

Poly(p-phenylen)-Derivate für die Anwendung in Leuchtdioden

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Sepas Setayesh

geb. In Teheran/Iran

Mainz 2005

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Leuchtdioden auf organischer Basis	1
1.1.1 Marktpotential und Anwendungsgebiete konjugierter Polymere	1
1.1.2 Aufbau und Funktionsweise der LEDs	3
1.1.3 Vorteile der PLEDs gegenüber anderen Systemen	5
1.2 Die halbleitenden Polymere	7
1.2.1 In PLEDs benutzte Emitter	7
1.2.2 Suche nach blau emittierenden Polymeren	7
2 Zielsetzung	13
3 Hauptteil	16
3.1 Synthese von 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraalkyl-6,12-indenofluoren	16
3.1.1 Suche nach neuen Poly(p-phenylen)-Derivaten	16
3.1.2 Synthese von Indenofluoren 27	18
3.1.3 Synthese von 6,6,12,12-Tetraalkylindenofluoren 38	19
3.1.4 Bromierung von Tetraallylindenofluoren 38a und 38b	23
3.1.5 Polykondensation von 2,8-Dibromindenofluoren	29
3.1.6 Optische Untersuchung der Polyindenofluorene 28a und 28b	38
3.1.7 Röntgenographische Untersuchung	51
3.1.8 Lichtmikroskopie	57

3.1.9 Kraftmikroskopie	61
3.1.10 Fazit	67
3.2 Oligomere von Tetraoctylindenofluoren	70
3.2.1 Die effektive Konjugationslänge	70
3.2.2 Fazit	79
3.3 Polyfluoren mit Polyphenylen-Seitenketten	80
3.3.1 Konjugierte Polymere mit dendritischen Seitengruppen	80
3.3.2 Polyphenylene als Seitengruppen der Polyfluorene	81
3.3.3 Optische Untersuchung des dendritischen PFs 62a	92
3.3.4 Visualisierung des dendritischen Polymers 62a	94
3.3.5 Fazit	99
3.4 Synthese und Charakterisierung von Copolymeren	100
3.4.1 Veränderung der Polymereigenschaften durch Copolymerisation	100
3.4.2 Darstellung und Charakterisierung der statistischen Indenofluoren-Copolymere	100
3.4.3 Copolymerisation des Dibromoctyl-IFs 39a mit 9,10-Dibromanthracen	107
3.4.4 Synthese von Polyindenofluoren- <i>co</i> -N,N'-tetraphenyl-1,4-phenylendiamin	109
3.4.5 Farbvariation des Polyindenofluorens	112
3.4.6 Fazit	122
3.5 Licht-emittierende Dioden (LED)	123
3.5.1 Mehrschicht-PLEDs	123
3.5.2 Elektrolumineszenzeigenschaften der Homopolymere 28a und 28b	126
3.5.3 EL-Eigenschaften der DPF 62a	128
3.5.4 EL-Eigenschaften der Copolymere 90:10-PIF 68a und 10:90-PIF 68b	130
3.5.5 EL-Eigenschaften des PIF- <i>co</i> -anthracen 71	131

3.5.6 Fazit	133
3.6 Festkörperlaser	134
3.6.1 Anwendung von konjugierten Polymeren in Festkörperlasern	134
3.6.2 Photoinduzierte Absorptionsmessungen an PIF-Derivate	135
3.6.3 Photoinduzierte CW-PIA-Messungen am dendritischen PF 62a	142
3.6.4 Fazit	143
4 Zusammenfassung	145
5 Experimenteller Teil	151
5.1 Verwendete Geräte und Versuchsbeschreibung	151
5.2 Versuchsbeschreibung	154
5.2.1 Indeno[1,2- <i>b</i>]fluoren-6,12-dion (32)	154
5.2.2 6,12-Dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (27)	154
5.2.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 6,6,12,12-Tetraalkyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (38) am Beispiel von 6,6,12,12-Tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (38a)	155
5.2.4 6,6,12,12-Tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (38b)	156
5.2.5 Kupfer(II)bromid auf Aluminiumoxid	157
5.2.6 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,8-Dibromo-6,6,12,12-tetraalkyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (39) am Beispiel von 2,8-Dibromo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (39a)	157
5.2.7 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (39b)	159
5.2.8 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraalkyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (28) am Beispiel von 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (28a)	160

5.2.9 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (28b)	161
5.2.10 2-Bromo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (51)	163
5.2.11 2,8-Oligo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (52a-d)	163
5.2.12 2,7-Dibomo-9,9-di(4-iodbenzyl)fluoren (65)	165
5.2.13 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Derivaten des 2,7-Dibomo-9,9-di(4-ethinylbenzyl)fluorens 66 am Beispiel von 2,7-Dibomo-9,9-di(4-trimethylsilyl-ethinylbenzyl)fluoren (66a)	166
5.2.14 2,7-Dibomo-9,9-di(4-triisopropylsilyl-ethinylbenzyl)fluoren (66b)	167
5.2.15 2,7-Dibomo-9,9-di(4-phenylethinylbenzyl)fluoren (66c)	168
5.2.16 2,7-Dibomo-9,9-di(4-ethinylbenzyl)fluoren (67)	169
5.2.17 Allgemeine Vorschrift zur Dendronisierung von 66c und 67 am Beispiel von 2,7-Dibomo-9,9-di(4-(2,3,4,5-tetraphenylphenyl)benzyl)fluoren (61a)	171
5.2.18 2,7-Dibomo-9,9-di(4-(2,3,4,5,6-pentaphenylphenyl)benzyl)fluoren (61b)	172
5.2.19 Poly-9,9-di((2,3,4,5-tetraphenylphenyl)benzyl)fluoren (62a)	173
5.2.20 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren- <i>co</i> -6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (68a)	174
5.2.21 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren- <i>co</i> -6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (68b)	175
5.2.22 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren- <i>co</i> -anthracen (71)	177
5.2.23 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren- <i>co</i> -N,N'-tetraphenyl-1,4-phenyldiamin (73)	178
5.2.24 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren- <i>co</i> -[tetra(4- <i>t</i> -octylphenol)-phenoxy-bis-N,N'-bisphenylperylene] (75)	179
5.2.25 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren- <i>co</i> -perylene (77)	180
5.2.26 α,ω -Bis-9(N(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-bis(4- <i>t</i> -butylphenoxy))-perylene-3,4-dicarbonsäureimid-2,8-poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2- <i>b</i>]fluoren (79)	181

6 Literaturverzeichnis

183

Verzeichnis der Abkürzungen

Allgemeine Abkürzungen

Abs.	Absorption
AFM	Atomkraftmikroskopie
ASE	amplified spontaneous emission
bzw.	beziehungsweise
°C	Celsius
CDT	Cambridge Display Technology
d	Dublett (NMR-Diskussion)
DFB	distributed feedback
DSC	Abtast-Kalorimetrie
DT	Differentialtransmission
EKL	effektive Konjugationslänge
Em.	Emission
EL	Elektrolumineszenz
ECHB	electron-conducting / hole-blocking
exc.	Anregung
FD	Feld-Desorption
FET	Feldeffekttransistor
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HCEB	hole-conducting / electron-blocking
Hz	Herz
I	Isotrop
ISC	Intersystem crossing
K	Kelvin
LB	Leitungsband
LCD	Flüssigkristallmonitor

LED	Leuchtdioden
MALDI-TOF	matrix-assisted laser desorption / ionisation-time of flight
max.	Maximum
M_n	Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes
M_w	Massenmittelwert des Molekulargewichtes
N_A, N_B	nematische Phase A bzw. B
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PA	photoinduzierte Absorptionsbande
PD	Polydispersität
PL	Photolumineszenz
PLDMR	photoluminescence detected magnetic resonance
PLED	Polymerleuchtdioden
PV	Photovoltaisch
SE	stimulierte Emission, Singulett-Excitonen
T_0, T	Transmission in nicht gepumpten bzw. gepumpten Moden
TE	Triplet-Excitonen
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TM-AFM	Tast-Modus-Atomkraftmikroskopie
UV	Ultraviolett
VB	Valanzband
δ	chemische Verschiebung in ppm
λ	Wellenlänge

Abkürzung der Verbindungen

Alkyl-PIF	2,8-Poly-6,6,12,12-tetraalkyl-6,12-dihydroindeno[1,2 <i>b</i>]fluorens
BPY	2,2'-Bipyridyl
COD	1,5-Cyclooctadien
DMF	N,N-Dimethylformamid
IF	6,12-Dihydro[1,2 <i>b</i>]indenofluoren
ITO	Indium / Zinnoxid
LPPP	Leiter-Poly(p-phenylen)
MEH-PPV	Poly-para-(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)phenyl)vinyl

PEDOT	Poly(ethylendioxy)thiophens
PET	Polyethylenterephthalat
2,7-PF	2,7-Poly-9,9-dialkylfluoren
Oligo-F	2,7-Oligo-9,9-dialkylfluoren
Oligo-IF	2,8-Oligo-6,12-Dihydro[1,2 <i>b</i>]indenofluoren
Oligo-LPP	Leiter-Oligo(p-phenylen)
Oligo-THP	2,7-Oligo(4,9-dioctyl-4,5,9,10-tetrahydropyren)
PPP	Poly(p-phenylen)
PPV	Poly-p-Phenylenevinyle
PSS	Poly(styrolsulfonsäure)
PTHP	2,7-Poly(4,9-dioctyl-4,5,9,10-tetrahydropyren)
THF	Tetrahydrofuran

1 Einleitung

1.1 Leuchtdioden auf organischer Basis

1.1.1 Marktpotential und Anwendungsgebiete konjugierter Polymere

Konjugierte Polymere gewinnen aufgrund ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten zunehmend an Bedeutung. Während einige dieser Nutzungen, wie z. B. in photovoltaischen Zellen (PV) (Energiegewinnung durch Licht)^[1-4], Feldeffekttransistoren (FET)^[5, 6] oder Lasern^[7-10], zur Zeit noch Gegenstand der Grundlagenforschung sind, stehen andere, wie die Elektrolumineszenz (EL) (Lichterzeugung durch elektrische Anregung) in Leuchtdioden (LEDs) kurz vor ihrer industriellen Markteinführung^[11-16].

Die konjugierten Polymere zeigen im Gegensatz zu traditionellen Kunststoffen, die Isolatoren sind, Halbleitereigenschaften. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Polymere resultiert aus der Überlappung mit nur jeweils einem Elektron besetzten p_z -Orbitale pro

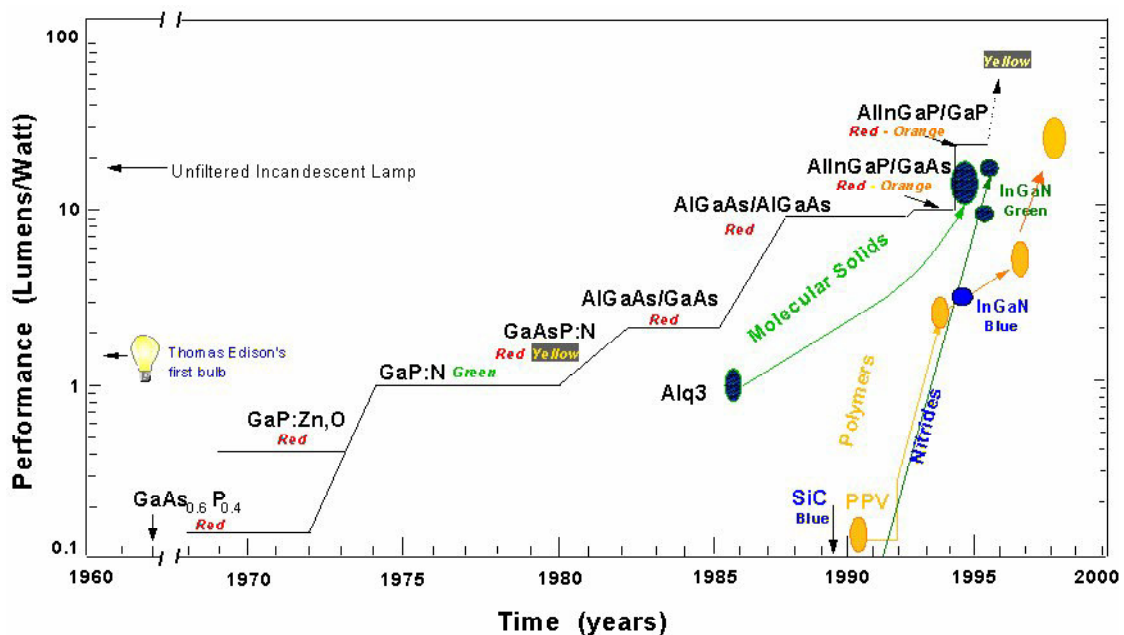


Abbildung 1: Die Entwicklung von anorganischen und organischen LEDs.

Kohlenstoffatom, welche so π -Orbitalen bilden. In den einzelnen Makromolekülen, die quasi einen eindimensionalen Kristall darstellen, bilden diese p_z -Orbitale das π - π^* -Leitungs- (LB) und Valenzband (VB). Das besetzte VB und das unbesetzte LB trennt, wie im Halbleiter, eine Energielücke, deren Größe und energetische Lage durch die molekulare Struktur vorgegeben und durch die chemische Synthese eingestellt werden kann. Die Bandlücke legt die Energie der emittierten Lichtquanten fest^[17, 18].

Die Elektrolumineszenz ist schon seit fast 50 Jahren bekannt. In den 60er Jahren untersuchten Pope et al.^[19], Mehl und Bucher^[20] sowie Helfrich und Schneider^[21, 22] dieses Phänomen am Anthracen-Einkristall. Vityuk und Mikho^[23] konnten zeigen, daß man anstelle von Anthracen-Einkristallen auch einen durch Vakuum erzeugten Film verwenden kann. Obwohl diese Leuchtdioden nur eine geringe Effizienz aufwiesen, konnten das Prinzip und die mögliche Anwendung in Monitoren aufgezeigt werden. Die Leistung der Dioden wurde durch Anwendung einer Multischichtstruktur durch Tang und VanSlyke^[24] und die Gruppe um Saito^[25] in den 80er Jahren erheblich verbessert.

Die Elektrolumineszenz der konjugierten Polymere wurde erst 1990 durch die Gruppe um Bradley, Friend und Holmes^[26] entdeckt. Heeger und seine Mitarbeiter^[27] bestätigten diesen Befund später. Seit diesen Anfängen ist die Leistung der LEDs erheblich verbessert



Abbildung 2: Von Seiko-Epson in Zusammenarbeit mit CDT hergestellte farbige Monitore.

worden (**Abbildung 1**), so daß die Polymere auf dem besten Wege sind, sich einen Platz im Monitorsegment zu verschaffen. Pioneer hat schon 1997 einen monochromatischen grünen

Bildschirm für Autoradios basierend auf Aluminium-8-hydroxychinolin (Alq_3) vorgestellt. Die farbigen Monitore stehen kurz vor ihre Markteinführung. Eine neue Produktionsanlage in Yanezawa (Japan) soll 150 000 Stück der farbigen Displays pro Monat anfertigen. Die Bereitstellung von Polymer-LEDs (PLEDs) wird mit Hochdruck bei Philips (Niederlande) verfolgt. In Heerlen (Niederlande) soll eine Pilotanlage bis zu zwei Millionen Monitore pro Jahr für Mobiltelefone und die Autoindustrie herstellen^[28]. Seiko-Epson ist es in Zusammenarbeit mit Cambridge Display Technology (CDT), (England) gelungen, farbige Displays für Mobiltelefone herzustellen, welche die gleiche Farbqualität wie Flüssigkristall-Monitore (LCDs) aufweisen (**Abbildung 2**). Die enormen Nutzungsmöglichkeiten und Vorteile dieser Bildschirme haben großes Interesse für diese neue Technik geweckt. Zur Zeit gibt es kaum einen großen Elektronikkonzern, der nicht in dieses Forschungsgebiet investiert. Hier sind nur einige wichtige Firmen, die im Bereich Polymer-LEDs (PLEDs) arbeiten, wie Siemens (Deutschland), Philips (Niederlande), CDT (England), Sony (Japan), Sharp (England), Samsung (Korea), Seiko-Epson (Japan) und Toyota (Japan) zu nennen. Die Polymere werden von nur wenigen chemischen Unternehmen wie Bayer (Deutschland), Dow Chemicals (USA) und Covion (Deutschland) hergestellt.

Nach den neusten Marktuntersuchungen durch Stanford Resources Inc. erwartet man für das Jahr 2003 einen Anteil von 200 Millionen \$ und im Jahre 2004 eine Steigerung auf 350 Millionen \$ bei organischen LEDs^[29].

1.1.2 Aufbau und Funktionsweise der LEDs

In einer LED (**Abbildung 3**) befindet sich ein dünner Film des lichtemittierenden Materials zwischen zwei Elektroden, von denen eine transparent sein muß (meist Indium-Zinnoxid (ITO) auf Glas- oder Polymersubstrat). Beim Anlegen einer Spannung wandern zunächst Elektronen aus der Metallkathode (Al, Mg oder Ca) in das Valenzband und Löcher aus der Anode (Indium-Zinnoxid (ITO)) in das Leitungsband, wodurch es zur Bildung von positiven und negativen Polaronen kommt (**Abbildung 4**). Diese diffundieren nun unter dem Einfluß des angelegten elektrischen Feldes ($> 10^5$ V / cm) aufeinander zu. Bei ihrem Zusammentreffen entsteht während des Rekombinationsprozesses zunächst ein Frenkel-Exciton. Frenkel-Excitonen sind gebundene Elektron-Loch-Zustände. Sie bewegen sich auf der Polymerkette und sind eng mit den molekularen Anregungszuständen der Polymerbausteine verwandt. Die Excitonen können in der Rekombinationszone sowohl

strahlend über den Singulett-Zustand als auch strahlungslos über den Triplett-Zustand

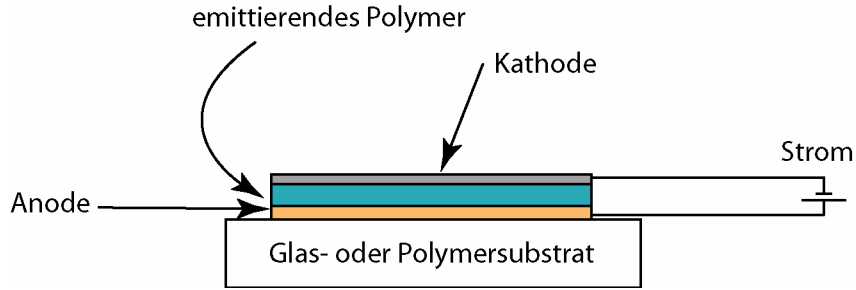


Abbildung 3: Aufbau einer Leuchtdiode (PLED).

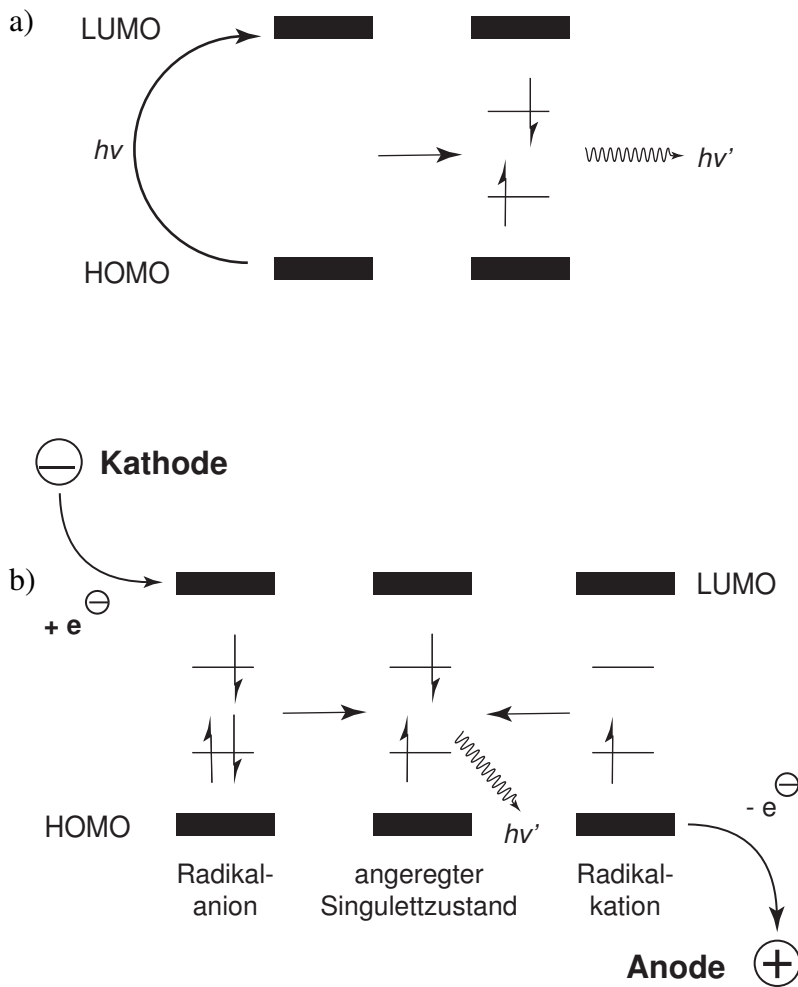


Abbildung 4: a) Photolumineszenz; b) Elektrolumineszenz.

zerfallen. Die Bildungswahrscheinlichkeit des Singulett-Excitonenzustandes bei der Rekombination eines Elektron-Loch-Paares errechnet sich gemäß einer einfachen Spinstatistik über die Häufigkeit der Zustandskombinationen von zwei Elektronenspins (1 Singulett-Zustand, 3 Triplett-Zustände), zu $1 / (3+1)$, also zu 25 %. Die maximale interne Elektrolumineszenzausbeute entspricht deshalb 25 %. Optisch anregen lassen sich die Polymere nur in den Singulett-Zustand. Ein Wechsel in das Triplett-System ist nach der Anregung aufgrund der Auswahlregeln vernachlässigbar. Die interne Photolumineszenz-Quantenausbeute (PL) kann deshalb bei einigen Polymeren 100 % erreichen^[30].

1.1.3 Vorteile der PLEDs gegenüber anderen Systemen

Wie schon erwähnt, stehen PLEDs kurz vor der Markteinführung. Sie erfüllen seit einiger Zeit die geforderten Stabilitäts- und Leuchtstärkekriterien für die meisten Farben (**Tabelle 1**)^[16, 28]. Die Vorteile der PLEDs liegen in ihrer einfachen Konstruktion sowie im

Kenndaten PLEDs	Anforderungen	Stand der Technik
Leuchtdichte	100 Cd / m ²	> 1000 Cd / m ²
Betriebsspannung	< 7 V	< 3 V
Lichtausbeute	> 1 Cd / A	2 > Cd / A
Betriebsdauer	> 2000	> 10 000

Tabelle 1: Anforderung für einfache Anwendungen und Stand der PLED Entwicklung.

geringen Energiebedarf gepaart mit hoher Leuchtintensität. Ferner sind Polymere leicht zu verarbeiten, und alle Farben können durch geeignete Auswahl an Materialien zugänglich gemacht werden. Die fehlende Polarisierung des emittierten Lichtes in den LEDs führt zur Unabhängigkeit des Nutzers vom Betrachtungswinkel (**Abbildung 5**). Durch die hohe Flexibilität der Polymere ist auch ein vollplastischer Monitor vorstellbar, der nach der Nutzung eingerollt werden kann (**Abbildung 6**). Trotzdem stehen die PLEDs im direkten Wettbewerb mit anderen Systemen. Die flüssigkristallinen Monitore (**Liquid Crystal Displays (LCDs)**) sind zur Zeit führend im Bereich tragbarer Computer. Bei LCDs wandert das polarisierte Hintergrundlicht durch Flüssigkristalle, die je nach ihrer Ausrichtung im elektrischen Feld das Licht durchlassen oder blockieren. Das durchgelassene Licht wird durch mehrere Filter

verändert. Dadurch kommt es zu einem hohen Energieverbrauch, und lediglich 10 % des

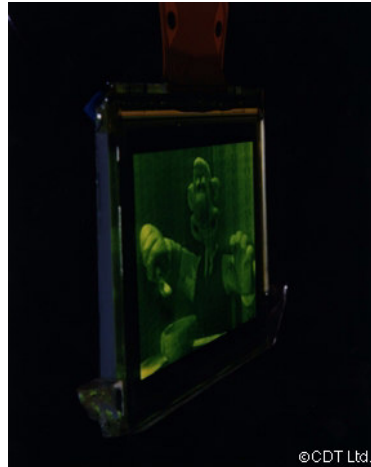


Abbildung 5: PLED von CDT demonstriert die Winkelunabhängigkeit der Sicht.

erzeugten Hintergrundlichtes wird genutzt. Aufgrund der Polarisierung ist der Beobachter in seiner Sicht abhängig vom Blickwinkel. Die lange Ansprechzeit der Flüssigkristalle und der große Aufwand bei der Herstellung sind weitere Nachteile dieser Monitore^[31, 32].

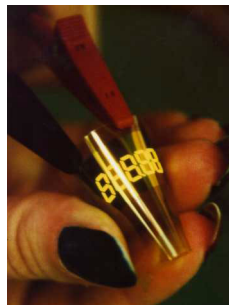


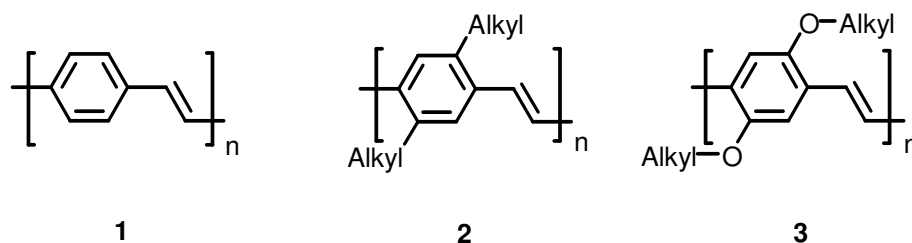
Abbildung 6: Von Covion produzierte flexible LED.

Mit Hilfe von anorganischen Molekülen ist man zwar in der Lage, großflächige LEDs zu bauen, jedoch unterscheidet sich die Art der Emission drastisch von derjenigen der organischen Moleküle. Der Ursprung der Elektrolumineszenz des ZnS-Halbleitertypes ist die elektronische Anregung durch die Lumineszenzschichten (die sogenannten Dotierungsmittel, z. B. Mn) im anorganischen Wirt. Aus diesem Grunde benötigt man auch Wechselstrom und hohe Spannungen bis zu 100 V. Weitere Nachteile sind hohe Herstellungskosten und Überstrahlung der einzelnen Blickpunkte, welche zu geringerem Kontrast führt^[33, 34].

