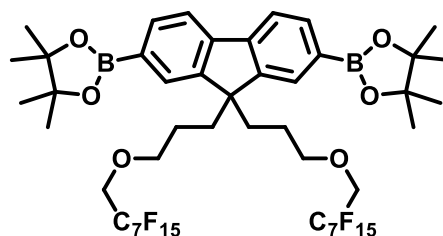
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Borylierung von fluorophilen 2,7-Dibromfluorenen durchgeführt. Ausgehend von 963 mg (0,8 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-((1,1-H,H-perfluorooctyl)oxy)propyl)-fluoren (**AA-fFln-lin**) wurden 250 mg (25 %) des Produkts erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂)



$\delta = 7,78 - 7,49$ (m, 6 H, Fln), $3,75$ (t, $J = 14,0$ Hz, 4H, OCH₂), $3,29$ (t, $J = 6,3$ Hz, 4H, OCH₂), $2,17 - 2,03$ (m, 4H, Fln-CH₂), $1,34$ (s, 12H, BPin), $0,88 - 0,82$ (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 152,72, 148,64, 143,32, 140,46, 134,48, 130,80, 129,14, 126,65, 122,15, 122,05, 119,63, 84,21, 73,20, 67,86$ (t, $J = 26,2$ Hz), $36,32, 25,01, 24,30$. ¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = -81,16$ (s, 3F), $-119,91$ (s, 2F), $-122,27$ (s, 4F), $-122,95$ (s, 2F), $-123,62$ (s, 2F), $-126,37$ (s, 2F). FD-MS: $m/z = 1250,7$ [M⁺] (berechnet: 1251,39). Elementaranalyse (C₄₁H₃₄BBrF₃₀O₄): 39,73 % C, 3,19 % H; berechnet: 39,35 % C, 2,94 % H.

10.3.1.23 2,7-Bis-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(3-((1,1-H,H-perfluorooctyl)oxy)propyl)-fluoren (BB-fFln-lin)

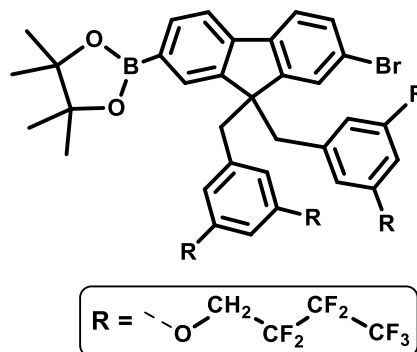
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Borylierung von fluorophilen 2,7-Dibromfluorenen durchgeführt. Ausgehend von 963 mg (0,8 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-((1,1-H,H-perfluorooctyl)oxy)propyl)-fluoren (**AA-fFln-lin**) wurden



73 mg (7 %) des Produkts als gelbliches Öl erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7,80 - 7,73$ (m, 6 H, Fln), $3,72$ (t, $J = 14,1$ Hz, 4H, OCH₂), $3,27$ (t, $J = 6,4$ Hz, 4H, OCH₂), $2,17 - 2,10$ (m, 4H, Fln-CH₂), $1,35$ (s, 24H, BPin), $0,88 - 0,80$ (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). FD-MS: $m/z = 1297,7$ [M⁺] (berechnet: 1298,45). Elementaranalyse (C₄₇H₄₆B₂F₃₀O₆): 43,76 % C, 3,88 % H; berechnet: 43,48 % C, 3,57 % H.

10.3.1.24 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(3,5-bis(1,1-*H,H*-perfluorobutoxy)benzyl)-fluoren (AB-fFln-35)

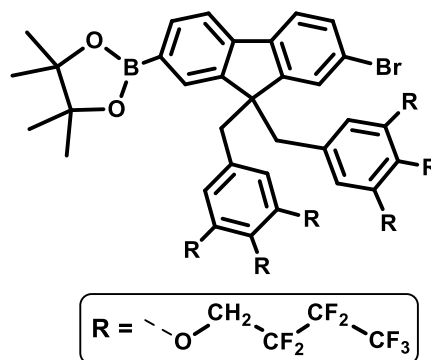
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Borylierung von fluorophilen 2,7-Dibromfluorenen durchgeführt. Ausgehend von 1,04 g (0,8 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3,5-bis(1,1-*H,H*-perfluorobutoxy)benzyl)-fluoren (**AA-fFln-35**) wurden 301 mg (28 %) des Produkts als gelbliches Öl erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,09 (s, 1H, Fln), 7,79 – 7,64 (m, 2H, Fln), 7,44 – 7,32 (m, 2H, Fln), 7,27 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, Fln), 6,16 (t, *J* = 2,3 Hz, 2H, R₂-Ar_{para}), 5,85 (d, *J* = 2,3 Hz,



4H, R₂-Ar_{ortho}), 4,01 (t, *J* = 12,8 Hz, 8H, C_{ar}-O-CH₂-CF₂), 3,55 – 3,34 (m, 4H, Fln-CH₂), 1,36 (s, 12H, BPin). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 157,88, 150,73, 147,30, 143,66, 140,58, 140,12, 135,02, 131,10, 130,82, 128,44, 122,40, 121,26, 120,00, 110,63, 102,27, 84,58, 65,52 (t, *J* = 27,6 Hz), 57,95, 45,64. ¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) δ = -81,28 (s, 3F), -120,85 (s, 2F), -127,71 (s, 2F). FD-MS: *m/z* = 1344,1 [M⁺] (berechnet: 1343,49). Elementaranalyse (C₄₉H₃₆BBrF₂₈O₆): 43,89 % C, 2,49 % H; berechnet: 43,81 % C, 2,70 % H.

10.3.1.25 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-7-brom-9,9-bis(3,4,5-tris(1,1-*H,H*-perfluorobutoxy)benzyl)-fluoren (AB-fFln-345)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Borylierung von fluorophilen 2,7-Dibromfluorenen durchgeführt. Ausgehend von 1,35 g (0,8 mmol) 2,7-Dibrom-9,9-bis(3,4,5-tris(1,1-*H,H*-perfluorobutoxy)benzyl)-fluoren (**AA-fFln-345**) wurden 292 mg (21 %) des Produkts als gelbliches Öl erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,12 (s, 1H, Fln), 7,78 - 7,71 (m, 2H, Fln), 7,39 - 7,35 (m, 2H, Fln), 7,27 - 7,24 (m, 1H, Fln), 5,89 (s, 4H, R₃-Ar), 4,23 (t, *J* = 13,8 Hz,



4H, C_{para}-O-CH₂-CF₂), 3,98 (t, *J* = 12,8 Hz, 8H, C_{meta}-O-CH₂-CF₂), 3,53 - 3,35 (m, 4H, Fln-CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 150,51, 150,19, 150,07, 146,98, 143,92, 140,67, 136,18, 135,23, 134,39, 131,25, 130,64, 128,21, 122,80, 121,30, 120,33, 111,83, 84,60, 69,08 (t, *J* = 25,5 Hz), 66,60 (t, *J* = 27,4 Hz), 58,39, 45,25. ¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂) δ = -81,34 (s, 6F), -81,51 (s, 3F), -121,02 (s, 4F), -122,47 (s, 2F), -127,68 (s, 4F), -128,30 (s, 2F). FD-MS: *m/z* = 1738,5 [M⁺] (berechnet: 1739,57). Elementaranalyse (C₅₇H₃₈BBrF₄₂O₈): 39,10 % C, 1,96 % H; berechnet: 39,36 % C, 2,20 % H.

10.3.2 Darstellung und Funktionalisierung von PF und Fluoren-Carbazol-Copolymeren

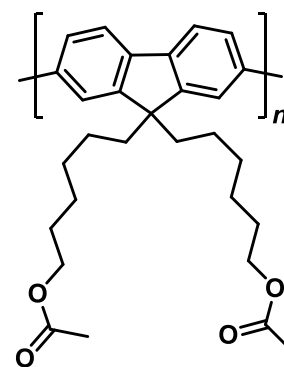
Die Polymere Poly(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (PFO)⁹¹ sowie Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)-2,7-fluoren (PF-EtHex)³³⁸ wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.

10.3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Suzuki-Polykondensationen

Ein AB-Monomer oder äquimolare Mengen eines Dibrom- und eines Diboronsäureester-Monomers wurden in Toluol vorgelegt ($c = 0,02 - 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und mit 10 eq pro eingesetztes Monomer Et₄NOH-Lösung (35 wt% in H₂O) versetzt. Es wurde 1 mol% des Katalysators Pd(PPh₃)₄ bezogen auf die Summe der Monomerstoffmengen hinzugegeben und das Reaktionsgemisch auf 90 °C gebracht. Die Reaktion wurde fortgeführt, bis ein Anstieg der Viskosität feststellbar war, jedoch mindestens für 2 h und maximal für 16 h. Zur Endfunktionalisierung mit Phenylgruppen wurde 1 eq Phenylboronsäurepinakolester als Lösung in Toluol ($50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) hinzugegeben und die Reaktion für 2 h fortgesetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 2 eq Brombenzol. Nach weitere 2 h wurde die Reaktion beendet und das Produkt aus Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde durch Filtration oder Zentrifugieren gewonnen, mehrfach mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

10.3.2.2 Poly(9,9-bis((hexan-6,1-diyl)-acetat)-2,7-fluoren) (PF-C₆-OAc)

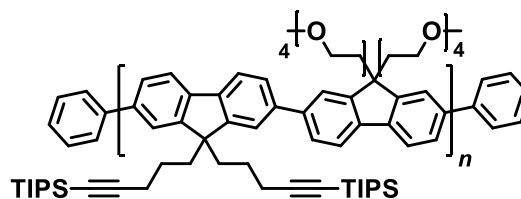
In einer mit Argon gefluteten Glovebox wurde das Monomer **BrFln-OAc** (443 mg, 0,6 mmol) in Toluol (13 mL) gelöst. Es wurde eine weitere Lösung mit Ni(COD)₂ (307 mg, 1,1 mmol), 1,5-Cyclooctadien (0,14 mL, 1,1 mmol) und 2,2'-Bipyridin (176 mg, 1,1 mmol) hergestellt und 30 min auf 80 °C erhitzt. Die Monomerlösung wurde langsam hinzugegeben und die Reaktion 4 d bei 80 °C fortgesetzt. Das Gemisch wurde in 400 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und konz. HCl gegeben und 3 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration gewonnen und in 35 mL THF



bis zur Löslichkeitsgrenze gelöst und in 350 mL einer 1:1 Mischung aus Methanol und konz. Ammoniak gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration isoliert und im Hochvakuum getrocknet. Dabei wurden 215 mg (85 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten. ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 8,39 - 7,00$ (m, 6H, Fln), 3,84 (s, 4H, OCH₂), 2,12 (bs, 4H, Fln-CH₂), 1,86 (s, 6H, CH₃). GPC (THF, UV), PS: M_n = 42.400 g·mol⁻¹; M_w = 124.900 g·mol⁻¹; PD = 2,94. PPP: M_n = 27.500 g·mol⁻¹; M_w = 62.500 g·mol⁻¹; PD = 2,27.

10.3.2.3 Poly(9,9-bis((pent-1-in-5,1-diyl)-triisopropylsilan)-2,7-fluoren)-alt-(9,9-bis(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (PF-TIPS/TEG)

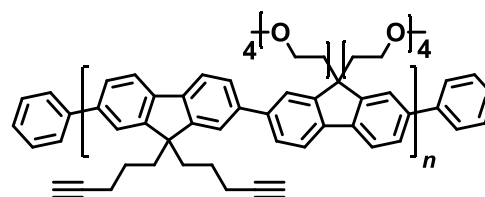
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen durchgeführt. Das Dibromfluoren **BrFln-TIPS** (262 mg, 0,34 mmol) und der Diboronsäureester **BFln-TEG** (272 mg, 0,341 mmol) wurden in 5 mL Toluol 3 h zur



Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung wurden 212 mg (54 %) eines gelblichen Feststoffs isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8,22 - 7,41$ (m, 12H, Fln), 3,57 – 1,98 (m, 40H, CH_2), 3,31 (s, 6H, CH_3), 1,18 – 0,75 (m, 46H, TIPS, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 25.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 46.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,82. PPP: $M_n = 16.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 26.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,58.

10.3.2.4 Poly(9,9-bis(1-pent-4-in)-2,7-fluoren)-alt-(9,9-bis(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (PF-CCH/TEG)

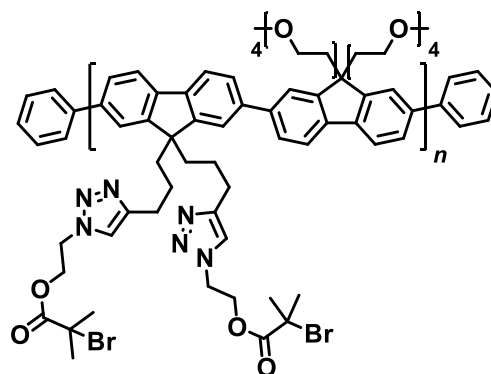
Das TIPS-geschützte Vorläuferpolymer **PF-TIPS/TEG** (210 mg, 0,18 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst und mit 1 M Bu_4NF in THF (1,46 mL, 1,46 mmol) versetzt. Nach 2 h bei RT wurde mit 30 mL DCM verdünnt und zweimal mit je 40 mL Wasser gewaschen. Nach Fällung aus 400 mL



Methanol wurden 127 mg (83 %) des entschützten Polymers als gelblicher Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8,40 - 7,33$ (m, 12H, Fln), 3,60 – 1,88 (m, 42H, CH_2 , CCH), 3,35 (s, 6 H, CH_3), 1,19 – 0,75 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 20.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 51.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 2,51. PPP: $M_n = 14.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 28.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 2,02.

10.3.2.5 Poly(9,9-bis(propan-3,1-diyl-1,2,3-triazol-4,1-diyl-ethan-2,1-diyl-2-brom-2-methylpropionat)-2,7-fluoren-*alt*-(9,9-bis(tetraethylglykolmonomethylether)-2,7-fluoren) (PF-ATRP/TEG)

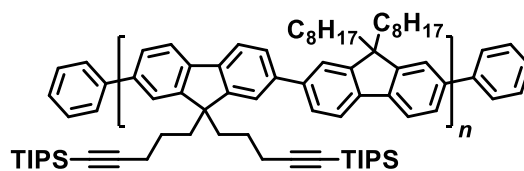
PF-CCH/TEG (40 mg) wurde in 8 mL DCM gelöst und mit einer Mischung aus PMDETA (4,1 mg, 0,02 mmol), 2-Azidethyl-2-brom-2-methylpropionat (37 mg, 0,16 mmol) und Toluol (2,5 mL) versetzt. Nach Zugabe von CuBr (3,4 mg, 0,02 mmol) wurde das Gemisch 5 d bei Raumtemperatur gerührt. Der Katalysator wurde über Al₂O₃ abfiltriert und das Produkt aus Diethylether gefällt. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 51 mg (80 %)



eines gelben Feststoffs erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,26 - 7,52 (m, 12H, Fl_n), 7,23 (s, 2H, N₃-CH), 4,66 - 4,29 (m, 8 H, OCO-CH₂, N₃-CH₂), 3,74 - 1,93 (m, 46H, CH₂, CH₃), 1,80 (s, 12H, OC-CH₃), 1,16 - 0,93 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). GPC (THF, UV), PS: M_n = 26.300 g·mol⁻¹; M_w = 49.700 g·mol⁻¹; PD = 1,89. PPP: M_n = 17.400 g·mol⁻¹; M_w = 28.200 g·mol⁻¹; PD = 1,62.

10.3.2.6 Poly(9,9-bis((pent-1-in-5,1-diyl)-triisopropylsilan)-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (PF-TIPS/Oct)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen durchgeführt. Das Dibromfluoren **BrFl_n-TIPS** (409 mg, 0,53 mmol) und der Diboronsäureester **BFl_n-Oct**



(342 mg, 0,53 mmol) wurden in 20 mL Toluol 16 h zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung wurden 477 mg (90 %) eines gelblichen Feststoffs isoliert. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,09 - 7,56 (m, 12H, Fl_n), 2,66 - 1,77 (m, 12H, Fl_n-CH₂, CC-CH₂), 1,36 - 0,65 (m, 76H, TIPS, CH₂, CH₃). GPC (THF, UV), PS: M_n = 13.600 g·mol⁻¹; M_w = 52.000 g·mol⁻¹; PD = 3,82.

10.3.2.7 Poly(9,9-bis(1-pent-4-in)-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (PF-CCH/Oct)

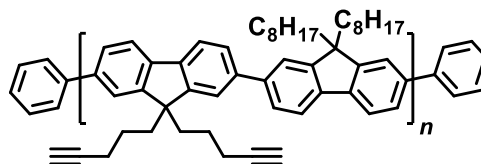
Das TIPS-geschützte Vorläuferpolymer **PF-TIPS/Oct**

(470 mg, 0,47 mmol) wurde in 30 mL THF gelöst und mit 1 M Bu₄NF in THF (1,9 mL, 1,90 mmol) versetzt.

Nach 2 h bei RT wurde erfolgte die Fällung aus 350 mL

Methanol. Es wurden 311 mg (97 %) des entschützten Polymers als gelblicher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,13 - 7,57 (m, 12H, Fln), 2,56 - 1,76 (m, 14H, Fln-CH₂, HCC-CH₂), 1,43 - 0,42 (m, 34H, CH₂, CH₃). GPC (THF, UV), PS: M_n = 17.800 g·mol⁻¹; M_w = 70.000 g·mol⁻¹; PD = 3,93.



10.3.2.8 Poly(9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (MeO-PF)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen

Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen

durchgeführt. Das Dibromfluoren **BrFln-OMe**

(300 mg, 0,23 mmol) und der Diboronsäureester

BFln-Oct (150 mg, 0,23 mmol) wurden in 10 mL

Toluol 16 h zur Reaktion gebracht. Nach

Aufarbeitung wurden 325 mg (92 %) eines

nahezu farblosen Feststoffs isoliert. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,92 - 7,66 (m, 12H, Fln), 7,57 - 6,29

(m, 38H, Ar), 3,59 (s, 6H, OCH₃), 3,51 (s, 6H, OCH₃), 2,27 - 1,98 (m, 12H, Fln-CH₂, CC-CH₂), 1,27 - 1,09

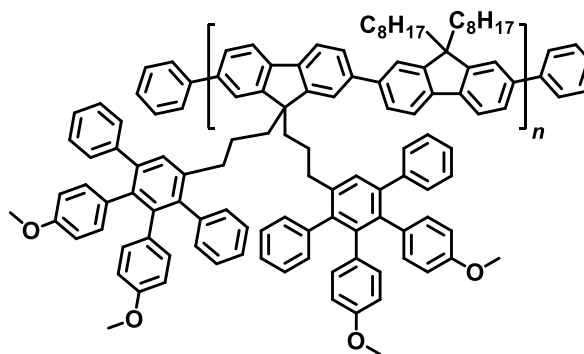
(m, 22H, CH₂), 0,82 - 0,78 (m, 12H, CH₂, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 157,87, 157,53, 152,52,

142,92, 141,87, 141,31, 141,21, 140,84, 140,10, 138,07, 133,63, 133,29, 133,13, 132,72, 130,70,

130,45, 128,03, 127,72, 126,85, 126,49, 122,04, 120,59, 112,75, 112,40, 55,40, 55,40, 55,27, 54,56,

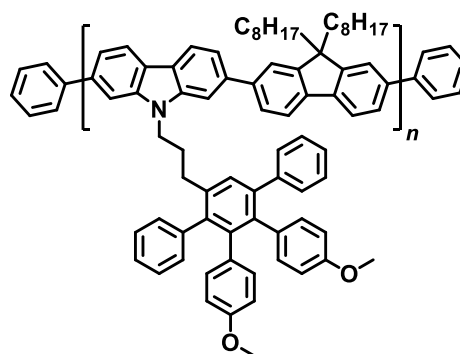
54,20, 54,00, 53,84, 53,28, 32,44, 30,62, 29,85, 23,24, 14,50. GPC (THF, UV), PS: M_n = 15.000 g·mol⁻¹;

M_w = 35.000 g·mol⁻¹; PD = 2,33.



10.3.2.9 Poly(9-(3-(5',6'-bis(4-methoxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-carbazol)-*alt*-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (MeO-PCbz)

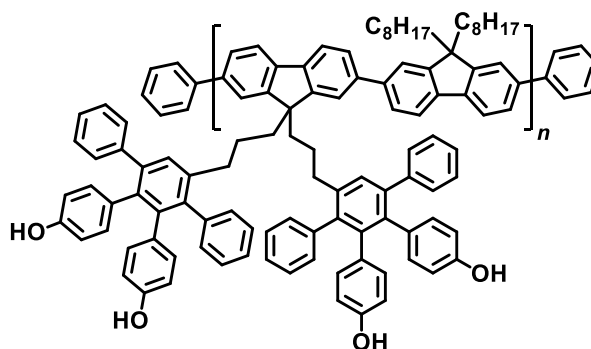
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen durchgeführt. Das 2,7-Dibromcarbazol **BrCbz-OMe** (201 mg, 0,25 mmol) und der Diboronsäureester **BFln-Oct** (160 mg, 0,25 mmol) wurden in 20 mL Toluol 16 h zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung wurden 197 mg (76 %) eines blass gelben Feststoffs isoliert. ¹H-NMR



(300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,35 - 6,77 (m, 23H, Fln, Ar), 6,70 (d, J = 8,5 Hz, 2H, Ar), 6,64 (d, J = 8,6 Hz, 2H, Ar), 6,45 (d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar), 6,35 (d, J = 8,6 Hz, 2H, Ar), 4,39 (bs, 2H, NCH₂), 3,60 (s, 3H, OCH₃), 3,54 (s, 3H, OCH₃), 2,83-2,44 (bm, 2H, Ar-CH₂), 2,39 - 1,92 (bm, 4H, Ar-CH₂), 1,34 - 0,54 (m, 32H, CH₂, CH₃). GPC (THF, UV), PS: M_n = 19.500 g·mol⁻¹; M_w = 46.600 g·mol⁻¹; PD = 2,39.