1.2 Die halbleitenden Polymere

1.2.1 In PLEDs benutzte Emittier

Für die Herstellung von farbigen PLEDs werden die drei Grundfarben blau, grün und rot benötigt. Die Farben grün und rot sind schon seit langem auf Basis von Poly-p-phenylenvinylenen (PPVs) zugänglich. Die wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse sind die unsubstituierten unlöslichen PPVs (**1**)^[35-42] sowie die löslichen 2,5-Dialkyl- (**2**) (grün)^[43] und 2,5-Dialkoxy-PPVs (**3**) (rot)^[44-48]. Die Synthese geeigneter Polymere mit Emission im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums stellt hingegen immer noch eine große Herausforderung an die Polymerchemiker dar.



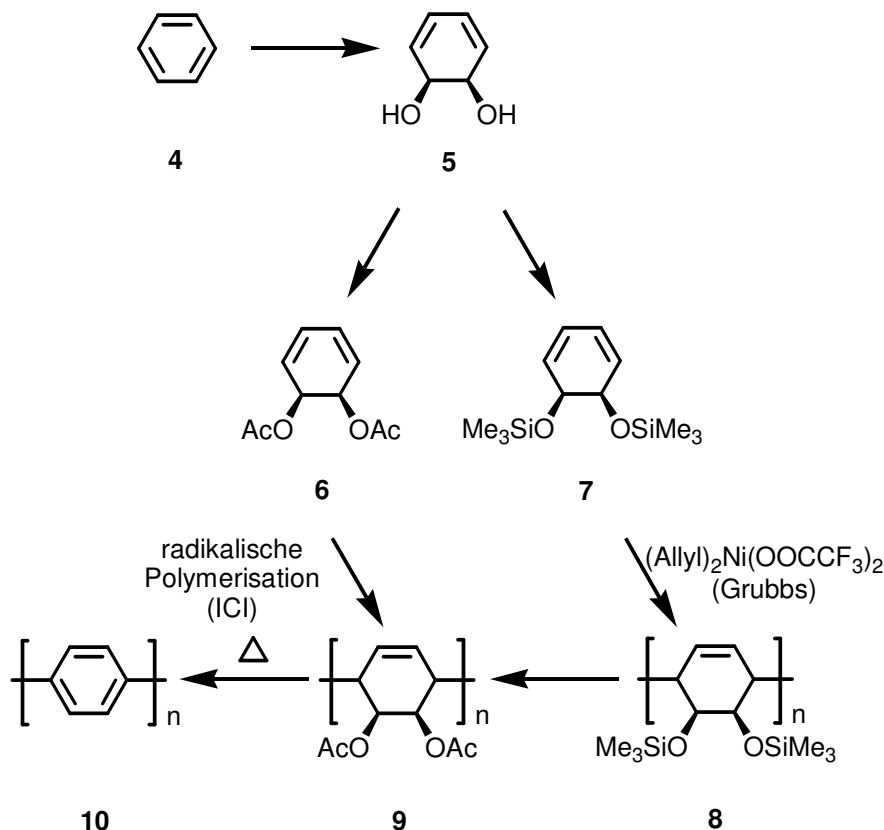
Schema 1: PPV (1), 2,5-Dialkyl-PPV (2), 2,5-Dialkoxy-PPV (3).

1.2.2 Suche nach blau emittierenden Polymeren

Für die Emission im blauen Bereich haben sich Poly(p-phenylene) (PPP) (**10**) und dessen Derivate sowohl wegen der großen Bandlücke als auch der großen Stabilität als geeignete Kandidaten herausgestellt^[17, 49, 50].

Das unsubstituierte PPP (**10**) kann sowohl auf direktem Wege als auch durch ein geeignetes Vorläuferpolymer hergestellt werden. Auf direktem Wege wird das Polymer entweder durch elektrochemische Oxidation von Benzol^[51-53] oder durch reduktive Kupplung

von 1,4-Dihalogenbenzol^[50] synthetisiert. Man erhält hauptsächlich Oligomere mit bis zu 15

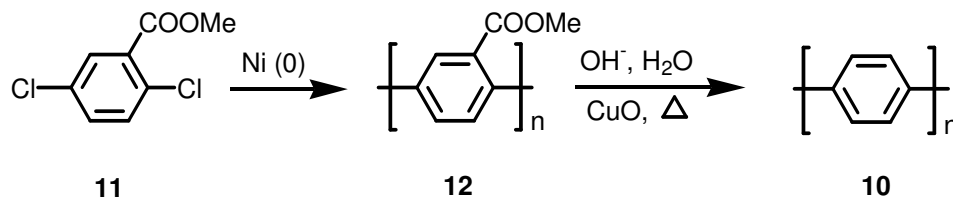


Schema 2: ICI- und Grubbs-Routen zu unsubstituiertem PPP (**10**).

Wiederholungseinheiten, die im Falle der elektrochemischen Synthese geringe Regioregularität aufweisen. Ein zusätzlicher Nachteil dieser Materialien ist deren geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die eine Verarbeitung in LEDs durch Schleuderverfahren verhindert.

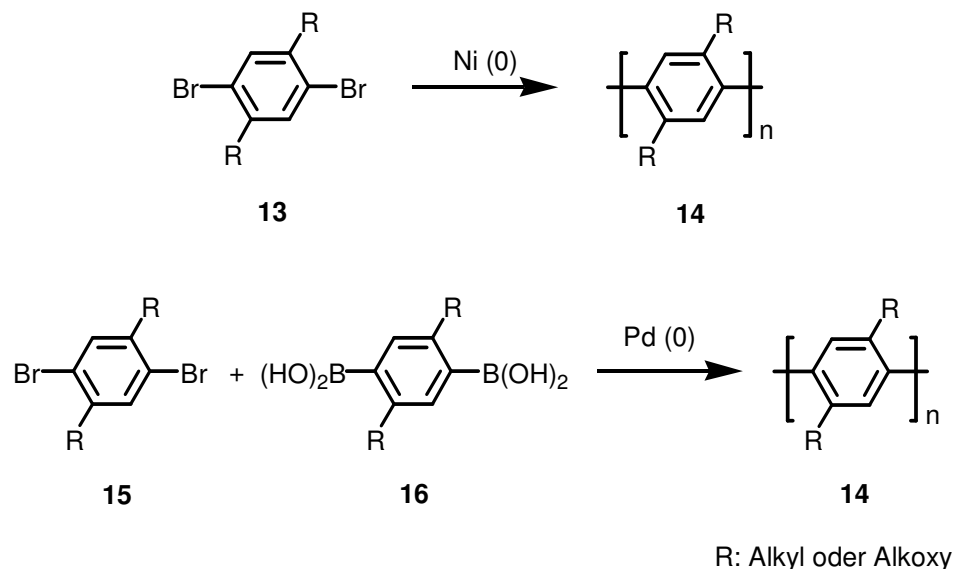
Die erste echte Vorläuferroute wurde von Ballard et al.^[54, 55] bei ICI entwickelt (**Schema 2**). Hierbei wird das lösliche Vorläuferpolymer **9** durch radikalische Polymerisation des 1,3-Cyclohexadien **6** synthetisiert und anschließend thermisch decarboxyliert. Das Vorläuferpolymer ist sehr gut zu verarbeiten. Leider weist das Polymer **9**, bedingt durch die radikalische Polymerisation, eine geringe Regioselektivität (1,4-Addition versus 1,2-Addition : 9 / 1) auf. Die Regioregularität und Reinheit dieser Materialien beeinflussen die optoelektronischen Eigenschaften (Photo-, Elektrolumineszenz und Photoleitfähigkeit) stark. Regioreguläre PPPs wurden von Grubbs et al.^[56-58] durch Ni-katalysierte Kupplung des geschützten ICI-Monomers **7** erhalten. Hochmolekulare PPPs (**10**) wurde von Kaeriyama et

al.^[59] durch reduktive Kupplung des 2,5-Dichlorbenzoat **11** mit Organonickel-Katalysatoren



*Schema 3: Synthese von PPP (**10**) nach Kaeriyama.*

und anschließende Decarboxylierung mit CuO hergestellt. Um die Löslichkeit der Polymere zu verbessern, können substituierte PPPs **14** mit hoher Reinheit durch Ni(0)-induzierte reduktive Kupplung (Yamamoto-Kupplung)^[60] oder durch Pd(0)-katalysierte Kupplung (Suzuki-Kupplung)^[61-64] synthetisiert werden. Die so erhaltenen Polymere sind aufgrund ihrer guten

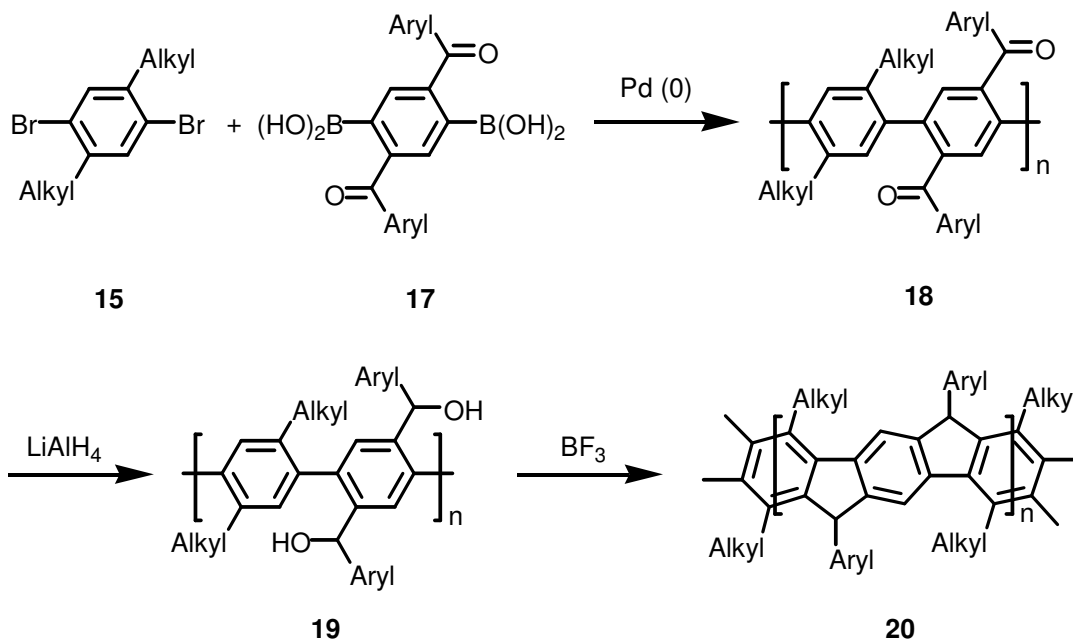


*Schema 4: Herstellung von löslichem PPP **14**.*

Löslichkeit exzellent verarbeitbar. Die Einbringung von löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen führt jedoch zur Vergrößerung des Torsionswinkels der aromatischen Wiederholungseinheiten von 23° auf über 45°^[65-67] unter gleichzeitiger Verringerung der konjugativen Wechselwirkung. Folglich beobachtet man eine unerwünschte hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden.

Die Planarisierung der PPP-Hauptkette unter Beibehaltung der Löslichkeit gelang Müllen und Scherf et al.^[68-71] durch die Synthese von Leiter-Poly(p-phenylen) (LPPP) **20**

(**Schema 5**). Hierbei wird zuerst durch Suzuki-Kupplung der AA/BB-Monomere **15** und **17** das Vorstufenpolymer synthetisiert. Nach der Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid erfolgt die Planarisierung des Polymers in einer intramolekularen Friedel-Crafts-Ringschlußreaktion. Überraschenderweise verläuft die Einebnung mit hoher Chemo- und Regioselektivität. Man beobachtet kein Anzeichen eines Defektes durch unvollständige Cyclisierung oder Vernetzung. Das LPPP **20** hat sein Emissionsmaximum in Lösung bei 450 nm, also im blauen Bereich des sichtbaren Lichtes. Das Emissionsspektrum des Polymerfilms zeigt jedoch

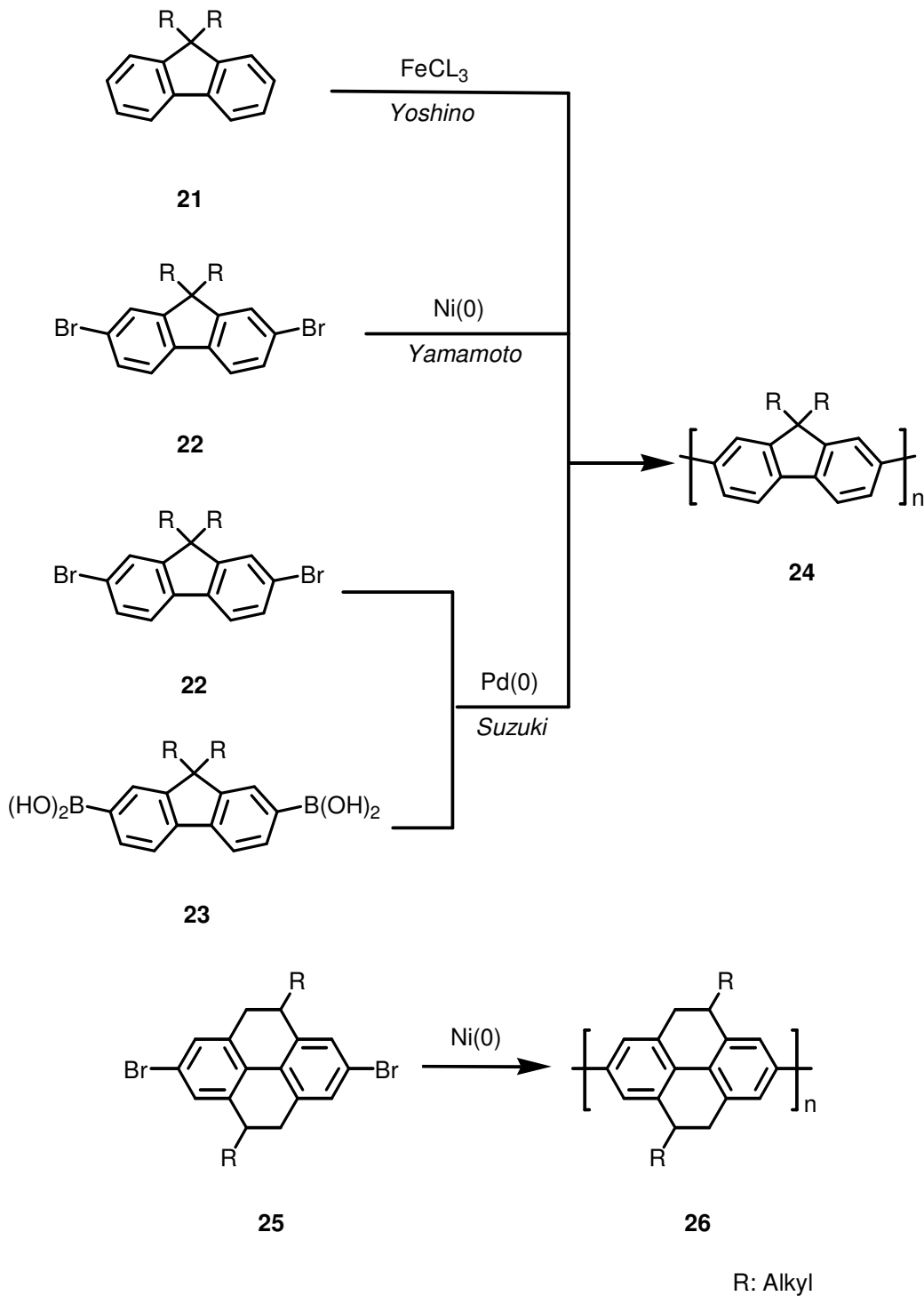


Schema 5: Synthese von LPPP 20.

zusätzlich zu der blauen Emission eine breite unstrukturierte Bande bei 600 nm, die durch Aggregation der Polymerketten verursacht wird^[72-74].

Bei 2,7-Poly-9,9-dialkylfluoren (2,7-PF) (**24**) und 2,7-Poly(4,9-dioctyl-4,5,9,10-tetrahydropyren) (PTHP) (**26**) (**Schema 6**) wurden die Biphenyleinheiten durch Verbrückung fixiert. Der Winkel zwischen den Benzolringen beträgt beim Fluoren 0° ^[75, 76] und beim Tetrahydropyren 20° ^[77]. Dadurch beeinflusst die Einbringung der löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen in der Peripherie des Moleküls die π -Konjugation in der Hauptkette kaum. Man kann sogar die Eigenschaften des Makromoleküls durch Einführung von verschiedenen Substituenten auf einfache Weise verändern^[78-81]. Das 2,7-PF **24** wurde erstmals durch

oxidative Kupplung von Fluoren **21** mit Eisen(III)chlorid von Yoshino et al.^[82-84]



Schema 6: Synthese von 2,7-PF **24** und PTHP **25**.

polymerisiert. Das so erhaltene Polymer hat ein geringes Molekulargewicht und ist nicht regioregulär. Die Kupplung des 2,7-Dibrom-Monomers **22** nach Yamamoto führt zu dem

gewünschten hochmolekularen Makromolekül in hohen Ausbeuten^[85]. Nach der gleichen Methode wird auch das PTHP hergestellt^[77]. Leclerc et al.^[86] nutzten die Pd(0)-katalysierte Suzuki-Methode für die Polymerisation der beiden AA/BB-Monomere **22** und **23**, um zum Polymer **24** zu gelangen. Das Emissionsmaximum von 2,7-PF **24** und PTHP **26** in Lösung liegt bei ca. 420 nm^[77, 85]. Der große Nachteil dieser Materialien besteht in der Bildung von Aggregaten im Film. Dadurch wird die Emissionsfarbe bathochrom verschoben und sowohl die Photolumineszenz- als auch Elektrolumineszenz-Quantenausbeute nehmen drastisch ab^[87, 88].

Esgibt somit eine Reihe bekannte Materialien für die Anwendung in blauemittierenden LEDs gibt. Der Nachteil dieser Materialien besteht in der Bildung von Aggregaten entweder direkt nach dem Schleudern oder während des Betriebs der Leuchtdioden.

2 Zielsetzung

Wie schon in der Einleitung (**Kapitel 1.1**) erwähnt, gelten konjugierte Polymere aufgrund ihrer guten Verarbeitbarkeit und emissiven Eigenschaften als vielversprechende neue Materialien für die Herstellung von farbigen Monitoren. Während es schon effiziente stabile Polymeremitter für grüne und rote PLEDs gibt, fehlt es immer noch an geeigneten blau emittierenden Polymeren, die die hohen industriellen Anforderungen erfüllen. Die Materialien sollten die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- rein blaue Elektrolumineszenz (CIE-Farbkoordinaten $x = 0.2$; $y = 0.1$),
- lange Lebensdauer,
- hohe Elektrolumineszenzquantenausbeute,
- gute Verarbeitbarkeit,
- gute chemische und thermische Stabilität,
- gute Filmbildungseigenschaften,
- sehr geringer Tendenz zur Bildung von Aggregaten.

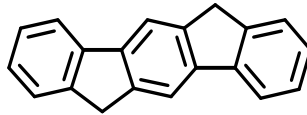
Die PPP-Derivate stellen eine erfolgversprechende Substanzklasse zum Erreichen dieser Ziele dar. Die emissiven Eigenschaften der Polymere lassen sich durch die Variation der Substituenten und des Planarisationsgrades der Polymerhauptkette verändern. Außerdem weisen die Polymere gute Löslichkeit und Filmbildungseigenschaften auf. Jedoch ist die Lebensdauer dieser Materialien oft noch unbefriedigend und die Neigung zur Bildung von Aggregaten hoch.

Das Ziel dieser Arbeit war ein Zugang zu neuen, blau emittierenden Polymeren von PPP-Typ für PLED-Anwendungen zu erschließen. Dabei sollten drei verschiedene Strategien verfolgt werden.

1) Variation des Planarisationsgrades der Polymerhauptkette

Hierfür sollten neue Derivate von PPP **10** auf der Basis von 6,12-Dihydroindeno[1,2 *b*]fluoren (IF) (**27**)^[89] synthetisiert werden. IF besteht aus einer durch zwei CH₂-Brücken (in trans-Position) planarisierten Terphenyleinheit. Das Polymer ist im Vergleich mit 2,7-PF **24** stärker eingeebnet. Die Polymerhauptkette ist jedoch nicht wie beim LPPP **20** vollkommen

planar. Diese Veränderung der Polymerrückgrat sollte zu einer Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden gegenüber dem 2,7-PF **24** und damit zu einer Blauemission mit verbesserten Farbkoordinaten führen. Da die PLEDs auch zur Hintergrundbeleuchtung in Flüssigkristallmonitoren in Frage kommen, sollten die flüssigkristalline Eigenschaften der neuen Derivate untersucht werden.

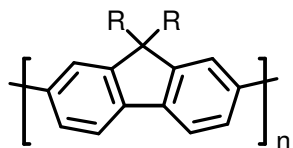


27

Schema 7: Struktur des 6,12-Dihydro[1,2b]indeno[1,2b]fluorens (IF) (27).

2) Unterbindung der Aggregation

Aggregationsphänomene führen sowohl beim 2,7-PF **24** als auch beim LPPP **20** zur Veränderung von Farbe und Leistung der Leuchtdioden. Die Folge ist längerwellige Emission im grünen Spektralbereich des sichtbaren Lichtes. Verstärkt durch die höhere Augensensibilität für grünes Licht erscheint die Diode nicht mehr blau, sondern grün. Die Bildung von Aggregaten sollte durch geeignete, raumerfüllende Substituenten unterbunden werden. Dieser Konzept sollte zuerst an 2,7-PF **24** durch Substitution mit dendritischen Seitengruppen überprüft werden. Dendritische Polyphenylen-Substituenten^[90] sollten wegen ihrer hohen Formbeständigkeit und Stabilität hierfür angewendet werden.



R = dendritische Polyphenylene

24

*Schema 8: 2,7-PF **24** mit dendritischen Polyphenylene.*

3) Copolymerisation

Die Eigenschaften der Homopolymere lassen sich durch Copolymerisation verändern. Hierdurch kann man den Ladungstransport^[91] verbessern, die Aggregation verringern^[92], die Emissionswellenlänge variieren^[93] und die Löslichkeit verbessern^[94]. Diese Methode sollte durch die Copolymerisation von Indenofluoren mit verschiedenen Bausteinen (z. B. Lochleiter, Farbstoffen) näher untersucht und diskutiert werden.

Das Anwendungspotential der neuen Polymere sollte durch die Herstellung von Leuchtdioden überprüft werden. Die Qualität der Polymerfilme sollte durch Atomkraftmikroskopie (AFM) untersucht werden.

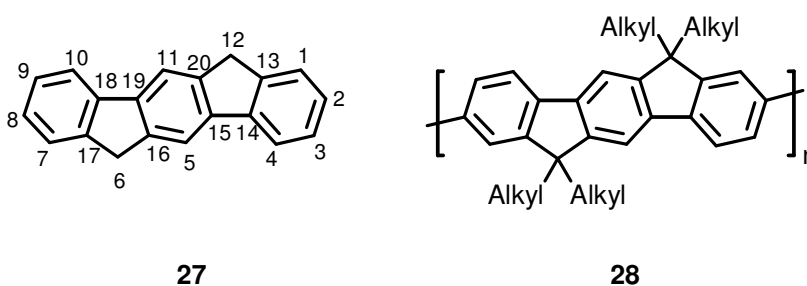
3 Hauptteil

3.1 Synthese von 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraalkyl-6,12-indenofluoren

3.1.1 Suche nach neuen Poly(p-phenylen)-Derivaten

Das 2,7-PF **24** wurde in neuer Zeit sowohl wegen seiner einfachen Synthese und hohen Fluoreszenzquantenausbeuten^[79] als auch seiner chemischen und thermischen Stabilität intensiv untersucht. Leider liegt das Emissionsmaximum von 2,7-PF **24** in einem Bereich, bei dem das menschliche Auge nicht genügend Sensitivität aufweist. Das LPPP **20** besitzt die optimale Wellenlänge. Jedoch zeigt das Polymer **20** wegen seines steifen Rückgrates große Aggregationstendenz im Film auf, wodurch die Emissionsfarbe bathochrom verschoben und die Photolumineszenzquantenausbeute verringert wird^[71, 72]. Die Aggregation wird als π - π -Wechselwirkung der Polymerhauptketten im Grundzustand bezeichnet^[95]. Es ist deshalb wünschenswert, Polymere zu synthetisieren, die eine längerwellige Emissionsbande als 2,7-PF **24** und eine geringere Aggregationstendenz als LPPP **20** besitzen.

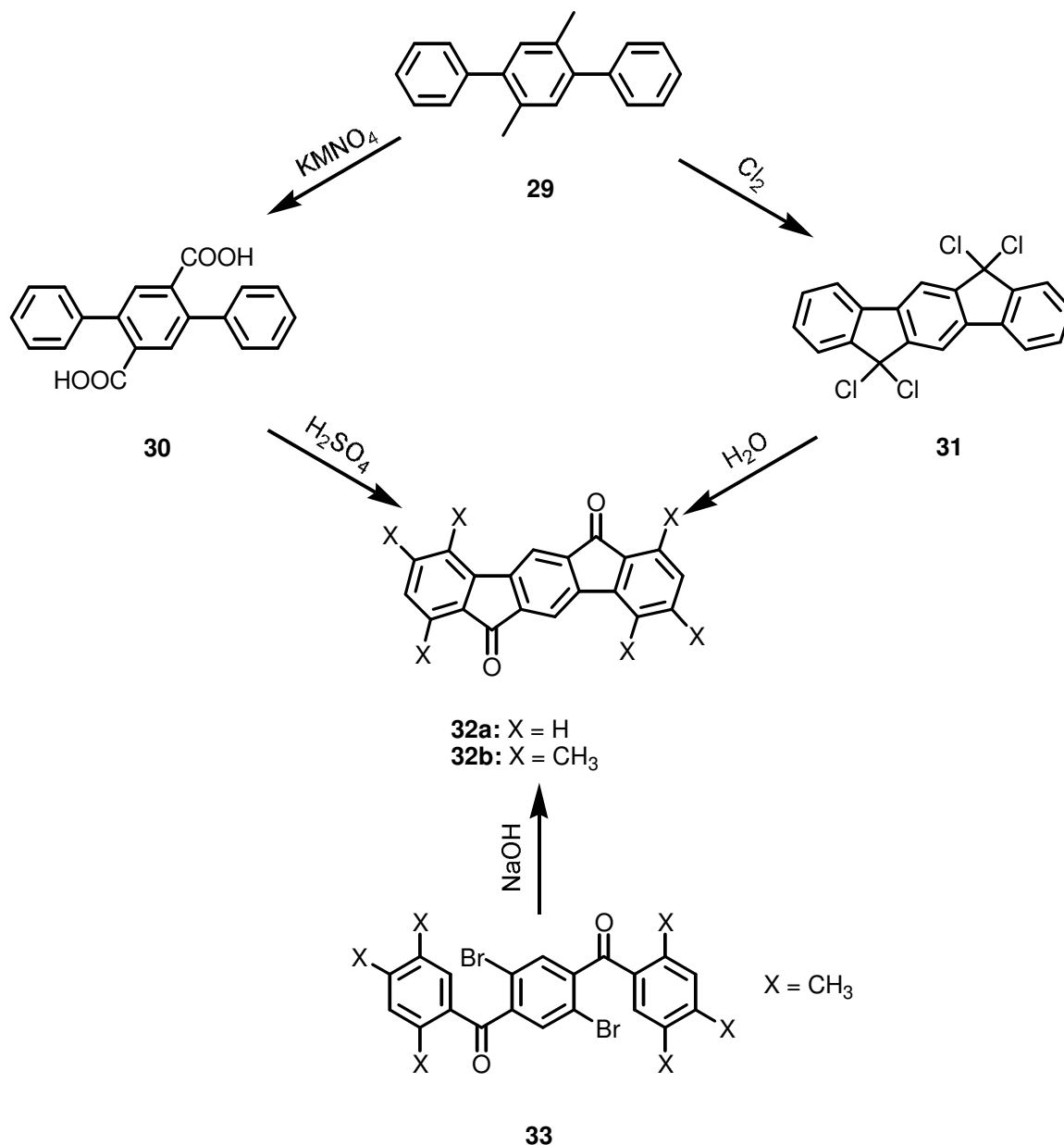
Das 6,12-Dihydroindeno[1,2*b*]fluoren (**27**) besteht aus einer Terphenyl-Einheit, bei der



Schema 9: 6,12-Dihydroindeno[1,2*b*]fluoren (**27**), Poly-6,6,12,12-tetraalkylindenofluoren (**28**).

durch zwei verbrückende CH₂-Gruppen (trans-Position) eine planare Molekülstruktur erzwungen wird (**Schema 9**). Aufgrund der größeren Planarität des 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraalkyl-6,12-dihydroindeno[1,2*b*]fluorens (Alkyl-PIF) (**28**) gegenüber 2,7-PF **24** sollte das Emissionsmaximum rot verschoben sein. Die hohe Acidität der Protonen in der 6 und 12

Position ermöglicht eine einfache Variation der Substituenten^[96]. Andererseits ist das Polymer **28** nicht so eben wie LPPP **20** und sollte deshalb eine geringere Tendenz zu Aggregation besitzen. Diese Eigenschaften sollten das Alkyl-PIF **28** zu einer geeigneten Substanz für die Anwendung in LEDs machen. In dieser Arbeit wird 6,12-Dihydroindeno[1,2*b*]fluoren (**27**) als Indenofluoren (IF) bezeichnet.