10.3.2.10 Poly(9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-hydroxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (OH-PF)

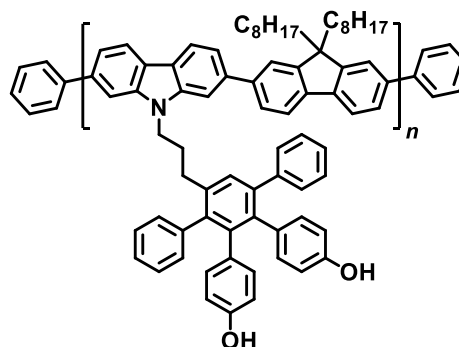
MeO-PF (135 mg, 0,09 mmol) wurde in 20 mL trockenem DCM gelöst und auf 0 °C gebracht. Nach Zugabe von BBr₃ in DCM (1 M, 0,54 mL, 0,54 mmol) wurde die Reaktion 1 h bei 0 °C fortgesetzt und anschließend 16 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei entstand ein dunkler Niederschlag, welcher sich gelb



färbte, als das überschüssige BBr₃ durch Wasserzugabe vernichtet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL THF aufgenommen aus 100 mL Methanol gefällt. Nach Wiederholung des letzten Schritts wurde das Produkt durch Zentrifugieren erhalten und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 96 mg (74 %) eines gelben bis grünlichen Feststoffs erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ = 7,94 - 7,55 (m, 16H, Fln, Ar), 7,04 - 6,78 (m, 22H, Ar, OH), 6,50 - 6,42 (dd, 8H, Ar), 6,25 - 6,14 (dd, 8H, Ar), 2,27 - 1,94 (bm, 12H, Fln-CH₂, CC-CH₂), 1,51 - 0,77 (bm, 34H, CH₂, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ = 156,25, 155,90, 152,85, 152,36, 143,86, 142,75, 141,86, 141,73, 141,48, 140,14, 139,01, 133,56, 133,15, 132,82, 132,43, 131,24, 130,87, 128,29, 128,09, 127,40, 126,66, 122,23, 120,99, 114,80, 114,49, 56,51, 56,20, 41,35, 35,78, 32,94, 31,10, 30,30, 23,67, 14,68. GPC (DMF, UV), PS: M_n = 23.200, M_w = 45.000, PD = 1.94.

10.3.2.11 Poly(9-(3-(5',6'-bis(4-hydroxyphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-carbazol)-alt-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (OH-PCbz)

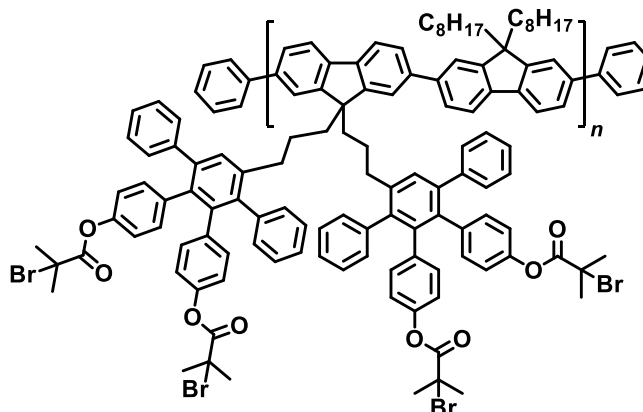
MeO-PCbz (189 mg, 0,18 mmol) wurde in 15 mL trockenem DCM gelöst und auf 0 °C gebracht. Nach Zugabe von BBr₃ in DCM (1 M, 0,73 mL, 0,73 mmol) wurde die Reaktion 1 h bei 0 °C fortgesetzt und anschließend 16 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei entstand ein dunkler Niederschlag und die Viskosität des Gemischs stieg deutlich an. Das überschüssige BBr₃ durch Wasserzugabe vernichtet wurde.



Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL THF aufgenommen aus 100 mL Methanol gefällt. Nach Wiederholung des letzten Schritts wurde das Produkt als Gel erhalten, welches ausgiebig im HV getrocknet wurde. Es wurden 171 mg (93 %) eines dunkel gelben bis braunen Feststoffs erhalten. Diese war in chlorierten Lösungsmitteln schwer löslich, jedoch gut löslich in THF und DMF. ¹H-NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ = 8,31 - 6,82 (m, 23H, FlN, Ar), 6,55 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 6,51 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 6,27 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 6,19 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 4,44 (bs, 2H, NCH₂), 2,73 (bs, 2H, Ar-CH₂), 2,22 (bs, 4H, Ar-CH₂), 1,48 - 0,63 (m, 32H, CH₂, CH₃). IR: ν(OH) bei 3533 cm⁻¹ vorhanden, ν(O-CH₃) bei 1243 cm⁻¹ nicht mehr detektierbar. GPC (THF, UV), PS: M_n = 20.900 g·mol⁻¹; M_w = 58.700 g·mol⁻¹; PD = 2,80.

10.3.2.12 Poly(9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-(2-brom-2-methylpropanoat)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-fluoren)-alt-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (ATRP-PF)

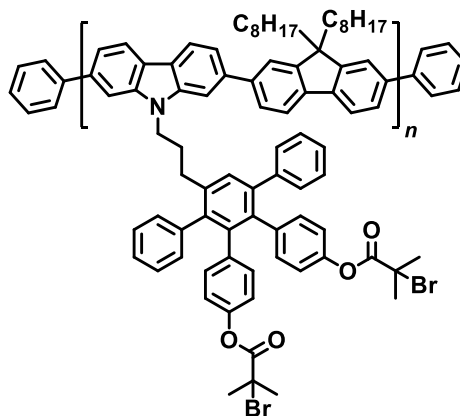
In 20 mL abs. THF wurden **OH-PF** (200 mg, 0,14 mmol) und Triethylamin (0,23 mL, 1,64 mmol) vorgelegt und unter Eiskühlung innerhalb von 5 min mit 2-Bromisobuttersäurebromid (0,20 mL, 1,64 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde 16 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde durch



Filtration entfernt. Die Mischung wurde unter vermindertem Druck auf das halbe Volumen konzentriert und aus 150 mL Methanol gefällt. Der Feststoff wurde durch Filtration gewonnen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 257 mg (91 %) des gelblichen Produkts erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,12-7,23 (m, 12H, FlN), 7,24 - 6,42 (m, 38H, Ar), 2,50 - 1,85 (m, 8H, FlN-CH₂), 1,96 (s, 12H, C(CH₃)₂), 1,92 (s, 12H, C(CH₃)₂), 1,36 - 0,92 (m, 24H, CH₂), 0,79 (t, *J* = 6,8 Hz, 10H, CH₂, CH₃). GPC (THF, UV), PS: M_n = 38.100 g·mol⁻¹; M_w = 84.500 g·mol⁻¹; PD = 2,22.

10.3.2.13 Poly(9-(3-(5',6'-bis(4-(2-brom-2-methylpropanoat)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-carbazol)-*alt*-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (ATRP-PCbz)

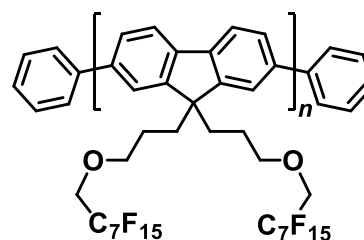
In 15 mL abs. THF wurden **OH-PCbz** (154 mg, 0,15 mmol) und Triethylamin (0,25 mL, 1,83 mmol) vorgelegt und unter Eiskühlung innerhalb von 5 min mit 2-Bromisobuttersäurebromid (0,11 mL, 0,92 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde 16 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Zentrifugieren entfernt. Die Mischung wurde unter vermindertem Druck auf das halbe Volumen konzentriert und aus 200 mL Methanol gefällt. Der erhaltene gelb-braune



Feststoff (161 mg, 80 %) wurde durch Filtration gewonnen und im Hochvakuum getrocknet. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,32 - 6,90 (m, 23H, Fln, Ar), 6,86 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 6,80 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 6,71 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 6,63 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 4,41 (bs, 2H, NCH₂), 2,73 (bs, 2H, Ar-CH₂), 2,42 - 1,96 (bm, 4H, Ar-CH₂), 1,96 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1,93 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1,33 - 0,99 (m, 22H, CH₂), 0,88 - 0,66 (m, 10H, CH₂, CH₃). GPC (THF, UV), PS: M_n = 22.200 g·mol⁻¹; M_w = 61.600 g·mol⁻¹; PD = 2,77.

10.3.2.14 Poly(9,9-bis(3-((1,1-*H,H*-perfluorooctyl)oxy)propyl)-2,7-fluoren) (PF₈-lin)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen durchgeführt. Das AB-Monomer **AB-Fln-lin** (329 mg, 0,26 mmol) wurde in einem Gemisch aus 14 mL Toluol und 7 mL C₆F₆ für 16 h zur Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein graugelber Feststoff isoliert. Um

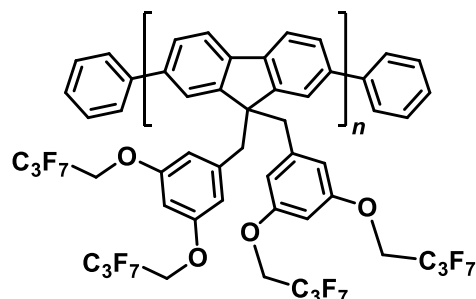


das Produkt von Pd-Spuren zu befreien, wurde es in 20 mL einer 1:3 Trifluortoluol/DCM-Mischung gelöst, durch einen Spritzenfilter (0,2 µm Poren) filtriert und 16 h mit einer wässrigen 2 % NaCN-Lösung (40 mL) gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das gereinigte Produkt wurde durch Fällung aus Methanol, gefolgt von Zentrifugieren und Trocknen im Hochvakuum erhalten (222 mg, 81 %). ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂ + 20 % C₆F₆) δ = 7,90 – 7,76 (m, 6H, Fln), 3,83 (t, *J* = 13,9 Hz, 4H, OCH₂-R^F), 3,46 (bs, 4H, OCH₂-CH₂), 2,37 (bs, 4H, Fln-CH₂), 1,14 (bs, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂ + 20 % C₆F₆) δ = 151,78, 141,90, 141,41, 127,47, 122,42, 121,03, 74,15, 68,53 (t, *J* = 25,5 Hz), 55,74, 37,39, 25,20. Einige Peaks im aromatischen Bereich konnten aufgrund der Überlappung mit C₆F₆-Peaks nicht identifiziert werden. ¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂ + 20 % C₆F₆) δ = -82,12 (s, 3F), -120,70 (s, 2F), -122,82 (s, 4F), -123,56 (s, 2F), -124,22

(s, 2F), -127,08 (s, 2F). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 20.400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 29.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,46. PPP: $M_n = 14.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 18.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,31.

10.3.2.15 Poly(9,9-bis(3,5-bis(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzyl)-2,7-fluoren) (fPF-35)

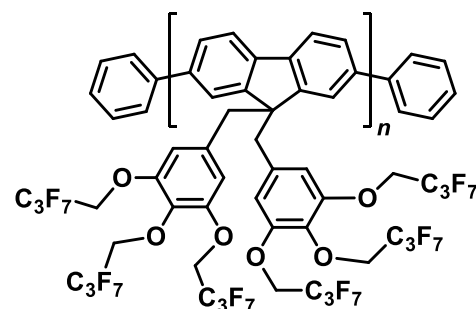
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen durchgeführt. Das AB-Monomer **AB-fIn-35** (300 mg, 0,22 mmol) wurde in einem Gemisch aus 1,6 mL Toluol und 0,7 mL C_6F_6 für 3 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt wurde wie in Kapitel 10.3.2.14 am Beispiel von **fPF-lin**



beschrieben von Pd-Resten befreit, woraufhin 135 mg (53 %) des Zielpolymers als gelblicher Feststoff erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = 7,97 - 7,41$ (m, 6H, Fln), 6,31 (s, 2H, $\text{R}_2\text{-Ar}_{para}$), 6,16 (s, 4H, $\text{R}_2\text{-Ar}_{ortho}$), 4,14 (t, $J = 12,7$ Hz, 8H, $\text{C}_{ar}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 3,67 (bs, 4H, Fln- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = 158,78, 150,35, 141,78, 141,55, 141,36, 128,03, 124,19, 121,34, 111,73, 101,84, 66,07$ (t, $J = 27,7$ Hz), 57,84, 46,35. Einige Peaks im aromatischen Bereich konnten aufgrund der Überlappung mit C_6F_6 -Peaks nicht identifiziert werden. $^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = -81,40$ (s, 3F), -120,59 (s, 2F), -127,50 (s, 2F). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 28.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 38.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,35. PPP: $M_n = 18.400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 23.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,26.

10.3.2.16 Poly(9,9-bis(3,4,5-tris(1,1-*H,H*-perfluorbutoxy)benzyl)-2,7-fluoren) (fPF-345)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen durchgeführt. Das AB-Monomer **AB-fIn-345** (66 mg, 0,04 mmol) wurde in einem Gemisch aus 0,26 mL Toluol und 0,12 mL C_6F_6 für 16 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt wurde wie in Kapitel 10.3.2.14 am Beispiel von **fPF-lin**

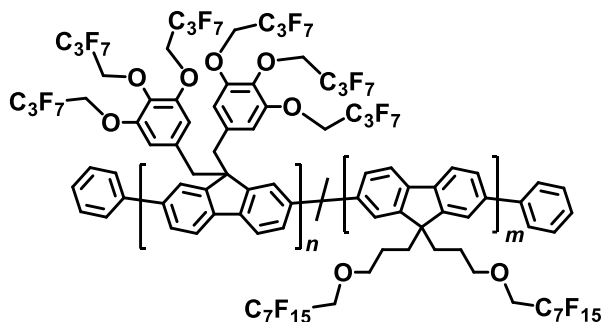


beschrieben von Pd-Resten befreit, woraufhin 23 mg (40 %) des Zielpolymers als gelblicher Feststoff erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = 7,90 - 7,64$ (m, 6H, Fln), 6,25 (s, 4H, $\text{R}_3\text{-Ar}$), 4,35 (t, $J = 13,6$ Hz, 4H, $\text{C}_{para}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 4,20 (t, $J = 12,7$ Hz, 8H, $\text{C}_{meta}\text{-O-CH}_2\text{-CF}_2$), 3,67 (bs, 4H, Fln- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = 164,40, 151,09, 135,80, 113,93, 69,34$ (t, $J = 29,5$ Hz), 67,69 (t, $J = 26,7$ Hz), 57,84, 46,35. Einige Peaks im aromatischen Bereich konnten aufgrund der Überlappung mit C_6F_6 -Peaks nicht identifiziert werden. $^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = -82,20$ (s, 6F), -82,44 (s, 3F), -121,44 (s, 4F), -123,11 (s, 2F), -128,22 (s, 4F), -128,93 (s, 2F). GPC (THF,

UV), PS: $M_n = 7.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 8.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,12. PPP: $M_n = 5.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 5.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,09.

10.3.2.17 Poly(9,9-bis(3,4,5-tris(1,1-*H,H*-perfluorobutoxy)benzyl)-2,7-fluoren)-*stat*-(9,9-bis(3-((1,1-*H,H*-perfluorooctyl)oxy)propyl)-2,7-fluoren) (fPF-*stat*)

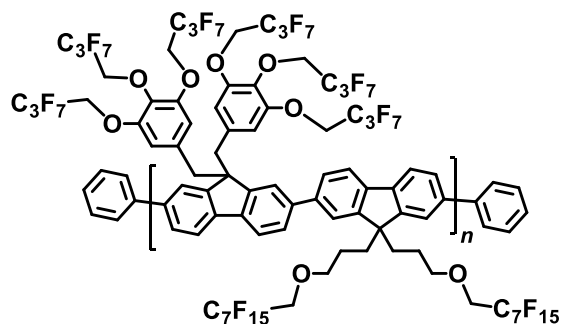
Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen durchgeführt. Die AB-Monomere **AB-fFln-345** (116 mg, 0,07 mmol) und **AB-fFln-lin** (250 mg, 0,20 mmol) wurden in einem Gemisch aus 1,7 mL Toluol und 0,8 mL C_6F_6 für 16 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt wurde wie in Kapitel



10.3.2.14 am Beispiel von **fPF-lin** beschrieben von Pd-Resten befreit, woraufhin 212 mg (68 %) des Zielpolymers als gelblicher Feststoff erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = 7,97 - 7,60$ (m, 32H, Fln), 6,25 – 6,07 (m, 4H, $\text{R}_3\text{-Ar}$), 4,32 – 4,01 (m, 12H, $\text{O-CH}_2\text{-CF}_2$), 3,87 – 3,82 (m, 16H, $\text{OCH}_2\text{-R}^{\text{F}}$), 3,75 – 3,62 (m, 4H, Fln- CH_2), 3,46 (bs, 16H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$), 2,39 (bs, 16H, Fln- CH_2), 1,14 (bs, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = 151,90, 150,98, 127,63, 122,50, 121,09, 111,97, 109,81, 74,24, 68,62, 68,42, 55,84, 37,51, 25,92$. Einige Peaks im aromatischen Bereich konnten aufgrund der Überlappung mit C_6F_6 -Peaks nicht identifiziert werden. $^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$) $\delta = -82,23 - 82,54$ (m), -120,79 (s), -121,62 (s), -122,90 (s), -123,27 (s), -123,64 (s), -124,30 (s), -127,18 (s), -128,29 (s), -129,05 (s, 2F). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 13.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 19.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,50. PPP: $M_n = 9.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 13.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,36.

10.3.2.18 Poly(9,9-bis(3,4,5-tris(1,1-*H,H*-perfluorobutoxy)benzyl)-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-bis(3-((1,1-*H,H*-perfluorooctyl)oxy)propyl)-2,7-fluoren) (fPF-*alt*)

Die Reaktion wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für *Suzuki*-Polykondensationen durchgeführt. Das Dibromfluoren **AA-fFln-345** (33 mg, 0,03 mmol) und der Diboronsäureester **BB-fFln-lin** (41 mg, 0,03 mmol) wurden in einem Gemisch aus 1,6 mL Toluol und 0,7 mL C_6F_6 für 16 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt wurde wie in



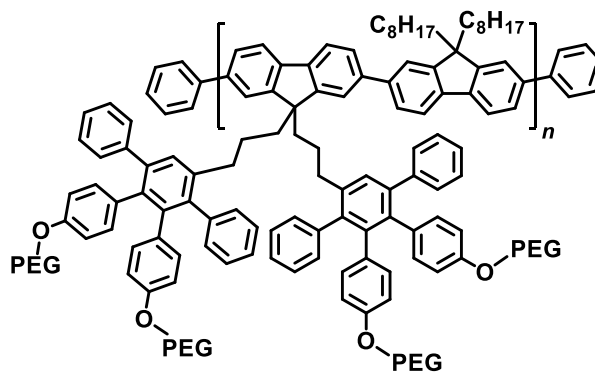
Kapitel 10.3.2.14 am Beispiel von **fPF-lin** beschrieben von Pd-Resten befreit, woraufhin 32 mg (40 %) des Zielpolymers als gelblicher Feststoff erhalten wurden. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + 20\% \text{ C}_6\text{F}_6$)

$\delta = 8,07 - 7,50$ (m, 12H, Fln), $6,15 - 6,08$ (m, 4H, R₃-Ar), $4,31 - 4,24$ (m, 4H, C_{para}-O-CH₂-CF₂), $4,12 - 3,99$ (m, 8H, C_{meta}-O-CH₂-CF₂), $3,89 - 3,83$ (m, 4H, OCH₂-R^F), $3,70 - 3,63$ (m, 4H, Fln-CH₂), $3,46$ (bs, 4H, OCH₂-CH₂), $2,39$ (bs, 4H, Fln-CH₂), $1,14$ (bs, 4H, CH₂-CH₂-CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz CD₂Cl₂ + 20 % C₆F₆) $\delta = 152,17, 150,83, 150,77, 149,77, 145,55, 141,78, 141,72, 141,54, 137,03, 135,42, 129,89, 127,59, 123,42, 121,84, 121,36, 117,49, 73,94, 69,49, 68,55, 67,20, 58,46, 55,85, 45,95, 30,29, 28,10, 25,14$. Einige Peaks im aromatischen Bereich konnten aufgrund der Überlappung mit C₆F₆-Peaks nicht identifiziert werden. ¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂ + 20 % C₆F₆) $\delta = -82,10 - 82,44$ (m, 12F), $-120,69$ (s, 2F), $-121,55$ (s, 4F), $-122,83$ (s, 4F), $-123,16$ (s, 2F), $-123,56$ (s, 2F), $-124,24$ (s, 2F), $-127,08$ (s, 2F), $-128,24$ (s, 4F), $-128,95$ (s, 2F). GPC (THF, UV), PS: M_n = 13.000 g·mol⁻¹; M_w = 15.200 g·mol⁻¹; PD = 1,16. PPP: M_n = 9.100 g·mol⁻¹; M_w = 10.300 g·mol⁻¹; PD = 1,12.