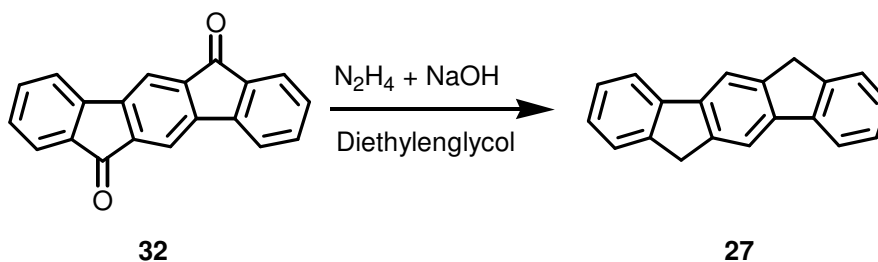


Schema 10: Synthese von Indenofluoren-6,12-dion **32**.

3.1.2 Synthese von Indenofluoren 27

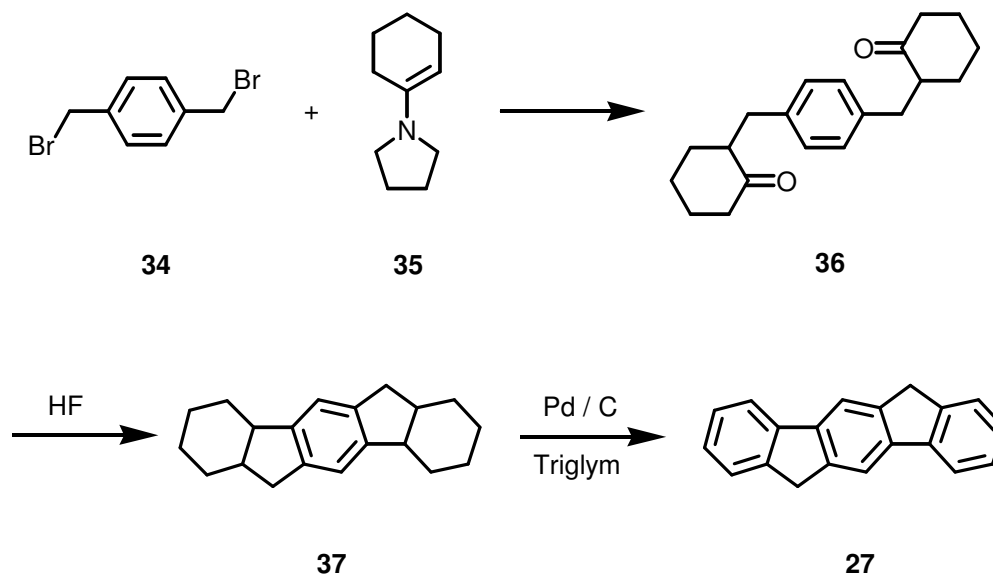
Bereits 1951 gelang Deuschel^[97] die Synthese des violetten, äußerst schwerlöslichen Diketons **32** durch Chlorierung des Terphenyls **29** bei 180 °C unter gleichzeitigem Ringschluß und anschließende Hydrolyse der Tetrachlorverbindung **31** in geringen Mengen (**Schema 10**). Die Hochtemperaturchlorierung stellt sich als sehr schwierig heraus. Das Terphenyl **29** ist durch Friedels-Crafts-Alkylierung von p-Xylol mit zwei Äquivalenten Cyclohexen und Aromatisierung des entstandenen Cyclohexylderivats mit Palladium auf Aktivkohle bei 280 °C zugänglich. Durch Oxidation des Terphenyls **29** mit Kaliumpermanganat in Pyridin erhält man 2,5-Diphenylterephthalsäure (**30**), welche durch Dehydratisierung mit 85 % Schwefelsäure in größeren Mengen zum Diketon **32a** umgesetzt werden kann (**Schema 10**)^[98]. An den Benzolringen substituierte Derivate des Diketons **32** können in geringen Mengen durch die Cyclisierung von **33** im Autoklaven mit Natriumhydroxid in Chinolin hergestellt werden (**Schema 10**)^[89].

Deuschel^[97] gelang die Synthese von Indenofluoren (IF) **27** durch Reduktion der Tetrachlorverbindung mit Zink. Einfacher, vor allem wegen der Tetrachlorvorstufe **31**, läßt



Schema 11: Synthese von Indenofluoren **27** durch Wolff-Kishner-Reduktion.

sich IF **27** durch eine Wolff-Kishner-Reduktion des Diketons **32** herstellen (**Schema 11**)^[89]. Eine neuere Methode zur Synthese von **27** führt über die Reaktion von 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen (**35**) mit 1,4-Bis(bromomethyl)benzol (**34**). Anschließende Cyclodehydrierung mit Fluorwasserstoffsäure und Aromatisierung mit Pd auf Aktivkohle in Triglym liefern ausschließlich das IF **27**^[99].



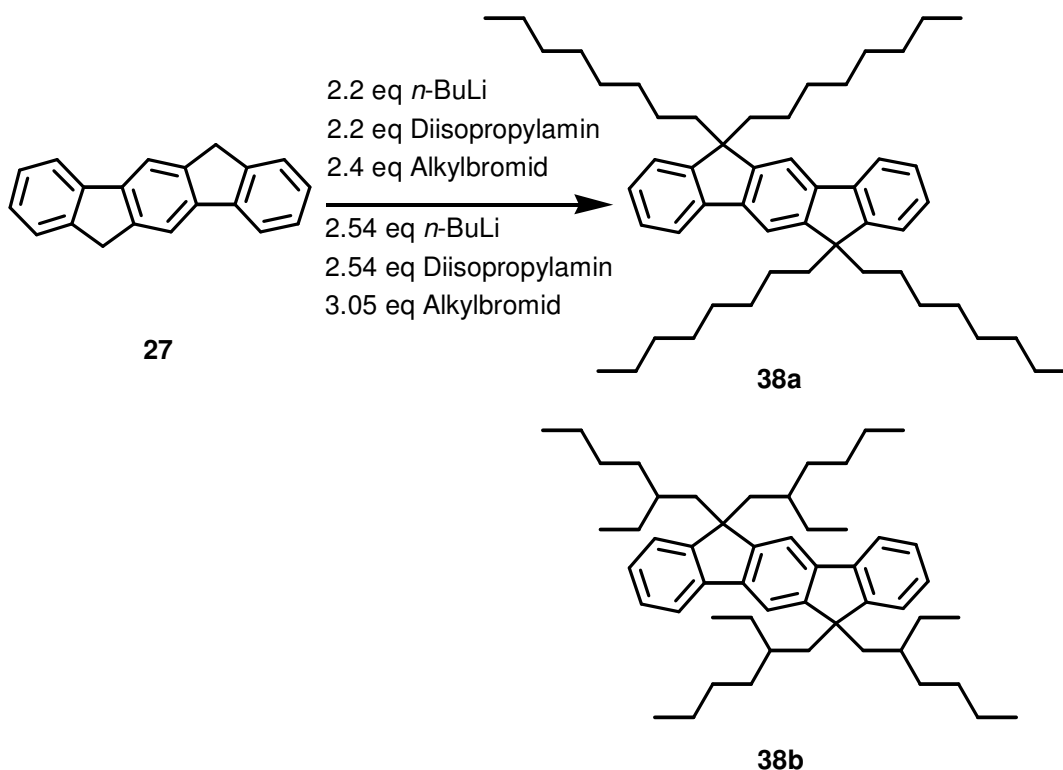
Schema 12: Synthese von Indenofluoren **27** nach Harvey^[99].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das IF **27** durch Reduktion des Diketons **32** nach Wolff-Kishner^[89] (**Schema 11**) synthetisiert. Hierfür wurde das Diketon **32** mit einer Lösung von Diethylenglykol, NaOH und Hydrazinhydrat (90%) versetzt. Die Lösung wurde 12 h refluxiert und in verdünnter Salzsäure gefällt. Auf die in der Literatur^[89] beschriebene Sublimation wurde verzichtet, da das Material nach der Alkylierung einfacher zu reinigen ist. Das Filtrat wurde lediglich solange mit Aceton extrahiert, bis das Aceton durch Anregung mit UV-Licht (276 nm) keine blaue Emission mehr zeigte. Das IF **27** wurde in 80%iger Ausbeute erhalten.

3.1.3 Synthese von 6,6,12,12-Tetraalkylindenofluoren 38

Die Alkylierung von Fluoren (**21**) mit verschiedenen Alkylhalogeniden wird schon seit langem untersucht. Die Deprotonierung mit Basen findet an der 9-Position wegen der hohen Acidität des Moleküls, verursacht durch die Bildung des resonanzstabilisierten Anions, sehr leicht statt. Bei der anschließenden Reaktion mit Alkylhalogeniden erhält man 9-Alkylfluoren, 9,9-Dialkylfluoren und unverändertes Fluoren. Der Grund hierfür liegt in der höheren Acidität des 9-Alkylfluorens im Vergleich zum Fluoren (**21**)^[100-103]. Die Deprotonierung und Alkylierung des IFs **27** verlaufen auf gleiche Weise wie beim Fluoren. Um die Tetraalkylierung von IF **27** effektiv zu gestalten, wurde **27** in THF bei -78 °C mit n-

Butyllithium und Diisopropylamin versetzt und auf RT erwärmt. Nach dem Abkühlen auf -78°C gibt man Alkylbromid zu und erwärmt auf RT. Diese Prozedur wird nochmals wiederholt.



Schema 13: Synthese von 6,6,12,12-Tetraalkylindenofluoren 38.

Nach der wässrigen Aufarbeitung wird das Produkt aus Ethanol umkristallisiert, um den Überschuss an Alkylbromid zu entfernen. Als Alkylierungsmittel wurden 1-Octylbromid und 2-Ethyl-1-hexylbromid verwendet. Man erhält die Tetraalkylprodukte **38a** und **38b** in ca. 80 % Ausbeute.

Massenspektrometrische und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Das FD-Massenspektrum weist ein Signal mit der Isotopenverteilung des gewünschten Produktes bei einer Masse von $m/z = 702.5$ auf. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Tetraoctylproduktes **38a** (Abbildung 7) zeigt im aromatischen Bereich vier Signale für die quarternären Kohlenstoffatome C-13, C-17 bei $\delta = 151.1$, C-16, C-20 bei $\delta = 149.9$, C-14, C-18 bei $\delta = 141.5$ und C-15, C-19 bei $\delta = 140.5$. Weitere aromatische Signale sind zwischen $\delta = 126$ und $\delta = 113$ zu beobachten, wobei die Signale für C-2, C-3 und C-8 und C-9 zusammenfallen. Die Resonanzen der Kohlenstoffe C-6 und C-12 findet man bei $\delta = 54.7$. Es

erscheinen lediglich sieben Signale für die aliphatischen Kohlenstoffe anstelle der zu erwartenden acht Signale, da sich zwei Signale überlagern.

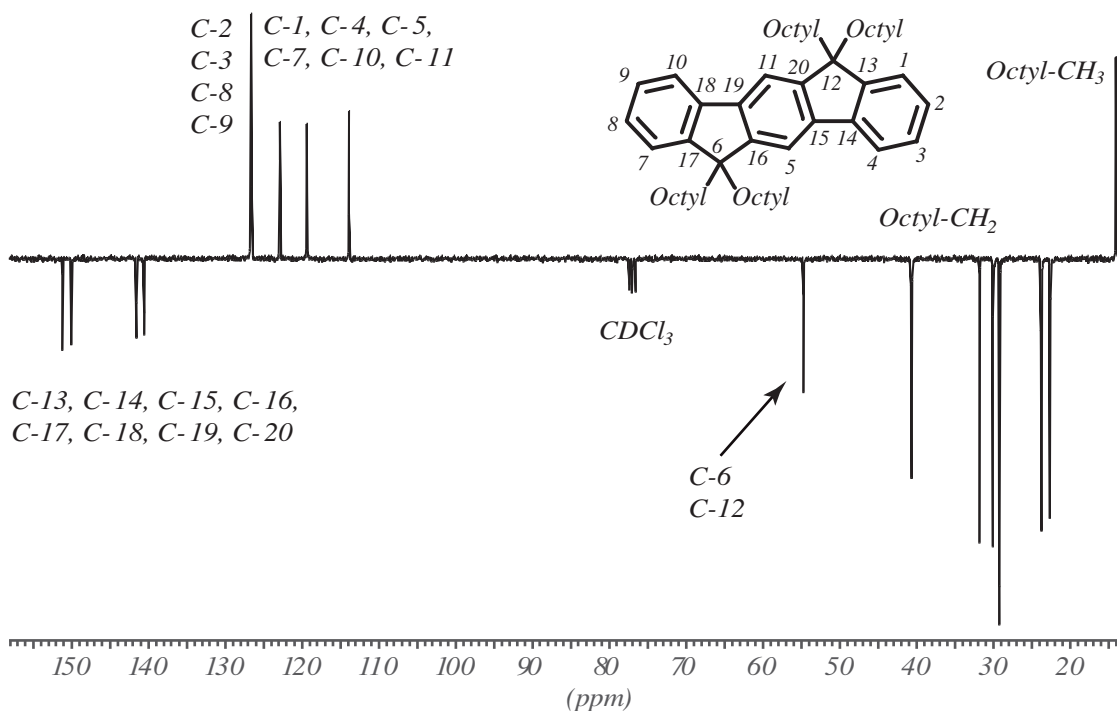


Abbildung 7: ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, Chloroform- d_1 , 306 K) von Octyl-IF **38a**.

Einkristalluntersuchung des Tetraoctylindenofluorens **38a**

Die Einkristallstruktur von Octyl-IF **38a** (**Abbildung 8**) zeigt die orthogonale Anordnung der Octylketten zur Indenofluoreneinheit. Die Octylgruppen liegen nahezu parallel zueinander und schirmen die planare aromatische Einheit ab. Die Elementarzelle wird von lediglich einer IF-Einheit gefüllt. Die aliphatischen Kohlenstoffe stehen in all-anti-Position zueinander und zeigen keine Fehlordnung. Weiterhin beobachtet man eine planare Struktur für die IF-Einheit.

Durch die Kenntnis der Kristallstruktur der Monomerverbindung ist es möglich, in bestimmten Fällen eine Aussage über das Packungsverhalten des Polymers zu treffen. Der Grund hierfür ist die relativ kleine Einheitszelle der meisten Polymere, welche nur aus einer

kleinen Anzahl von Monomereinheiten besteht^[104]. Dieses Verhalten konnte für die Oligo-p-

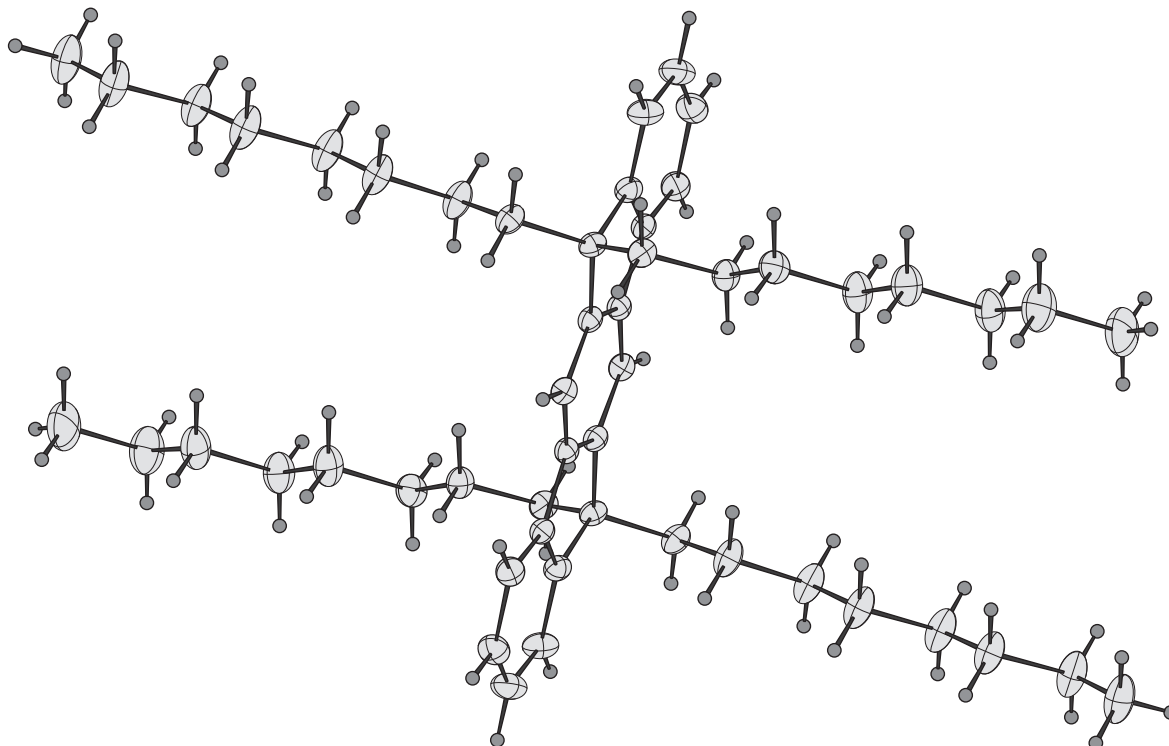


Abbildung 8: Einkristallstruktur des Tetraoctylindenofluorens **38a**.

phenylene durch Farmer et al.^[105] gezeigt werden. Sie beobachteten, daß das Rückgrat dieser Oligomere in einer planaren Konformation ("herringbone"-Typ) kristallisiert. Diese Struktur ist auch im Falle des PPP anzutreffen. Jedoch finden sich in der Literatur nur wenige Vergleiche zwischen den löslichen Polymeren mit einem starren Rückgrat und flexiblen Seitengruppen ("hairy-rod"-Polymeren) und den Einkristallstrukturen der Modellverbindung. Dies ist durch die schwierige Kristallisation der Oligomere mit langen Alkylketten zu begründen^[106].

Das Packungsdiagramm von Octyl-IF **38a** (**Abbildung 9**) zeigt eine lamellenartige Anordnung der Moleküle, in der beide Octylgruppen annähernd perfekt interdigitieren. Dabei liegen jeweils zwei Seitengruppen, die von benachbarten Molekülen stammen, in dem Hohlraum zwischen den Octylgruppen einer IF-Einheit. Ein ähnliches Packungsverhalten des Polymers führt zur Ausbildung von nematischen Phasen.

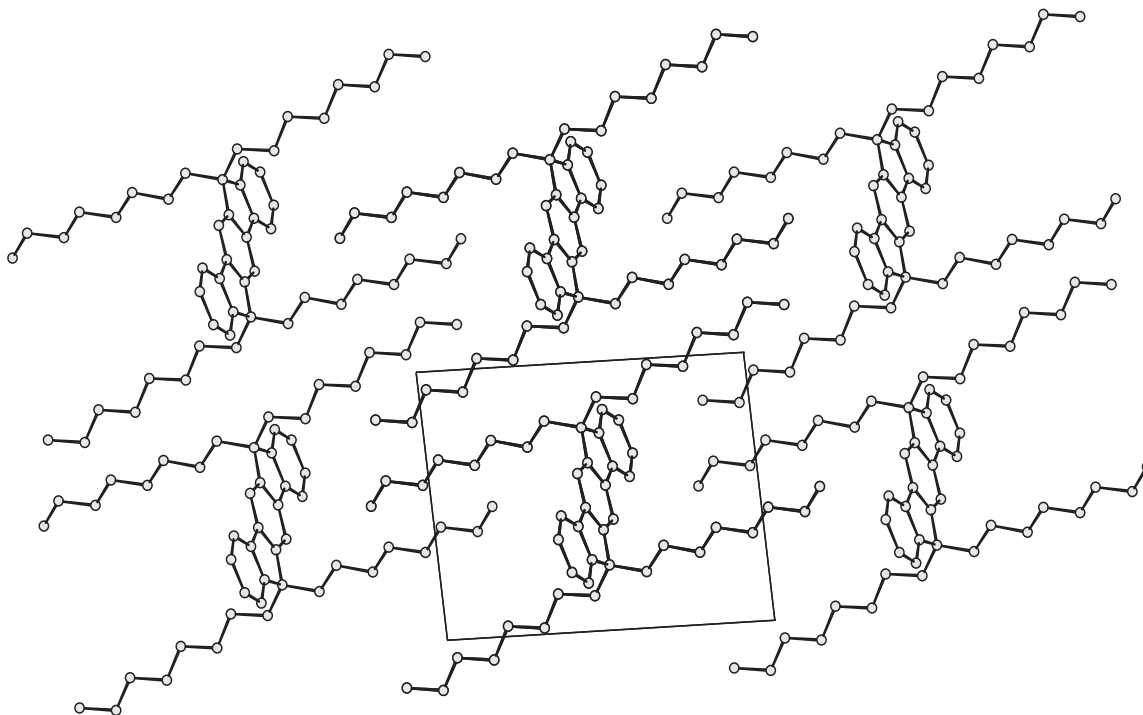
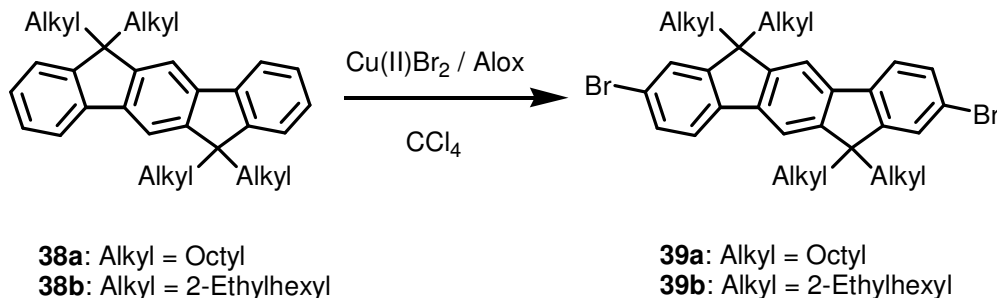


Abbildung 9: Packungsdiagramm von Tetraoctylindenofluoren 38a.

3.1.4 Bromierung von Tetraallylindenofluoren 38a und 38b

Die Dibromverbindungen **39a** und **39b** stellen die wichtigsten Verbindungen zur Synthese des Polymers **28** dar. Es muß deshalb darauf geachtet werden, daß die Bromierung von Alkyl-IF **38** quantitativ und mit hoher Regioselektivität verläuft. Die Reaktion mit elementarem Brom in Chloroform unter dem Einfluß von Eisen(III)chlorid liefert sowohl mono-, di- als auch tribromierte Produkte. Im weiteren Verlauf der Reaktion können sogar Produkte mit höheren Bromanteilen entstehen. Um eine selektive Bromierung zu erreichen, wurden jeweils **38a** oder **b** nach Kodomari et al.^[107] mit Kupfer(II)bromid auf Aluminiumoxid unter Rückfluß in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Hierbei entsteht durch Elektrontransfer des aromatischen Kohlenwasserstoffs auf Kupfer(II)bromid ein Radikalkation, welches durch Aluminiumoxid adsorbiert wird. Dadurch wird die Entstehung

des Radikalkations vereinfacht. Um eine vollständige Dibromierung zu gewährleisten, wird



Schema 14: Synthese von 2,8-Dibromtetraoctylindenofluoren **39a** und **39b**.

der Verlauf der Reaktion durch FD-Massenspektrometrie verfolgt. Die Reaktion ist nach ca. 16 h beendet. Die Reinigung erfolgt durch Säulenfiltration (Kieselgel, Petrolether) und Umkristallisation (Ethanol). Man erhält die Dibromverbindungen **39a** und **39b** in nahezu quantitativer Ausbeute.

Massenspektrometrische und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Das FD-Massenspektrum zeigt ein Signal mit der Isotopenverteilung des gewünschten Produktes **39a** und **39b** bei einer Masse von $m/z = 861.2$. Im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (**Abbildung 10**) von **39a** erkennt man das Singulett der H-5, H-11 Protonen bei $\delta = 7.76$, das Dublett der H-4, H-10 Protonen bei $\delta = 7.70$ ($J = 8.0$ Hz), das Dublett der H-1, H-7 Protonen bei $\delta = 7.58$ ($J = 1.9$ Hz) und das Dublett von Dubletts der H-3, H-9 Protonen bei $\delta = 7.47$ ($J = 8.0$ Hz, $J = 1.9$ Hz). Das Triplett bei $\delta = 2.08$ ($J = 8.0$ Hz) charakterisiert die aliphatischen Wasserstoffatome der α -Kohlenstoffe. Die Signale zwischen $\delta = 1.24$ und 0.98 lassen sich den CH_2 -Protonen zuordnen. Die endständigen Methylprotonen sind als Triplett bei $\delta = 0.78$ ($J = 8.0$ Hz) detektierbar. Dadurch, daß die β - CH_2 -Gruppe über dem aromatischen Ring liegt, wird eine Hochfeldverschiebung des Signals nach $\delta = 0.64$ beobachtet.