10.3.3 Darstellung und Modifikation von Kammpolymeren mit PF oder PCbz-Gerüsten

10.3.3.1 Poly(9,9-bis(3-(5',6'-bis(4-(polyethylenglykol)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl)propyl)-2,7-fluoren)-*alt*-(9,9-dioctyl-2,7-fluoren) (PEG-PF)

OH-PF (50 mg, 0,03 mmol) wurde in 8 mL THF vorgelegt und mit KOH (192 mg, 0,24 mmol) und CH₃-PEG-Br versetzt. Das Gemisch wurde 3 d auf 65 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 mL DCM aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden mittels Spritzenfilter mit 5 µm Poren



entfernt. Die Lösung wurde tropfenweise in 50 mL Hexan hinzugegeben, wobei ein wachsartiger Niederschlag entstand. Dieser wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, um überschüssiges PEG zu entfernen. Anschließend wurde der getrocknete Feststoff erneut in 5 mL DCM gelöst und aus Hexan gefällt. Nach Reinigung durch Recycling-GPC mit Chloroform als Eluent wurden 85 mg (57 %) eines gelben Feststoffs erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 7,89 - 6,24$ (bm, 50H, Ar), $3,88 - 3,33$ (bm, 173H, O-CH₂-CH₂-O-CH₃), $2,38 - 1,90$ (bm, 8H, Fln-CH₂), $1,29 - 0,77$ (bm, 38H, CH₂, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) $\delta = 156,96, 156,62, 152,49, 142,84, 141,78, 141,25, 140,83, 140,12, 138,00, 133,14, 132,75, 130,70, 130,43, 128,02, 127,69, 126,44, 120,64, 114,49, 114,15, 113,34, 112,98, 72,93, 72,49, 71,23, 71,08, 70,95, 70,13, 69,28, 67,46, 64,89, 63,92, 59,19, 56,09, 37,64, 33,31, 32,42, 30,59, 30,26, 29,79, 29,10, 27,63, 26,26, 23,21, 14,52$. GPC (DMF, UV), PS: M_n = 48.200, M_w = 143.600, PD = 2,98.

10.3.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für „grafting from“ von PtBA an Polyfluorene mittels ATRP

In einem Schlenkrohr wurde CuBr, PMDETA, *tert*-Butylacrylat sowie in manchen Fällen CuBr₂ in DMF vorgelegt und unter absolutem Sauerstoffausschluss auf 80 °C erhitzt. Zu diesem wurde eine Lösung des konjugierten Makroinitiators hinzugegeben. Der Umsatz wurde in bestimmte Zeitintervallen (meisten 30 min) durch ¹H-NMR kontrolliert. Die Reaktion wurde durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff gestoppt und das Gemisch anschließend über Al₂O₃ filtriert, um den Katalysatorkomplex zu entfernen. Die Produkte wurden durch Fällung aus Ether oder Methanol/H₂O 2:1 erhalten und durch Umfällen gereinigt.

10.3.3.3 PF-PtBA-1 aus dem Vorläufer PF-ATRP/TEG

Die Reaktion wurde ausgehend von PF-ATRP/TEG zweimal unter verschiedenen Bedingungen gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für „grafting from“ von PtBA an Polyfluorene mittels ATRP durchgeführt, wobei die Graft-Copolymere PF-PtBA-1A und PF-PtBA-1B erhalten wurden. Die Monomerkonzentration betrug 50 vol%. Alle weiteren verwendeten Bedingungen sowie die Ausbeuten sind für beide Polymere in Tab. 10.3.3.3 dargestellt. Die Polymere wurden durch Fällung aus MeOH/H₂O 2:1 isoliert und anschließend mit Benzol gefriergetrocknet.

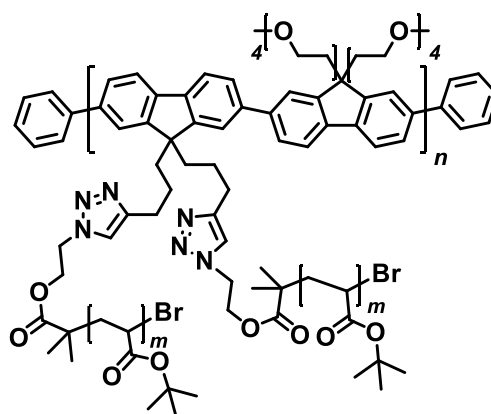


Tabelle 10.3.3.3. Reaktionsbedingungen bei der Synthese von PF-PtBA-1A und PF-PtBA-1B.

	PF-ATRP/TEG			CuBr + PMDETA			<i>tert</i> -Butylacrylat			Dauer	Umsatz ^a
	m [mg]	n [μmol]	eq	m [mg]	n [μmol]	eq	m [g]	n [mmol]	eq		
PF-PtBA-1A	2,1	2	1	8,6 + 10,6	60	38	1,64	12,8	8000	4,5 h	10 %
PF-PtBA-1B	50,0	38	1	10,9 + 13,2	76	2	2,19	17,1	450	15 min	55 %

^a Umsatz gravimetrisch aus der Ausbeute bestimmt unter Annahme vollständiger Fällung des Produkts

Charakterisierung von PF-PtBA-1A: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 2,40 - 2,04 (bs, 1H, CH), 1,96 - 1,02 (m, 11H, *t*-Bu, CH₂). GPC (THF, UV), PS: Bimodal, Peak 1: M_n = 1.167.500 g·mol⁻¹; M_w = 1.331.000 g·mol⁻¹; PD = 1,14. Peak 2: M_n = 90.600 g·mol⁻¹; M_w = 131.400 g·mol⁻¹; PD = 1,45.

Charakterisierung von **PF-PtBA-1B**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8,30 - 6,80$ (m, Fln), $4,64 - 3,98$ (m, TEG), $3,72 - 3,16$ (m, TEG), $2,59 - 2,03$ (bs, 1H, CH), $1,96 - 1,02$ (m, 11H, *t*-Bu, CH_2). GPC (THF, UV), PS: Bimodal, Peak 1: $M_n = 216.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 432.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 2,00. Peak 2: $M_n = 11.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 17.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,59.

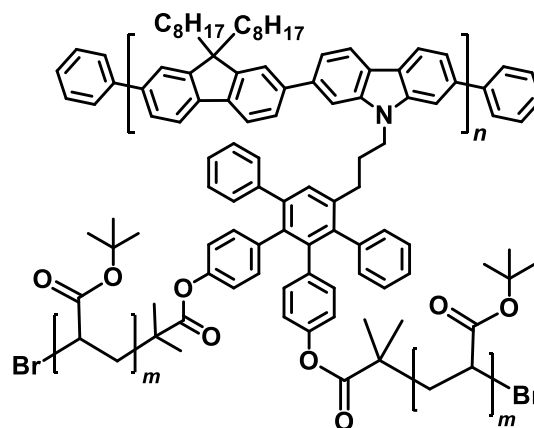
10.3.3.4 PCbz-PtBA aus dem Vorläufer ATRP-PCbz

Die Reaktion wurde ausgehend von **ATRP-PCbz** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für „grafting from“ von PtBA an Polyfluorene mittels ATRP durchgeführt.

Die Monomerkonzentration betrug 35 %. Die weiteren Bedingungen sind in Tab. 10.3.3.4 zusammengefasst.

Nach 18 h Reaktionszeit wurden 156 mg (16 %) des nahezu farblosen Produkts durch Fällung aus $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 2:1 isoliert und anschließend mit Benzol gefriergetrocknet. Der durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmte Umsatz beim Reaktionsende lag bei 24 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8,46 - 6,37$ (m, Ar), 2,22 (bs, 1H, CH), $1,95 - 1,03$ (m, 11H, *t*-Bu, CH_2). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 187.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 347.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,85.



10.3.3.5 PF-PtBA aus dem Vorläufer ATRP-PF

Die Reaktion wurde ausgehend von **ATRP-PF** zweimal unter verschiedenen Bedingungen gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift für „grafting from“ von PtBA an Polyfluorene mittels ATRP durchgeführt, wobei die Graft-Copolymere **PF-PtBA-3A** und **PF-PtBA-3B** erhalten wurden. Die Monomerkonzentration betrug 34 vol% bei der Synthese von

PF-PtBA-3A und 30 vol% bei der Synthese von **PF-PtBA-3B**. Bei der Synthese von **PF-PtBA-3B** wurde 1 eq CuBr_2 zur Verbesserung der Reaktionskontrolle eingesetzt. Alle sonstigen verwendeten Bedingungen sowie die Ausbeuten sind für beide Polymere in Tab. 10.3.3.5 dargestellt. Weitere Details zur Durchführung von **PF-PtBA-3B** sind bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben.

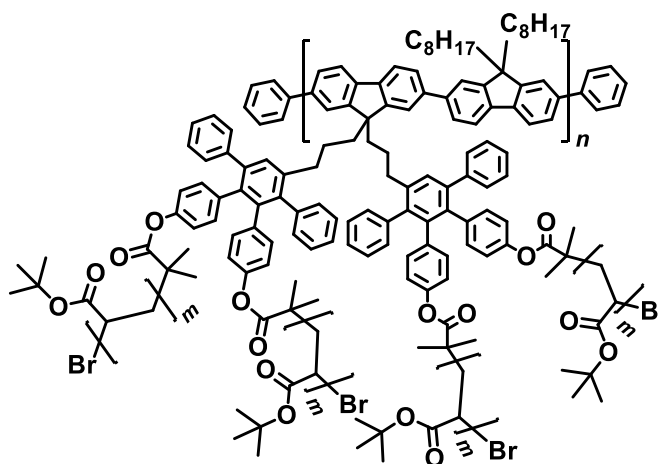


Tabelle 10.3.3.5. Reaktionsbedingungen bei der Synthese von **PF-PtBA-3A** und **PF-PtBA-3B**.

	PF-ATRP/TEG			CuBr + PMDETA			<i>tert</i> -Butylacrylat			Dauer	Um- satz ^a
	m [mg]	n [μmol]	eq	m [mg]	n [μmol]	eq	m [g]	n [mmol]	eq		
PF-PtBA-1A	15	7	1	4,1 + 5,1	29	4	1,87	14,6	2000	17 h	5 %
PF-PtBA-1B	15	7	1	3,1 + 5,1	22 + 29	3 + 4	1,87	17,1	2000	89 h ^b	11 %

^a Umsatz gravimetrisch aus der Ausbeute bestimmt unter Annahme vollständiger Fällung des Produkts.

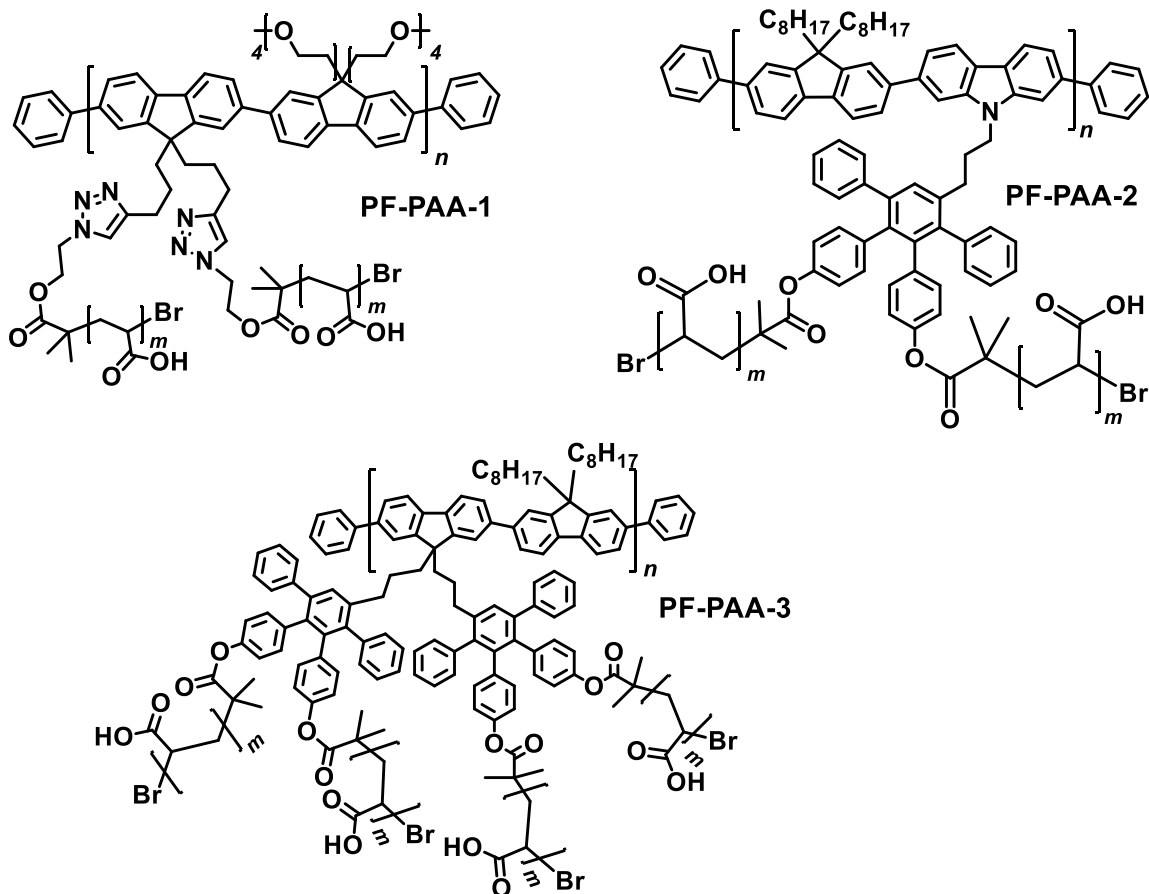
^b Siehe Kapitel 2.5.1

Charakterisierung von **PF-PtBA-3A**: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,09 – 6,40 (m, Ar), 2,22 (bs, 1H, CH), 1,93 - 0,99 (m, 11H, *t*-Bu, CH₂). GPC (THF, UV), PS: M_n = 70.200 g·mol⁻¹; M_w = 134.800 g·mol⁻¹; PD = 1,92.

Charakterisierung von **PF-PtBA-3B**: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,05 – 6,37 (m, Ar), 2,22 (bs, 1H, CH), 1,96 - 0,99 (m, 11H, *t*-Bu, CH₂). GPC (THF, UV), PS: M_n = 129.900 g·mol⁻¹; M_w = 240.600 g·mol⁻¹; PD = 1,85.

10.3.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Entschützen von Kammpolymeren mit PtBA-Seitenketten

Es wurde eine 0,15 - 0,25 M Lösung des Kammpolymers mit PtBA-Seitenketten in DCM hergestellt und mit dem halben Volumen an Trifluoressigsäure versetzt. Dabei entstand sofort ein Niederschlag. Nach 16 h wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst und aus Diethylether ausgefällt. Nach Wiederholung dieses Vorgangs wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten lagen bei 71 – 78 %.



Charakterisierung von **PF-PAA-1**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMF-}d_7$) $\delta = 12,63$ (bs, 1H, COOH), 2,47 (bs, 1H, CH), 2,17 - 1,35 (m, 2H, CH_2). GPC-Messung in DMF und Wasser führte zu keinem Ergebnis.

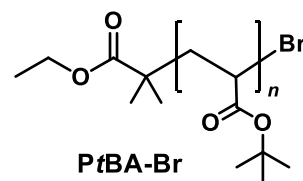
Charakterisierung von **PF-PAA-2**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMF-}d_7$) $\delta = 12,68$ (bs, 1H, COOH), 2,49 (bs, 1H, CH), 2,22 - 1,38 (m, 2H, CH_2). GPC-Messung in DMF und Wasser führte zu keinem Ergebnis.

Charakterisierung von **PF-PAA-3A**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMF-}d_7$) $\delta = 12,66$ (bs, 1H, COOH), 7,53 – 6,40 (m, Ar), 2,49 (bs, 1H, CH), 2,24 - 1,40 (m, 2H, CH_2). GPC-Messung in DMF und Wasser führte zu keinem Ergebnis.

Charakterisierung von **PF-PAA-3B**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMF-}d_7$) $\delta = 12,66$ (bs, 1H, COOH), 7,54 – 6,43 (m, Ar), 2,49 (bs, 1H, CH), 2,25 - 1,40 (m, 2H, CH_2). GPC-Messung in DMF und Wasser führte zu keinem Ergebnis.

10.3.3.7 Darstellung von PtBA mit Brom-Endgruppen (PtBA-Br) durch ATRP

In einem 25 mL Schlenkrohr wurde CuBr (65 mg, 0,46 mmol) vorgelegt und mit einer Mischung aus *tert*-Butylacrylat (10 mL, 68,3 mmol), PMDETA (79 mg, 0,46 mmol), Ethyl-2-bromisobutyrat (90 mg, 0,46 mmol) sowie 2-Butanon (6,5 mL) versetzt. Nachdem sich der Katalysator löste, wurde das



Gemisch auf 80 °C erhitzt. Nach 1 h wurden 5 mL entnommen und aus einem 1:1 Methanol/Wasser-

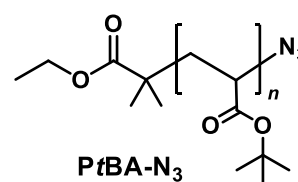
Gemisch ausgefällt und das Produkt **PtBA-Br-A** im HV getrocknet (0,943 g, 36 %). Nach 2 h wurde die restliche Reaktionslösung auf die gleiche Art und Weise aufgearbeitet und das höhermolekulare Produkt **PtBA-Br-B** (3,636 g, 60 %) erhalten.

PtBA-Br-A: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 4,23 - 3,98$ (m, Endgruppen OCH_2 , BrCH), 2,21 (bs, 1H, CH), 1,95 - 1,07 (m, 11H, *t*-Bu, CH_2). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 8.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 10.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,26.

PtBA-Br-B: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 4,23 - 3,98$ (m, Endgruppen OCH_2 , BrCH), 2,21 (bs, 1H, CH), 1,93 - 1,06 (m, 11H, *t*-Bu, CH_2). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 13.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 16.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,16.

10.3.3.8 Darstellung von PtBA mit Azid-Endgruppen (PtBA-N₃) aus PtBA-Br

Die Polymere wurden in DMF gelöst ($15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) und mit 10 m% NaN_3 (bezogen auf PtBA) und 2 vol% Wasser versetzt. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur wurden die Lösungen am Rotationsverdampfen konzentriert und aus einer 1:1 Methanol/Wasser-Mischung gefällt. Nach



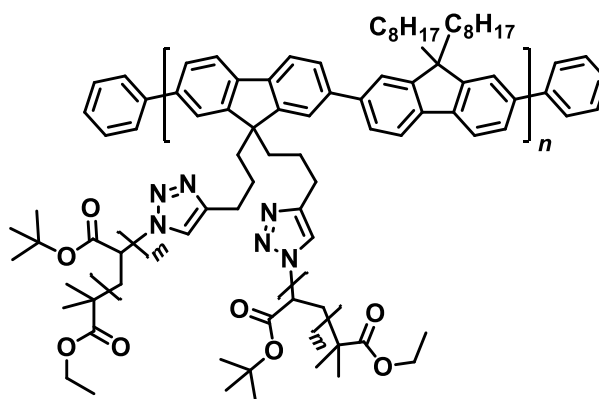
Gefriertrocknen der Produkte aus Benzol wurden 125 mg (93 %) **PtBA-N₃-A** sowie 1,820 g (90 %) **PtBA-N₃-B** erhalten. Die IR-Spektren beider Polymere wiesen einen schwachen Peak bei 2111 cm^{-1} auf, welcher der Azid-Streckschwingung $\nu(\text{N}=\text{N}=\text{N})$ zugeordnet wurde.

Charakterisierung von **PtBA-N₃-A:** $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 4,06$ (q, $J = 7,1$ Hz, Endgruppe OCH_2), 3,83 - 3,57 (m, Endgruppe $\text{N}_3\text{-CH}$), 2,21 (bs, 1H, CH), 1,96 - 1,16 (m, 11H, *t*-Bu, CH_2). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 8.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 10.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,22.

Charakterisierung von **PtBA-N₃-B:** $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 4,06$ (q, $J = 7,1$ Hz, Endgruppe OCH_2), 3,80 - 3,59 (m, Endgruppe $\text{N}_3\text{-CH}$), 2,21 (bs, 1H, CH), 1,94 - 1,19 (m, 11H, *t*-Bu, CH_2). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 12.900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 14.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,12.