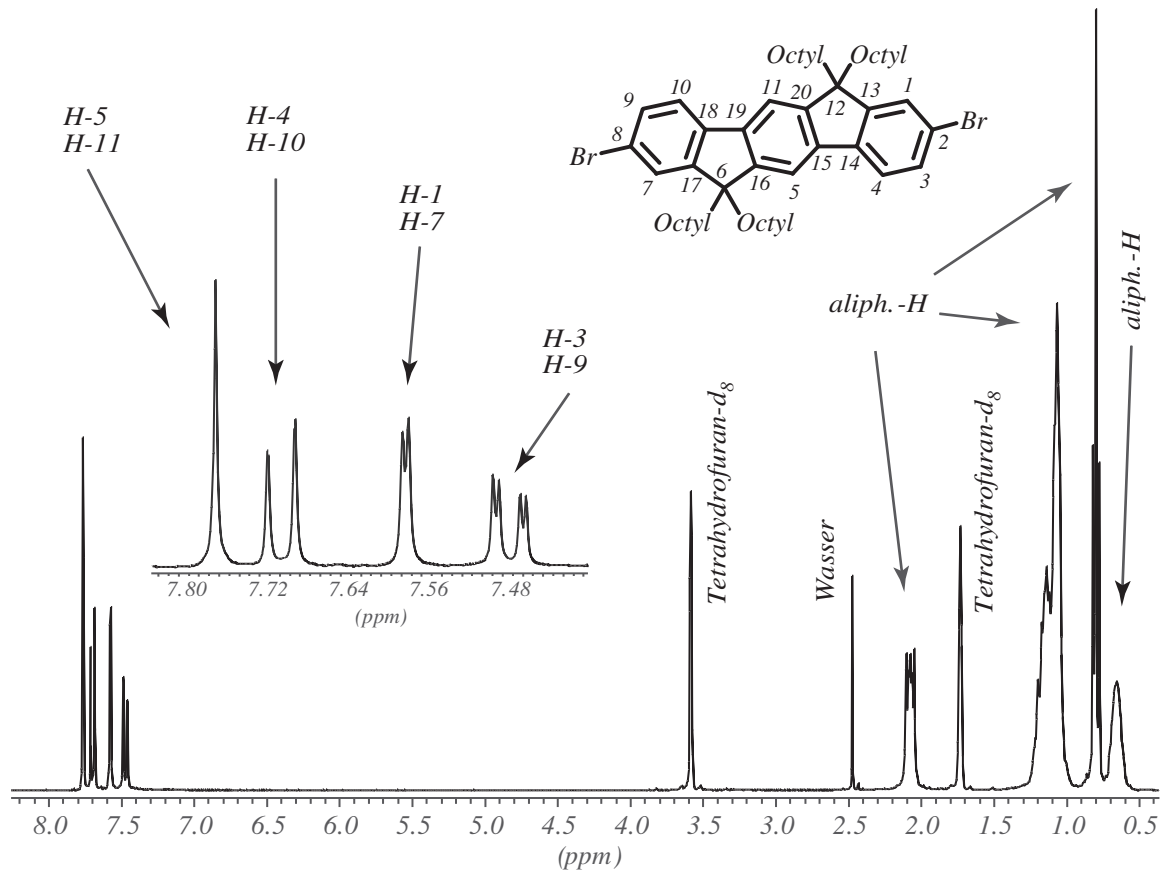


Abbildung 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, Tetrahydrofuran- d_8 , 306 K) von **39a**.

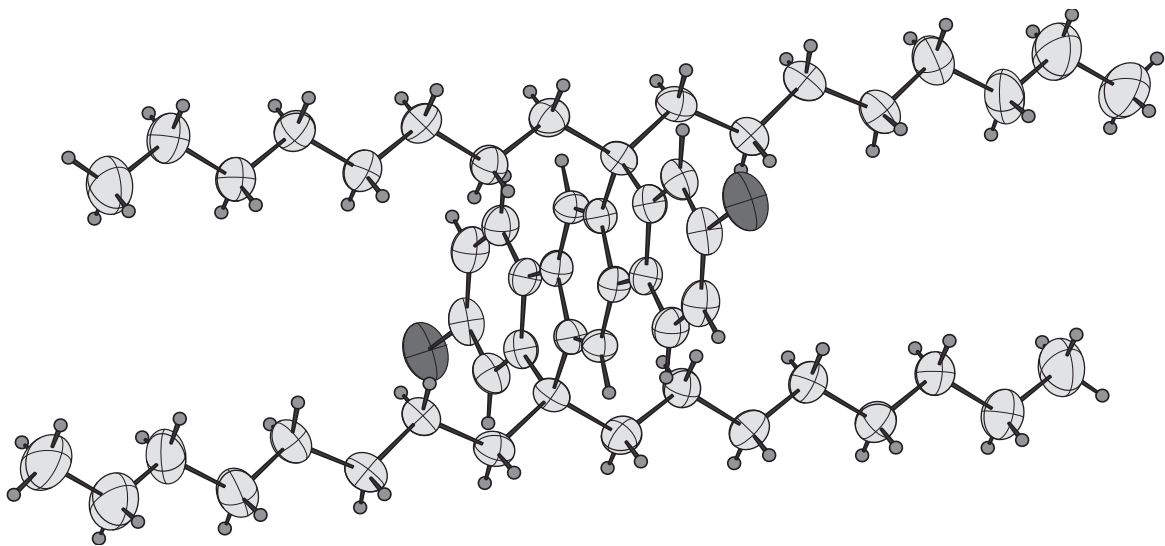


Abbildung 11: Einkristallstrukturuntersuchung am 2,8-Dibromtetraoctylindenofluoren **39a**.

Einkristalluntersuchung von 2,8-Dibromtetraoctylindenofluoren 39a

Die NMR-Daten der Dibromverbindungen **39a** und **39b** lassen eine eindeutige Zuweisung der Position der Bromsubstituenten nicht zu. Die Bromgruppen können sich sowohl an 2,8- als auch 3,7-Position befinden. Um eine .genau Positionsangabe zu machen,

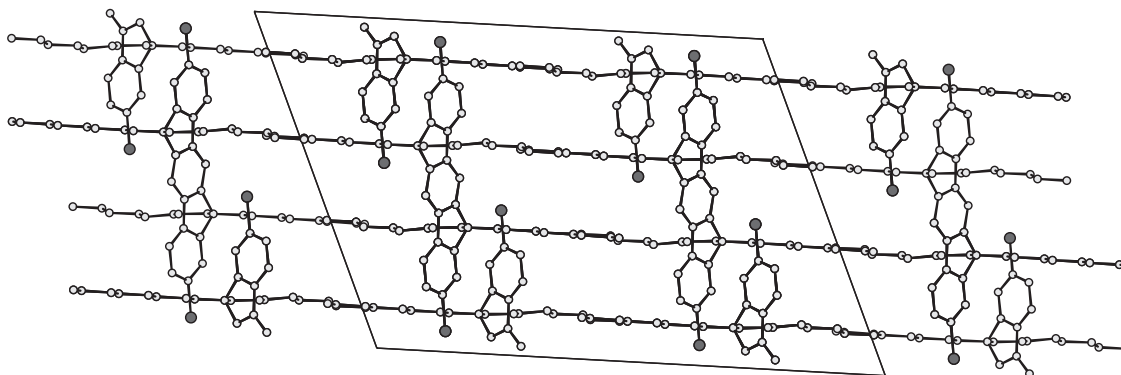


Abbildung 12: Packungsdiagramm von 2,8-Dibromtetraoctylindenofluoren **39a**.

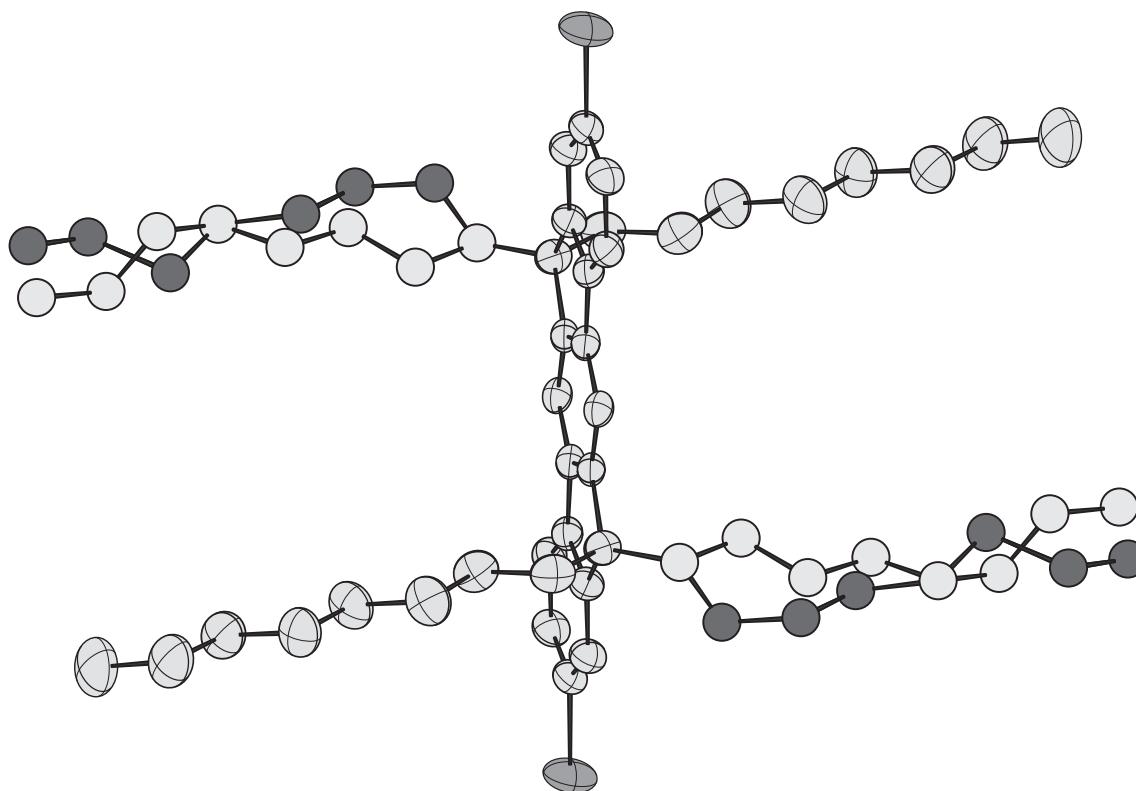


Abbildung 13: Einkristallstruktur von **39a** bei hoher Temperatur (255 K).

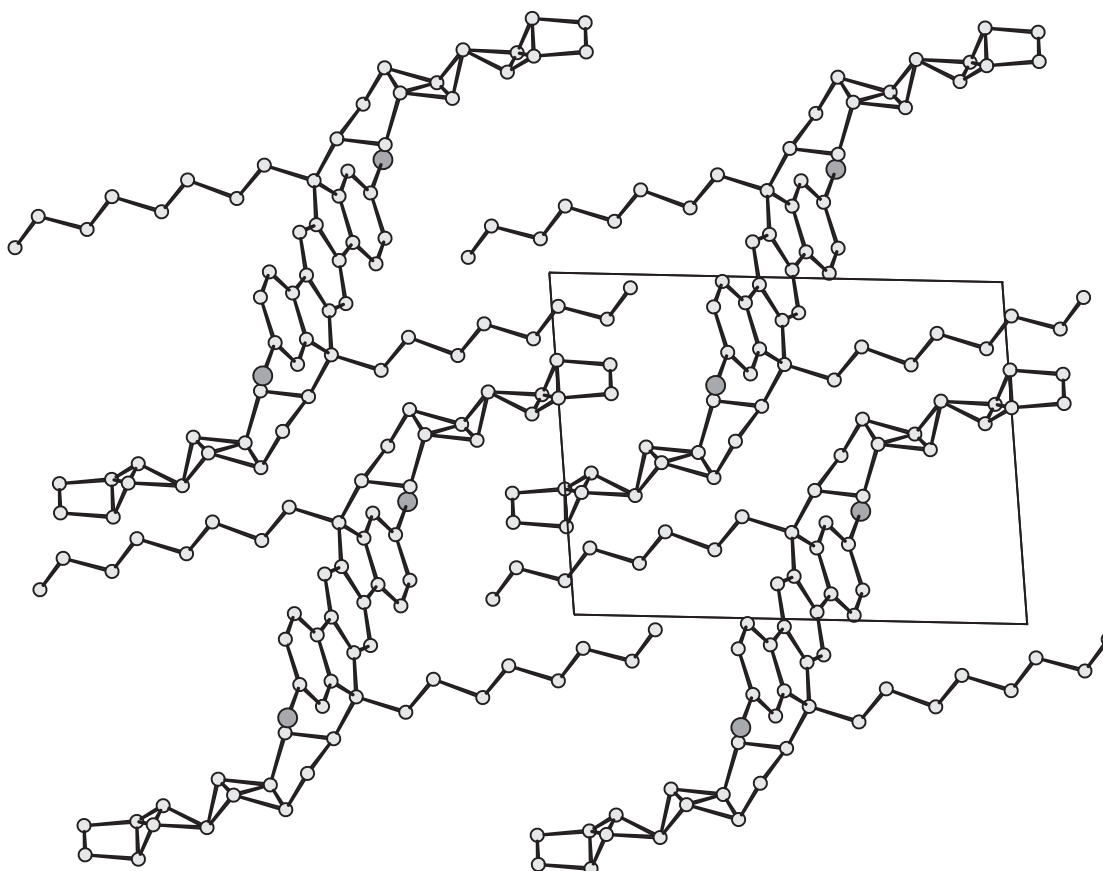


Abbildung 14: Packungsdiagramm von **39a** bei hoher Temperatur (255 K).

wurden Einkristalle aus einer ethanolischen Lösung von **39a** gezüchtet und röntgenographisch untersucht. Bei der Kristallisation entstehen zwei Polymorphe der Dibromverbindung **39a**. **Abbildung 11** zeigt die planare Struktur des IFs. Die Bromsubstituenten befinden sich zweifellos an den Positionen 2 und 8. Die Octylgruppen stehen orthogonal zu der Indenofluoreinheit und weisen eine all-anti-Struktur auf. Die Octylgruppen interdigieren im Gegensatz zu Octyl-IF **38a** nicht (**Abbildung 12**), vielmehr wird hier die Struktur durch die Anordnung der Indenofluoren in versetzten Stapeln bestimmt.

Das zweite Polymorph zeigt ein Packungsverhalten, das dem von Octyl-IF **38a** (**Abbildung 9**) ähnelt. Bei der kristallographischen Untersuchung beobachtet man in einem Temperaturbereich von etwa $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen Phasenübergang. Deshalb wird die Struktur bei zwei Temperaturen jeweils oberhalb und unterhalb des Übergangs bestimmt. In der Hochtemperatur-Modifikation, gemessen bei 255 K, besitzt das Molekül eine zentrosymmetrische Struktur, d. h. die asymmetrische Einheit besteht aus einem halben Molekül. Wie in der **Abbildung 13** gezeigt, ist eine Octylgruppe fehlgeordnet und liegt ab dem β -Kohlenstoff in zwei jeweils zu 50 % besetzten Lagen vor.

Das Packungsdiagramm dieser Modifikation zeigt die starke Interdigitation der aliphatischen Seitengruppen (**Abbildung 14**), wie sie schon für Octyl-IF **38a** (**Abbildung 9**) beobachtet wurde. Beim Abkühlen dieser Kristalle auf 215 K konnte die Tieftemperaturstruktur bestimmt werden. Beim Phasenübergang verlieren die Moleküle ihr Symmetriezentrum, und die Elementarzelle verdoppelt ihr Volumen. Der Phasenübergang ist reversibel, d. h. die Packung der Moleküle bleibt erhalten. Es wird lediglich die Packung der Seitengruppen geändert. Die Fehlordnung, die in der Hochtemperaturmodifikation vorliegt, geht weitgehend verloren, und nur die drei terminalen Kohlenstoffatome einer Seitengruppe sind hier fehlgeordnet. Es ist bemerkenswert, daß bei dem Übergang der anderen Seitengruppe keine all-anti-Konfiguration entsteht, sondern eine gauche-Konformation zwischen C_{α} und C_{β} beobachtet wird (**Abbildung 15**).

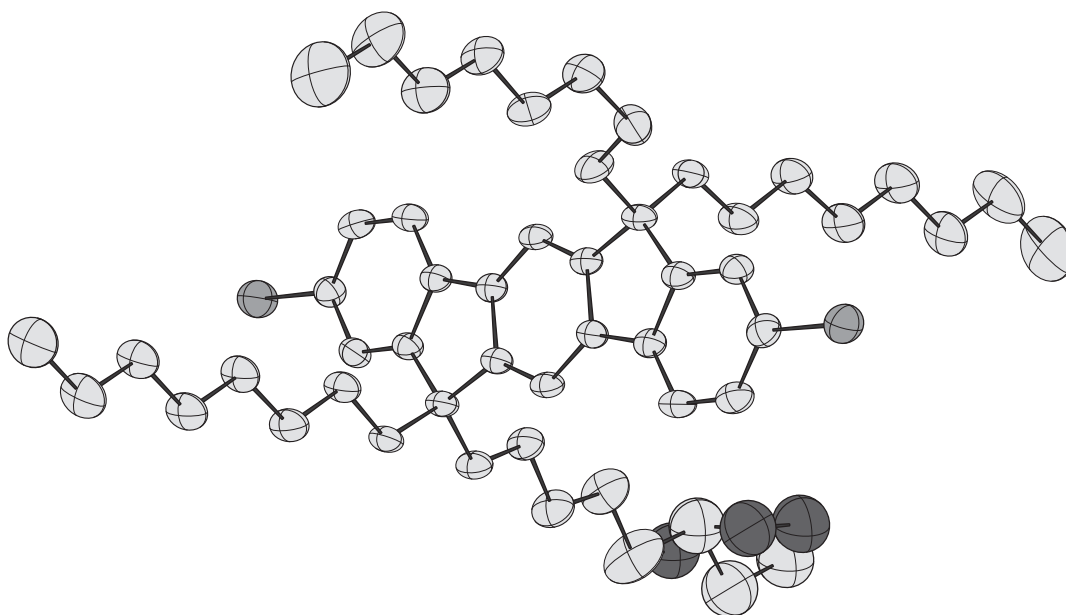


Abbildung 15: Einkristallstruktur von 39a bei tiefer Temperatur (215 K).

Trotz der Unterschiede bei den Einkristallstrukturen variieren die Packungsdiagramme kaum (**Abbildung 16**).

Wie schon im **Kapitel 3.1.3** erwähnt, kann das Wissen über die Struktur des Monomeren eine entscheidende Rolle bei der Untersuchung der Polymorphologie spielen. Das erste

Polymorph von **39a** weist im Gegensatz zu dem zweiten Polymorph und **38a** keine

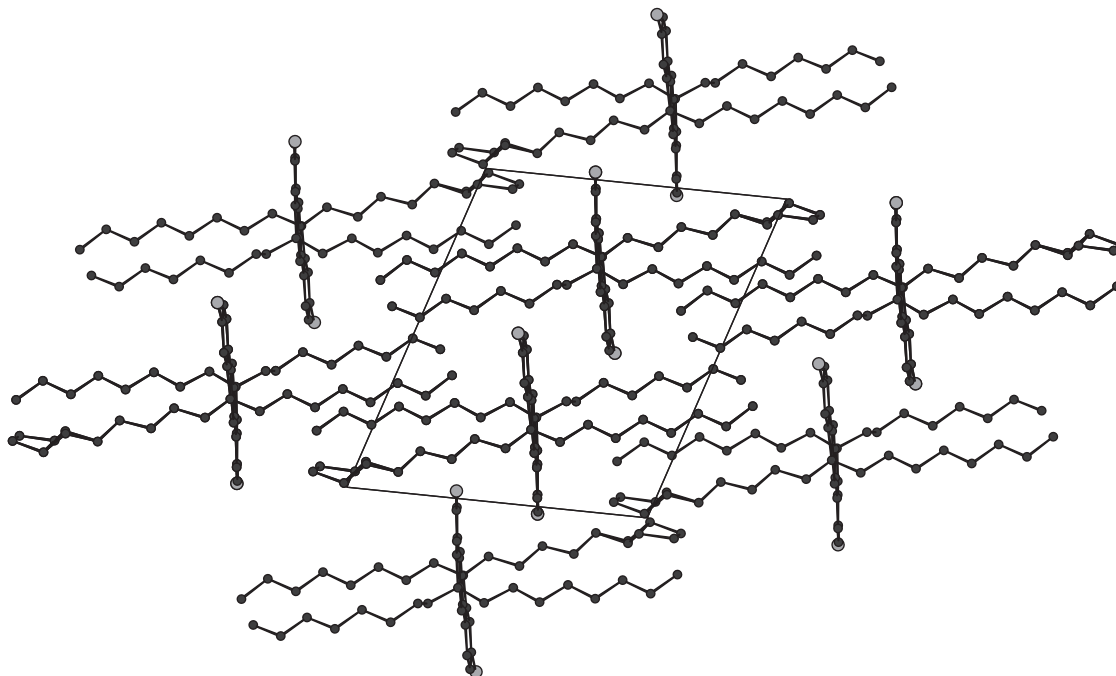


Abbildung 16: Packungsdiagramm von 39a bei tiefer Temperatur (215 K).

interdigitation der Seitengruppen auf. Genauso wie bei **38a** zeigen die Polymorphe von **39a** ein lamellenartiges Packungsdiagramm. Eine Stapelung der IF-Einheiten dürfte im Polymer zur Bildung von Aggregaten und somit zu einer Rotverschiebung der Emissionsbande führen. Eine interdigitation der Seitengruppen im Polymer **28a** würde zu einer nematischen Phase führen. Die Anordnung der Octyl-Gruppen kann zusätzlich die Art der nematischen Anordnung bestimmen.

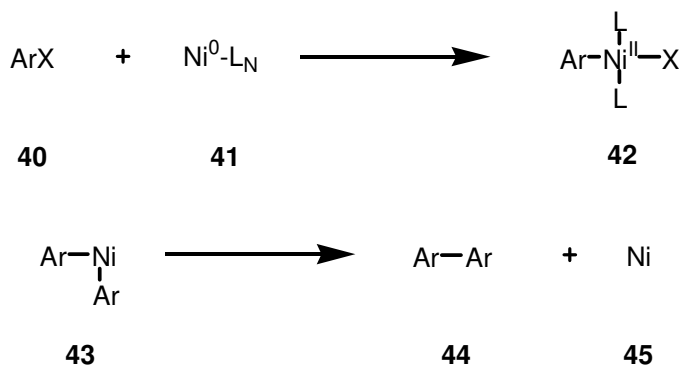
3.1.5 Polykondensation von 2,8-Dibromoindenofluoren

PTHP **26**^[77] und andere Derivate des PPPs^[108, 109] wurden in unserer Gruppe erfolgreich aus den entsprechenden Dibromverbindungen durch die Ni(0)-induzierte Kupplungsreaktion (Yamamoto-Kupplung) synthetisiert. Diese Methode wurde auch für die Polymerisation von Dibromindenofluoren angewendet. Wegen der großen Bedeutung der Ni-induzierten Kupplung für diese Arbeit wird hier kurz der Mechanismus der Reaktion diskutiert.

3.1.5.1 Nickelkatalysierte Kupplung von Arylhalogeniden

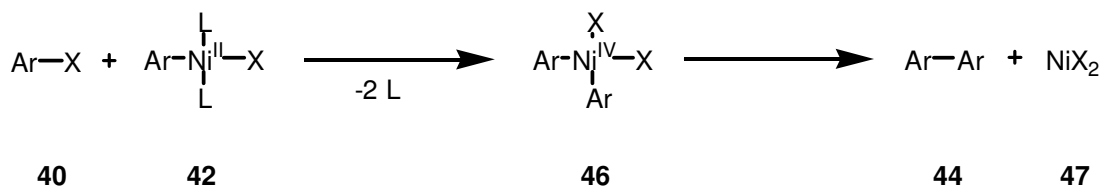
Nickel(0) wurde zuerst von Semmelhack et al.^[110-112] für die Kupplung von Arylhalogeniden benutzt. Im Vergleich zur klassischen Ullmann-Reaktion^[113], bei der Kupfer als Dehalogenierungsmittel eingesetzt wird, verläuft die Kupplung unter viel milderen Bedingungen. Man benötigt allerdings hierbei stöchiometrische Mengen an Ni(0). Die Weiterentwicklung dieser Methode durch Kumada et al.^[114] sowie Colon und Kesley^[115] führte zum Einsatz von katalytischen Mengen an Nickel und äquivalenten Mengen eines reduzierenden Metalls (Zn, Mn, Mg). Anstelle des unedlen Metalls kann die Reduktion auch elektrochemisch erfolgen^[116, 117]. Yamamoto et al.^[118-124] nutzten das Bis(1,5-cyclooctyden)nickel(0) (Ni(COD)₂) und komplexierende Liganden (Triphenylphosphin (PPh₃), Bipyridyl (Bpy)) zur Synthese verschiedener konjugierter Polymere.

Obwohl die Methode schon lange bekannt ist, ist der Mechanismus der Kupplung noch nicht genau aufgeklärt. Übereinstimmung herrscht in der Annahme einer oxidativen Kupplung des Arylhalogenids **40** an das Ni(0) **41**, der Bildung von Aryl-Ni(II)-halogeniden **42** im ersten, und der Bildung des Diaryls **44** durch reduktive Eliminierung aus einer Diarylnickelspezie im letzten Schritt (Schema 15)^[115, 125-128].



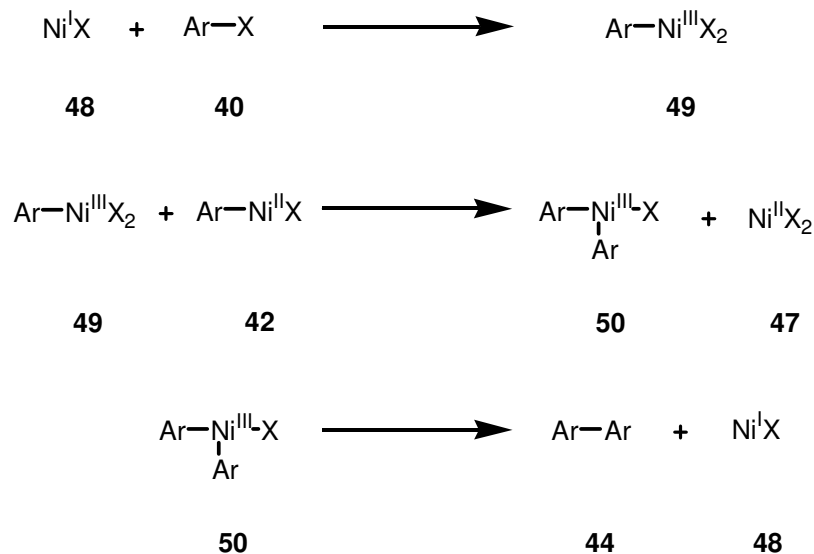
*Schema 15: Bildung von Aryl-Ni(II)-halogeniden **42** und Arylhalogenids **40**.*

Für den Zwischenschritt postuliert Semmelhack et al.^[110] einen Diaryl-Ni(IV)-dihalogenid-Komplex, welcher durch reduktive Eliminierung das gewünschte Produkt liefert (**Schema 16**).