10.3.3.9 Darstellung der Kammpolymere PF-PtBA-2 durch „grafting onto“ von PtBA an PF-CCH/Oct mittels Klick-Chemie

In einem Schlenkrohr wurden **PF-CCH/Oct**, **PtBA-N₃** (2,2 eq bezogen auf das durch GPC ermittelte M_n), sowie CuBr (2 eq) und PMDTA (2 eq) unter strengem Sauerstoffausschluss in Toluol gelöst ($3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ **PF-CCH/Oct**). Das Gemisch wurde mit einem Tropfen Hydrazinhydrat versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Fällen aus



20 mL 1:1 Methanol/Wasser-Gemisch wurde das **PtBA-N₃** enthaltende Rohprodukt im HV getrocknet

und der Funktionalisierungsgrad wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Die eingesetzten Eduktmengen und die erhaltenen Substitutionsgrade sind in Tabelle 10.3.3.9 zusammengefasst. Ein Teil des Edukts konnte durch Umfällen aus Methanol und anschließendes Waschen aus dem Produkt entfernt werden. Aufgrund der geringen Substitutionsgrade von **PF-PtBA-2A** und **PF-PtBA-2B** wurde auf die weitere Aufreinigung mittels GPC-Säule verzichtet.

Tabelle 10.3.3.9. Eingesetzt Edukte bei der Synthese von **PF-PtBA-2A** und **PF-PtBA-2B**.

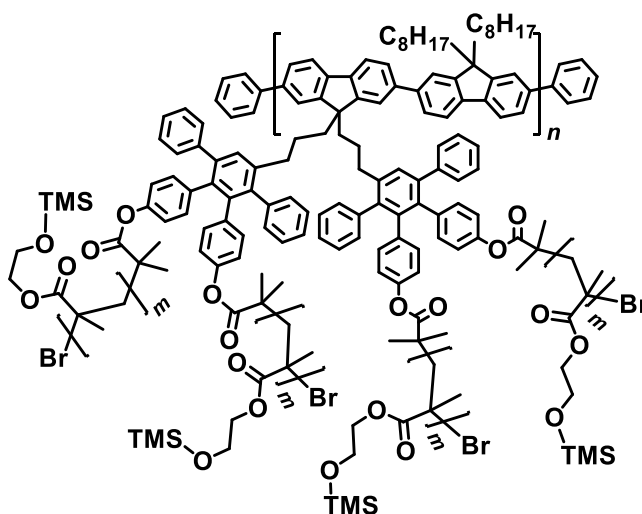
	PF-CCH/Oct			PtBA-N ₃ -A/B			CuBr + PMDETA			Toluol	Funkt. -Grad
	m [mg]	n [μmol]	eq	m [mg]	n [μmol]	eq	m [mg]	n [μmol]	eq	V [mL]	
PF-PtBA-2A	4,2	6,3	1	120	13,9	2,2	1,8 + 2,2	12,6	2	2	40 %
PF-PtBA-2B	15,1	23,0	1	589	50,6	2,2	6,6 + 8,0	46,0	2	5	20 %

Charakterisierung von **PF-PtBA-2A**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,98 - 7,54$ (m, Ar), 4,07 (q, $J = 7,1$ Hz, Endgruppe OCH_2), 2,22 (bs, 1H, CH), 1,87 - 1,08 (m, 11H, *t*-Bu, CH_2), 0,92 - 0,65 (m, CH_2/CH_3). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 71.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 146.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 2,05.

Charakterisierung von **PF-PtBA-2B**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8,17 - 7,54$ (m, Ar), 4,07 (q, $J = 7,1$ Hz, Endgruppe OCH_2), 2,21 (bs, 1H, CH), 2,04 - 0,98 (m, 11H, *t*-Bu, CH_2), 0,93 - 0,68 (m, CH_2/CH_3). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 91.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 157.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,72.

10.3.3.10 Darstellung des Kammpolymers TMS-HEMA-PF aus ATRP-PF mittels ATRP

In einem Schlenkrohr wurde CuBr (2,2 mg, 15 μmol), CuBr₂ (1,1 mg, 5 μmol), PMDETA (3,5 mg, 20 μmol) und TMS-HEMA (983 mg, 5 mmol) in 0,5 mL Anisol vorgelegt und unter absolutem Sauerstoffausschluss auf 80 °C erhitzt. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung des konjugierten Makroinitiators **ATRP-PF** (10 mg, 5 μmol) in 1 mL Anisol hinzugegeben und die Reaktion 18 h bei 80 °C fortgeführt. Das Reaktionsgemisch



wurde mit flüssigem Stickstoff unter Raumtemperatur gekühlt und aus 20 mL Hexan gefällt. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 88 mg (8,8 %) des Produkts als wachsartiger Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,91 - 6,04$ (m, Ar), 4,32 - 3,87 (m, 2H, OCH_2), 3,76 (bs, 2H, OCH_2), 210

2,22 - 1,48 (m, 2H, CH₂), 1,26 - 0,59 (m, 3H, CH₃), 0,14 (s, 9H, TMS). GPC (THF, UV), PS: M_n = 295.000 g·mol⁻¹; M_w = 503.000 g·mol⁻¹; PD = 1,71. PMMA: M_n = 357.000 g·mol⁻¹; M_w = 618.000 g·mol⁻¹; PD = 1,73.

10.3.3.11 Entschützen von TMS-HEMA-PF zu HEMA-PF

TMS-HEMA-PF (88 mg, 0,43 mmol) wurde in 10 mL THF gelöst und mit 1 M TBAF (4,4 mL, 4,4 mmol) versetzt. Dabei entstand sofort ein Niederschlag. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen und aus Diethylether gefällt. Der durch Zentrifugieren abgetrennte Niederschlag war nur noch partiell löslich. Das Produkt wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, jeweils durch Zentrifugieren gewonnen und im Hochvakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff (55 mg, 96%, wahrscheinlich wasserhaltig) war nahezu unlöslich und bildete mit Methanol, Wasser und DMSO Gele, weshalb eine Charakterisierung durch NMR und GPC unmöglich war.

10.3.4 Darstellung von organisch-anorganischen Hybridpartikeln und Metalloxid-Nanopartikeln

10.3.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Polymer-TiO₂-Hybridpartikeln

Die Templatpolymere **PF-PAA-1**, **PF-PAA-2**, **PF-PAA-3B** (4 mg, 56 µmol) oder **PEG-PF-B** (4 mg, 90 µmol) wurden in 4 mL DMF gelöst. Innerhalb einer Minute wurde 37 % HCl (6 eq; 28 µL, 335 µmol bei PAA; 45 µL, 540 µmol bei PEG) gefolgt von Tetraisopropylorthotitanat (2 eq; 33 µL, 112 µmol bei PAA; 54 µL, 182 µmol bei PEG) zugegeben. Nach 2 h war die Reaktion beendet.

10.3.4.2 Darstellung von Polymer-SiO₂-Hybridpartikeln

Das Templatpolymer **PF-PAA-3B** (2 mg, 28 µmol) wurde in 2 mL DMF gelöst. Innerhalb einer Minute wurde 37 % HCl (6 eq; 14 µL, 167 µmol) gefolgt von Tetraethylorthosilikat (2 eq; 12,5 µL, 56 µmol) zugegeben. Nach 2 h war die Reaktion beendet.

10.3.4.3 Charakterisierung der Hybridpartikel

SEM-Untersuchungen: 0,2 mL für SEM-Untersuchungen entnommen und auf 1 % mit DMF verdünnt. Ein Tropfen der verdünnten Partikellösung wurde auf einen Siliziumwafer 24 h lang bei Raumtemperatur getrocknet („*drop casting*“).

DLS-Untersuchungen: Für DLS-Untersuchungen wurden die unverdünnten Lösungen sowie auf 10 % verdünnte Partikellösungen verwendet. Diese wurden spätestens einen Tag nach der Herstellung durchgeführt.

Gravimetrische und thermogravimetrische Untersuchungen: Die unverdünnten Lösungen wurden in 40 mL Diethylether gegeben, um die Hybridpartikel zu fällen. Die entstandenen Niederschläge wurden ausgiebig mit Ether gewaschen und mindestens 6 h im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden die erhaltenen gelblichen Feststoffe gewogen und für TGA-Untersuchungen eingesetzt.

Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD): Um eine ausreichende Materialmenge zu erhalten, wurde die Sol-Gel-Reaktion ausgehend von 10 mg **PF-PAA-3B** durchgeführt. Die Partikel wurden ausgefällt und wie im folgenden Abschnitt beschrieben zu TiO₂ kalziniert.

10.3.4.4 Darstellung formanisotroper Metalloxid-Nanopartikel durch Kalzinieren von Hybridpartikeln

Die Hybridpartikel wurden bei 550 °C in einem Ofen an der Luft 5 h kalziniert. Diese waren entweder auf Siliziumwafern aufgetragen oder lagen als Pulver in einem offenen 5 mL Schnappdeckelglas vor. Die Heizrate betrug 10 K·min⁻¹. Die Proben wurden aus dem Ofen entnommen, nachdem dieser auf Raumtemperatur heruntergekühlt war.

10.3.4.5 In-situ Hydrophobierung von Hybridpartikeln

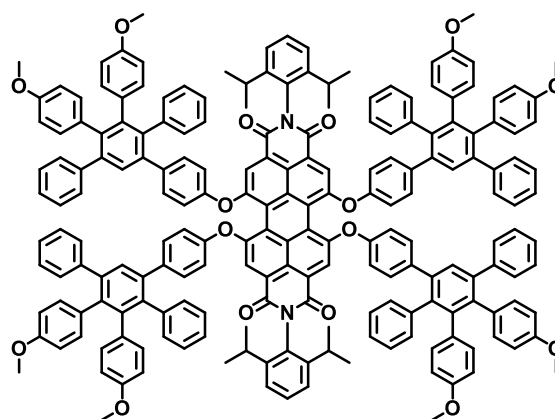
Die Hybridpartikel wurden wie in den Kapiteln 10.3.4.1 und 10.3.4.2 beschrieben hergestellt und anschließend mit Trimethylsilylchlorid (20 eq, 71 µL, 560 µmol) versetzt. Das Gemisch wurde 15 h auf 80 °C erhitzt. Dabei entstanden unlösliche Niederschläge, während die überstehenden Lösungen keinerlei Streuung zeigt.

10.3.5 Darstellung und Funktionalisierung von PPD

Die Darstellung von 3,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**CP-OH**),¹⁴³ 3,4-Bis(4-(2-brom-2-methylpropanoat)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**CP-ATRP**),¹⁴³ 1,6,7,12-Tetrakis(4-ethinylphenoxy)-*N,N'*-(2,6-diisopropylphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimid (**PDI-CCH**),¹²⁵ Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan³³⁹ und 2-[(*Tert*-butoxycarbonyl)amino]ethyl-Methacrylat (**BOC-AEMA**)³⁴⁰ erfolgte gemäß den Literaturvorschriften.

10.3.5.1 PDI-G1-OMe

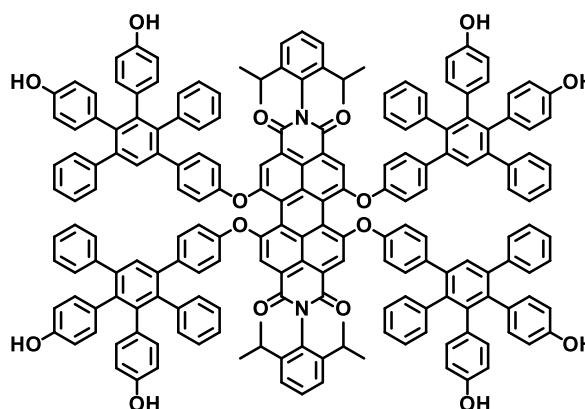
PDI-CCH (150 mg, 127 μmol) und 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**CP-OMe**) (311 mg, 700 μmol) wurden in 10 mL *o*-Xylol gelöst und in einem Mikrowellenreaktor 6 h auf 170 °C erhitzt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in 100 mL Methanol gegeben und der rote Niederschlag durch Filtration gewonnen. Nach



säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, DCM/Hexan 4:1) wurden 348 mg (96 %) des Produkts erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8,15 (s, 4H, PDI), 7,54 (s, 4H, $R_5\text{ArH}$), 7,52 – 6,53 (m, 94H, Ar), 3,65 (s, 12H, OMe), 3,63 (s, 12H, OMe), 2,71 (p, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,12 (d, 24H, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$). MALDI-TOF (TCNQ): m/z = 2844,9 [M^+] (berechnet: 2841,37). Elementaranalyse ($\text{C}_{200}\text{H}_{154}\text{N}_2\text{O}_{16}$): 84,47 % C, 5,62 % H, 0,81 % N; berechnet: 84,54 % C, 5,46 % H, 0,99 % N.

10.3.5.2 PDI-G1-OH

PDI-G1-OMe (348 mg, 123 μmol) wurde in 20 mL trockenem DCM gelöst und auf 0 °C gebracht. Eine Lösung von BBr_3 in DCM (1 M, 1,50 mL, 1,50 mmol) wurde innerhalb von 5 min zugetropft und die Reaktion 1 h bei 0 °C fortgeführt, gefolgt von 16 h Rühren bei Raumtemperatur. Das überschüssige BBr_3 durch Wasserzugabe vernichtet wurde. Das Lösungsmittel wurde unter

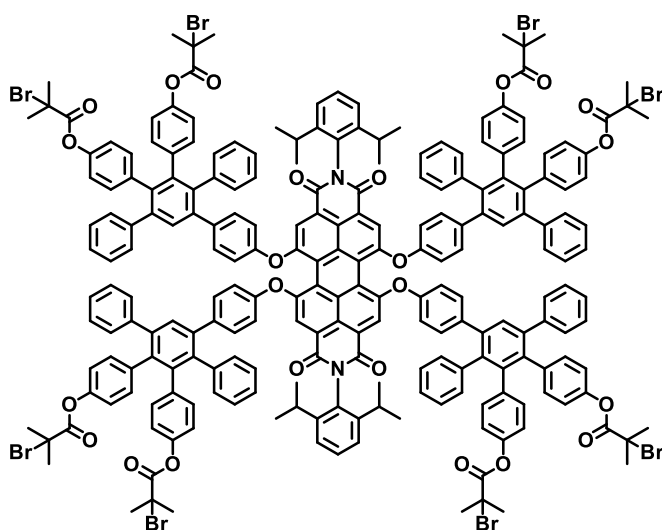


vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 10 mL Methanol aufgenommen aus 150 mL eines 7:3 Wasser/Methanol-Gemischs gefällt. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und durch Zentrifugieren gewonnen. Es wurden 321 mg (96 %) eines roten Feststoffs erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 9,07 (s, 4H, OH), 8,98 (s, 4H, OH), 7,92 (s, 4H, PDI), 7,61 – 6,14 (m, 98H, Ar), 2,70 (p, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,05 (d, 24H, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$). MALDI-TOF (TCNQ): m/z = 2731,2 [M^+] (berechnet: 2729,15). Elementaranalyse ($\text{C}_{192}\text{H}_{138}\text{N}_2\text{O}_{16}$): 84,31 % C, 5,30 % H, 0,94 % N; berechnet: 84,50 % C, 5,10 % H, 1,03 % N.

10.3.5.3 Direkte Darstellung von PDI-G1-ATRP aus PDI-CCH

PDI-CCH (32 mg, 27 μmol) und 3,4-Bis(4-(2-brom-2-methylpropanoat)phenyl)-2,5-

diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**CP-ATRP**) (116 mg, 162 μmol) wurden in 3 mL *o*-Xylol gelöst und 24 h auf 150 °C erhitzt. Bei Durchführung in einem Mikrowellenreaktor wurde die Reaktion 6 h bei 170 °C fortgeführt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in 100 mL Methanol gegeben und der rote Niederschlag durch Filtration gewonnen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel,



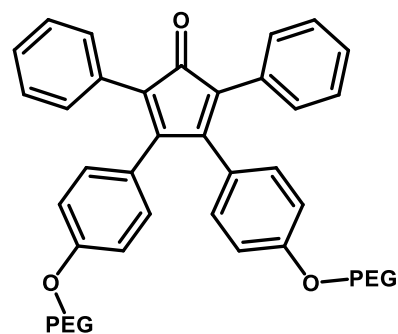
DCM/Hexan 4:1) wurden 55 mg (52 %) bei Durchführung im Kolben des Produkts erhalten, während nach der Mikrowellenreaktion 57 mg (54 %) des Produkts isoliert wurden. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8,15 (s, 4H, PDI), 7,60 (s, 4H, $R_5\text{ArH}$), 7,50 (t, 2H, $\text{N-ArH}_{\text{para}}$), 7,34 (d, 4H, $\text{N-ArH}_{\text{meta}}$), 7,28 – 6,60 (m, 88H, Ar), 2,71 (p, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,99 (s, 24H, $\text{BrC}(\text{CH}_3)_2$), 1,98 (s, 24H, $\text{BrC}(\text{CH}_3)_2$), 1,12 (d, 24H, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$). MALDI-TOF (TCNQ): m/z = 3923,2 [M^+] (berechnet: 3921,04). Elementaranalyse ($\text{C}_{224}\text{H}_{178}\text{Br}_8\text{N}_2\text{O}_{24}$): 68,45 % C, 4,62 % H, 0,69 % N; berechnet: 68,61 % C, 4,58 % H, 0,71 % N.

10.3.5.4 Indirekte Darstellung von PDI-G1-ATRP aus PDI-G1-OH

In 20 mL abs. THF wurden **PDI-G1-OH** (321 mg, 118 μmol) und Triethylamin (0,39 mL, 2,83 mmol) vorgelegt und unter Eiskühlung innerhalb von 5 min mit 2-Bromisobuttersäurebromid (0,47 mL, 3,76 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde 16 h bei Raumtemperatur fortgesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Zentrifugieren entfernt. Die Mischung wurde aus 200 mL Methanol gefällt. Der erhaltene rote Feststoff wurde durch Zentrifugieren gewonnen, in 10 mL THF gelöst und aus 100 mL Methanol gefällt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, DCM/Hexan 6:1) wurden (202 mg, 44 %) des Produkts erhalten. Die Charakterisierung ist im vorangegangenen Abschnitt aufgeführt.

10.3.5.5 3,4-Bis(4-(polyethylenglycol)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (CP-PEG)

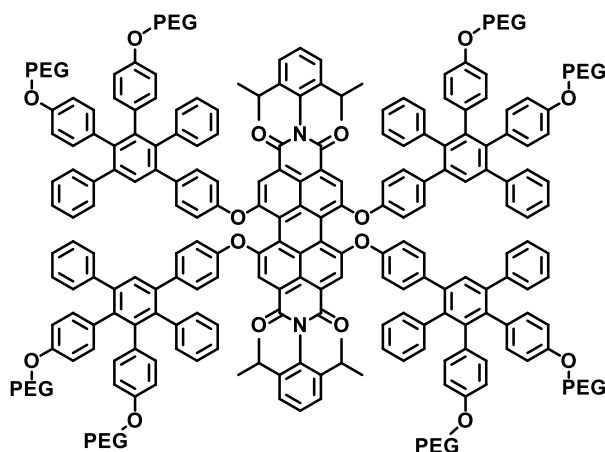
CP-OH (55 mg, 0,13 mmol) wurde in 3 mL THF vorgelegt und mit KOH (19 mg, 0,33 mmol) und CH₃-PEG-Br (248 mg, 0,33 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 24 auf unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 mL DCM aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden mittels Spritzenfilter mit 5 µm Poren entfernt. Nach Fraktionierung mittels Recycling-GPC wurden



115 mg (46 %) eines braunen Öls erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,23 (m, 10H, C₆H₅), 6,85 (d, 4H, C₆H₄), 6,73 (d, 4H, C₆H₄), 4,09 - 3,33 (m, 153H, PEG). MALDI-TOF (Dithranol): m/z = 1718 – 2379, M_{Peak} = 2048,3 [M⁺] (berechnet aus NMR: 2060).

10.3.5.6 PDI-G1-PEG

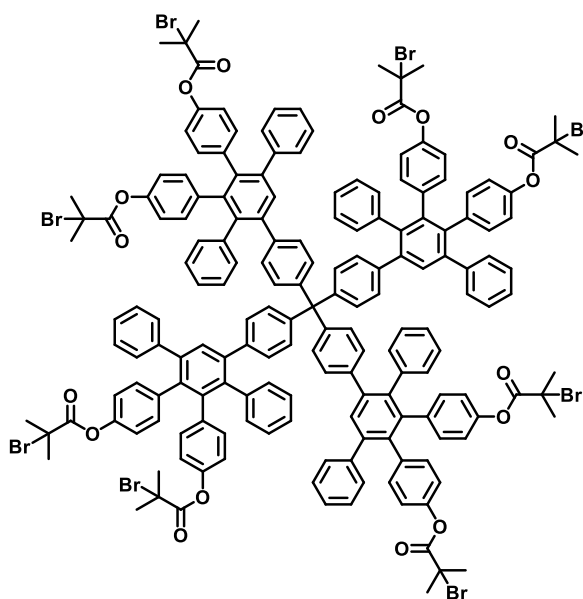
PDI-CCH (11 mg, 9 µmol) und 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**CP-PEG**) (112 mg, 56 µmol) wurden in 2 mL *o*-Xylol gelöst und in einem Mikrowellenreaktor 6 h auf 170 °C erhitzt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in 25 mL Hexan gegeben und der rote Niederschlag mit Petrolether gewaschen und durch Zentrifugieren gewonnen. Das Produkt



wurde durch Recycling-GPC (Chloroform) gereinigt und fraktioniert. Es wurden die reinen Produktfraktionen **PDI-G1-PEG-A** (35 mg, 42 %) und **PDI-G1-PEG-B** (23 mg, 28 %) erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,13 (s, 4H, PDI), 7,77 – 6,22 (m, 98H, Ar), 4,21 – 3,20 (m, 568H/619H, PEG), 2,71 (p, 4H, CH(CH₃)₂), 1,12 (d, 24H, HC(CH₃)₂). GPC (THF, UV), PS: **PDI-G1-PEG-A**: M_n = 12.800 g·mol⁻¹; M_w = 14.500 g·mol⁻¹; PD = 1,13. **PDI-G1-PEG-B**: M_n = 9.600 g·mol⁻¹; M_w = 9.800 g·mol⁻¹; PD = 1,02.

10.3.5.7 Td-G1-ATRP

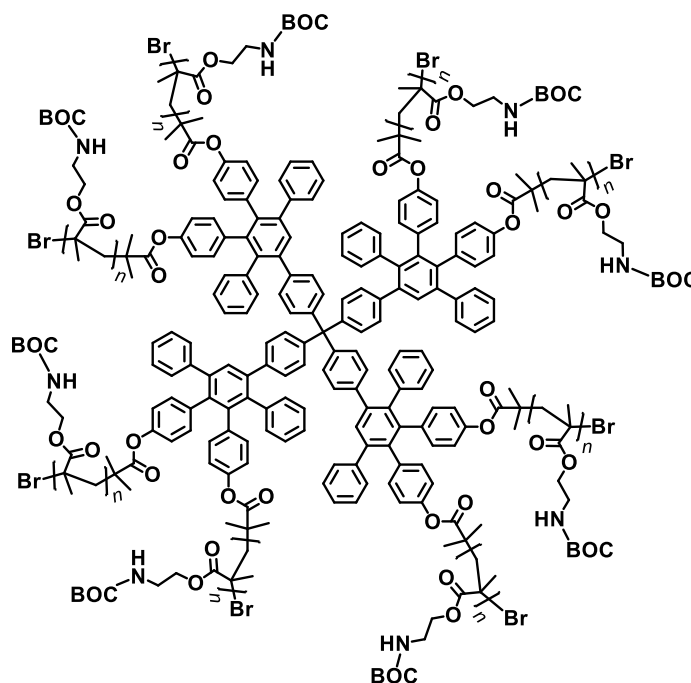
Tetrakis(4-ethynylphenyl)methan (69 mg, 166 μmol) wurde mit 3,4-Bis(4-(2-brom-2-methylpropanoat)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**CP-ATRP**) (714 mg, 1,00 mmol) in 7 mL *o*-Xylol gelöst und 20 h auf 150 °C erhitzt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in 100 mL Methanol gegeben und der farblose Niederschlag durch Filtration gewonnen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel, Gradient Hexan/DCM 2:1 zu reinem DCM) wurden 279 mg (53 %) des Produkts erhalten. $^1\text{H-NMR}$



(300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,59$ (s, 4H, $R_5\text{ArH}$), 7,25 – 7,14 (m, 20H, Ar), 7,01 – 6,64 (m, 68H, Ar), 1,99 (s, 24H, $\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$), 1,98 (s, 24H, $\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$). MALDI-TOF (TCNQ): $m/z = 3163,3$ [M^+] (berechnet: 3162,28). Elementaranalyse ($\text{C}_{177}\text{H}_{140}\text{Br}_8\text{O}_{16}$): 67,26 % C, 4,70 % H; berechnet: 67,23 % C, 4,46 % H.

10.3.5.8 Td-G1-P(BOC-AEMA)

Eine Lösung von **Td-G1-ATRP** (25 mg, 8 μmol) und BOC-AEMA (1,83 g, 8,0 mmol) und 1 mL Butanon wurde zur Katalysatormischung von CuBr (9 mg, 64 μmol) und 4,4'-Di-*tert*-Butyl-2,2'-bipyridin (34 mg, 128 μmol) in 1,5 mL Butanon hinzugegeben und 105 min auf 70 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Luftzugabe und schnelles Abkühlen beendet und das Gemisch in 30 mL Hexan gegeben. Der entstandene grüne Niederschlag wurde mit Hexan gewaschen, durch Filtration gewonnen



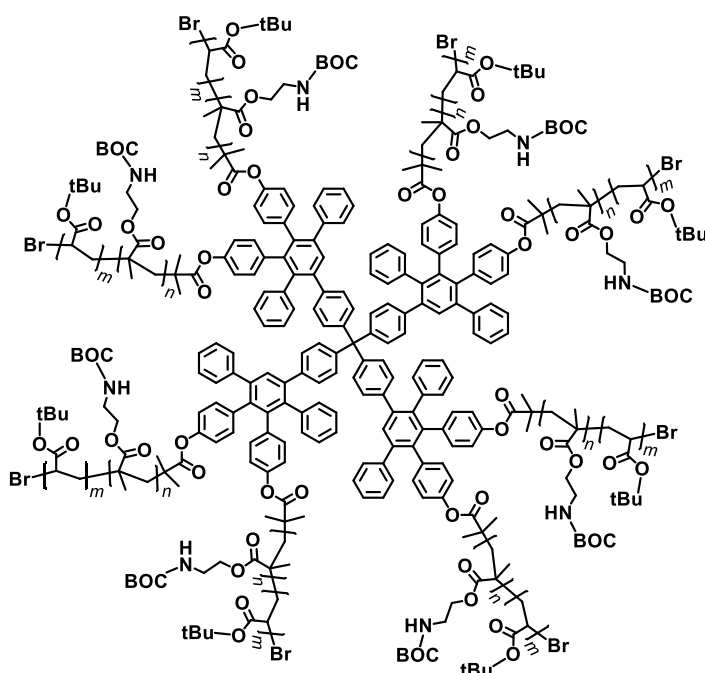
und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 364 mg (18,5 %) des Katalysator-haltigen Produkts erhalten. Das Rohprodukt wurde in THF gelöst und der Katalysator durch Filtration über eine Al_2O_3 -Säule entfernt. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und aus Hexan gefällt, wobei 202 mg des farblosen Produkts erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,56$ (s, R_5ArH), $7,28 - 7,08$ (m, Ar), $7,07 - 6,52$ (m, Ar), $5,61$ (bs, 1H, NH), $3,99$ (bs, 2H, OCH_2), $3,37$ (bs, 2H, NCH_2), $2,17 - 1,72$ (m, 2H, CH_3CH_2), $1,44$ (s, 9H, tBu), $1,34 - 0,99$ (m, 3H, CH_3). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 14.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 16.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,16.

10.3.5.9 Td-G1-Block-P

Um Messgenauigkeit zu gewährleisten wurde die zehnfache Menge einer Mischung aus CuBr (1,1 mg, $8 \mu\text{mol}$), PMDETA (1,7 μL , $8 \mu\text{mol}$), *tert*-Butylacrylat (90 μL , $612 \mu\text{mol}$) und Butanon (0,1 mL) angesetzt.

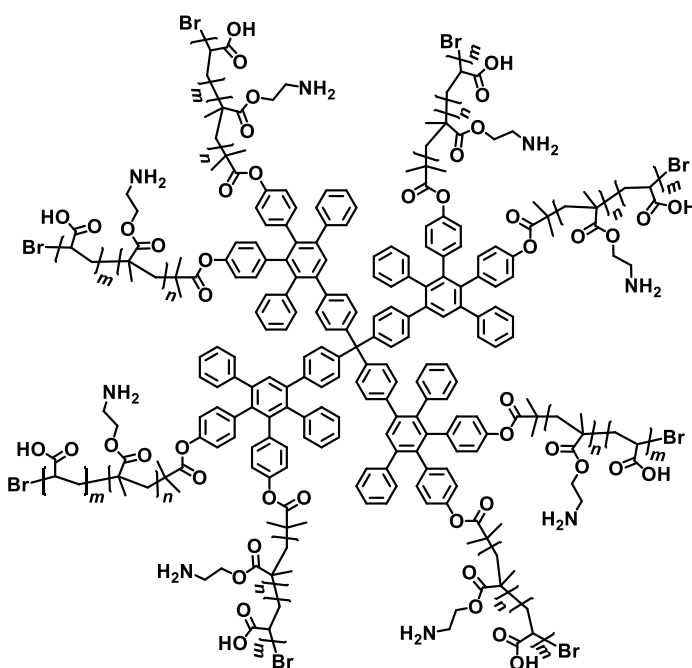
Td-G1-P(BOC-AEMA) (50 mg, $1 \mu\text{mol}$) wurde in einem Zehntel der Mischung gelöst und 30 min auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Reaktion wurde durch Luftzugabe und schnelles Abkühlen beendet und das Gemisch in 5 mL Methanol: H_2O 2:1-Gemisch gegeben. Der entstandene



Niederschlag wurde durch Zentrifugieren isoliert und aus Benzol gefriergetrocknet. Dabei wurden 58 mg (10,2 %) eines farblosen Feststoffs erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,56$ (s, R_5ArH), $7,26 - 7,08$ (m, Ar), $7,04 - 6,49$ (m, Ar), $5,59$ (m, 1H, NH), $3,99$ (bs, 2H, OCH_2), $3,36$ (bs, 2H, NCH_2), $2,21$ (bs, 0,9H, OOC-CH), $2,17 - 1,72$ (m, 2H, CH_3CH_2), $1,95 - 0,99$ (m, 4,8H, CH_3 , CH_2CH), $1,44$ (s, 17H, tBu). GPC (THF, UV), PS: $M_n = 21.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 25.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,18. PMMA: $M_n = 25.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 30.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,18.

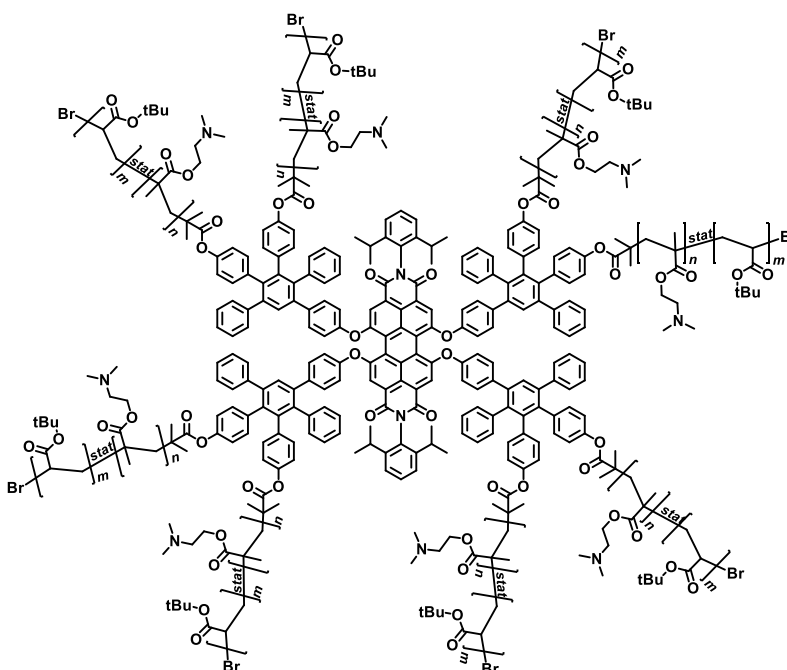
10.3.5.10 Td-G1-Block

Td-G1-Block-P (50 mg, 276 μmol Schutzgruppen) wurde in 20 mL DCM gelöst und mit Trifluoressigsäure (2,0 mL, 26 mmol) versetzt. Nach 16 h bei Raumtemperatur hatte sich ein farbloser Niederschlag abgeschieden. Der Überstand wurde abdekantiert und der Feststoff mehrfach mit DCM gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum das erhaltene Poly-TFA-Salz in Wasser gelöst und neutralisiert. Das dabei ausgefallene neutrale Produkt wurde durch Filtration gewonnen und im Hochvakuum getrocknet (27 mg, 95 %). Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnte das Produkt weder durch NMR noch durch GPC charakterisiert werden.



10.3.5.11 PDI-G1-Stat-P

In einem Schlenkrohr wurde CuBr (1,8 mg, 12,8 μmol), CuBr₂ (1,7 mg, 7,7 μmol), PMDETA (3,5 mg, 20,4 μmol), DMAEMA (0,34 mL, 2,04 mmol) und *tert*-Butylacrylat (0,30 mL, 2,04 mmol) in 0,5 mL Toluol vorgelegt und unter absolutem Sauerstoffausschluss auf 80 °C erhitzt. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung des Makroinitiators **PD-G1-ATRP** (10 mg, 2,6 μmol) in 1 mL Anisol

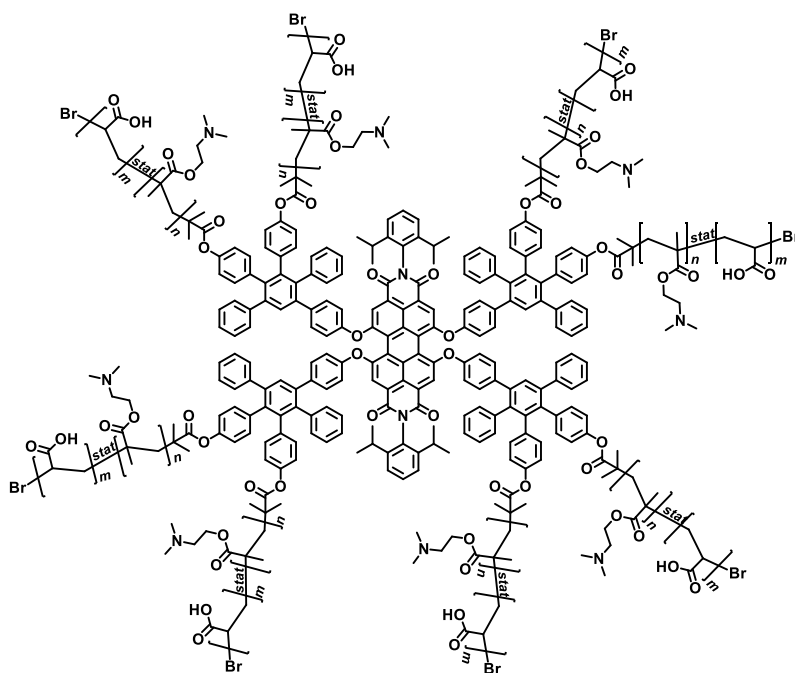


hinzugegeben und die Reaktion 60 min bei 80 °C fortgeführt. Die Reaktion wurde durch Luftzugabe und schnelles Abkühlen beendet und das Gemisch in 20 mL Hexan gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, in DCM gelöst durch Al₂O₃ filtriert. Die Lösung wurde auf 5 mL eingengt und das Produkt aus 50 mL Hexan gefällt. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 24 mg (2,4 %) eines roten

Feststoffs erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 8,11$ (s, PDI), 7,65 – 6,48 (m, Ar), 4,07 (bs, 2H, OCH_2), 3,17 – 1,60 (m, 10,7H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, CH_3CH_2 , $\text{O}_2\text{C-CH}$), 1,44 (s, 5,5H, *t*Bu), 1,28 – 0,67 (m, 4,6H, CH_3 , CH_2CH). GPC (DMF, UV), PS: $M_n = 13.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 15.400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,17. PMMA: $M_n = 12.700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_w = 15.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PD = 1,18.

10.3.5.12 PDI-G1-Stat

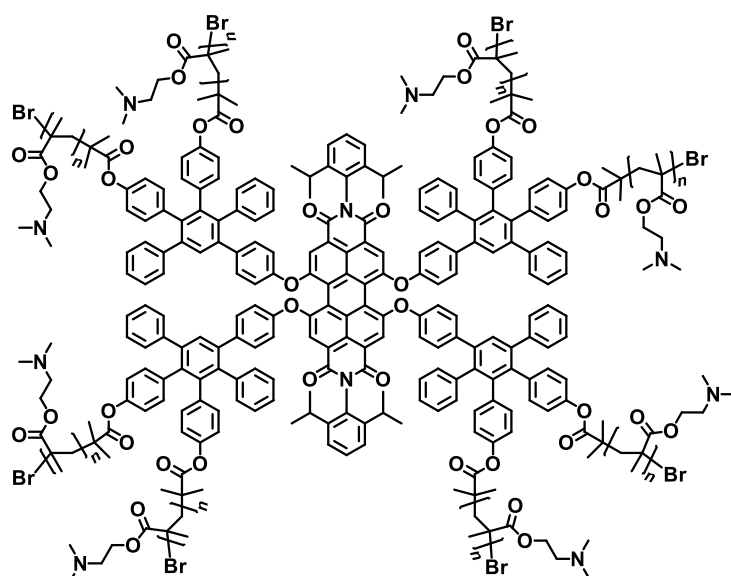
PDI-G1-Stat-P (22 mg, 150 μmol) wurde in 2 mL DCM gelöst und mit Trifluoressigsäure (0,7 mL, 9,1 mmol) versetzt. Nach 16 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 2 mL Methanol aufgenommen und aus 20 mL Diethylether gefällt. Der entstandene himbeerrote Feststoff wurde mehrfache mit Diethylether gewaschen. Nach



Trocknen im Hochvakuum wurden 24 mg (82 %) des Produkts als Poly-TFA-Salz **PDI-G1-Stat-TFA** isoliert, von welchem 15 mg durch Dialyse gereinigt und in die neutrale Form überführt wurden (9 mg). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8,12$ – 6,41 (m, Ar), 4,69 – 2,56 (m, 15,5H, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$, CH_3CH_2 , $\text{O}_2\text{C-CH}$, HDO), 2,34 – 0,47 (m, 5,4H, CH_3 , CH_2CH).

10.3.5.13 PDI-G1-PDMAEMA

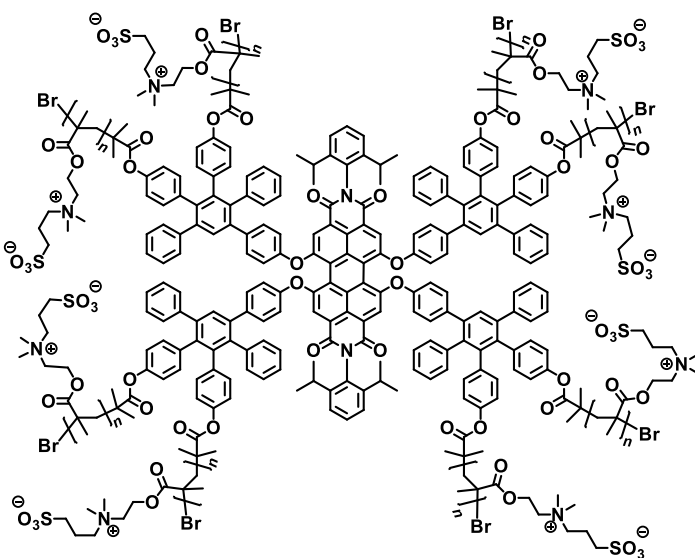
In einem Schlenkrohr wurde CuBr (3,0 mg, 20,9 μmol), CuBr₂ (4,6 mg, 20,9 μmol), PMDETA (7,1 mg, 41,0 μmol), und DMAEMA (1,38 mL, 8,16 mmol) in 2 mL Toluol vorgelegt und unter absolutem Sauerstoffausschluss auf 80 °C erhitzt. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung des Makroinitiators **PD-G1-ATRP** (20 mg, 5,1 μmol) in 1 mL Toluol hinzugegeben. Nach 40 min wurden



1,9 mL des Gemischs entnommen und durch Luftzugabe und schnelles Abkühlen deaktiviert. Nach 100 min seit Reaktionsbeginn wurde die Reaktion auf gleiche Weise beendet. Beide Gemische wurden in je 20 mL Hexan gegeben. Die ausgefallenen himbeerroten Feststoffe wurden durch Zentrifugieren und Trocknen im Hochvakuum isoliert. Es wurden 41 mg (7,7 %) des Produkts mit kürzeren Seitenketten **PDI-G1-PDMAEMA-K** sowie 156 mg (21,2 %) des langkettigen Produkts **PDI-G1-PDMAEMA-L** erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,10 (s, PDI), 7,75 – 6,46 (m, Ar), 4,04 (bs, 2H, OCH₂), 2,55 (bs, 2H, NCH₂), 2,26 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2,17 – 1,65 (m, 3H, CH₃), 1,22 – 0,91 (m, 2H, CH₂). GPC (DMF, UV), PS: **PDI-G1-PDMAEMA-K**: M_n = 18.500 g·mol⁻¹; M_w = 23.000 g·mol⁻¹; PD = 1,25. **PDI-G1-PDMAEMA-L**: M_n = 39.100 g·mol⁻¹; M_w = 48.600 g·mol⁻¹; PD = 1,24.