Schema 16: Von Semmelhack et al.^[110] beschriebener Katalyseweg.

Tsou und Kochi^[126, 127, 129] untersuchten die Kupplung durch katalytische Mengen an Ni(0) und Zink als Reduktionsmittel. Sie schlagen bei ihren mechanistischen Untersuchungen Ni(I) **48** und Ni(III) **49** als Intermediate vor. Durch die oxidative Kupplung von Ni(I) **48** mit Arylhalogeniden **40** entsteht der entsprechende Aryl-Ni(III)-Komplex **49**, welcher durch Metathese mit einem Aryl-Ni(II)-Komplex **42** das entsprechende Diaryl-Ni(III) **50** liefert. Die reduktive Eliminierung von **50** führt zum gewünschten Diaryl-Produkt **44** (**Schema 17**).



Schema 17: Von Tsou und Kochi^[126, 127, 129] postulierte Mechanismus.

Betrachtet man die verschiedenen Postulate und die zugehörigen Beobachtungen, so wird offensichtlich, daß kaum ein einziger Mechanismus für alle Reaktionsbedingungen in Frage kommen kann. Der Verlauf der Reaktion ist vielmehr abhängig von Lösungsmittel^[112],

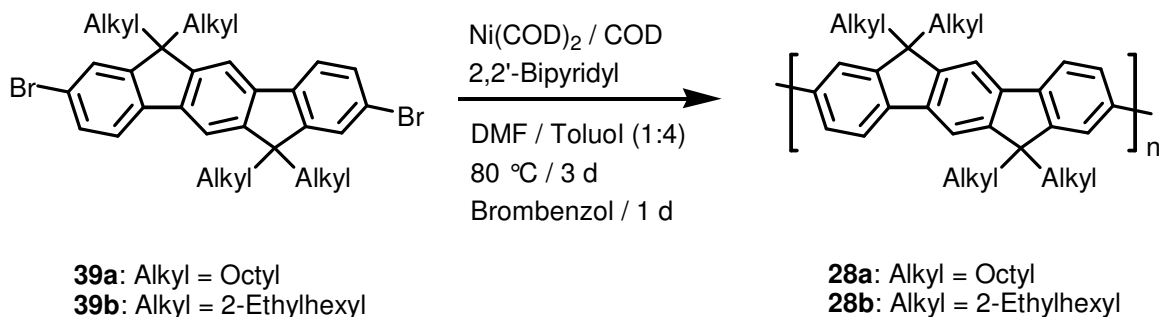
Art und Menge der Liganden^[130], Typ des Arylhalogenids (I, Br, Cl) und dessen aromatischem Substituenten^[131] und schließlich Art und Menge der Ni-Verbindung^[132].

3.1.5.2 Polymerisation von 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraalkyl-indeno-fluoren **39a** und **39b**

Wie schon erwähnt, stellt die Yamamoto-Kupplung eine geeignete Methode zur Polymerisation von PPP-Derivaten dar. Der Nachteil dieser Methode besteht in dem hohen Verbrauch an Nickel(0), dem Mehraufwand bei der Reinigung der Polymere und der sterischen Empfindlichkeit gegenüber Substituenten in der ortho-Position^[77, 108, 109, 120, 124]. Jedoch entfällt im Gegensatz zu der Pd-katalysierten Kreuzkupplung nach Suzuki die Synthese der entsprechenden Boronsäurederivate. Um bei der Suzuki-Kupplung zu Polymeren mit hohen Molekulargewichten zu gelangen, benötigt man die beiden AA- und BB-Monomere. Die Herstellung von Diboronsäuren ist meist mit geringen Ausbeuten verbunden. Außerdem kommt es bei der Polymerisation geringer Mengen an Monomeren leicht zu Abwiegefehlern durch die Bildung von Boronsäureclustern^[133-141].

Für die Polymerisation von 2,8-Dibrom-IF **39a** und **39b** wird das Ni(COD)₂ durch Zugabe von 2,2'-Bipyridyl (BPY) und 1,5-Cyclooctadien (COD) in N,N-Dimethylformamid (DMF) in den aktivierten Nickel-Komplex Ni(0)(COD)(BPY) überführt. Das Monomer wird in Toluol unter Argon-Atmosphäre gelöst und dem aktivierten Nickel-Komplex zugegeben. Die Polykondensation wird in einem Lösungsmittelgemisch aus DMF und Toluol im Verhältnis 1:4 durchgeführt, da das Polymer sich bevorzugt in einem unpolaren Lösungsmittel (Toluol) löst, wohingegen das DMF bevorzugt zur Entstehung des aktiven Katalysators Ni(0)(COD)(BPY) beiträgt. Nach drei Tagen Reaktionszeit gibt man Brombenzol zur Beendigung der Polymerisation und Entfernung der Bromendgruppen zu, da die vorhandenen Bromreste zur Degradierung des Polymers in PLEDs führen (**Schema 18**)^[142]. Wie bei der Synthese von Oligomeren im Verlaufe dieser Arbeit gezeigt wird (siehe **Kapitel 3.2.2.1**), kann die Polymerisation durch Zugabe von monobromiertem IF **51** effektiv unterbunden werden. Diese Reaktion wurde außerdem zur Endfunktionalisierung des PIFs **28b** benutzt (siehe **Kapitel 3.4.5.2**). Die Reinigung des Polymers erfolgt durch Waschen mit konzentrierter

Salzsäure und fällen aus Methanol. Wie aus früheren Arbeiten in unserer Gruppe bekannt,



Schema 18: Synthese von 2,8-Polytetraalkylindenofluoren **28a** und **b**.

stellt diese Methode einen sehr effektiven Weg zur Entfernung von Nickel aus dem Polymer dar. Auf eine Bestimmung des Nickels wurde verzichtet. Für die elektrooptischen Messungen müssen die Nickelverunreinigungen strikt vermieden werden, da sie einerseits zur Löschung der Elektrolumineszenz und andererseits zu Kurzschlüssen in den aufgebauten PLEDs führen^[143]. Die Ausbeute an Polymer **28a** beträgt 85 % und die an Polymer **28b** 88 %.

¹H-NMR-Spektroskopie der 2,8-Polytetraalkylindenofluorene **28a** und **28b**

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren beider Polymere **28a** und **28b** weisen auf die Abwesenheit struktureller Defekte hin. Für die aromatischen Protonen H-1 und H-7 des Octyl-PIFs **28a** beobachtet man ein verbreitertes Signal bei $\delta = 7.85$ (**Abbildung 17**). Die Resonanzen bei $\delta = 7.65$ lassen sich den restlichen sechs aromatischen Protonen zuordnen. Die aliphatischen Protonen des Polymers **28a** erscheinen bei $\delta = 2.1$, 1.2 und 0.8. Die ¹H-NMR-Spektren der beiden Polymere **28a** und **28b** zeigen keine Signale zwischen $\delta = 7.41$ -7.47 (CDCl₃-Lösung), was auf die benachbarten Protonen im **39a** bzw. **39b** schließen würde. Wie Marsitzky^[144] in seiner Dissertation zeigen konnte, erfolgt bei der Zugabe eines monofunktionellen Additivs während der Polymerisation eine Endfunktionalisierung an den

beiden Enden der Polymerhauptkette. Dies sollte auch hier in Gegenwart des activen Katalysators und Brombenzols erfolgen.

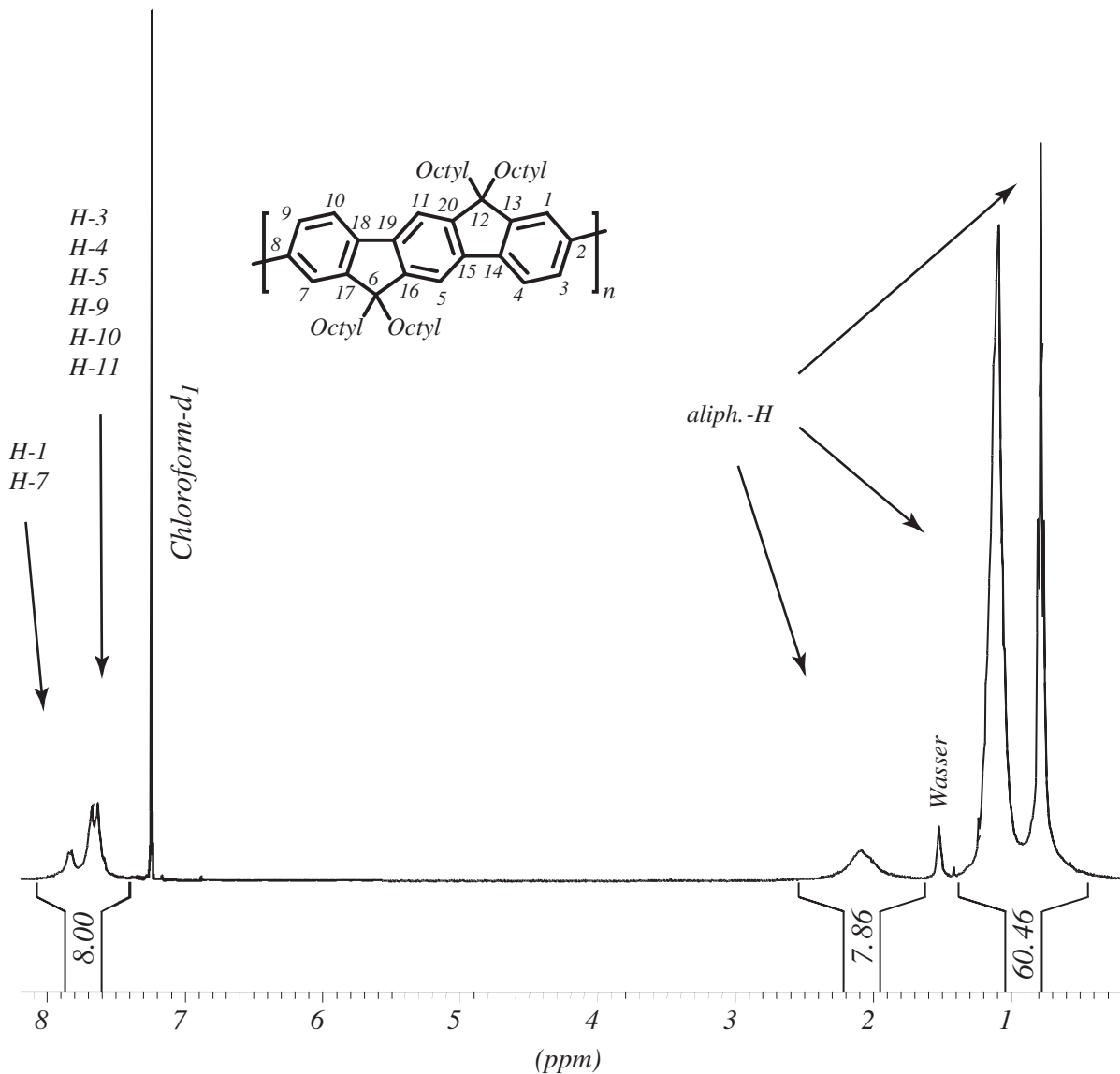


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, $\text{Chloroform-}d_1$, 306 K) des 2,8-Polytetraoctyl-IFs **28a**.

Molekulargewichtsbestimmung

Das Molekulargewicht der erhaltenen Polymere wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Als Eluent wurde Toluol wegen seines guten Löslichkeitsverhaltens gegenüber den steifen Polymeren **28a** und **28b** gewählt. Polystyrol wurde als Kalibriersubstanz verwendet, da es für einen breiten Molekulargewichtsbereich zur Verfügung steht. Aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus der steifen Polymere (rigid-rod),

sind deren hydrodynamische Volumina verschieden von denen des Polystyrols (coil). Dieser Effekt ist besonders gut bei der Umwandlung des aliphatischen Vorläuferpolymers des PPPs (ICI-Route, siehe **Kapitel 1.2.2**) zum konjugierten, steifen PPP bekannt. Mit steigendem Grad der Umwandlung erhält man fälschlicherweise höhere Werte für das Molekulargewicht^[54]. Der Vergleich von Daten der Lichtstreuung mit den Daten der GPC bei verschiedenen PFs **24** hat gezeigt, daß die Werte der GPC-Messungen den tatsächlichen Wert um den Faktor 2.0-3.0 übertreffen^[76]. Der Vorteil der Molekulargewichtsbestimmung durch GPC gegenüber den Absolutmethoden liegt in der Einfachheit und im geringen Substanzverbrauch. Durch Beibehaltung von identischen Meßbedingungen (gleiche Kalibrierkurve, Säule und Lösungsmittel) wird außerdem ein relativer Vergleich der Molekularmassen eines Polymers möglich.

Die GPC-Untersuchungen der Polymere **28a** und **28b** zeigen, daß die optimierte Yamamoto-Kupplung trotz ihrer Einfachheit zu hohen Molekulargewichten führt (**Tabelle 2**). Bei den hohen M_n -Werten hat das Polymer, wie später gezeigt wird, längst seine effektive Konjugationslänge (EKL) erreicht. Die höhere Polydispersität des Octyl-PIFs **28a** gegenüber dem Ethylhexyl-PIF **28b** wird durch seine geringere Löslichkeit und partielle Gelbildung während der Polymerisation verursacht. Die exzellente Verarbeitbarkeit, gute Löslichkeit in Toluol und hohes Molekulargewicht machen diese Polymere zum geeigneten Kandidaten für PLEDs.

Polymere	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PD
<i>Octyl-PIF 28a (THF, PPP-Kalibrierung)</i>	2.2×10^4	9.9×10^4	4.5
<i>Octyl-PIF 28a (Toluol, PS-Kalibrierung)</i>	3.3×10^4	1.7×10^5	5.2
<i>Ethylhexyl-PIF 28b (Toluol, PS-Kalibrierung)</i>	3.9×10^4	1.1×10^5	2.8

Tabelle 2: Molekulargewicht der Polymere **28a** und **28b** ermittelt durch GPC.

3.1.5.3 Thermische Untersuchungen der Polymere

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) der beiden Polymere **28a** und **28b** zeigt ihre ausgezeichnete thermische Stabilität. Der Abbau findet erst weit oberhalb von 300 °C statt (Heizrate 10 °C / min) (**Tabelle 3**). Die geringere Thermostabilität der Polymere **28a** und **28b**

gegenüber dem unsubstituierten PPP **10** (stabil bis ca. 550 °C)^[145, 146] ist hauptsächlich durch die Extrusion der leicht abspaltbaren Alkylgruppen zu begründen. Die erhaltenen Werte für **28a** und **28b** sind vergleichbar mit denen der alkylsubstituierten PF **24**^[78, 80, 81].

	<i>Octyl-PIF 28a</i>	<i>Ethylhexyl-PIF 28b</i>
Maximale Stabilität	340 °C	310 °C
5% Gewichtsverlust	420 °C	380 °C
Maximaler Abbau	580 °C (59 %)	590 °C (58 %)

Tabelle 3: TGA der Polymere **28a** und **28b**.

Abtast-Kalorimetrie (DSC)

Die Abtast-Kalorimetrie (DSC) zeigt für das Octyl-PIF **28a** zwei exotherme Phasenumwandlungen beim langsamen Abkühlen von 300 °C (10 K / min). Diese

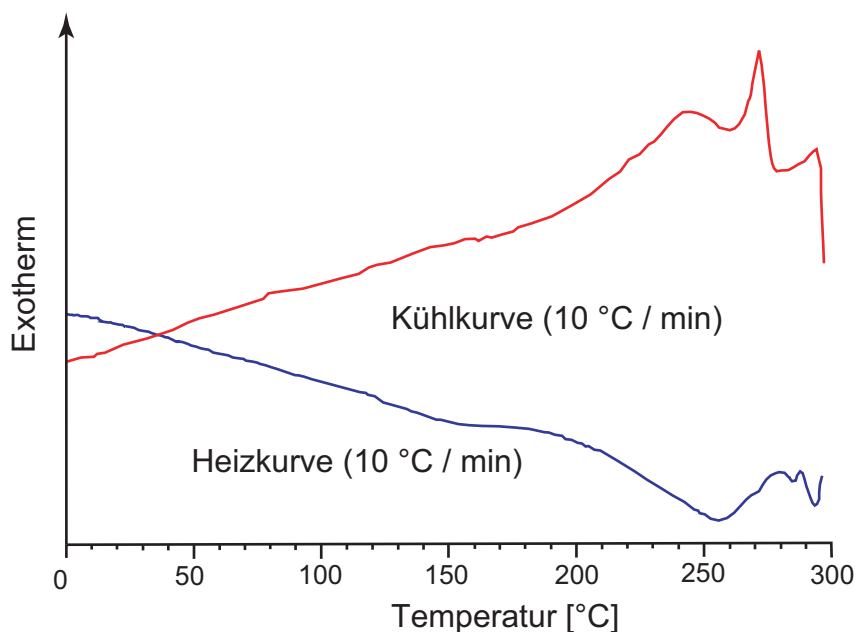


Abbildung 18: DSC des Polymers **28a**.

Umwandlungen treten bei 270 °C und 250 °C auf, wobei der Peak bei 250 °C auf eine Kristallisation der Probe hindeutet. Beim Erwärmen der abgekühlten Probe (10 K / min) beobachtet man endotherme Phasenumwandlungen bei 260 °C und 295 °C (**Abbildung 18**). Im Gegensatz zu Octyl-PIF **28a** beobachtet man bei dem Etylhexyl-PIF **28b** durch Abkühlen

der Probe von 300 °C lediglich eine exotherme Phasenumwandlung bei 221 °C (10 K / min), verursacht durch die Kristallisation der Substanz. Während des Aufwärmens der Probe beobachtet man den entsprechenden Phasenübergang bei 284 °C (endotherm) (**Abbildung 19**).

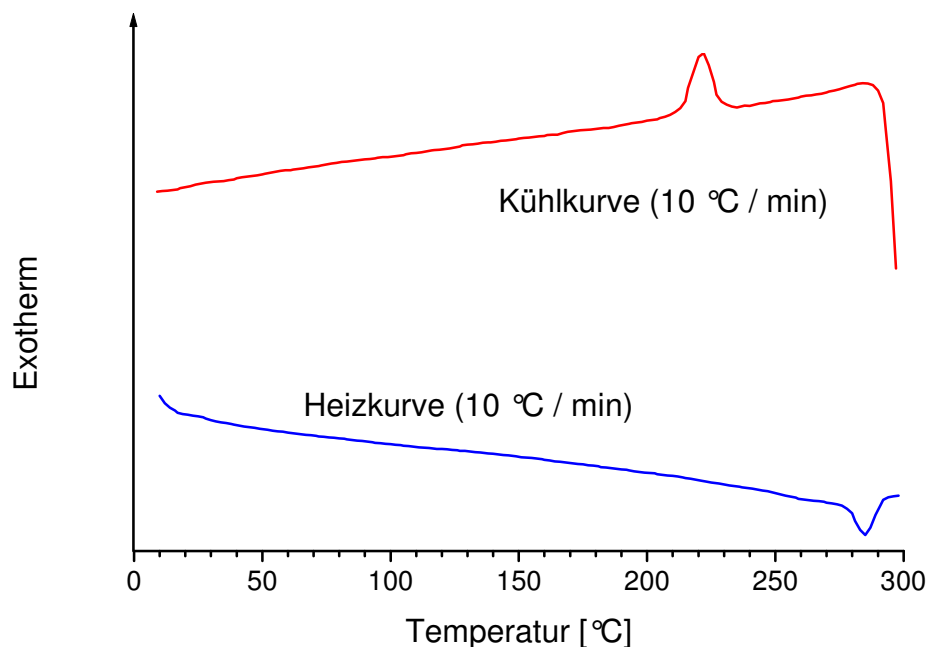


Abbildung 19: DSC des Polymers **28b**.

Ein Grund für das unterschiedliche thermische Verhalten der beiden Polymere liegt sicherlich in den verschiedenen Seitengruppen der beiden Polymere **28a** und **28b**, deren Packungsverhalten, und deren entsprechendem Raumbedarf im Festkörper. Entsprechend des Octyl-PIFs **28a** erhält man bei der DSC-Untersuchung von Dioctyl-PF **24** in der Heizkurve mehrere endotherme Phasenumwandlungen zwischen 125 und 156 °C. Jedoch zeigt die Kühlkurve im Gegensatz zu Octyl-PIF **28a** lediglich eine exotherme Umwandlung bei 81 °C^[80]. Dies kann durch unterschiedliche Heizraten verursacht worden sein, da für das Octyl-PIF **28a** eine Heizrate von 10 K / min und für Dioctyl-PF **24** eine Rate von 20 K / min gebraucht wurde. Die Form und Größe der Signale in der DSC ist abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit^[147]. Außerdem ändert sich das DSC-Verhalten des Dioctyl-PFs **24** sehr stark durch die Vorbehandlung der Probe^[80]. Das Ethylhexyl-PF **24** weist, wie das Ethylhexyl-PIF **28b**, lediglich ein endothermes Signal in der Heizkurve bei 167 °C, und ein exothermes der Kühlkurve bei 132 °C^[81] auf. Wie aus den Daten ersichtlich, werden die

Phasenumwandlungen von PF **24** bei weit tieferen Temperaturen als bei dem entsprechenden PIF **28a** und **28b** registriert. Der Grund hierfür liegt in der steiferen Struktur der PIFs **28**. Wegen der noch höheren Steifigkeit von LPPPs **20** zersetzt sich das Polymer, bevor es zu einer thermotropen Phasenumwandlung kommen kann^[68, 69]. Um eine bessere Interpretation der verschiedenen Phasen zu ermöglichen, werden temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der beiden Polymere **28a** und **28b** im weiteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert. Außerdem werden die verschiedenen Polymerphasen mit Hilfe des Polarisationsmikroskops untersucht.

3.1.6 Optische Untersuchung der Polyindenofluorene 28a und 28b

3.1.6.1 Absorptions- und Photolumineszenzspektren in Lösung

Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren der beiden Polymere **28a** und **28b** wurden zunächst in verdünnter Lösung in Chloroform aufgenommen. Das Absorptionsmaximum des Ethylhexyl-PIFs **28b** ($\lambda_{\text{Abs.max.}} = 408 \text{ nm}$) (**Abbildung 21**) ist gegenüber Octyl-PIF **28a** ($\lambda_{\text{Abs.max.}} = 416 \text{ nm}$) (**Abbildung 20**) um 8 nm hypsochrom verschoben. Das Absorptionsspektrum des Dioctyl-PFs **24** ($\lambda_{\text{Abs.max.}} = 389 \text{ nm}$) weist eine bathochrome Verschiebung um 6 nm gegenüber dem Diethylhexyl-PF **24** ($\lambda_{\text{Abs.max.}} = 383 \text{ nm}$) auf^[81, 148]. Das PL-Spektrum von Ethylhexyl-PIF **28b** ($\lambda_{\text{Em.max.}} = 428 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 390 \text{ nm}$) ist im Vergleich zu Octyl-PIF **28a** ($\lambda_{\text{Em.max.}} = 432 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 390 \text{ nm}$) um 4 nm blau verschoben. Die PL-Spektren des Dioctyl-PFs **24** ($\lambda_{\text{Em.max.}} = 420 \text{ nm}$) und Diethylhexyl-PFs **24** ($\lambda_{\text{Em.max.}} = 415 \text{ nm}$) zeigen eine Verschiebung um 5 nm^[81, 148]. Aus den genannten Daten wird ersichtlich, daß die Variation der Substituenten zu einer schwachen Änderung der Torsionswinkel in der Polymerhauptkette führt. Da diese Substituenten sich nicht in der ortho-Position der aromatischen Wiederholungseinheiten befinden, wie es beim PPP **14**^[60, 61] der Fall ist, kommt es nur zu geringfügigen Unterschieden. Hierbei stellen die verzweigten Ethylhexylgruppen eine größere sterische Hinderung als die geraden Octyl-Einheiten dar, wodurch es zu der beobachteten Blauverschiebungen der Maxima kommt. Die verschiedenen Absorptions- und Fluoreszenzmaxima führen zu unterschiedlichen Stokes-Shifts der beiden Polymere. Der Stokes-Shift wird als Differenz zwischen Fluoreszenz- und Absorptionsmaximum definiert und ist proportional zu den Änderungen der Molekulargeometrie beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand. Für aromatische Systeme stellt dies den Unterschied zwischen dem benzoiden Grundzustand und

dem angeregten para-chinoiden Zustand dar^[149]. Aus diesem Grund ist der Stokes-Shift umso kleiner, je planarer das Polymer ist. Für das Octyl-PIF **28a** beträgt der Stokes-Shift 16 nm, wohingegen das Ethylhexyl-Derivat **28b** einen Stokes-Shift von 20 nm aufweist. Die Ursache für die unterschiedlichen Werte liegt, wie schon erwähnt, in der höheren Raumaufüllung der verzweigten Alkylsubstituenten im Vergleich zu linearen Octylketten, was die Planarisierung des Ethylhexyl-PIFs **28b** gegenüber Octyl-PIF **28a** erschwert. Dieser Effekt ist beim PF **24** weniger dramatisch. Der Stokes-Shift beim Octyl-PF beträgt 32 nm im Vergleich zum Ethylhexyl-PF mit 31 nm. Die Abhängigkeit des Stokes-Shifts vom Planarisierungsgrad der Polymerhauptkette wird durch den Vergleich von LPPP **20**^[68, 69] und PF **24**^[81, 148] ersichtlich. Bei dem LPPP **20** erhält man durch die planare Struktur einen Stokes-Shift von lediglich 10 nm, wohingegen man beim PF **24**, mit einem geringeren Planaritätsgrad, eine Verdreifachung dieses Wertes beobachtet (32 nm). Die Werte des Stokes-Shifts von 16 nm für das Octyl-PIF **28a** bzw. 20 nm für das Ethylhexyl-PIF **28b** liegen somit zwischen denen von LPPP **20** und PF **24**.