10.3.5.14 PDI-G1-Zwit

Die Reaktion wurde zweimal, ausgehend von **PDI-G1-PDMAEMA-K** und **PDI-G1-PDMAEMA-L** durchgeführt. **PDI-G1-PDMAEMA (K: 35 mg, 223 μmol ; L: 145 mg, 922 μmol)** wurde in 5 mL bzw. 15 mL THF gelöst. Propansulfon (**K: 27 mg, 223 μmol ; L: 113 mg, 922 μmol)** wurde in Form einer 50 g·L⁻¹ Lösung in THF zugegeben und das Gemisch 16 h bei 50 °C gerührt. Die dabei ausgefallenen Produkte wurden



mehrfach mit DCM gewaschen und die roten Feststoffe durch Zentrifugieren isoliert. Nach Trocknen

im Hochvakuum wurden 39 mg (63 %) **PDI-G1-Zwit-K** sowie 206 mg (80 %) **PDI-G1-Zwit-L** erhalten. Die Produkte wurden durch Dialyse gereinigt, wonach 28 mg (45 %) **PDI-G1-Zwit-K** sowie 175 mg (68 %) **PDI-G1-Zwit-L** übrig blieben. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O) δ = 4,54 (bs, 2H, OCH_2), 4,06 – 3,40 (m, 4H, NCH_2), 3,25 (bs, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3,00 (bs, 2H, $\text{CH}_2\text{-SO}_3$), 2,29 (bs, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,49 – 0,58 (m, 3H, CH_3 , CH_2).

11. Literaturverzeichnis

1. Müllen, Klaus & Ulrich Scherf. Design and Synthesis of Extended π -Systems: Monomers, Oligomers, Polymers. *Synthesis* 23–38 (1992). doi:10.1055/s-1992-34172
2. Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B. & Leising, G. Realization of a blue-light-emitting device using poly (p-phenylene). *Advanced Materials* **4**, 36–37 (1992).
3. Huber, J. *et al.* Blue light-emitting diodes based on ladder polymers of the PPP type. *Acta polymerica* **45**, 244–247 (1994).
4. Park, E. J. *et al.* White-Emitting Conjugated Polymer Nanoparticles with Cross-Linked Shell for Mechanical Stability and Controllable Photometric Properties in Color-Conversion LED Applications. *ACS nano* **5**, 2483 (2011).
5. Grell, M., Bradley, D. D., Inbasekaran, M. & Woo, E. P. A glass-forming conjugated main-chain liquid crystal polymer for polarized electroluminescence applications. *Advanced Materials* **9**, 798–802 (1997).
6. Bernius, M. T., Inbasekaran, M., O'Brien, J. & Wu, W. Progress with light-emitting polymers. *Advanced Materials* **12**, 1737–1750 (2000).
7. Warta, W., Stehle, R. & Karl, N. Ultrapure, high mobility organic photoconductors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **36**, 163–170 (1985).
8. Baughman, R. H., Bredas, J. L., Chance, R. R., Elsenbaumer, R. L. & Shacklette, L. W. Structural basis for semiconducting and metallic polymer dopant systems. *Chemical Reviews* **82**, 209–222 (1982).
9. Ding, J., Tao, Y., Day, M., Roovers, J. & D'lorio, M. Electrochemical and fluorescent properties of alternating copolymers of 9, 9-dioctylfluorene and oxadiazole as blue electroluminescent and electron transport materials. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **4**, S267 (2002).
10. Farchioni, R. & Grosso, G. *Organic Electronic Materials.: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Electronic Solids.* (Springer, 2001).
11. Vincent, D. N. Thermal Degradation and Curing of Polyphenylene. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **3**, 485–499 (1969).
12. Speight, J. G., Kovacic, P. & Koch, F. W. Synthesis and Properties of Polyphenyls and Polyphenylenes. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **5**, 295–386 (1971).
13. Peter Kovacic, Vincent J. Marchionna & Jan P. Kovacic. Properties of p-Polyphenyl, Pellet Formation, Radiation Resistance, and Electrical Behavior. *Journal of Polymer Science* **A3**, 4297–4298 (1965).
14. Kovacic, P. & Koch, F. W. Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Ferric Chloride¹. *The Journal of Organic Chemistry* **28**, 1864–1867 (1963).
15. Y.N. Sazanov, L.A. Shibaev, B.A. Zaitsev & G.I. Khramova. Comparative thermal analysis of thermally stable polymers and model compounds 1. Polyphenylene and related compounds. *Thermochim. Acta* **19**, 141–145 (1977).
16. Watanabe, K., Suda, K. & Akagi, K. Hierarchically self-assembled helical aromatic conjugated polymers. *Journal of Materials Chemistry C* **1**, 2797 (2013).
17. Kreyenschmidt, M., Uckert, F. & Muellen, K. A new soluble poly (p-phenylene) with tetrahydropyrene repeating units. *Macromolecules* **28**, 4577–4582 (1995).
18. Hu, D. *et al.* Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations. *Nature* **405**, 1030–1033 (2000).
19. Morgenroth, F. & Müllen, K. Dendritic and hyperbranched polyphenylenes via a simple Diels-Alder route. *Tetrahedron* **53**, 15349–15366 (1997).
20. Wiesler, U.-M., Berresheim, A. J., Morgenroth, F., Lieser, G. & Müllen, K. Divergent Synthesis of Polyphenylene Dendrimers: The Role of Core and Branching Reagents upon Size and Shape. *Macromolecules* **34**, 187–199 (2001).
21. S. A. Jenekhe. Excimers and exciplexes of conjugated polymers. *Science* (1994). at <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA281740>>

22. Hide, F. *et al.* Semiconducting polymers: a new class of solid-state laser materials. *Science* **273**, 1833–1836 (1996).
23. Facchetti, A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications †. *Chemistry of Materials* **23**, 733–758 (2011).
24. Wong, M. S. *et al.* Synthesis, structure–properties of planar, end-substituted, light-emitting oligophenylenevinylenes. *Journal of Materials Chemistry* **10**, 1805–1810 (2000).
25. Ivory, D. M. *et al.* Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene). *The Journal of Chemical Physics* **71**, 1506 (1979).
26. Müllen, K. & Wegner, G. *Electronic materials: the oligomer approach*. (Wiley-VCH, 1998).
27. Naarmann, H. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000). at <http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a21_429>
28. Miller, L. S. & Mullin, J. B. *Electronic Materials: From Silicon to Organics*. (Springer, 1991).
29. Peet, J. *et al.* Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials* **6**, 497–500 (2007).
30. Kim, J. Y. *et al.* Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science* **317**, 222–225 (2007).
31. Sirringhaus, H. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **17**, 2411–2425 (2005).
32. Yan, H. *et al.* A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **457**, 679–686 (2009).
33. Tang, M. L., Reichardt, A. D., Miyaki, N., Stoltenberg, R. M. & Bao, Z. Ambipolar, High Performance, Acene-Based Organic Thin Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 6064–6065 (2008).
34. Hu, Y. *et al.* Core-Expanded Naphthalene Diimides Fused with Sulfur Heterocycles and End-Capped with Electron-Withdrawing Groups for Air-Stable Solution-Processed n-Channel Organic Thin Film Transistors. *Chemistry of Materials* **23**, 1204–1215 (2011).
35. Tsao, H. N. *et al.* Ultrahigh Mobility in Polymer Field-Effect Transistors by Design. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 2605–2612 (2011).
36. Hertel, D., Müller, C. D. & Meerholz, K. Organische Leuchtdioden: Bilderzeugung. *Chemie in unserer Zeit* **39**, 336–347 (2005).
37. List, E. J. W. & Koch, N. Focus Issue: Organic light-emitting diodes–status quo and current developments. *Optics Express* **19**, A1237–A1240 (2011).
38. Müller, C. D. *et al.* Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature* **421**, 829–833 (2003).
39. Di, C., Zhang, F. & Zhu, D. Multi-Functional Integration of Organic Field-Effect Transistors (OFETs): Advances and Perspectives. *Advanced Materials* **25**, 313–330 (2013).
40. Kang, J.-G., Kim, T.-J., Park, C., Woo, L. S. & Kim, I. T. Structure and Luminescence Properties of Poly (1-hexyl-3, 4-dimethyl-2, 5-pyrrolylene). *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY* **25**, 704–710 (2004).
41. Zhu, B., Han, Y., Sun, M. & Bo, Z. Water-Soluble Dendronized Polyfluorenes with an Extremely High Quantum Yield in Water. *Macromolecules* **40**, 4494–4500 (2007).
42. Kwak, G., Minakuchi, M., Sakaguchi, T., Masuda, T. & Fujiki, M. Alkyl Side-Chain Length Effects on Fluorescence Dynamics, Lamellar Layer Structures, and Optical Anisotropy of Poly(diphenylacetylene) Derivatives. *Macromolecules* **41**, 2743–2746 (2008).
43. Pu, K.-Y. & Liu, B. Fluorescent Conjugated Polyelectrolytes for Bioimaging. *Advanced Functional Materials* **21**, 3408–3423 (2011).
44. Sigurdson, C. J. *et al.* Prion strain discrimination using luminescent conjugated polymers. *Nature Methods* **4**, 1023–1030 (2007).
45. McRae, R. L., Phillips, R. L., Kim, I.-B., Bunz, U. H. F. & Fahrni, C. J. Molecular Recognition Based on Low-Affinity Polyvalent Interactions: Selective Binding of a Carboxylated Polymer to Fibronectin Fibrils of Live Fibroblast Cells. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 7851–7853 (2008).

46. Yang, G. *et al.* Multifunctional Non-Viral Delivery Systems Based on Conjugated Polymers. *Macromolecular Bioscience* **12**, 1600–1614 (2012).
47. N. Tessler, G. J. Denton & R. H. Friend. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature* **382**, 695–697 (1996).
48. Kovacic, P. & Kyriakis, A. Polymerization of benzene to p-polyphenyl. *Tetrahedron Letters* **3**, 467–469 (1962).
49. Chiang, C. K. *et al.* Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene,(CH) x. *Journal of the American Chemical Society* **100**, 1013–1015 (1978).
50. Ito, T., Shirakawa, H. & Ikeda, S. Thermal cis–trans isomerization and decomposition of polyacetylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **13**, 1943–1950 (1975).
51. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 578 (1977). doi:10.1039/c39770000578
52. Wesshng, R. A. & Wesshng, R. A. Polyelectrolytes from Bissulfonium Salts. (1968). at <<http://www.google.com/patents?id=bSBkAAAAEBAJ>>
53. Wessling, R. A. The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts. in *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **72**, 55–66 (1985).
54. Burroughes, J. H. *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539–541 (1990).
55. Street, G. B. & Clarke, T. C. Conducting polymers: a review of recent work. *IBM Journal of Research and Development* **25**, 51–57 (1981).
56. in *Thermoreversible Networks* 1–12 (Springer Berlin Heidelberg, 1997). at <<http://link.springer.com/chapter/10.1007/BFb0008700>>
57. Roncali, J. Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews* **92**, 711–738 (1992).
58. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K. & Gardini, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 635 (1979). doi:10.1039/c39790000635
59. McNeill, R., Siudak, R., Wardlaw, J. & Weiss, D. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.* **16**, 1056–1075 (1963).
60. Cockroft, S. L., Hunter, C. A., Lawson, K. R., Perkins, J. & Urch, C. J. Electrostatic Control of Aromatic Stacking Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8594–8595 (2005).
61. Battaglia, M. R., Buckingham, A. D. & Williams, J. H. The electric quadrupole moments of benzene and hexafluorobenzene. *Chemical Physics Letters* **78**, 421–423 (1981).
62. McGaughey, G. B., Gagné, M. & Rappé, A. K. π -Stacking Interactions ALIVE AND WELL IN PROTEINS. *J. Biol. Chem.* **273**, 15458–15463 (1998).
63. Ringer, A. L., Sinnokrot, M. O., Lively, R. P. & Sherrill, C. D. The Effect of Multiple Substituents on Sandwich and T-Shaped π – π Interactions. *Chemistry – A European Journal* **12**, 3821–3828 (2006).
64. Sinnokrot, M. O. & Sherrill, C. D. High-Accuracy Quantum Mechanical Studies of π – π Interactions in Benzene Dimers. *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 10656–10668 (2006).
65. Grimme, S. Do Special Noncovalent π – π Stacking Interactions Really Exist? *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 3430–3434 (2008).
66. Jones, M. B., Kovacic, P. & Lanska, D. Polymerization of aromatic nuclei. XXVI. Poly(p-phenylene): Friedel–crafts alkylation, molecular weight, and propagation mechanism. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **19**, 89–101 (1981).
67. Rehahn, M., Schlüter, A.-D., Wegner, G. & Feast, W. J. Soluble poly(para-phenylene)s. 1. Extension of the Yamamoto synthesis to dibromobenzenes substituted with flexible side chains. *Polymer* **30**, 1054–1059 (1989).
68. Rehahn, M., Schlüter, A.-D., Wegner, G. & Feast, W. J. Soluble poly(para-phenylene)s. 2. Improved synthesis of poly(para-2,5-di-n-hexylphenylene) via Pd-catalysed coupling of 4-bromo-2,5-di-n-hexylbenzeneboronic acid. *Polymer* **30**, 1060–1062 (1989).

69. Rathore, R., Abdelwahed, S. H. & Guzei, I. A. Synthesis, Structure, and Evaluation of the Effect of Multiple Stacking on the Electron-Donor Properties of π -Stacked Polyfluorenes. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 8712–8713 (2003).
70. Leclerc, M., Ranger, M. & Bélanger-Gariépy, F. 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene–Chloroform (1/0.25). *Acta Crystallographica Section C* **54**, 799–801 (1998).
71. Jin, Y. *et al.* Design, Synthesis, and Electroluminescent Property of CN–Poly(dihexylfluorenevinylene) for LEDs. *Macromolecules* **36**, 6970–6975 (2003).
72. Xia, C. & Advincula, R. C. Decreased Aggregation Phenomena in Polyfluorenes by Introducing Carbazole Copolymer Units. *Macromolecules* **34**, 5854–5859 (2001).
73. Setayesh, S. *et al.* Polyfluorenes with Polyphenylene Dendron Side Chains: Toward Non-Aggregating, Light-Emitting Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 946–953 (2001).
74. Liu, B., Gaylord, B. S., Wang, S. & Bazan, G. C. Effect of Chromophore-Charge Distance on the Energy Transfer Properties of Water-Soluble Conjugated Oligomers. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 6705–6714 (2003).
75. Cho, H.-J., Jung, B.-J., Cho, N. S., Lee, J. & Shim, H.-K. Synthesis and Characterization of Thermally Stable Blue Light-Emitting Polyfluorenes Containing Siloxane Bridges. *Macromolecules* **36**, 6704–6710 (2003).
76. Rugen-Penkalla, Nicole. Fluorenbasierende amphiphile Kammpolymere zur Ausbildung definierter Strukturen an Oberflächen und in Lösungen. (Johannes-Gutenberg Universität, 2011).
77. Apel, S. *et al.* 4,4'-(Fluorene-9,9-diyl)diphenol: a new versatile building block for clathrate type and macrocyclic host–guest inclusion. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1212–1218 (2001). doi:10.1039/b008451o
78. Chen, J.-J. *et al.* Palladium-Catalyzed Arylation of Methylene-Bridged Polyarenes: Synthesis and Structures of 9-Arylfluorene Derivatives. *Advanced Synthesis & Catalysis* **354**, 1551–1558 (2012).
79. Prey, V. V., Schindlbauer, H. & Cmelka, D. Versuche zur polymerisation von fluoren. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **28**, 137–143 (1973).
80. Joelle Rault-Berthelot & Jacques Simonet. The Anodic Oxidation of Fluorene and Some of its Derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 187–192 (1985).
81. Yamamoto, T. *et al.* Preparation of π -conjugated poly (thiophene-2, 5-diyl), poly (p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers. *Macromolecules* **25**, 1214–1223 (1992).
82. Kreyenschmidt, M. *et al.* Thermally stable blue-light-emitting copolymers of poly (alkylfluorene). *Macromolecules* **31**, 1099–1103 (1998).
83. Li, J., Dierschke, F., Wu, J., Grimsdale, A. C. & Müllen, K. Poly(2,7-carbazole) and perylene tetracarboxydiimide: a promising donor/acceptor pair for polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **16**, 96–100 (2006).
84. Chujo, Y. *Conjugated polymer synthesis: methods and reactions*. (Wiley-VCH ; John Wiley [distributor], 2010).
85. Tobisu, M. & Chatani, N. Borreagentien für die orthogonale Funktionalisierung mithilfe von Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen. *Angewandte Chemie* **121**, 3617–3620 (2009).
86. Ryu, J.-H., Jang, C.-J., Yoo, Y.-S., Lim, S.-G. & Lee, M. Supramolecular Reactor in an Aqueous Environment: Aromatic Cross Suzuki Coupling Reaction at Room Temperature. *The Journal of Organic Chemistry* **70**, 8956–8962 (2005).
87. Sakamoto, J., Rehahn, M., Wegner, G. & Schlüter, A. D. Suzuki Polycondensation: Polyarylenes à la Carte. *Macromolecular Rapid Communications* **30**, 653–687 (2009).
88. Suzuki, A. Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C–C Bonds (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 6722–6737 (2011).
89. Fruth, A., Klapper, M. & Müllen, K. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Polyelectrolyte Brush Copolymers Based on Poly(2,7-carbazole). *Macromolecules* **43**, 467–472 (2010).
90. Andrea Fruth. Amphiphile Kammpolymere von Poly(2,7-carbazol).

91. M. Grell *et al.* Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquid-crystalline conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene). *Acta Polym.* 439–444 (1998).
92. Lafferentz, L. *et al.* Conductance of a Single Conjugated Polymer as a Continuous Function of Its Length. *Science* **323**, 1193–1197 (2009).
93. Knaapila, M. *et al.* X-ray Diffraction Studies of Multiple Orientation in Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene-2,7-diyl) Thin Films. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12425–12430 (2003).
94. Tanto, B., Guha, S., Martin, C. M., Scherf, U. & Winokur, M. J. Structural and Spectroscopic Investigations of Bulk Poly[bis(2-ethyl)hexylfluorene]. *Macromolecules* **37**, 9438–9448 (2004).
95. Scherf, U. & List, E. j. w. Semiconducting Polyfluorenes—Towards Reliable Structure–Property Relationships. *Advanced Materials* **14**, 477–487 (2002).
96. Morin, J.-F. & Leclerc, M. 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers for Blue, Green, and Red Light Emission. *Macromolecules* **35**, 8413–8417 (2002).
97. Cimrová, V., Remmers, M., Neher, D. & Wegner, G. Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique. *Advanced Materials* **8**, 146–149 (1996).
98. Pei, Q. & Yang, Y. Efficient Photoluminescence and Electroluminescence from a Soluble Polyfluorene. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7416–7417 (1996).
99. Hintschich, S. I., Dias, F. B. & Monkman, A. P. Dynamics of conformational relaxation in photoexcited oligofluorenes and polyfluorene. *Phys. Rev. B* **74**, 045210 (2006).
100. Li, L. & Collard, D. M. Tuning the Electronic Structure of Conjugated Polymers with Fluoroalkyl Substitution: Alternating Alkyl/Perfluoroalkyl-Substituted Polythiophene. *Macromolecules* **38**, 372–378 (2005).
101. Bliznyuk, V. N. *et al.* Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films and Light-Emitting Devices. *Macromolecules* **32**, 361–369 (1999).
102. Leclerc, M. Polyfluorenes: Twenty years of progress. *J. Polym. Sci. A* **39**, 2867–2873 (2001).
103. Neher, D. Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence. *Macromolecular Rapid Communications* **22**, 1365–1385 (2001).
104. Klärner, G., Davey, M. H., Chen, W.-D., Scott, J. C. & Miller, R. D. Colorfast Blue-Light-Emitting Random Copolymers Derived from Di-n-hexylfluorene and Anthracene. *Advanced Materials* **10**, 993–997 (1998).
105. Marsitzky, D., Murray, J., Scott, J. C. & Carter, K. R. Amorphous Poly-2,7-fluorene Networks. *Chemistry of Materials* **13**, 4285–4289 (2001).
106. Marsitzky, D. *et al.* Self-Encapsulation of Poly-2,7-fluorenes in a Dendrimer Matrix. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 6965–6972 (2001).
107. List, E. j. w., Guentner, R., Scanducci de Freitas, P. & Scherf, U. The Effect of Keto Defect Sites on the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials. *Advanced Materials* **14**, 374–378 (2002).
108. Morin, J.-F., Leclerc, M., Adès, D. & Siove, A. Polycarbazoles: 25 Years of Progress. *Macromolecular Rapid Communications* **26**, 761–778 (2005).
109. Chen, S.-A., Lu, H.-H. & Huang, C.-W. in *Polyfluorenes* (eds. Scherf, U. & Neher, D.) 49–84 (Springer Berlin Heidelberg). at <http://www.springerlink.com/index/10.1007/12_2008_144>
110. Pei, J., Yu, W.-L., Huang, W. & Heeger, A. J. The synthesis and characterization of an efficient green electroluminescent conjugated polymer: poly[2,7-bis(4-hexylthienyl)-9,9-dihexylfluorene]. *Chemical Communications* 1631–1632 (2000). doi:10.1039/b004614k
111. Hou, Q. *et al.* Novel red-emitting fluorene-based copolymers. *Journal of Materials Chemistry* **12**, 2887–2892 (2002).
112. Blouin, N. *et al.* Toward a Rational Design of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 732–742 (2008).
113. Blouin, N., Michaud, A. & Leclerc, M. A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials* **19**, 2295–2300 (2007).
114. Svensson, M. *et al.* High-Performance Polymer Solar Cells of an Alternating Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative. *Advanced Materials* **15**, 988–991 (2003).

115. Wong, H. M. P. *et al.* Donor and Acceptor Behavior in a Polyfluorene for Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 5244–5249 (2007).
116. Grimsdale, A. C. & Müllen, K. 1-, 2-, and 3-dimensional polyphenylenes—from molecular wires to functionalised nanoparticles. *The Chemical Record* **1**, 243–257 (2001).
117. Nguyen, T.-T.-T. *et al.* Extending the Limits of Precision Polymer Synthesis: Giant Polyphenylene Dendrimers in the Megadalton Mass Range Approaching Structural Perfection. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 4183–4186 (2013).
118. Peneva, K. *et al.* Water-Soluble Monofunctional Perylene and Terrylene Dyes: Powerful Labels for Single-Enzyme Tracking. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 3372–3375 (2008).
119. Morgenroth, F. *et al.* From three-dimensional polyphenylene dendrimers to large graphite subunits. *Carbon* **36**, 833–837 (1998).
120. Wu, J., Pisula, W. & Müllen, K. Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chemical Reviews* **107**, 718–747 (2007).
121. Heyen, A. J. J. V. *et al.* Guiding the Self-Assembly of a Second-Generation Polyphenylene Dendrimer into Well-Defined Patterns. *Small* **4**, 1160–1167 (2008).
122. Grimsdale, A. C. *et al.* The Chemical Desymmetrisation of Two- and Three-Dimensional Polyphenylenes as a Key Step to Functional Nanoparticles. *Synthesis* **2002**, 1229–1238 (2002).
123. Zhi, L. *et al.* Diels–Alder Reactions of Tetraphenylcyclopentadienones in Nanochannels: Fabrication of Nanotubes from Hyperbranched Polyphenylenes. *Advanced Materials* **17**, 1492–1496 (2005).
124. Türp, D., Nguyen, T.-T.-T., Baumgarten, M. & Müllen, K. Uniquely versatile: nano-site defined materials based on polyphenylene dendrimers. *New J. Chem.* **36**, 282–298 (2012).
125. Qu, J. *et al.* Dendronized Perylenetetra-carboxydiimides with Peripheral Triphenylamines for Intramolecular Energy and Electron Transfer. *Chemistry - A European Journal* **10**, 528–537 (2004).
126. Weil, T. *et al.* Polyphenylene Dendrimers with Different Fluorescent Chromophores Asymmetrically Distributed at the Periphery. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8101–8108 (2001).
127. Grimsdale, A. C. *et al.* Synthesis of and excited state processes in multichromophoric dendritic systems. *Journal of Luminescence* **111**, 239–253 (2005).
128. Weil, T., Reuther, E. & Müllen, K. Shape-Persistent, Fluorescent Polyphenylene Dyads and a Triad for Efficient Vectorial Transduction of Excitation Energy. *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 1900–1904 (2002).
129. Jaiser, F. *et al.* Energy and charge transfer in blends of dendronized perylenes with polyfluorene. *The Journal of Chemical Physics* **129**, 114901 (2008).
130. Qin, T. *et al.* Core, Shell, and Surface-Optimized Dendrimers for Blue Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 1301–1303 (2011).
131. Qin, T. *et al.* A Divergent Synthesis of Very Large Polyphenylene Dendrimers with Iridium(III) Cores: Molecular Size Effect on the Performance of Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 14329–14336 (2009).
132. Gensch, T. *et al.* Fluorescence Detection from Single Dendrimers with Multiple Chromophores. *Angewandte Chemie International Edition* **38**, 3752–3756 (1999).
133. Hofkens, J. *et al.* Triplet states as non-radiative traps in multichromophoric entities: single molecule spectroscopy of an artificial and natural antenna system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **57**, 2093–2107 (2001).
134. Lubczyk, D., Grill, M., Baumgarten, M., Waldvogel, S. R. & Müllen, K. Scaffold-Optimized Dendrimers for the Detection of the Triacetone Triperoxide Explosive Using Quartz Crystal Microbalances. *ChemPlusChem* **77**, 102–105 (2012).
135. Loi, S., Wiesler, U.-M., Butt, H.-J. & Müllen, K. Self-Assembly of Alkyl-Substituted Polyphenylene Dendrimers on Graphite. *Macromolecules* **34**, 3661–3671 (2001).
136. Stemmler, M. *et al.* One-Pot Preparation of Dendrimer–Gold Nanoparticle Hybrids in a Dipolar Aprotic Solvent. *Langmuir* **25**, 12425–12428 (2009).
137. Izu, N. *et al.* Preparation of core-shell type cerium oxide/polymer hybrid nanoparticles for ink-jet printing. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **117**, 769–772 (2009).

138. Xu, C. L. *et al.* The Preparation of Core-Shell Type Acrylic-Polyurethane Composite Emulsions for Pigment Printing. *Advanced Materials Research* **332-334**, 387–390 (2011).
139. Koch, M., Falcou, A., Nenov, N., Klapper, M. & Müllen, K. Reversibly Crosslinked Networks of Nanoparticles in Metallocene-Catalyzed Olefin Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **22**, 1455–1462 (2001).
140. Yin, M., Bauer, R., Klapper, M. & Müllen, K. Amphiphilic Multicore-Shell Particles Based on Polyphenylene Dendrimers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **208**, 1646–1656 (2007).
141. Yin, M. *et al.* Fluorescent Core/Shell Nanoparticles for Specific Cell-Nucleus Staining. *Small* **4**, 894–898 (2008).
142. Yin, M. *et al.* Novel Fluorescent Core–Shell Nanocontainers for Cell Membrane Transport. *Biomacromolecules* **9**, 1381–1389 (2008).
143. Yin, M. *et al.* Dendritic Star Polymers for Efficient DNA Binding and Stimulus-Dependent DNA Release. *Biomacromolecules* **9**, 3231–3238 (2008).
144. Yin, M., Shen, J., Pflugfelder, G. O. & Müllen, K. A Fluorescent Core–Shell Dendritic Macromolecule Specifically Stains The Extracellular Matrix. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 7806–7807 (2008).
145. Dapeng Wang *et al.* Layer with reduced viscosity at water-oil interfaces probed by fluorescence correlation spectroscopy. *Phys. Rev. E* **87**, 012403–1 – 012403–7 (2013).
146. Yin, M., Cheng, Y., Liu, M., Gutmann, J. S. & Müllen, K. Nanostructured TiO₂ Films Templated by Amphiphilic Dendritic Core-Double-Shell Macromolecules: From Isolated Nanorings to Continuous 2D Mesoporous Networks. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 8400–8403 (2008).
147. Yin, M. *et al.* Synthesis, Electrochemical Properties and Self-Assembly of a Proton-Conducting Core-Shell Macromolecule. *Chemistry - A European Journal* **18**, 2239–2243 (2012).
148. Atanasov, V., Sinigersky, V., Klapper, M. & Müllen, K. Core–Shell Macromolecules with Rigid Dendritic Polyphenylene Cores and Polymer Shells. *Macromolecules* **38**, 1672–1683 (2005).
149. Cimrová, V. *et al.* Efficient blue light emitting devices based on rigid-rod polyelectrolytes. *Advanced Materials* **8**, 585–588 (1996).
150. Child, A. D. & Reynolds, J. R. Water-Soluble Rigid-Rod Polyelectrolytes: A New Self-Doped, Electroactive Sulfonatoalkoxy-Substituted Poly(p-phenylene). *Macromolecules* **27**, 1975–1977 (1994).
151. Kim, S. *et al.* Water Soluble Photo- and Electroluminescent Alkoxy-Sulfonated Poly(p-phenylenes) Synthesized via Palladium Catalysis. *Macromolecules* **31**, 964–974 (1998).
152. Baur, J. W., Kim, S., Balanda, P. B., Reynolds, J. R. & Rubner, M. F. Thin-Film Light-Emitting Devices Based on Sequentially Adsorbed Multilayers of Water-Soluble Poly(p-phenylene)s. *Advanced Materials* **10**, 1452–1455 (1998).
153. Huang, F., Wu, H., Wang, D., Yang, W. & Cao, Y. Novel Electroluminescent Conjugated Polyelectrolytes Based on Polyfluorene. *Chemistry of Materials* **16**, 708–716 (2004).
154. Sax, S. *et al.* Efficient Blue-Light-Emitting Polymer Heterostructure Devices: The Fabrication of Multilayer Structures from Orthogonal Solvents. *Advanced Materials* **22**, 2087–2091 (2010).
155. Huang, F., Wang, X., Wang, D., Yang, W. & Cao, Y. Synthesis and properties of a novel water-soluble anionic polyfluorenes for highly sensitive biosensors. *Polymer* **46**, 12010–12015 (2005).
156. Zhou, G. *et al.* Polyfluorenes with Phosphonate Groups in the Side Chains as Chemosensors and Electroluminescent Materials. *Macromolecules* **38**, 5416–5424 (2005).
157. Qin, C., Cheng, Y., Wang, L., Jing, X. & Wang, F. Phosphonate-Functionalized Polyfluorene as a Highly Water-Soluble Iron(III) Chemosensor. *Macromolecules* **41**, 7798–7804 (2008).
158. Song, H. *et al.* Interactions between cationic conjugated polyelectrolyte and DNA and a label-free method for DNA detection based on conjugated polyelectrolyte complexes. *Journal of Applied Polymer Science* **114**, 1278–1286 (2009).
159. Kameshima, H., Nemoto, N. & Endo, T. Synthesis and properties of fluorene-based fluorinated polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **39**, 3143–3150 (2001).

160. Darmanin, T., Nicolas, M. & Guittard, F. Synthesis and Properties of Perfluorinated Conjugated Polymers Based on Polyethylenedioxythiophene, Polypyrrole, and Polyfluorene. Toward Surfaces with Special Wettabilities. *Langmuir* **24**, 9739–9746 (2008).
161. Lee, J.-K. *et al.* Semiperfluoroalkyl Polyfluorenes for Orthogonal Processing in Fluorous Solvents. *Macromolecules* **43**, 1195–1198 (2010).
162. Zakhidov, A. A. *et al.* Orthogonal processing: A new strategy for organic electronics. *Chemical Science* **2**, 1178 (2011).
163. Fong, H. H. *et al.* Orthogonal Processing and Patterning Enabled by Highly Fluorinated Light-Emitting Polymers. *Advanced Materials* **23**, 735–739 (2011).
164. Lehn, J. M. Supramolecular chemistry. *Science* **260**, 1762–1763 (1993).
165. Philp, D. & Stoddart, J. F. Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems. *Angewandte Chemie International Edition in English* **35**, 1154–1196 (1996).
166. Terfort, A., Bowden, N. & Whitesides, G. M. Three-dimensional self-assembly of millimetre-scale components. *Nature* **386**, 162–164 (1997).
167. Stocker, W., Karakaya, B., Schürmann, B. L., Rabe, J. P. & Schlüter, A. D. Ordered Dendritic Nanorods with a Poly(p-phenylene) Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7691–7695 (1998).
168. Schlüter, A. D. & Rabe, J. P. Dendronisierte Polymere: Synthese, Charakterisierung, Grenzflächenverhalten und Manipulation. *Angewandte Chemie* **112**, 860–880 (2000).
169. Bo, Z., Zhang, C., Severin, N., Rabe, J. P. & Schlüter, A. D. Synthesis of Amphiphilic Poly(p-phenylene)s with Pendant Dendrons and Linear Chains. *Macromolecules* **33**, 2688–2694 (2000).
170. Pinto, M. R., Kristal, B. M. & Schanze, K. S. A Water-Soluble Poly(phenylene ethynylene) with Pendant Phosphonate Groups. Synthesis, Photophysics, and Layer-by-Layer Self-Assembled Films†. *Langmuir* **19**, 6523–6533 (2003).
171. Evans, R. C. *et al.* Fluorene Based Conjugated Polyelectrolyte/Silica Nanocomposites: Charge-Mediated Phase Aggregation at the Organic–Inorganic Interface. *Advanced Materials* **22**, 3032–3037 (2010).
172. Guo, Z.-S. *et al.* Amine groups-functionalized alcohol-soluble polyfluorene derivatives: Synthesis, photophysical properties, and self-assembly behaviors. *Polymer* **50**, 4794–4800 (2009).
173. Rugen-Penkalla, N., Klapper, M. & Müllen, K. Highly Charged Conjugated Polymers with Polyphenylene Backbones and Poly(acrylic acid) Side Chains. *Macromolecules* **45**, 2301–2311 (2012).
174. Doi, M. & Edwards, S. F. *The theory of polymer dynamics*. (Clarendon Press, 2007).
175. Lu, F., Wu, S.-H., Hung, Y. & Mou, C.-Y. Size Effect on Cell Uptake in Well-Suspended, Uniform Mesoporous Silica Nanoparticles. *Small* **5**, 1408–1413 (2009).
176. Albanese, A. & Chan, W. C. W. Effect of Gold Nanoparticle Aggregation on Cell Uptake and Toxicity. *ACS Nano* **5**, 5478–5489 (2011).
177. Hans, M. L. & Lowman, A. M. Biodegradable nanoparticles for drug delivery and targeting. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 319–327 (2002).
178. Faraji, A. H. & Wipf, P. Nanoparticles in cellular drug delivery. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **17**, 2950–2962 (2009).
179. Cheun, H., Tanto, B., Chunwaschirasiri, W., Larson, B. & Winokur, M. J. Near-term aging and thermal behavior of polyfluorene in various aggregation states. *Applied Physics Letters* **84**, 22 (2004).
180. Knaapila, M. & Monkman, A. P. Methods for Controlling Structure and Photophysical Properties in Polyfluorene Solutions and Gels. *Advanced Materials* **25**, 1090–1108 (2013).
181. Belletête, M., Bouchard, J., Leclerc, M. & Durocher, G. Photophysics and Solvent-Induced Aggregation of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules* **38**, 880–887 (2005).
182. Huang, L. *et al.* Study of β phase and Chains Aggregation Degrees in Poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) Solution. *J. Phys. Chem. C* **116**, 7993–7999 (2012).
183. Schèartl, W. & Schèartl, W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions: With 16 Tables*. (Springer, 2007).

184. Tsujita, Y. *et al.* SAXS study on ionic aggregates of styrene-isoprene-sulfonated isoprene terpolymer ionomer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **38**, 1307–1311 (2000).
185. Jonkheijm, P. *et al.* Transfer of π -Conjugated Columnar Stacks from Solution to Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 15941–15949 (2003).
186. Sato, M., Tanaka, S. & Kaeriyama, K. Soluble conducting polythiophenes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 873–874 (1986).
187. Jen, K.-Y., Miller, G. G. & Elsenbaumer, R. L. Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly (3-alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1346–1347 (1986).
188. Greczynski, G. *et al.* Electronic structure of poly (9, 9-dioctylfluorene) in the pristine and reduced state. *The Journal of chemical physics* **116**, 1700 (2002).
189. Chen, S. H., Chou, H. L., Su, A. C. & Chen, S. A. Molecular Packing in Crystalline Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules* **37**, 6833–6838 (2004).
190. Chen, S. H., Su, A. C., Su, C. H. & Chen, S. A. Crystalline Forms and Emission Behavior of Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules* **38**, 379–385 (2005).
191. Bright, D. W., Dias, F. B., Galbrecht, F., Scherf, U. & Monkman, A. P. The Influence of Alkyl-Chain Length on Beta-Phase Formation in Polyfluorenes. *Advanced Functional Materials* **19**, 67–73 (2009).
192. Knaapila, M. *et al.* Influence of molecular weight on the phase behavior and structure formation of branched side-chain hairy-rod polyfluorene in bulk phase. *Phys. Rev. E* **71**, 041802 (2005).
193. Fytas, G., Nothofer, H. G., Scherf, U., Vlassopoulos, D. & Meier, G. Structure and Dynamics of Nondilute Polyfluorene Solutions. *Macromolecules* **35**, 481–488 (2002).
194. Mitchnick, M. A., Fairhurst, D. & Pinnell, S. R. Microfine zinc oxide (Z-Cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent. *Journal of the American Academy of Dermatology* **40**, 85–90 (1999).
195. Siriwong, C. *et al.* Doped-metal oxide nanoparticles for use as photocatalysts. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **58**, 145–163 (2012).
196. Faure, B. *et al.* Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14**, 023001 (2013).
197. Wolff, K. & Hilleringmann, U. Solution processed inverter based on zinc oxide nanoparticle thin-film transistors with poly(4-vinylphenol) gate dielectric. *Solid-State Electronics* **62**, 110–114 (2011).
198. Fang, H.-P., Chiang, I.-H., Chu, C.-W., Yang, C.-C. & Lin, H.-C. Applications of novel dithienothiophene- and 2,7-carbazole-based conjugated polymers with surface-modified ZnO nanoparticles for organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films* **519**, 5212–5218 (2011).
199. Bulte, J. W. M. & Kraitchman, D. L. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging. *NMR in Biomedicine* **17**, 484–499 (2004).
200. Peiris, P. M. *et al.* Enhanced Delivery of Chemotherapy to Tumors Using a Multicomponent Nanochain with Radio-Frequency-Tunable Drug Release. *ACS Nano* **6**, 4157–4168 (2012).
201. Rosenholm, J. M., Sahlgren, C. & Lindén, M. Towards multifunctional, targeted drug delivery systems using mesoporous silica nanoparticles – opportunities & challenges. *Nanoscale* **2**, 1870–1883 (2010).
202. Vivero-Escoto, J. L., Slowing, I. I., Trewyn, B. G. & Lin, V. S.-Y. Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Drug Delivery. *Small* **6**, 1952–1967 (2010).
203. Lin, Y.-S., Abadeer, N., Hurley, K. R. & Haynes, C. L. Ultrastable, Redispersible, Small, and Highly Organomodified Mesoporous Silica Nanotherapeutics. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 20444–20457 (2011).
204. Tsai, J.-L., Hsiao, H. & Cheng, Y.-L. Investigating Mechanical Behaviors of Silica Nanoparticle Reinforced Composites. *Journal of Composite Materials* **44**, 505–524 (2010).
205. Allen, N. S. *et al.* Photocatalytic Coatings for Environmental Applications†. *Photochemistry and Photobiology* **81**, 279–290 (2005).

206. Yang, S. & Gao, L. Fabrication and shape-evolution of nanostructured TiO₂ via a sol–solvothermal process based on benzene–water interfaces. *Materials Chemistry and Physics* **99**, 437–440 (2006).
207. Neyshtadt, S., Kalina, M. & Frey, G. L. Self-Organized Semiconducting Polymer-Incorporated Mesostructured Titania for Photovoltaic Applications. *Advanced Materials* **20**, 2541–2546 (2008).
208. Pan, J. *et al.* Synthesis of anatase TiO₂ rods with dominant reactive {010} facets for the photoreduction of CO₂ to CH₄ and use in dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* **47**, 8361–8363 (2011).
209. Wu, X., Chen, Z., Lu, G. Q. M. & Wang, L. Nanosized Anatase TiO₂ Single Crystals with Tunable Exposed (001) Facets for Enhanced Energy Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **21**, 4167–4172 (2011).
210. Das, S. *et al.* Cerium oxide nanoparticles: applications and prospects in nanomedicine. *Nanomedicine* **8**, 1483–1508 (2013).
211. Steunou, N., Förster, S., Florian, P., Sanchez, C. & Antonietti, M. Synthesis of nanostructured polymer-titanium oxide composites through the assembly of titanium-oxo clusters and amphiphilic block copolymers micelles. Electronic supplementary information (ESI) available: SAXS diffractograms of PS-Ti-I and PS-Ti-II. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b2/b203566a/>. *Journal of Materials Chemistry* **12**, 3426–3430 (2002).
212. Tan, B. & Wu, Y. Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ nanoparticle/nanowire composites. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 15932–15938 (2006).
213. Adachi, M. *et al.* Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like TiO₂ Nanowires Made by the ‘Oriented Attachment’ Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14943–14949 (2004).
214. Song, M. Y., Ahn, Y. R., Jo, S. M., Kim, D. Y. & Ahn, J.-P. TiO₂ single-crystalline nanorod electrode for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters* **87**, 113113 (2005).
215. Kokubo, H., Ding, B., Naka, T., Tsuchihira, H. & Shiratori, S. Multi-core cable-like TiO₂ nanofibrous membranes for dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* **18**, 165604 (2007).
216. Fujihara, K., Kumar, A., Jose, R., Ramakrishna, S. & Uchida, S. Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology* **18**, 365709 (2007).
217. Kim, H. S., Kim, Y.-J., Lee, W. & Kang, S. H. One-pot synthesis of peacock-shaped TiO₂ light scattering layer with TiO₂ nanorods film for dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science* **273**, 226–232 (2013).
218. Shalan, A. E., Rashad, M. M., Yu, Y., Lira-Cantú, M. & Abdel-Mottaleb, M. S. A. A facile low temperature synthesis of TiO₂ nanorods for high efficiency dye sensitized solar cells. *Appl. Phys. A* **110**, 111–122 (2013).
219. Kuo, P.-L., Jan, T.-S., Liao, C.-H., Chen, C.-C. & Lee, K.-M. Syntheses of size-varied nanorods TiO₂ and blending effects on efficiency for dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* **235**, 297–302 (2013).
220. Park, N.-G., van de Lagemaat, J. & Frank, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8989–8994 (2000).
221. Aravindan, V., Shubha, N., Ling, W. C. & Madhavi, S. Constructing high energy density non-aqueous Li-ion capacitors using monoclinic TiO₂-B nanorods as insertion host. *J. Mater. Chem. A* **1**, 6145–6151 (2013).
222. Schmidt, H. Considerations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **40**, 115–130 (2006).
223. Geffcken, Walter & Berger, Edwin. Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Glaser. (1939).
224. Aegerter, M. A. *et al.* Coatings made by sol–gel and chemical nanotechnology. *J Sol-Gel Sci Technol* **47**, 203–236 (2008).
225. Sugimoto, T., Zhou, X. & Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel–sol method. *Journal of Colloid and Interface Science* **259**, 43–52 (2003).