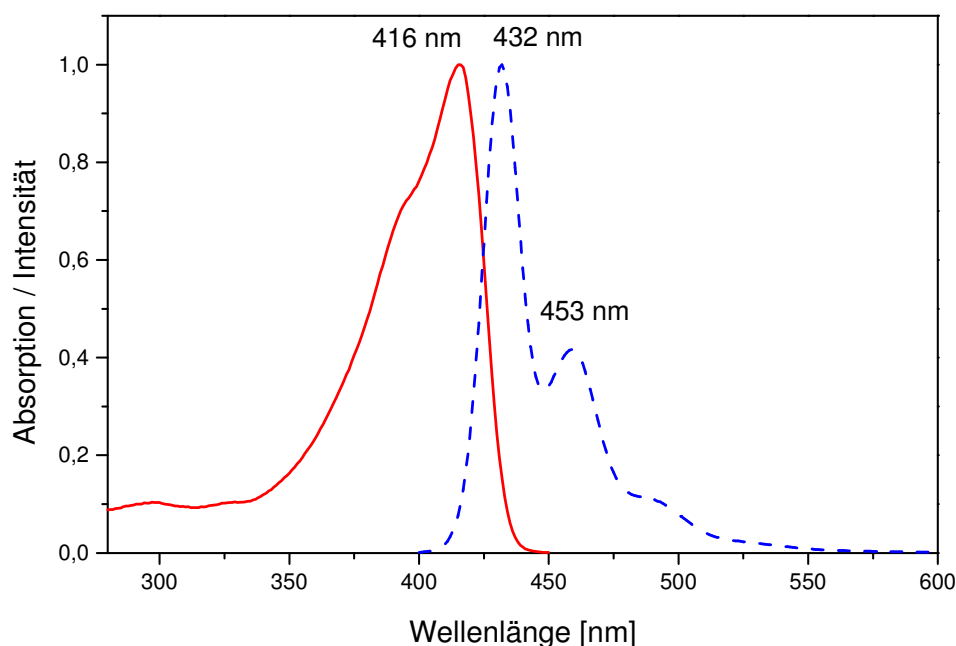


Abbildung 20: UV- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$) des Octyl-PIFs **28a**.

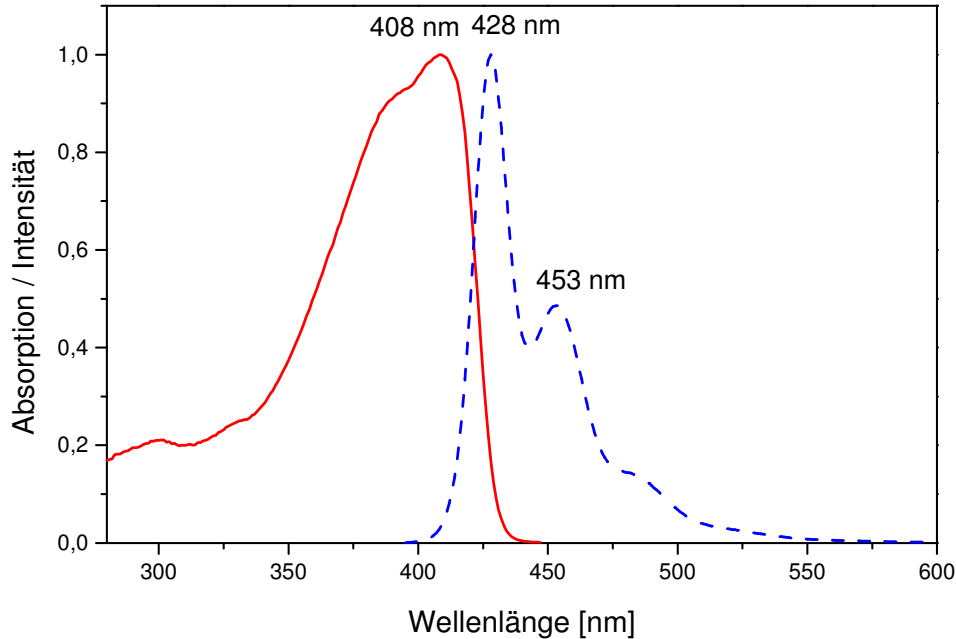


Abbildung 21: UV- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$) des Ethylhexyl-PIFs **28b**.

3.1.6.2 Aggregationsverhalten der konjugierten Polymere in Lösung

Die optischen und elektronischen Eigenschaften konjugierter Polymere sind stark abhängig einerseits von deren molekularer und andererseits von deren supramolekularer Struktur. Eine besondere Rolle spielt die Wechselwirkung der π -konjugierten Polymere mit dem delokalisierten π -System benachbarter Polymerstränge. Hierbei kann es zur Ausbildung von Aggregaten oder Excimeren kommen. Excimere entstehen durch Wechselwirkung der π -Orbitale zweier Polymerketten, wenn eine der Ketten durch Photonen angeregt wird^[150-154], d. h. sich im angeregten Zustand befindet. Bei den Grundzustandsaggregaten findet die π - π -Wechselwirkung benachbarter Polymerketten bereits im Grundzustand statt^[70, 74, 95]. Durch Entstehung von Aggregaten und Excimeren befindet sich das Exciton nicht mehr auf einer einzelnen Kette, sondern auf benachbarten Makromolekülen. Dadurch verringert sich die Energie des Excitons, und man beobachtet eine bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden. Konjugierte Polymere besitzen eine steife Hauptkette, wodurch es zu

intermolekularen Wechselwirkungen kommen kann. In dieser Arbeit wird von Aggregaten als Oberbegriff für Excimere und Aggregate gesprochen.

Aggregationsverhalten der Homopolymere 28a und 28b in Lösung

Das Auftreten von Aggregatbanden in Absorptions- und Photolumineszenzspektren wurde bereits bei Polythiophenen^[155-158], Polythiazolen^[155, 159], Poly-p-phenylenethinylenen^[160-162], PPVs **3**^[163-165], PFs **24**^[76, 148, 166], LPPPs **20**^[74], Polydiacetylenen^[167] und andere konjugierte Polymere untersucht. Hierfür wurde das Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und durch die sukzessive Zugabe eines "Nicht-Lösungsmittels" die Bildung von Aggregaten initiiert.

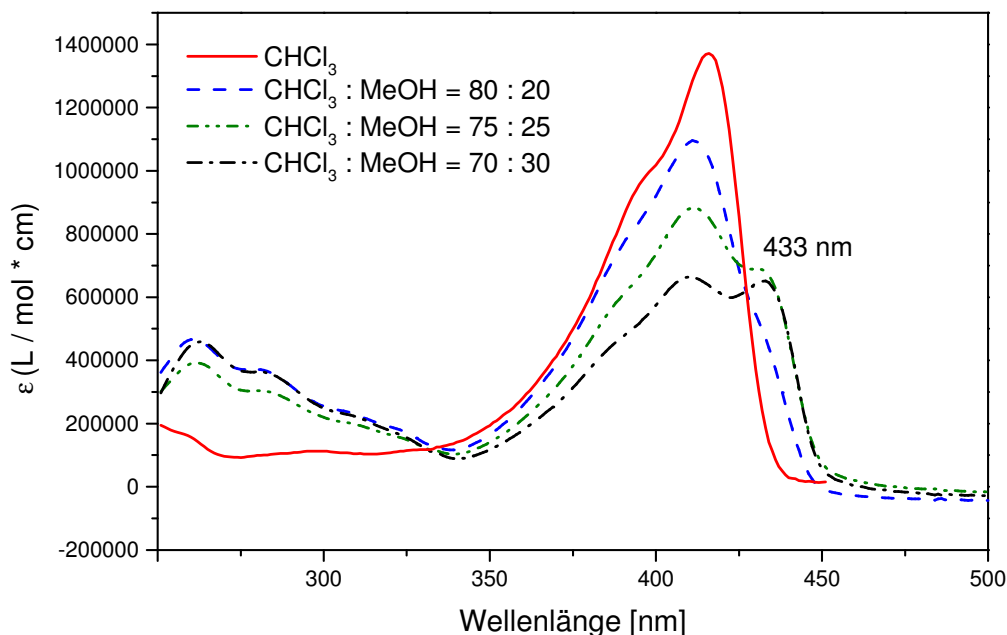


Abbildung 22: Entstehung aggregatsassoziierte Bande in den Absorptionsspektren von **28a** in Chloroform / Methanol-Mischungen.

Um das Aggregationsverhalten der Homopolymere **28a** und **28b** zu untersuchen, wurde als kompatibles Lösungsmittel Chloroform und als "Nicht-Lösungsmittel" Methanol verwendet. Man beobachtet in den Absorptionsspektren des octylsubstituierten Derivates bereits bei einem Methanolgehalt von 20 % die Entstehung einer neuen bathochromen Bande bei 433 nm. Die Methanolzugabe bewirkt außerdem die Blauverschiebung des

Absorptionsmaximums um 6 nm von 416 auf 410 nm. Durch weitere Zugabe von Methanol steigt die relative Intensität der roten Bande (433 nm). Es kommt zu einer drastischen Abnahme der Absorptionskoeffizienten mit steigendem Gehalt an Methanol (**Abbildung 22**).

Für das Ethylhexyl-PIF **28b** treten unter den gleichen Bedingungen keine Aggregatbanden auf, obwohl die Lösung mit steigender Konzentration an Methanol zunehmend trüb wird, und das Polymer ausfällt. Man beobachtet lediglich eine Abnahme der Absorptionskoeffizienten.

Die Aggregation verändert das Photolumineszenzspektrum viel stärker als das Absorptionsspektrum. Mit zunehmender Konzentration an Methanol verschwindet das Emissionsmaximum bei 432 nm (reines Chloroform), und es entstehen neue Banden bei 444, 470, 503 und 545 nm. Der Stokes-Shift nimmt außerdem um 5 nm ab (16 nm in Chloroform, 11 nm in Chloroform / Methanol : 70 / 30) (**Abbildung 23**). Die Intensität des emittierenden Lichts nimmt drastisch mit zunehmendem Methanolgehalt ab.

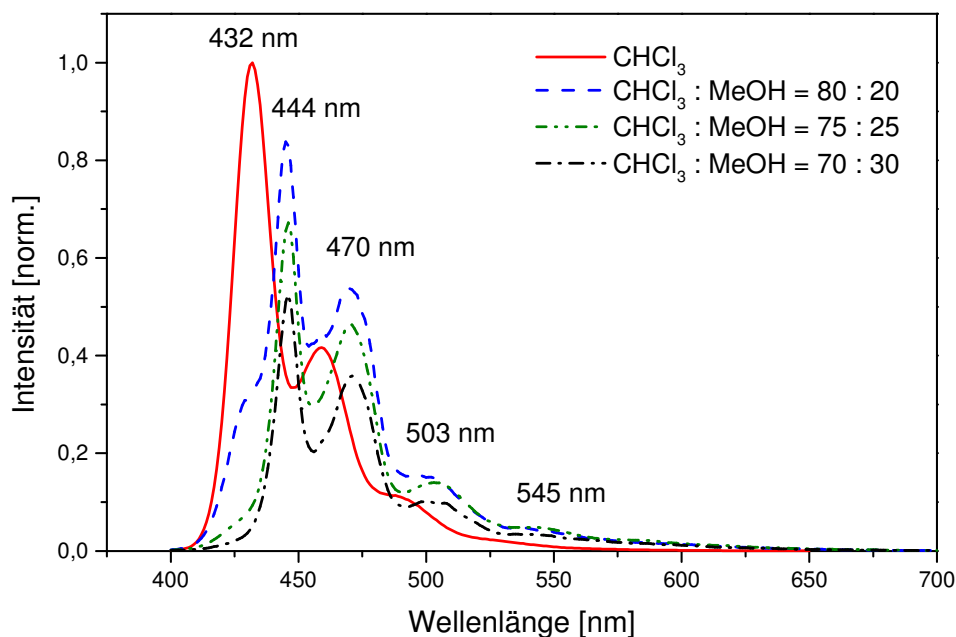


Abbildung 23: Entstehung aggregatassoziierter Banden in den Emissionsspektren von **28a** ($\lambda_{exc.} = 390$ nm) in Chloroform / Methanol-Mischungen.

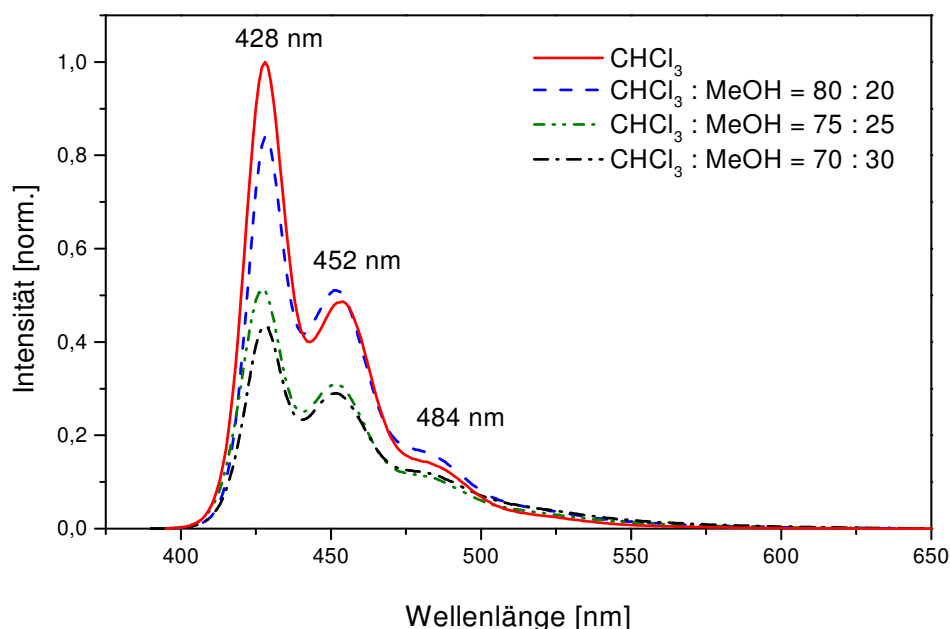
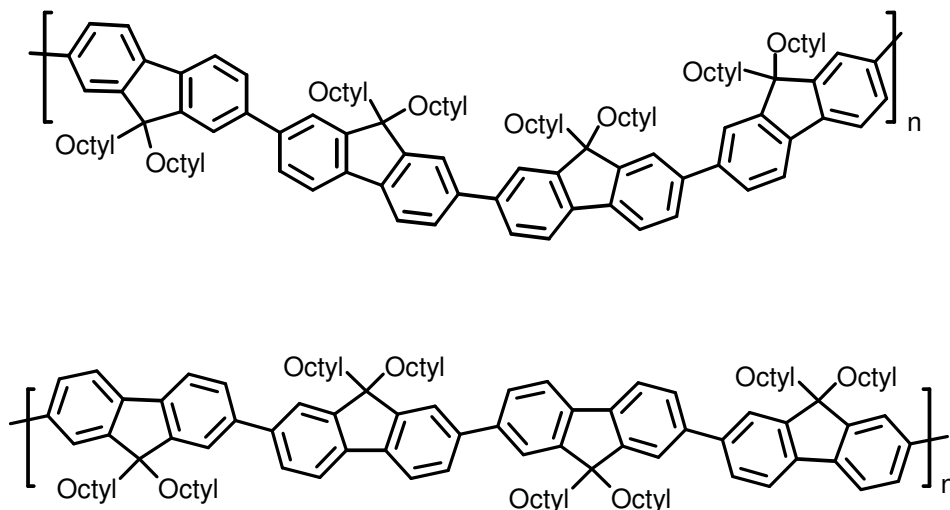


Abbildung 24: Emissionsspektren von **28b** ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$) in Chloroform / Methanol-Mischungen.

Die Photolumineszenzspektren des Ethylhexyl-PIFs zeigen keine zusätzlichen Banden, jedoch eine Abnahme der Emissionsintensität. Durch die Zugabe von Methanol fällt das Polymer aus, und dessen Konzentration in Lösung nimmt ab. Hierbei kommt es zur Abnahme der Signalintensität.

Ähnliche Effekte wurden von Bradley et. al.^[76, 148, 166] bei Octyl-PF **24** gezeigt. Nach Bradley sind die auftretenden bathochromen Banden lediglich durch intramolekulare und nicht wie bei Aggregaten durch intermolekulare Wechselwirkungen zu erklären. Durch die Zugabe des "Nicht-Lösungsmittels" kommt es zur teilweisen Planarisierung der Polymerhauptkette. Hierbei entstehen 2_1 -helikale Strukturen, die zur Verstreckung der Polymerhauptkette führen (**Schema 18**). Man beobachtet im UV- und Photolumineszenzspektrum neue Banden größerer Wellenlänge und eine Abnahme des Stokes-Shifts. Die Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden durch Zugabe eines "Nicht-Lösungsmittels" wird beim LPPP **20** nicht beobachtet, da die Polymerhauptkette hierbei bereits im planarisierten Zustand vorliegt. Jedoch weist das PL-Spektrum des LPPP-Films eine neue Bande bei 550 nm, welche auf Aggregation zurückzuführen ist, da es ja zu keiner zusätzlichen Planarisierung der

Polymerhauptkette kommen kann. Aus diesem Grunde werden auch die Emissionsbanden bei 550 nm im PF-Film als Aggregatbanden bezeichnet^[74, 93].



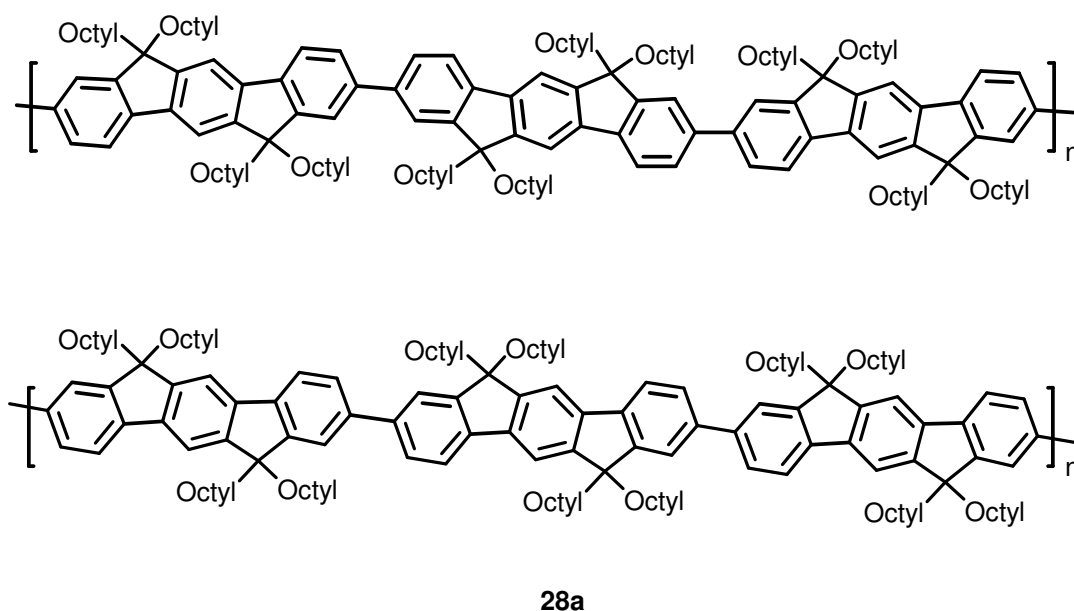
24

Schema 19: Konformere des Octyl-PFs 24.

Bliznyuk et al.^[142] erklären hingegen das Auftreten der bathochromen Signale bei 550 nm durch partielle thermische / photooxidative Degradation des Polymers. Die Rotverschiebung kann bereits bei geringem Zersetzungsgrad des Polymers, aufgrund eines effizienten Energietransfers, stark ausgeprägt sein. List et al.^[168] sehen den Grund für das Auftreten von Banden bei 550 nm in der Entstehung von Fluorenol in der Polymerhauptkette. Hierbei kommt es wiederum zu einem effizienten Energietransfer von Fluorengruppen auf das Fluorenol. Die Entstehung dieser bathochrome Bande (550 nm) war unter den Untersuchungsbedingungen unabhängig von der Seitengruppe. Bliznyuk^[142] benutzte Dioctyl-PF und List^[168] Dihexahydrofarnesyl-PF. Die bathochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden wurde lediglich bei Octyl-PIF **28a** und nicht bei der Ethylhexyl-PIF **28b** beobachtet, obwohl beide Materialien unter gleichen Bedingungen untersucht wurden. Da die beiden Polymeren **28a** und **28b** unter den gleichen Bedingungen synthetisiert wurden kann eine alleinige Oxidation des Octyl-PIFs **28a** beinahe ausgeschlossen werden. Aus den genannten Gründen ist die aufkommende Bande bei 545 nm lediglich durch den Octyl-Substituenten und nicht oxidative zu erklären.

Eine Streckung der Polymerhauptkette durch die Entstehung von 2_1 -helikale Strukturen dürfte bei der Aggregation von PIF **28** eine geringere Rolle spielen als beim PF **24**. Im PF **24** bilden die Bindungen zu der jeweiligen nächsten Fluoren Einheit einen Winkel von 161° ^[76].

Im PIF **28** hingegen beträgt dieser Winkel 180° . Die neu entstandenen bathochromen Banden im Octyl-PIF **28a**, durch die Zugabe von Methanol, können nicht durch eine Verstreckung des Polymers entstanden sein (**Schema 20**). Der Grund hierfür liegt eher in der zusätzlichen Planarisierung der Polymerhauptkette. Dies spiegelt sich auch in der Abnahme des Stokes-Shifts von 16 nm auf 11 nm ab. Die vollständige Einebnung der Polymerhauptkette findet jedoch aus sterischen Gründen (Wasserstoffwechselwirkung in ortho-Position zur C-C-Bindung der Wiederholungseinheiten) nicht statt, da man sonst die entsprechenden Wellenlängen der LPPP **20** ($\lambda_{\text{Abs.max.}} = 440 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em.max.}} = 450 \text{ nm}$) erhalten würde.



Schema 20: Konformere des Octyl-PIFs 28a.

Im Gegensatz zu linearen Octylgruppen verhindern die verzweigten Ethylhexylgruppen die Planarisierung der Polymerhauptkette durch ihren größeren Volumenbedarf. Man beobachtet für das Ethylhexyl-PIF **28b** keine Veränderung der Absorptions- und Emissionsmaxima unter den gleichen Bedingungen wie beim Octyl-PIF **28a**, obwohl das Polymer schon bei geringer Konzentration an Methanol ausfällt. Beim Ethylhexyl-PF **24** verhindern die sterisch anspruchsvolleren Ethylhexyl-Gruppen, im Gegensatz zu Dioctyl-PF, die Verstreckung und somit die Planarisierung der Polymerhauptkette^[169]. Dadurch bleiben auch die Absorptions- und Emissionsbanden unverändert. Das Ethylhexyl-PIF **28b** dürfte wegen seiner geringeren Tendenz zur Planarisierung und Veränderung der Emissionswellenlänge, verglichen mit Octyl-PIF **28a**, einen geeigneteren Kandidaten für PLEDs darstellen.

3.1.6.3 Aggregationsverhalten der Homopolymere im Film

Das Emissionsverhalten der Polymere im Film ist besonders wichtig für deren Nutzung in PLEDs. Außerdem ist die Photolumineszenz sensitiver gegenüber Aggregation als die UV-Absorption. Aus den genannten Gründen wurden hauptsächlich Photolumineszenzspektren der Polymerfilme zur Bewertung des Aggregationsverhaltens herangezogen. Hierfür wurden Filme durch Tropf- und Schleuderverfahren hergestellt und untersucht.

Durch Tropfverfahren hergestellte Filme

Für die Herstellung der Filme durch Tropfverfahren wurde das Polymer **28** in Chloroform gelöst und tropfenweise auf das Substrat (Quarz) aufgetragen. Die Abdampfgeschwindigkeit des Lösungsmittels spielt eine große Rolle für die Entstehung von geordneten Filmen. Um ein schnelles Verdunsten des Lösungsmittels zu ermöglichen, wurde ein Föhn benutzt (Film 1; **Abbildung 25**), wohingegen das Verdampfen des Lösungsmittels in

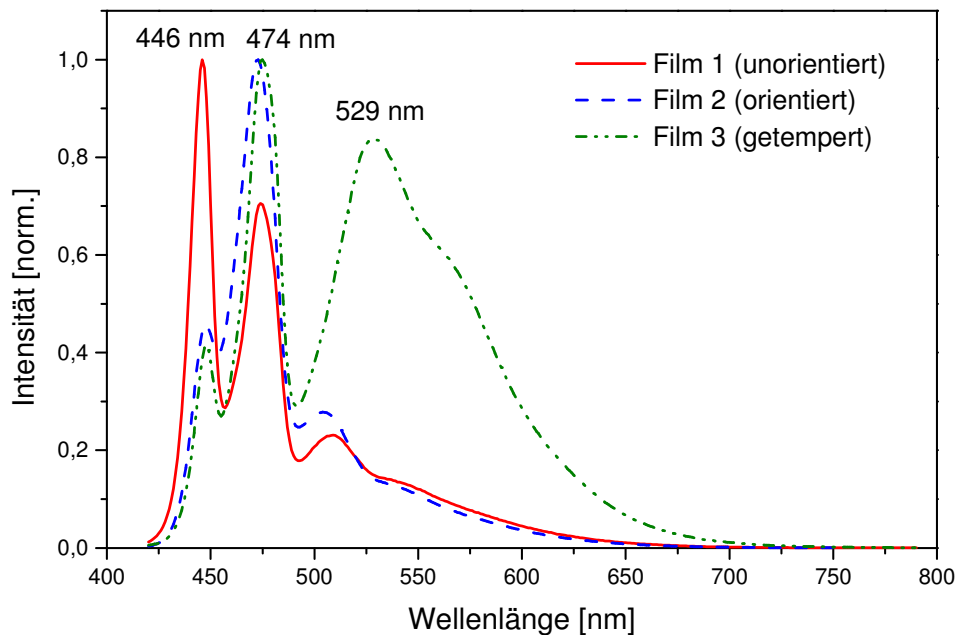


Abbildung 25: Emissionsspektren von Octyl-PIF **28a** hergestellt durch Tropfverfahren ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$).

einer Kammer mit Chloroform eine langsame Evaporation ermöglichte (Film 2; **Abbildung 25**). In den Photolumineszenzspektren der beiden Filme ist das Emissionsmaximum (432 nm) des Polymers **28a** in Lösung nicht vorhanden. Man beobachtet hingegen Maxima bei 446 nm

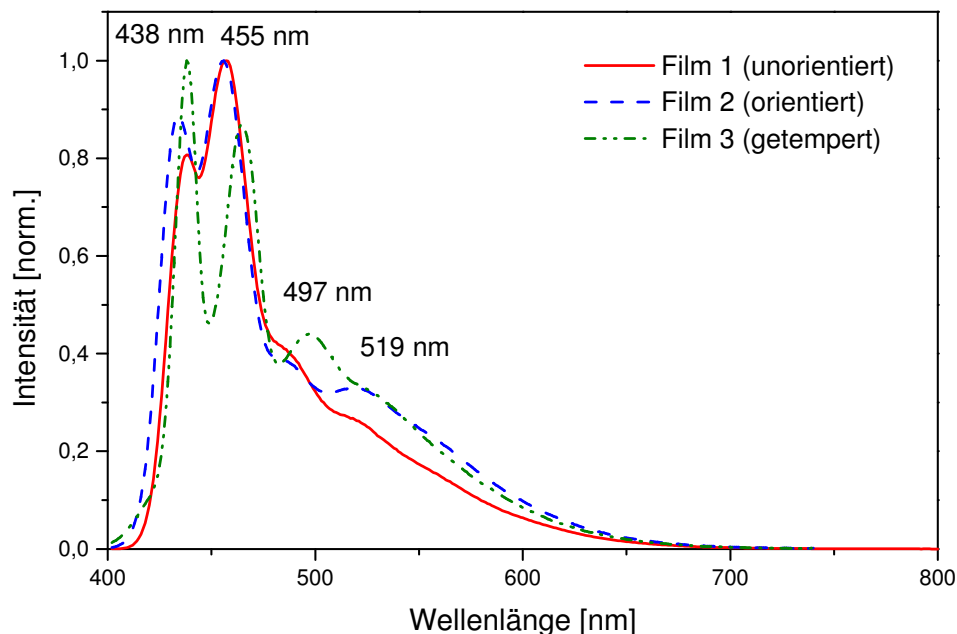


Abbildung 26: Emissionsspektren von Ethylhexyl-PIF **28b** hergestellt durch Tropfverfahren ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$).

für Film 1 und 474 nm für Film 2. Außerdem erscheint eine breite Aggregatbande bei ca. 550 nm. Das langsame Verdampfen des Lösungsmittels unterstützt die Wechselwirkung der Polymerhauptketten. Der Film 2 wurde unter N_2 -Atmosphäre für kurze Zeit auf 300 °C erhitzt und langsam abgekühlt. Man erhält hierbei die bekannten Banden bei 444 und 474 nm. Die Banden bei 529 und 573 nm sind intensiver als in den beiden nicht getemperten Filmen. Sie können sowohl durch Aggregation als auch durch geringe Zersetzung des Polymers **28a** zustande kommen. Bei diesen hohen Temperaturen kann eine Zersetzung des Polymers nicht völlig ausgeschlossen werden. Jedoch können, wie später in diesem Kapitel gezeigt wird, solche Aggregatbanden auch bei nicht getemperten Filmen auftreten. Diese Banden werden beim LPPP **20** bereits nach dem Schleudern des Materials auf einem Glaträger beobachtet und als Aggregatbande bezeichnet^[93].