226. Sugimoto, T., Zhou, X. & Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. *Journal of Colloid and Interface Science* **259**, 53–61 (2003).
227. Priya, S. *et al.* Transformation of microporous titanium glycolate nanorods into mesoporous anatase titania nanorods by hot water treatment. *J Mater Sci* **44**, 6470–6483 (2009).
228. Cozzoli, P. D., Kornowski, A. & Weller, H. Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 14539–14548 (2003).
229. Yang, S. & Gao, L. Synthesis and Characterization of Porous Single-Crystalline Titanium Dioxide Nanorods. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 720–723 (2006).
230. Kaper, H. *et al.* Direct Low-Temperature Synthesis of Rutile Nanostructures in Ionic Liquids. *Small* **3**, 1753–1763 (2007).
231. Joo, O.-S. & Pathan, H. M. Rutile titania branched nanorods: Room temperature synthesis and characterizations. *AIP Conference Proceedings* **1451**, 227–229 (2012).
232. Dubal, D. P., Dhawale, D. S., More, A. M. & Lokhande, C. D. Synthesis and characterization of photosensitive TiO₂ nanorods by controlled precipitation route. *J Mater Sci* **46**, 2288–2293 (2011).
233. Satoh, N., Nakashima, T., Kamikura, K. & Yamamoto, K. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. *Nature Nanotechnology* **3**, 106–111 (2008).
234. Kolen'ko, Y. V. *et al.* Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem. B* **110**, 4030–4038 (2006).
235. Miao, Y. & Gao, J. Synthesis of {010}-faceted cuboid-like anatase TiO₂ nanorods by the hydrothermal method. *Micro & Nano Letters* **6**, 848 (2011).
236. Tahir, M. N. *et al.* Facile Synthesis and Characterization of Functionalized, Monocrystalline Rutile TiO₂ Nanorods. *Langmuir* **22**, 5209–5212 (2006).
237. Adachi, M. Self-assembled nanoscale architecture of TiO. *Nanotechnology, Science and Applications* **1**, 1–7 (2008).
238. Adschiri, T., Hakuta, Y., Sue, K. & Arai, K. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles at Supercritical Conditions. *Journal of Nanoparticle Research* **3**, 227–235 (2001).
239. Hayashi, H. & Hakuta, Y. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials* **3**, 3794–3817 (2010).
240. Peng, W. Q. *et al.* Porous TiO₂ nanostructures synthesized from peroxotitanic acid-derived anatase. *J Porous Mater* **18**, 435–441 (2011).
241. Bavykin, D. V., Parmon, V. N., Lapkin, A. A. & Walsh, F. C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *J. Mater. Chem.* **14**, 3370–3377 (2004).
242. Peng, X. & Chen, A. Large-Scale Synthesis and Characterization of TiO₂-Based Nanostructures on Ti Substrates. *Advanced Functional Materials* **16**, 1355–1362 (2006).
243. Pratsinis, S. E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Progress in Energy and Combustion Science* **24**, 197–219 (1998).
244. Pratsinis, S. E. Flame synthesis of nanosize particles: precise control of particle size. *Journal of Aerosol Science* **27**, 153–154 (1996).
245. Formenti, M., Juillet, F., Meriaudeau, P., Teichner, S. & Vergnon, P. Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles. Oxidative properties toward hydrocarbons in the presence of ultraviolet radiation. *Journal of Colloid and Interface Science* **39**, 79–89 (1972).
246. Shi, L., Li, C., Chen, A., Zhu, Y. & Fang, D. Morphology and structure of nanosized TiO₂ particles synthesized by gas-phase reaction. *Materials Chemistry and Physics* **66**, 51–57 (2000).
247. Wegner, K. & Pratsinis, S. E. Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors. *Chemical Engineering Science* **58**, 4581–4589 (2003).
248. Bhanwala, A. K., Kumar, A., Mishra, D. P. & Kumar, J. Flame aerosol synthesis and characterization of pure and carbon coated titania nano powder. *Journal of Aerosol Science* **40**, 720–730 (2009).
249. Akurati, K. K. *et al.* Synthesis of non-aggregated titania nanoparticles in atmospheric pressure diffusion flames. *Powder Technology* **165**, 73–82 (2006).

250. Mahender, C. *et al.* Synthesis of titanium nanorods with LPG as fuel and oxygen as oxidant in diffusion flame reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **18**, 1884–1887 (2012).
251. Culligan, S. W. *et al.* Effect of Hole Mobility Through Emissive Layer on Temporal Stability of Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials* **16**, 1481–1487 (2006).
252. Heywang, G. & Jonas, F. Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers. *Advanced Materials* **4**, 116–118 (1992).
253. Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M. & Inganäs, O. Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer* **35**, 1347–1351 (1994).
254. Carter, S. A., Angelopoulos, M., Karg, S., Brock, P. J. & Scott, J. C. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. *Applied Physics Letters* **70**, 2067 (1997).
255. Trattnig, R. *et al.* Bright Blue Solution Processed Triple-Layer Polymer Light-Emitting Diodes Realized by Thermal Layer Stabilization and Orthogonal Solvents. *Advanced Functional Materials* 4897–4905 (2013). doi:10.1002/adfm.201300360
256. Huang, F., Wu, H. & Cao, Y. Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting/injection layer in optoelectronic devices. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2500–2521 (2010).
257. Tseng, S.-R. *et al.* High-efficiency blue multilayer polymer light-emitting diode based on poly(9,9-dioctylfluorene). *Journal of Applied Physics* **101**, 084510–084510–4 (2007).
258. Shaheen, S. E. *et al.* Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/Al cathode. *Journal of Applied Physics* **84**, 2324–2327 (1998).
259. Malliaras, G. G. & Scott, J. C. The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes. *Journal of applied physics* **83**, 5399–5403 (1998).
260. Ammermann, D., Böhler, A., Dirr, S., Johannes, H. H. & Kowalsky, W. Multilayer Organic Light Emitting Diodes for Flat Panel Displays. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTRONICS AND COMMUNICATIONS* **50**, 327–333 (1996).
261. Redecker, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M., Wu, W. W. & Woo, E. P. High Mobility Hole Transport Fluorene-Triarylamine Copolymers. *Advanced Materials* **11**, 241–246 (1999).
262. Chang, C.-H., Chang, K.-Y., Lo, Y.-J., Chang, S.-J. & Chang, H.-H. Fourfold power efficiency improvement in organic light-emitting devices using an embedded nanocomposite scattering layer. *Organic Electronics* **13**, 1073–1080 (2012).
263. Kim, J.-S., Friend, R. H., Grizzi, I. & Burroughes, J. H. Spin-cast thin semiconducting polymer interlayer for improving device efficiency of polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* **87**, 023506–023506–3 (2005).
264. Hwang, J. *et al.* Photoelectron Spectroscopic Study of the Electronic Band Structure of Polyfluorene and Fluorene-Arylamine Copolymers at Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1378–1384 (2007).
265. Chappell, J. *et al.* Correlating structure with fluorescence emission in phase-separated conjugated-polymer blends. *Nat Mater* **2**, 616–621 (2003).
266. Chang, C.-H. *et al.* Efficient phosphorescent white OLEDs with high color rendering capability. *Organic Electronics* **11**, 412–418 (2010).
267. Zheng, H. *et al.* All-solution processed polymer light-emitting diode displays. *Nat Commun* **4**, (2013).
268. Sekitani, T. *et al.* Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors. *Nat Mater* **8**, 494–499 (2009).
269. Zuniga, C. A., Barlow, S. & Marder, S. R. Approaches to Solution-Processed Multilayer Organic Light-Emitting Diodes Based on Cross-Linking†. *Chem. Mater.* **23**, 658–681 (2011).
270. Tseng, S.-R. *et al.* High-efficiency blue multilayer polymer light-emitting diode fabricated by a general liquid buffer method. *Synthetic Metals* **158**, 130–134 (2008).
271. Cheng, Y.-J. *et al.* Thermally Cross-Linkable Hole-Transporting Materials on Conducting Polymer: Synthesis, Characterization, and Applications for Polymer Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.* **20**, 413–422 (2008).

272. Niu, Y.-H. *et al.* Crosslinkable Hole-Transport Layer on Conducting Polymer for High-Efficiency White Polymer Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* **19**, 300–304 (2007).
273. Li, W. *et al.* Covalently Interlinked Organic LED Transport Layers via Spin-Coating/Siloxane Condensation. *Advanced Materials* **11**, 730–734 (1999).
274. Sax, S. *et al.* Efficient Blue-Light-Emitting Polymer Heterostructure Devices: The Fabrication of Multilayer Structures from Orthogonal Solvents. *Advanced Materials* **22**, 2087–2091 (2010).
275. Wang, H. *et al.* Titania bicontinuous network structures for solar cell applications. *Applied Physics Letters* **87**, 023507 (2005).
276. Blake, D., Howell, R. D. & Criddle, C. S. Fluorinated organics in the biosphere. *Environmental Science & Technology* **31**, 2445–2454 (1997).
277. Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R. & Muir, D. C. G. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**, 196–204 (2003).
278. Frömel, T. Biotransformation, Trace Analysis and Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances. (TU Berlin, 2012).
279. MSDS Datenblatt Perfluorooctanoic Acid (PFOA).
280. Shankar, A., Xiao, J. & Ducatman, A. Perfluoroalkyl chemicals and chronic kidney disease in US adults. *American journal of epidemiology* **174**, 893–900 (2011).
281. VERORDNUNG (EG) Nr. 552/2009 DER KOMMISSION zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich Anhang XVII. 7–31 (2009).
282. VERORDNUNG (EU) Nr. 757/2010 DER KOMMISSION zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III. 29–36 (2010).
283. Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty. (Stockholm Convention, 2009). at <<http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva8May2009/tabid/542/language/en-US/Default.aspx>>
284. Renner, R. The long and the short of perfluorinated replacements. *Environmental science & technology* **40**, 12–13 (2006).
285. Schnitter, M. Untersuchung der Polyelektrolytadsorption an Monoschichten geladener Amphiphile. (Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, 2004).
286. Mayo, J. D., Behal, S. & Adronov, A. Phase separation of polymer-functionalized SWNTs within a PMMA/polystyrene blend. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **47**, 450–458 (2009).
287. Beers, K. L., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., Sheiko, S. S. & Möller, M. The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **31**, 9413–9415 (1998).
288. Börner, H. G., Beers, K., Matyjaszewski, K., Sheiko, S. S. & Möller, M. Synthesis of Molecular Brushes with Block Copolymer Side Chains Using Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **34**, 4375–4383 (2001).
289. Ma, Q. & Wooley, K. L. The preparation of t-butyl acrylate, methyl acrylate, and styrene block copolymers by atom transfer radical polymerization: Precursors to amphiphilic and hydrophilic block copolymers and conversion to complex nanostructured materials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **38**, 4805–4820 (2000).
290. Zhang, M., Breiner, T., Mori, H. & Müller, A. H. Amphiphilic cylindrical brushes with poly (acrylic acid) core and poly (t-butyl acrylate) shell and narrow length distribution. *Polymer* **44**, 1449–1458 (2003).
291. Davis, K. A. & Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers. *Macromolecules* **33**, 4039–4047 (2000).
292. Durmaz, H. *et al.* Multiarm star block and multiarm star mixed-block copolymers via azide-alkyne click reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**, 99–108 (2010).

293. Lutz, J.-F., Börner, H. G. & Weichenhan, K. Combining Atom Transfer Radical Polymerization and Click Chemistry: A Versatile Method for the Preparation of End-Functional Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **26**, 514–518 (2005).
294. Thomas, K. R. J., Velusamy, M., Lin, J. T., Chuen, C. H. & Tao, Y.-T. Hexaphenylphenylene dendronised pyrenylamines for efficient organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 4453 (2005).
295. Dawkins, J. V. Polymer-Gel Interactions in GPC with Organic Eluents. *Journal of Liquid Chromatography* **1**, 279–289 (1978).
296. Mencer, H. J. & Grubisic-gallot, Z. Influence of Solvent Polarity on Elution Volume in the Case of Polar Polymers. *Journal of Liquid Chromatography* **2**, 649–662 (1979).
297. Sangster, D. F., Feldthusen, J., Strauch, J. & Fellows, C. M. Measurement of Transfer Coefficients to Monomer for n -Butyl Methacrylate by Molecular Weight Distributions from Emulsion Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **209**, 1612–1627 (2008).
298. Berne, B. J. & Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. (Courier Dover Publications, 2000).
299. Cheng, Y.-J. & Gutmann, J. S. Morphology Phase Diagram of Ultrathin Anatase TiO₂ Films Templated by a Single PS- b -PEO Block Copolymer. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 4658–4674 (2006).
300. Cheng, Y.-J., Müller-Buschbaum, P. & Gutmann, J. S. Ultrathin Anatase TiO₂ Films with Stable Vesicle Morphology Templated by PMMA- b -PEO. *Small* **3**, 1379–1382 (2007).
301. Ameen, S., Akhtar, M. S., Kim, Y. S. & Shin, H. S. Controlled synthesis and photoelectrochemical properties of highly ordered TiO₂ nanorods. *RSC Advances* **2**, 4807 (2012).
302. Kim, E.-Y., Kim, D. S. & Ahn, B.-T. Synthesis of mesoporous TiO₂ and its application to photocatalytic activation of Methylene Blue and *E. coli*. *Bull. Korean Chem. Soc* **30**, 193 (2009).
303. Beck, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
304. Koyano, K. A., Tatsumi, T., Tanaka, Y. & Nakata, S. Stabilization of mesoporous molecular sieves by trimethylsilylation. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 9436–9440 (1997).
305. Sinou, D., Maillard, D. & Pozzi, G. Synthesis of a family of triarylphosphanes with fluororous phase affinity. *European Journal of Organic Chemistry* **2002**, 269–275 (2002).
306. Nasipuri, D. *Stereochemistry of Organic Compounds*. (New Academic Science, 2012).
307. Woody, K. B., Nambiar, R., Brizius, G. L. & Collard, D. M. Synthesis and Properties of Amphiphilic Poly(1,4-Phenylene Ethynylene)s Bearing Alkyl and Semifluoroalkyl Substituents. *Macromolecules* **42**, 8102–8111 (2009).
308. Pogantsch, A. *et al.* Photophysics of poly(fluorenes) with dendronic side chains. *Synthetic Metals* **139**, 847–849 (2003).
309. Grimme, J., Kreyenschmidt, M., Uckert, F., Müllen, K. & Scherf, U. On the conjugation length in poly(para-phenylene)-type polymers. *Adv. Mater.* **7**, 292–295 (1995).
310. Yan, Y.-Q., Li, Y.-B., Wang, J.-W. & Zhao, C.-H. Effect of the Substitution Pattern on the Intramolecular Charge-Transfer Emissions in Organoboron-Based Biphenyls, Diphenylacetylenes, and Stilbenes. *Chemistry – An Asian Journal* **8**, 3164–3176 (2013).
311. Liu, B., Yu, W.-L., Lai, Y.-H. & Huang, W. Blue-Light-Emitting Fluorene-Based Polymers with Tunable Electronic Properties. *Chemistry of Materials* **13**, 1984–1991 (2001).
312. Facchetti, A. *et al.* Building Blocks for N-Type Molecular and Polymeric Electronics. Perfluoroalkyl- versus Alkyl-Functionalized Oligothiophenes (n Ts; $n = 2–6$). Systematic Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Organization. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 13480–13501 (2004).
313. Zhang, T., Deng, L., Wang, R., Zhou, W. & Li, J. Novel fluorene/trifluoromethylphenylene copolymers: Synthesis, spectra stability and electroluminescence. *Dyes and Pigments* **94**, 380–385 (2012).
314. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (Springer, 2010).

315. Heimel, G., Salzmann, I., Duhm, S., Rabe, J. P. & Koch, N. Intrinsic Surface Dipoles Control the Energy Levels of Conjugated Polymers. *Advanced Functional Materials* **19**, 3874–3879 (2009).
316. Kim, J.-S. *et al.* Electrical degradation of triarylamine-based light-emitting polymer diodes monitored by micro-Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **386**, 2–7 (2004).
317. Ma, W. *et al.* Water/Methanol-Soluble Conjugated Copolymer as an Electron-Transport Layer in Polymer Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **17**, 274–277 (2005).
318. Huang, C.-W. *et al.* Creating a Molecular-scale Graded Electronic Profile in a Single Polymer to Facilitate Hole Injection for Efficient Blue Electroluminescence. *Advanced Materials* **20**, 3709–3716 (2008).
319. Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741–1747 (1969).
320. Bertolucci, M., Galli, G., Chiellini, E. & Wynne, K. J. Wetting Behavior of Films of New Fluorinated Styrene–Siloxane Block Copolymers. *Macromolecules* **37**, 3666–3672 (2004).
321. Hayes, L. J. Surface energy of fluorinated surfaces. *Journal of Fluorine Chemistry* **8**, 69–88 (1976).
322. Newby, C., Lee, J.-K. & Ober, C. K. The solvent problem: Redissolution of macromolecules in solution-processed organic electronics. *Macromol. Res.* **21**, 248–256 (2013).
323. Lee, S., Park, J.-S. & Lee, T. R. The Wettability of Fluoropolymer Surfaces: Influence of Surface Dipoles. *Langmuir* **24**, 4817–4826 (2008).
324. Shirman, E. *et al.* Stable Aromatic Dianion in Water. *The Journal of Physical Chemistry B* **112**, 8855–8858 (2008).
325. Krieg, E. *et al.* Supramolecular Gel Based on a Perylene Diimide Dye: Multiple Stimuli Responsiveness, Robustness, and Photofunction. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 14365–14373 (2009).
326. Liu, H. *et al.* Fluorescent water-soluble probes based on dendritic PEG substituted perylene bisimides: synthesis, photophysical properties, and live cell images. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 6176 (2012).
327. Mendrek, B. & Trzebicka, B. Synthesis and characterization of well-defined poly(tert-butyl acrylate) star polymers. *European Polymer Journal* **45**, 1979–1993 (2009).
328. Mecke, A. *et al.* Direct observation of lipid bilayer disruption by poly(amidoamine) dendrimers. *Chemistry and Physics of Lipids* **132**, 3–14 (2004).
329. Hong, S. *et al.* Interaction of Poly(amidoamine) Dendrimers with Supported Lipid Bilayers and Cells: Hole Formation and the Relation to Transport. *Bioconjugate Chem.* **15**, 774–782 (2004).
330. Zhong-Sheng Wang, Hiroshi Kawauchi, Takeo Kashima & Hironori Arakawa. Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coordination chemistry reviews* **248**, 1381–1389 (2004).
331. Pevzner, L. *et al.* Controlling Polymer Solubility: Polyfluorenes with Branched Semiperfluorinated Side Chains for Polymer Light-Emitting Diodes. *Isr. J. Chem.* **54**, 736–747 (2014).
332. Dierschke, F., Grimsdale, A. C. & Müllen, K. Efficient Synthesis of 2,7-Dibromocarbazoles as Components for Electroactive Materials. *Synthesis* 2470–2472 (2003). doi:10.1055/s-2003-42418
333. Dierschke, F. Entwicklung neuartiger stickstoffreicher Polyphenylene. (2005).
334. Becker, H. G. O. *Organikum*. (Wiley-VCH, 2001).
335. Bączewski, P. *et al.* The difference in reactivity of (–)-mono and dimethyl vs. diethyl alkylphosphonates in the α -lithiation reaction: Carbanionic synthesis of unknown (–)-dimethyl 1-iodoalkylphosphonates and their first use in the radical iodine atom transfer addition (I-ATRA) and cyclisation (I-ATRC) reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* **692**, 997–1009 (2007).
336. Park, J.-H. *et al.* Polymeric light emitting properties and structural relationships of fluorene-based conjugated copolymers containing various hole transporting derivatives. *Organic Electronics* **8**, 272–285 (2007).
337. Chi, C., Mikhailovsky, A. & Bazan, G. C. Design of Cationic Conjugated Polyelectrolytes for DNA Concentration Determination. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 11134–11145 (2007).

338. Grell, M. *et al.* Blue Polarized Electroluminescence from a Liquid Crystalline Polyfluorene. *Adv. Mater.* **11**, 671–675 (1999).
339. Mongin, O. & Gossauer, A. Tripodaphyrins, a new class of porphine derivatives designed for nanofabrication. *Tetrahedron letters* **37**, 3825–3828 (1996).
340. Dubruel, P. *et al.* Buffering Properties of Cationic Polymethacrylates Are Not the Only Key to Successful Gene Delivery. *Biomacromolecules* **5**, 379–388 (2004).