Nach dem gleichen Verfahren wurden Filme von Ethylhexyl-PIF **28b** präpariert. Als Lösungsmittel wurde wiederum Chloroform benutzt, welches unter den gegebenen Bedingungen sowohl schnell (Film 1; **Abbildung 26**) als auch langsam (Film 2; **Abbildung 26**) verdunstete. Die so erhaltenen Filme zeigen ähnliche Eigenschaften wie die des Octyl-PIFs **28a**. Man beobachtet Emissionsbanden bei 434, 455 und 487 nm mit einer rot verschobenen Schulter bei 519 nm. Die Aggregatbande ist beim Film 2 stärker ausgeprägt, da sich die steifen Ketten durch langsame Evaporation besser ordnen können. Der getemperte Film (Film 3, **Abbildung 26**) zeigt im Gegensatz zu Octyl-PIF keine größere Aggregationstendenz als nicht getemperte Filme. Die verzweigten Ethylhexylseitengruppen sind wegen ihres größeren Volumens eher in der Lage, die Aggregation zu unterdrücken als die Octylgruppen. Diese Daten stehen im Einklang mit den Absorptions- und Emissionsverhalten der beiden Polymere **28a** und **28b** in der Lösung.

Durch Schleuderverfahren hergestellte Filme

Das Schleuderverfahren ist die wichtigste Methode zur Herstellung von

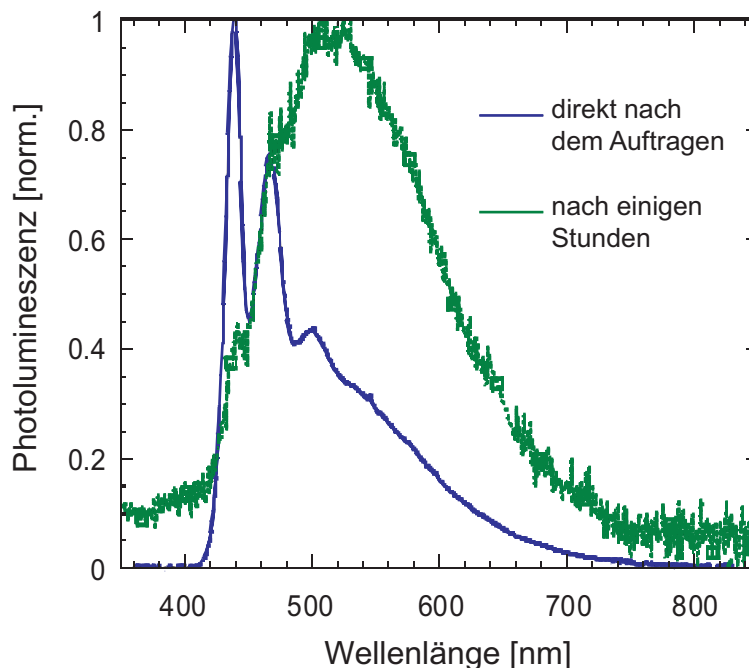


Abbildung 27: Emissionsspektren von Octyl-PIF **28a** hergestellt durch Schleuderverfahren.

monochromatischen PLEDs. Bei diesem Verfahren wird die Polymerlösung auf ein rotierendes

Substrat gegeben. Als Lösungsmittel für die PIFs **28** wurde eine Mischung von verschiedenen Xylenen verwendet, da die Anwendung von Chloroform wegen der möglichen Entstehung von Carbenen beim Betrieb von LEDs umstritten ist. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels ist bei diesem Verfahren hoch, allerdings verdampfen die Lösungsmittelreste langsam, da der Film lediglich in der Stickstoffatmosphäre trocknet. Es wurde ein 70 nm (bestimmt durch Dektak) dicker Film erhalten. Das direkt nach dem Auftragen des Polymers **28a** aufgenommene Photolumineszenzspektrum zeigt ein Maximum bei 442 nm. Man beobachtet weitere Banden bei 467, 503 und eine Schulter bei 540 nm (**Abbildung 27**). Wird nun das Emissionsspektrum des gleichen Filmes einige Stunden nach der Präparation aufgenommen, beobachtet man nur die Aggregatbanden bei 510 und 525 nm. Die Entstehung der Aggregatbande ist durch den hohen Siedepunkt des Xylols zu erklären. Obwohl die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels beim Schleuderverfahren hoch ist, kann das Xylol nicht vollständig in der kurzen Zeit entfernt werden. Die Lösungsmittelreste im Film verdampfen nur langsam, wodurch es offensichtlich zur Bildung von Aggregaten kommt.

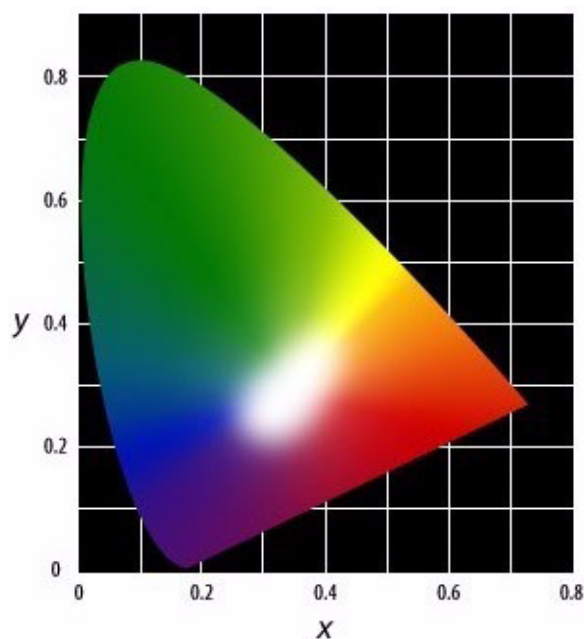


Abbildung 28: CIE-Farbtafel

Dadurch emittiert das Polymer nicht mehr im blauen Bereich, sondern im grünen also mit CIE-Farbkoordinaten: $x = 0.31$; $y = 0.39$.

Auf einer Farbtafel (**Abbildung 28**) lassen sich alle Farben durch einen Tripel von geeigneten Primärfarbreizen (**rot**, **grün** und **blau** RGB oder **cyan**, **magenta** und **gelb** CMG) bei

entsprechenden Dosierung darstellen. Die Farben sind also Vektoren in einem Farbraum. Eine Projektion der 3D-Farbkoordinaten auf eine Ebene ergibt eine Farbtafel. In ihr ist noch Information über Farbton und Sättigung, aber keine Information über Helligkeit mehr enthalten. Die Farborte der additiven Mischungen von zwei Farbreizen liegen auf der Verbindungsgeraden der Farborte der beiden Reize. Markiert man nun ein Dreieck von Farbreizen, so können alle Farben innerhalb des Dreiecks durch Farben der Eckpunkte in additiver Farbenmischung erzeugt werden.

Unter den gleichen Bedingungen, die zur Herstellung von Filmen aus Octyl-PIF **28a** führten, wurden auch Filme aus Ethylhexyl-PIF **28b** präpariert. Bei dem 75 nm (bestimmt durch Dektak) dicken Film aus Ethylhexyl-PIF **28b** beobachtet man keinen großen Unterschied in den Photolumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Zeit (**Abbildung 29**). Zwar ist die Aggregatbande bei dem gealterten Film stärker ausgeprägt, sie stellt jedoch im

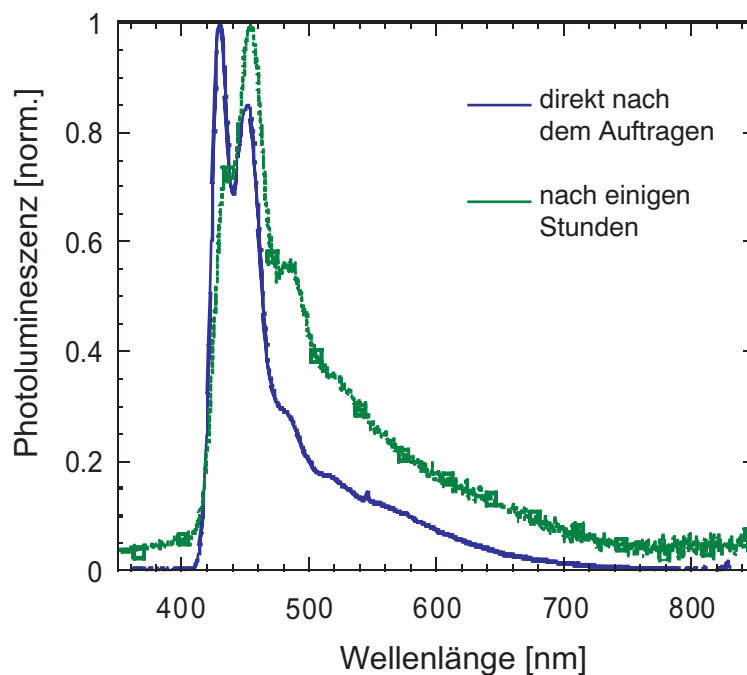


Abbildung 29: Emissionsspektren von Ethylhexyl-PIF **28b** hergestellt durch Schleuderverfahren.

Gegensatz zu Octyl-PIF **28a** nicht die Hauptbande der Emission dar. Das Polymer **28b** ist deswegen auch ein Blauemitter (CIE-Koordinaten: $x = 0.22$; $y = 0.20$).

Die auftretenden bathochromen Banden sind hierbei lediglich durch den Grad der Aggregation zu erklären. Die geschleuderten Filme der beiden Polymere **28a** und **28b** wurden

unter Inertbedingungen aufbewahrt und nicht getempert, deshalb kann auch eine thermische und oxidative Zersetzung des Materials ausgeschlossen werden.

Die Aggregation beeinflusst auch stark die Photolumineszenz-Quantenausbeute der Polymerfilme. Die PL-Quantenausbeute (η) ist definiert als:

$$\eta = \frac{\text{Anzahl der emittierten Photonen}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}}$$

Die Bestimmung der PL-Quantenausbeute erfolgte mit einer "Integrated Sphere"-Meßanordnung. Diese Messungen wurden an der Universität von Cambridge in der Gruppe von Prof. Dr. R. Friend an den nach dem Schleuderverfahren hergestellten Filmen durchgeführt. Durch Anregung mit Laserpulsen eines HeCd-Lasers bei 325 nm wurde für das Octyl-PIF **28a** $\eta = 24 \%$ und für das Ethylhexyl-PIF **28b** $\eta = 37 \%$ ermittelt. Wie man leicht aus den Zahlen erkennen kann, ist die PL-Quantenausbeute des Octyl-PIFs **28a** aufgrund der Aggregatbildung kleiner als beim Ethylhexyl-PIF **28b**. Hierbei kann man den Einfluß von Verunreinigungen im Polymer, die zu einer Verringerung der Photolumineszenz führen, nahezu ausschließen, da beide Polymere nach der gleichen Methode hergestellt und gereinigt wurden. Die PL-Quantenausbeute des Octyl-PFs **24** im Film beträgt 25 % (Anregung bei 365 nm)^[78]. Wenn man jedoch anstelle von Octyl-Gruppen 3,6-Dioxaheptyl-Substituenten benutzt, erhöht sich die PL-Quantenausbeute im Film auf 73 % (Anregung bei 367 nm)^[79]. Diese Werte sind allerdings stark abhängig von der Lösungsmittel und der Behandlung des Films nach dem Schleudern, da man dadurch die Form des PL-Spektrums, also den Grad der Aggregation, verändert^[148]. Sie zeigen trotzdem die starke Abhängigkeit der Polymereigenschaften von den Seitengruppen.

3.1.7 Röntgenographische Untersuchung

Die röntgenographischen Untersuchungen liefern Informationen über das Orientierungsverhalten und die Nahordnung der Polymere. Die Analyse der elastischen (also ohne Energieübertragung erfolgende) kohärenten Beugung von Röntgenstrahlen an der Materie stellt eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von kristallinen und

teilkristallinen Substanzen dar. Dabei kommt es durch Interferenz der komplexen Amplituden zu einer Gesamtamplitude.

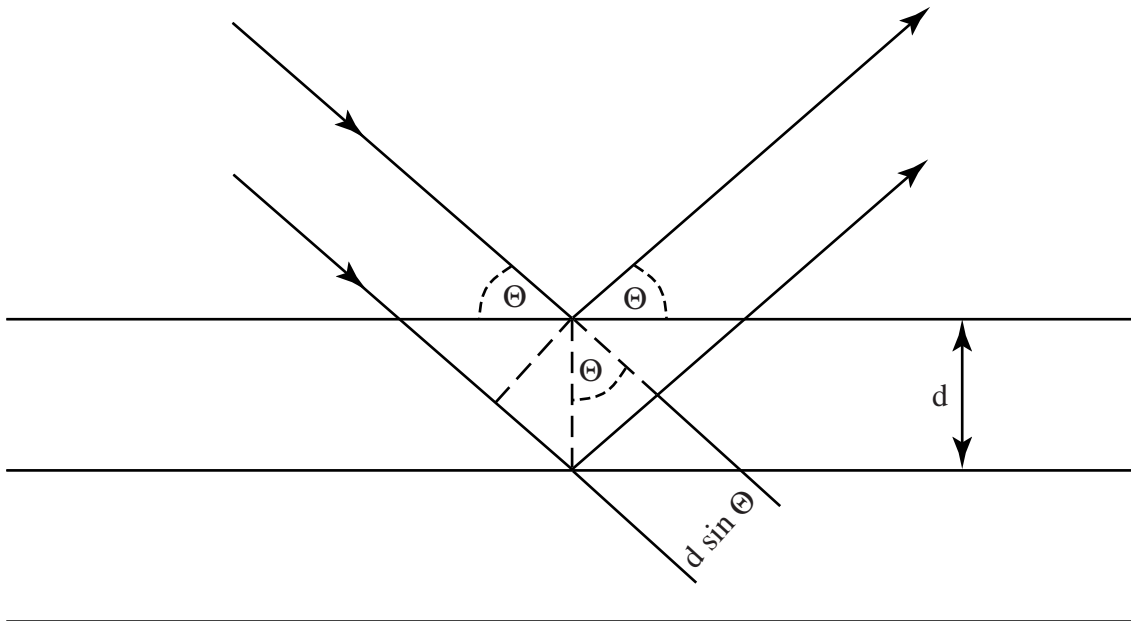


Abbildung 30: Bragg-Reflexion an parallelen Netzebenen.

W. L. Bragg entwickelte die Beziehung:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Dabei ist d der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden parallelen Netzebenen, θ der Winkel zwischen dem gebeugten Strahl und der Netzebene, λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlen und n die Ordnung des gebeugten Röntgenstrahls. Braggreflexion findet nur dann statt, wenn λ kleiner oder gleich $2d$ ist. Für die Messung der organischen Polymere wird meist die monochromatische Cu- K_{α} -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.5405 \AA benutzt.

3.1.7.1 Weitwinkelstreuung

Die Struktur der Polymere wird zum einen mittels der Kleinwinkel-Methode (SAXS : Small-Angle X-Ray Scattering) und zum anderen mittels der Weitwinkel-Methode (WAXS : Wide-Angle X-Ray Scattering) untersucht. In dieser Arbeit wurden die Polymere

hauptsächlich mittels WAXS-Messungen im Pulverdiffraktometer (Θ - Θ -Methode) analysiert (**Abbildung 31**). Die SAXS-Messung erfordert hochgeordnete Polymerfilme, die meist aus der Schmelze gezogen oder durch Scheren erzeugt werden. Bei den PIFs **28** ist die Phasenumwandlungstemperatur zu hoch, so daß sich die Herstellung von Filmen nach obigen Verfahren sehr schwierig gestaltet.

Bei der Θ - Θ -Methode wird monochromatische Röntgenstrahlung auf die zu untersuchende Substanz gerichtet, die um eine feste Achse gedreht wird. Durch einen Detektor wird die Intensität der Beugungsreflexe gemessen. Wird der Glanzwinkel Θ , den der einfallende Röntgenstrahl mit einer vorgegebenen Netzebenenchar bildet, gerade so gewählt, daß die Bragg'sche Reflexionsbedingung erfüllt ist, so erscheint ein gebeugter Röntgenstrahl unter dem Winkel 2Θ in Bezug auf die Richtung des Primärstrahls. In diese Winkelstellung ist also auch der Detektor zu bringen. Wird nun der Glanzwinkel vergrößert und gleichzeitig der Detektor um den doppelten Winkelbetrag mitgeführt, so lassen sich nacheinander Intensitätsmaxima registrieren, die jeweils zu einer unterschiedlichen Beugungsordnung gehören (**Abbildung 31**). Mit Hilfe dieser Methode kann leicht der Kristallinitätsgrad einer Polymerprobe festgestellt werden.

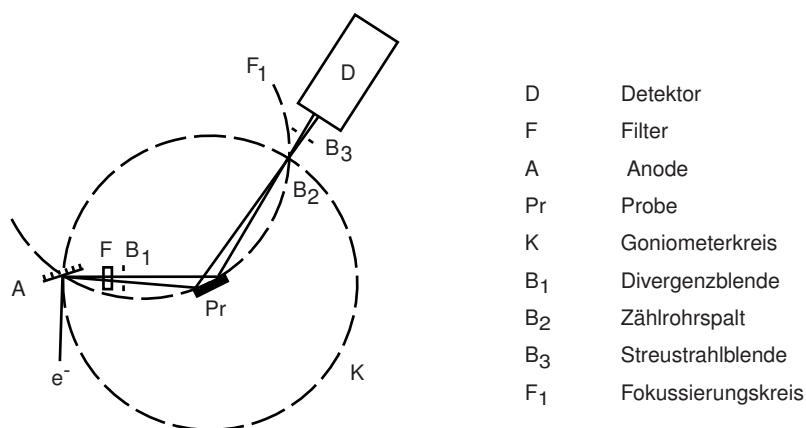


Abbildung 31: Aufbau eines Pulverdiffraktometers.

3.1.7.2 Untersuchung der Polyindenofluorene **28a** und **28b** mit Pulverdiffraktometer

Zur Untersuchung der Polymere **28a** und **28b** wurden diese jeweils in Kapillare gefüllt, welche unter Vakuum abgeschmolzen wurden. Um einen besseren Einblick in die thermotropen Phasen zu bekommen, wurden die beiden Polymerproben entsprechend der jeweiligen DSC-Kurven (**Kapitel 3.1.5.3**) bei deren Phasenübergangstemperaturen untersucht.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Pulverdiffraktogramm einer nicht orientierten Probe

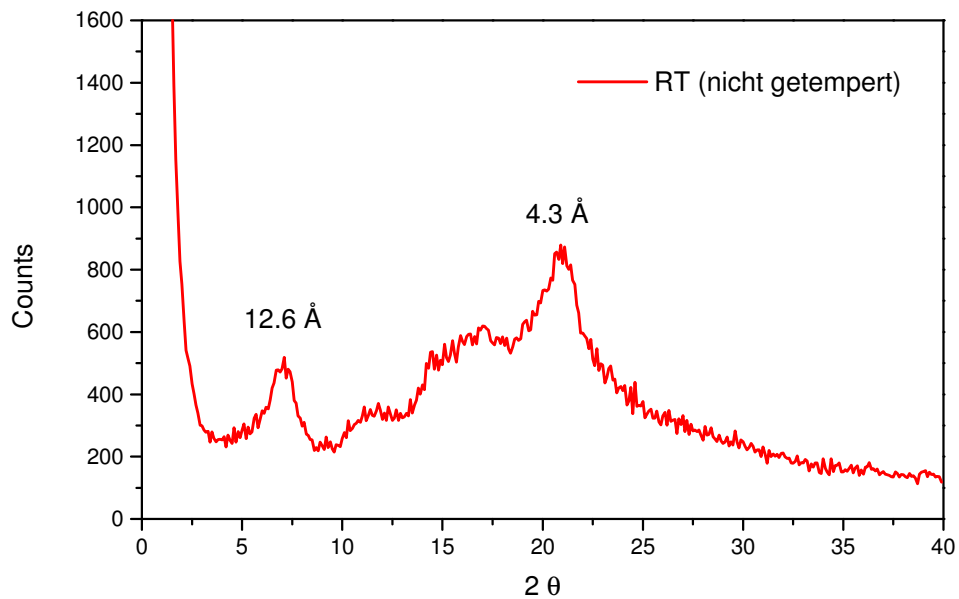


Abbildung 32: Bei RT aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von 28a.

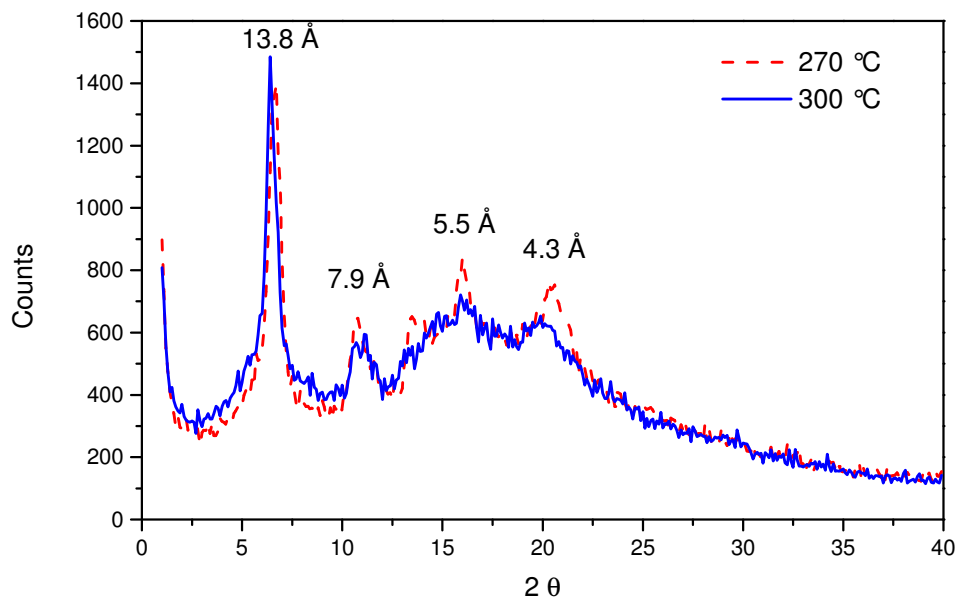


Abbildung 33: Bei 270 und 300 °C aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von 28a.

von **28a** zeigt einen breiten Halo mit Signalen bei $d = 4.3 \text{ \AA}$ und $d = 12.6 \text{ \AA}$ (**Abbildung 32**). Der Abstand von 12.6 \AA kann nicht von der Monomereinheit (ca. 12.5 \AA) stammen, da der Wert sich bei verschiedenen Temperaturen verändert. Die Packung der Monomereinheiten **38a** und **39a** im Kristall hat jedoch gezeigt, daß die Octylgruppen unterschiedlich ineinander interdigitieren können. Aus diesem Grunde wird der Abstand 12.6 \AA auch der durch die Octylgruppen verursachten Distanz zwischen den Polymerketten zugeordnet.

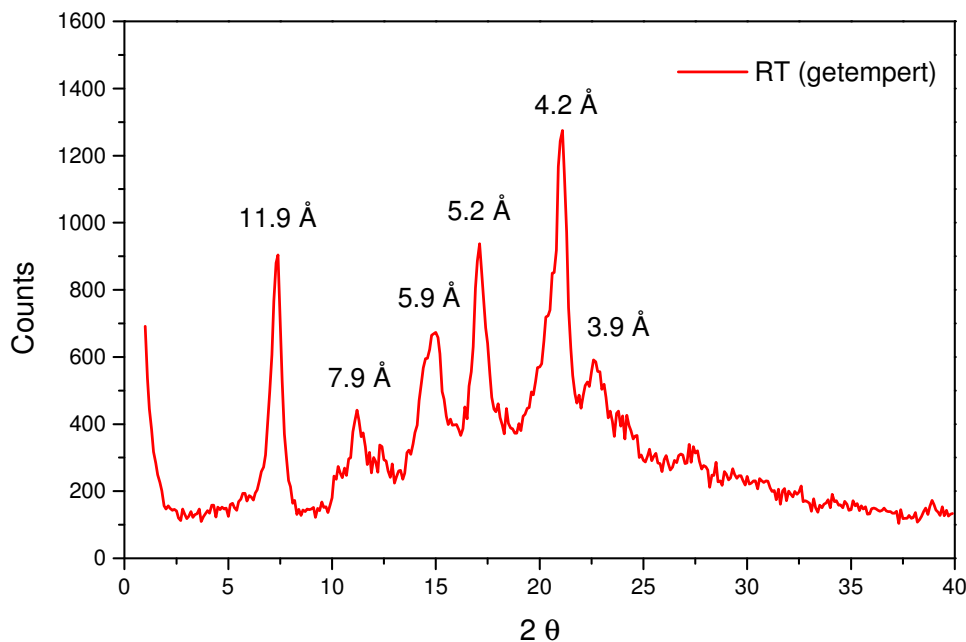


Abbildung 34: Nach dem Tempern bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommenes Pulverdiffraktogramm von **28a**.

Die Entfernung von 4.3 \AA entspricht der Stapelung der Octylgruppen in Richtung der Polymerkette. Beim Erwärmen der Probe auf $270 \text{ }^\circ\text{C}$ (erstes endothermes Signal in der DSC (**Abbildung 18**)) werden auf dem breiten Halo zusätzlich schärfere Strukturen mit den Werten 5.5 und 7.9 \AA beobachtet. Dies kann so interpretiert werden, daß die Beweglichkeit der Seitengruppen zunimmt, und das Polymer einen höheren Ordnungsgrad als die unorientierte Probe zeigt. Bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (zweites endothermes Signal in der DSC (**Abbildung 18**)) wird die Fernordnung gestört, und man erhält nur noch die Signale bei 13.8 und 7.9 \AA (**Abbildung 33**). Das Signal bei 13.8 \AA zeigt außerdem, daß die Entfernung zwischen den Polymersträngen zugenommen hat. Langsames Abkühlen der Probe führt zur Entstehung einer kristallinen Probe mit scharfen Signalen (**Abbildung 34**). Dabei nimmt der Abstand zwischen den Polymerhauptketten ab (11.9 \AA) und die Octyl-Gruppen nähern sich (4.2 \AA). Diese

Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den DSC-Daten (Kapitel 3.1.5.3). Dort wurde eine exotherme Phasenumwandlung in der Kühlkurve bei einer Heizrate von 10 K / min beobachtet, die auf eine Kristallisation der Probe schließen läßt. Um eine definitive Aussage über die Natur der verschiedenen Phasen zu treffen, muß man, wie schon erwähnt, versuchen, Fäden bei diesen Temperaturen (270, 300 °C) zu ziehen, was sich angesichts der hohen Temperaturen als sehr schwierig darstellt. Beim Dioctyl-PF **24** beträgt der Abstand zwischen den Polymersträngen 16 Å und ist damit um 4 Å größer als der Abstand in Octyl-PIF **28a**. Der Grund dafür kann in der stärkeren Planarität des IFs **27** gegenüber dem Fluoren **21** liegen. Die Entfernung zwischen den Octyl-Gruppen entlang der Polymerhauptkette ist beim Dioctyl-PF **24** mit 4.14 Å annähernd gleich dem Abstand in Octyl-PIF **28a** (4.2 Å)^[148].

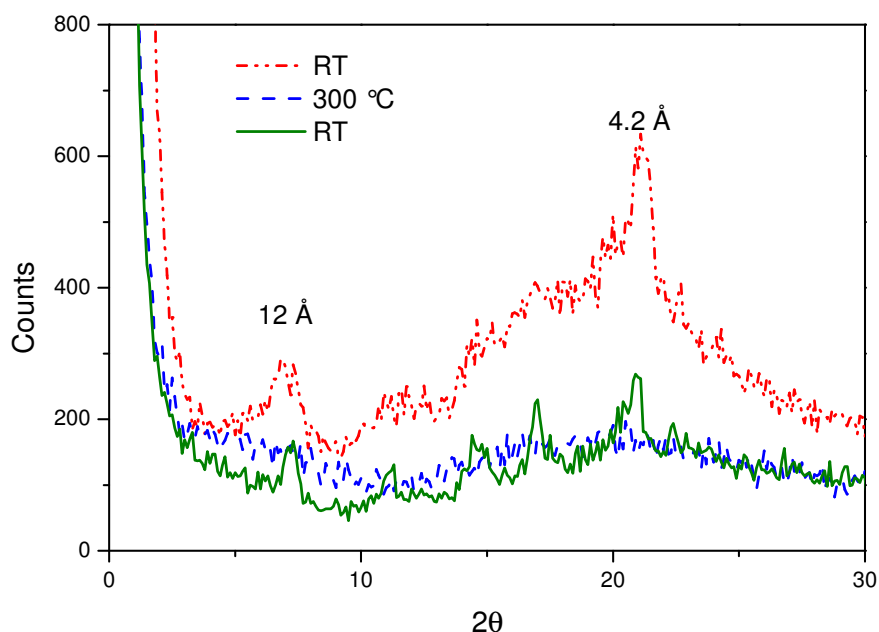


Abbildung 35: Pulverdiffraktogramm von Ethylhexyl-PIF **28b**.

Das nicht getemperte Ethylhexyl-PIF **28b** zeigt die gleichen Alkylkettenabstände in Richtung der Polymerhauptkette (4.2 Å) und den gleichen Abstand zwischen den Polymersträngen (12.9 Å) mit dem entsprechenden breiten Halo wie das Octyl-PIF **28a**. Beim Erwärmen auf 300 °C wird die Fernordnung sehr stark gestört, so daß man im Gegensatz zu Octyl-PIF **28a** lediglich einen breiten Halo beobachtet. Nach dem langsamen Abkühlen nimmt der Ordnungsgrad entsprechend des Octyl-PIFs **28a** zu. Jedoch sind die Signale nicht so stark wie beim Polymer **28a** ausgeprägt (**Abbildung 35**). Dies läßt auf eine geringe Kristallinität der

Probe schließen. Durch die Substitution von Ethyl-Gruppen in der β -Position der Hexyl-Seitenketten liegt der Hauptkettenabstand zwischen 12.5 und 12 Å und ist somit geringfügig größer als beim Octyl-PIF **28a** (11.9 Å). Die durch Ziehen der Fäden aus dem flüssigkristallinen Diethylhexyl-PF **24**^[170] hergestellten Proben weisen hoch geordnete Strukturen auf. Dabei beträgt der Abstand der Polymerhauptketten 16.7 Å. Der größere Abstand im Vergleich zu Ethylhexyl-PIF **28b** wird durch den geringeren Planaritätsgrad des PFs **24** im Vergleich zu PIF **28** verursacht. Indes ist dieser Wert im Dioctyl-PF **24** um 0.7 Å kleiner. Der Grund hierfür liegt in der besseren Interdigitation der Octyl-Gruppen gegenüber dem Ethylhexyl. Der Alkylkettenabstand in Richtung der Polymerhauptkette ist für Diethylhexyl-PF **24** mit 4.2 Å entsprechend der Polymere Ethylhexyl-PIF **28b**, Octyl-PIF **28a** und Dioctyl-PF **24**.

3.1.8 Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Methoden eignen sich zur Untersuchung unterschiedlicher biologischer und nicht biologischer Materialien. In der Biologie und Medizin müssen die Proben und das umgebende Medium verschiedene Absorptionskoeffizienten aufweisen. Sollten sowohl das Objekt als auch die Umgebung transparent sein, wird das Objekt angefärbt. Bei Polymeren benutzt man für gewöhnlich andere Beobachtungsverfahren (Interferenz-, Phasenkontrast- oder Polarisationsmikroskopie). Hierbei lassen sich morphologische Strukturen auch dann erkennen, wenn die verschiedenen Phasen zwar absorptionsfrei sind, aber verschiedene Brechungsindices und scharfe Grenzflächen aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich die Polarisationsmikroskopie angewandt.

3.1.8.1 Polarisationsmikroskopie

Abbildung 36 zeigt das Prinzip des Polarisationsmikroskops. Durch ortoskopische Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren kann die Morphologie von kristallinen und teilkristallinen Systemen untersucht werden. Dabei erscheinen die anisotropen Bereiche hell und die isotropen dunkel. Das Auflösungsvermögen wird durch die Lichtwellenlänge (ca. 0.5 μm) begrenzt. Vorteile dieser Methode sind das große Sichtfeld und die große Schichtdicke der Probe (0.01-0.1 mm). Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie lassen sich außerdem Schmelz- und Transformationspunkte von Polymeren ermitteln, da doppelbrechende teilkristalline

Materialien eine Depolarisation des Lichtes und somit eine Aufhellung des Sichtfeldes bewirken, während die isotrope Schmelze dunkel erscheint^[171].

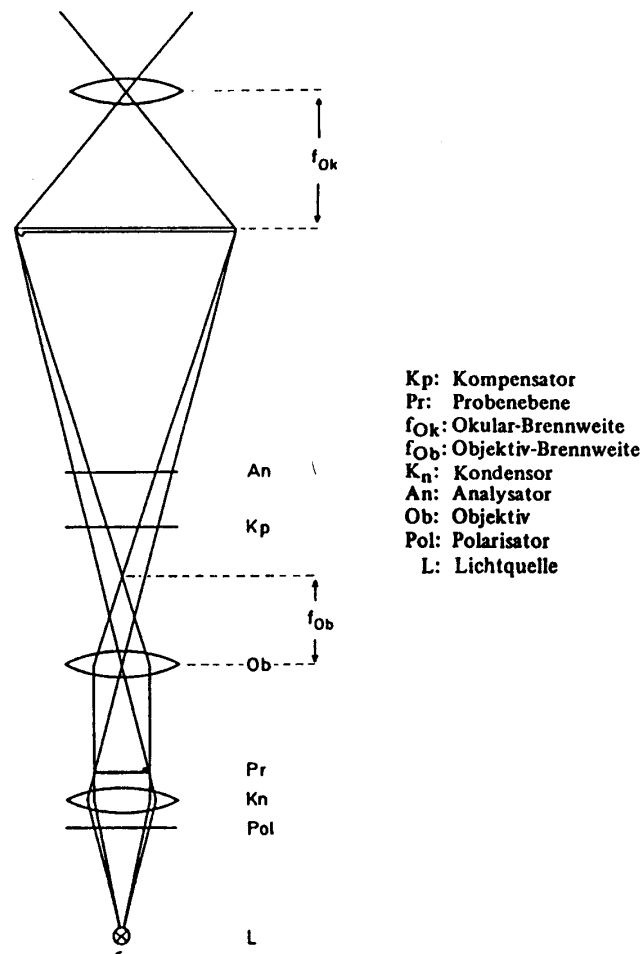


Abbildung 36: Polarisationsmikroskopie

3.1.8.2 Polarisationsmikroskopische Untersuchung der Homopolymere 28a, b

Die kettensteifen Polymere sind aufgrund der anisotropen Form ihrer Moleküle potentielle Kandidaten für die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen. Das Auftreten von Mesophasen hängt bei den stäbchenförmigen Makromolekülen stark von der Größe des Achsenverhältnisses ab^[63, 172-174]. Lyotrope und thermotrope Phasen können nur dann auftreten, wenn die Kettenlänge im Vergleich zur Polymerbreite groß ist. Bei einem kleinen Achsenverhältnis wird das Auftreten von mesomorphen Phasen nicht erwartet.

Die beiden PIF-Derivate **28a** und **28b** zeigten thermotrope Phasenumwandlungen in der DCS. Für die Untersuchung thermotroper Phasen wurden Polymerfilme durch Tropfverfahren

hergestellt. Hierbei wurde das Lösungsmittel schnell verdampft. Die Filme wurden anschließend unter dem Polarisationsmikroskop bei den entsprechenden Übergangstemperaturen untersucht. Um die Bildung von lyotropen Mesophasen zu ermöglichen, wurden Filme durch langsames Verdampfen einer Chloroformlösung hergestellt. Sollte das Polymer beim Verdampfen des Lösungsmittels eine lyotrope Phase durchlaufen, so wird die Phase eingefroren.

Die durch langsames Verdampfen hergestellte Probe des Octyl-PIFs **28a** zeigt unter dem Polarisationsmikroskop eine sogenannte Schlierentextur, die das Vorliegen geordneter Mikrodomänen einer nematischen Phase belegen. Eine Schlierentextur wird auch beim Erwärmen der unorientierten Proben auf 300 °C beobachtet. Weitere Erwärmung des Films auf 340 °C brachte keine Isotropisierung des Polymers **28a**. Aus diesem Grunde muß der Klärpunkt oberhalb der Zersetzungstemperatur liegen. Leider ist bei den erhaltenen Bildern keine genauere Zuordnung der nematischen Phasen möglich. Nematische Orientierung wurde auch beim PF **24** mit unverzweigten Seitenketten postuliert^[78]. Hierfür wurden Filme aus drei PFs **24** mit jeweils verschiedenen Alkylsubstituenten durch das Schleuderverfahren hergestellt und polarisationsmikroskopisch untersucht. Für das Dihexyl-PF **24** wurden ein endothermer Übergang von kristallin nach nematisch A, einer von nematisch A nach nematisch B ($N_A = 162-213$ °C, $N_B = 222-246$ °C) und eine isotrope Phase ($I = 290-300$ °C) beobachtet. Die Phasenübergangstemperaturen konnten bei Didodecyl-PF, aufgrund längerer Alkylketten^[174], drastisch herabgesetzt werden ($N_A = 62-77$ °C, $N_B = 83-116$ °C, $I = 116-118$ °C). Die Übergangstemperaturen für das Dioctyl-PF ($N_A = 80-103$ °C, $N_B = 108-157$ °C, $I = 278-283$ °C) liegen zwischen denen von Dihexyl- und Didodecyl-PF. Beim Octyl-PIF **28a** wurde lediglich eine nematische Phase beobachtet. Hierfür könnten das Nichtvorhandensein einer zweiten Phase bzw. die Art der Filmpräparation als mögliche Ursachen in Frage kommen, da die Eigenschaften der Polymerfilme sehr stark von der Art ihrer Herstellung abhängig sind.

Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen des durch langsames Verdampfen präparierten Filmes von Ethylhexyl-PIF **28b** zeigen Bereiche mit den nematischen Schlierentexturen (II). Daneben beobachtet man jedoch die sogenannten "focal-conic" Bereiche (I), die auf eine smektische Ordnung hinweisen^[175]. Beim Erwärmen der nicht orientierten Filme erhält man nur die Schlierentexturen, die auf eine nematische Ordnung der flüssigkristallinen Phase deuten. Hier liegt der Klärpunkt, genauso wie beim Octyl-PIF **28a**, oberhalb der Zersetzungstemperatur. Die aus dem Diethylhexyl-PF **24** hergestellten Filmen zeigen bei 170 °C unter dem Polarisationsmikroskop nematische Texturen^[169]. Wiederum

kann das Fehlen der smektischen Phase bei Diethylhexyl-PF **24** eine Folge der unterschiedlichen Filmpräparation sein.

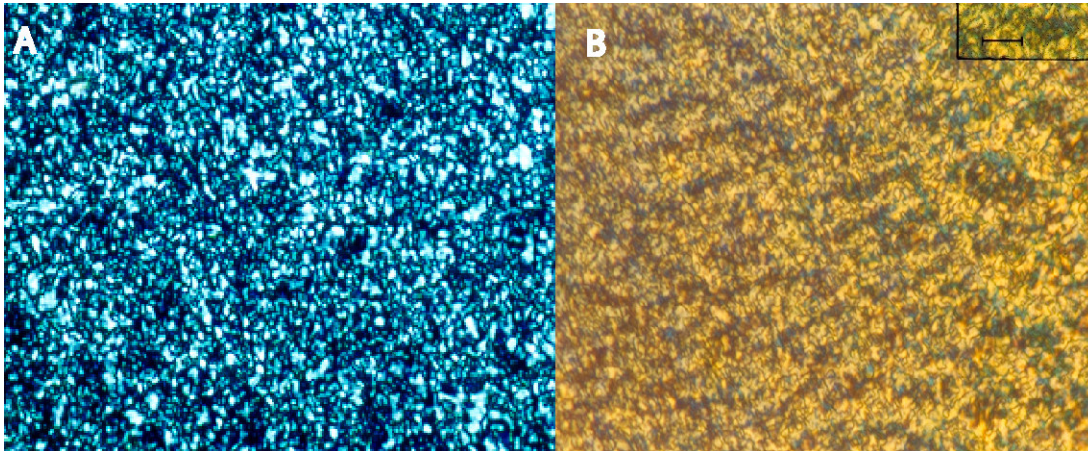


Abbildung 37: Octyl-PIF 28a bei gekreuzten Polarisatoren A) Film hergestellt durch langsames Verdampfen der Lösungsmittel B) bei 300 °C.

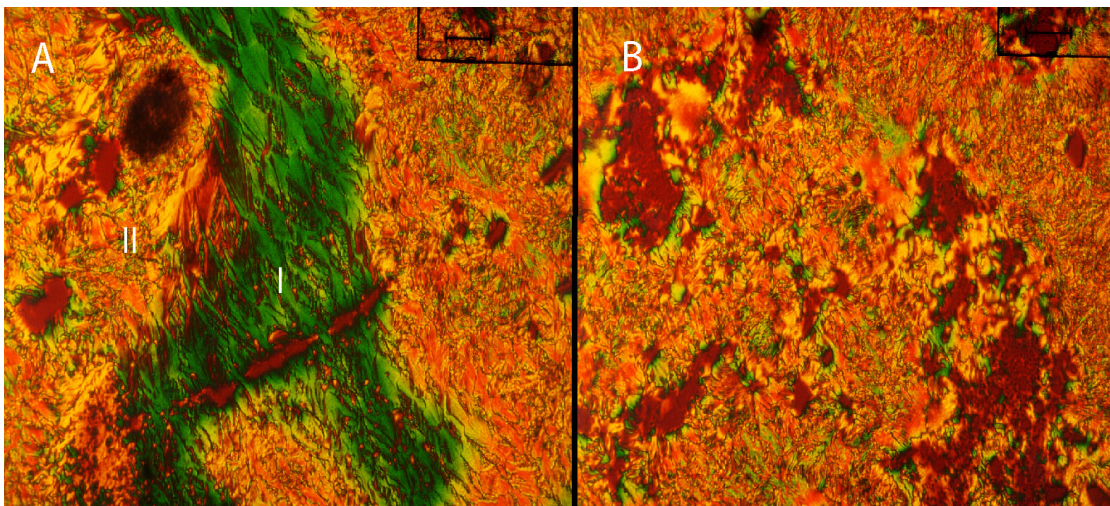


Abbildung 38: Etylhexyl-PIF 28a bei gekreuzten Polarisatoren A) Film hergestellt durch langsames Verdampfen der Lösungsmittel B) bei 300 °C.

3.1.9 Kraftmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunelling Microscopy, STM) entwickelt im Jahre 1982, stellt ein weiteres Verfahren zur Visualisierung der Oberfläche durch Abtasten dar^[176]. Eine der wichtigsten Methoden ist die Atomkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM), welche ihre Anwendung nicht nur in chemischen, physikalischen, biologischen und medizinischen Laboratorien findet, sondern auch industriell zur Produktentwicklung und Qualitätskontrolle eingesetzt wird. Das Verfahren kann bei Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften eingesetzt werden und erfordert keine besondere Probenvorbereitung. Das zu analysierende Material sollte allerdings fest und sauber sein. Die AFM liefert topographische Informationen im Bereich von Mikrometern bis zur atomaren Größenordnung.

3.1.9.1 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die Apparatur besteht aus einem flexiblen Ausleger (cantilever) mit bekannter Federkonstante, an dessen Ende eine sehr feine harte Spitze (10-20 nm) angebracht ist. Im Kontaktmodus wird die repulsive Kraft zwischen der Meßkopfspitze und dem Substrat über die Ablenkung, die bekannte Federkonstante des Auslegers und die Stärke der abstoßenden Kraft gemessen. Durch eine optische Meßanordnung wird die Ablenkung des Laserstrahls von der Ausleger-Oberfläche durch einen Photodetektor bestimmt. Die vertikale Bewegung des Probenkopfes ist dann proportional zu dem Differenzsignal der vertikalen Segmente des Photodetektors (**Abbildung 39**). Oft sind allerdings Polymere zu weich, wodurch es im Kontaktmodus zu einem Verkratzen der Oberfläche kommt. Dabei erfährt die Spitze des Probenkopfes nicht nur vertikale, sondern auch laterale Kräfte, die zu einer Torsion des Probenkopfes führen. Man kann dadurch die Reibungseigenschaften des Materials erfassen. Um laterale Kräfte vernachlässigbar klein zu halten, arbeitet man im sogenannten Tast-Modus (Tapping-Mode Atomic Force Microscopy (TM-AFM)). Bei dieser Meßanordnung wird der Meßkopf bei der Annäherung an die Oberfläche vertikal mit der Resonanzfrequenz des Auslegers zum Schwingen gebracht. Beim kurzen Berühren der Oberfläche durch die oszillierende Spitze werden die Schwingungsamplitude und die Phase des Auslegers verringert. Die Variation der Schwingungsamplitude wird als Rückkopplungssignal zur

Erstellung eines topographischen Bildes benutzt, während die Änderungen der

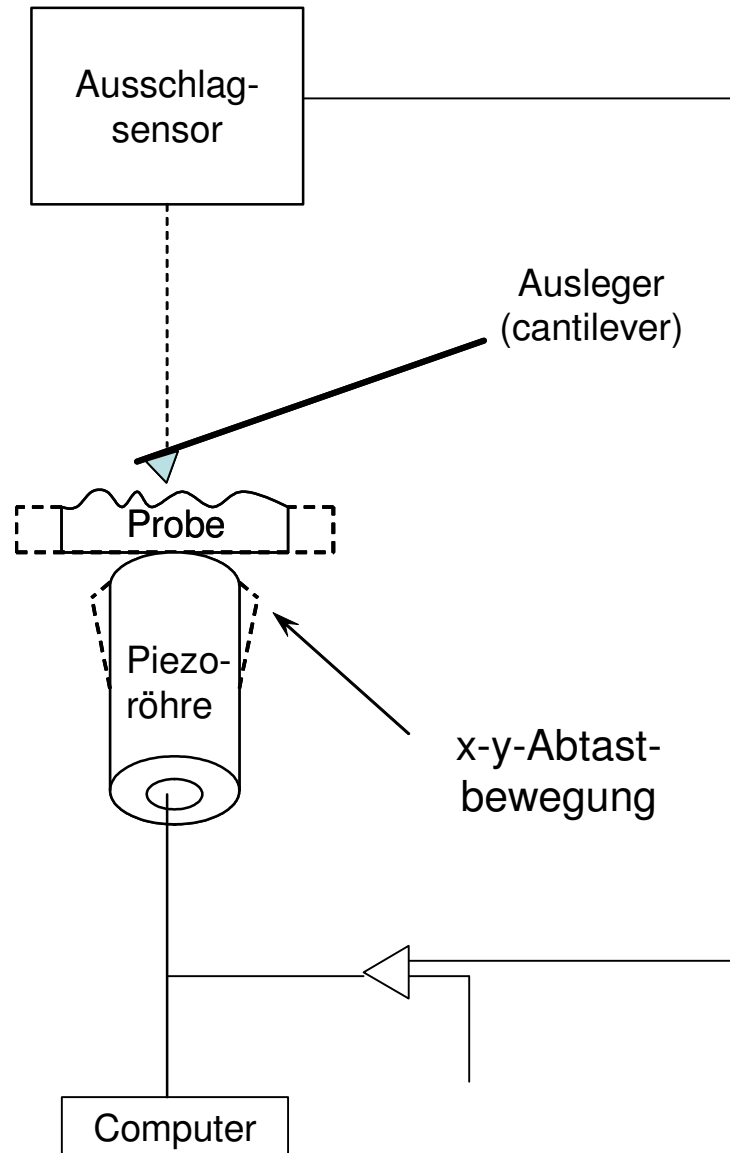


Abbildung 39: Aufbau eines Atomkraftmikroskops (AFM).

Schwingungsphase zur Erstellung eines Phasenbildes (Phase Detection Imaging (PDI)) dient. Die mechanischen Eigenschaften der Probe korrelieren mit dem Phasenbild, so daß es zur Unterscheidung von Oberflächensegmenten unterschiedlicher Härte kommt. Diese Methode eignet sich besonders für die Untersuchung der mikroskopischen Morphologie der Polymerfilme.

3.1.9.2 TM-AFM-Untersuchung der Polymere **28a** und **28b**

Für die Herstellung von PLEDs benötigt man Filme mit einer Dicke von 60-90 nm. Das Schleuderverfahren stellt eine der einfachsten Methoden zur Herstellung geeigneter Filme dar. Um die Homogenität der Oberflächen zu untersuchen, wird meist vom TM-AFM Gebrauch gemacht. Aus diesem Grunde wurden die beiden Polymere **28a** und **28b** in der Gruppe von Prof. R. H. Friend in Cambridge aus einer Xylol-Lösung auf eine Glasoberfläche geschleudert und mittels TM-AFM untersucht. Um mehr Informationen über die lyotropen und thermotropen Phasen der beiden PIF-Derivate **28a** und **28b** zu erhalten, wurden die Polymere in der Gruppe von Prof. J. L. Brédas in Toluol aufgelöst (0.1-1.0 mg / mL) und auf eine Glimmer-Oberfläche gebracht. Die Toluollösung wurde sehr langsam bei RT in einer Kammer mit Toluolatmosphäre verdampft, um die Ausbildung lyotroper Phasen zu ermöglichen. Für das Tempern wurde der Film unter Vakuum (10^{-7} Torr) auf 300 °C erhitzt und anschließend langsam auf RT abgekühlt.

Zuerst wurden die durch Tropfverfahren hergestellten Filme untersucht. Das linke Bild stellt das sogenannte "Höhenbild" mit den entsprechenden topographischen Informationen dar. Das rechte Bild zeigt das "Phasenbild" mit Informationen über die mechanischen Eigenschaften der Polymeroberfläche. Das Phasenbild von Octyl-PIF **28a** vor dem Tempern des Polymerfilms (**Abbildung 40**) auf Glimmer-Substrat zeigt einen nicht strukturierten grauen Bereich (A), der von dem Substrat stammt. Die Oberfläche des Glimmers ist nicht vollständig mit Polymer bedeckt. Man beobachtet die erste Polymerschicht (B) als dunkelgraue Oberfläche mit kugelförmigen Strukturen, die einen Durchmesser von ca. 40 nm besitzen. Die weiteren Schichten (C) bilden lang gezogene Mikrodomänen (Fibrillen) mit einer Länge von 1-2 μm und einer Dicke von 20-30 nm. Die Höhe dieser Mikrodomänen beträgt 35 nm. Nach dem Tempern des Polymers bei 300 °C ändert sich der Polymerfilm drastisch. Die Fibrillen verschwinden, und man erhält eine Multischicht-Morphologie (**Abbildung 41**). Das Substrat ist bedeckt von einem homogenen Polymerfilm (B). Die obere Schicht besitzt Löcher, die durch Entnetzung der oberen Lage mit dem homogenen Untergrund zustande kommt (A). Die obere Schicht stellt 60 % der gesamten Oberfläche dar, und die restlichen 40 % werden von der unteren Schicht repräsentiert. Sowohl auf der oberen als auch auf der unteren Lage beobachtet man kugelförmige Strukturen, die einen Durchmesser von 40-50 nm besitzen. Die Dicke der oberen Schicht beträgt 20 nm. Die Bildung von runden Löchern in der zweiten Polymerlage kann nicht einfach begründet werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Die

nach dem Schleuderverfahren präparierten Filme aus Octyl-PIF **28a** zeigen ähnliche Oberflächeneigenschaften wie die des nicht getemperten Filmes (**Abbildung 40**). Die Filme weisen keine Löcher auf. Man beobachtet jedoch die gleichen Fibrillen, obwohl beim

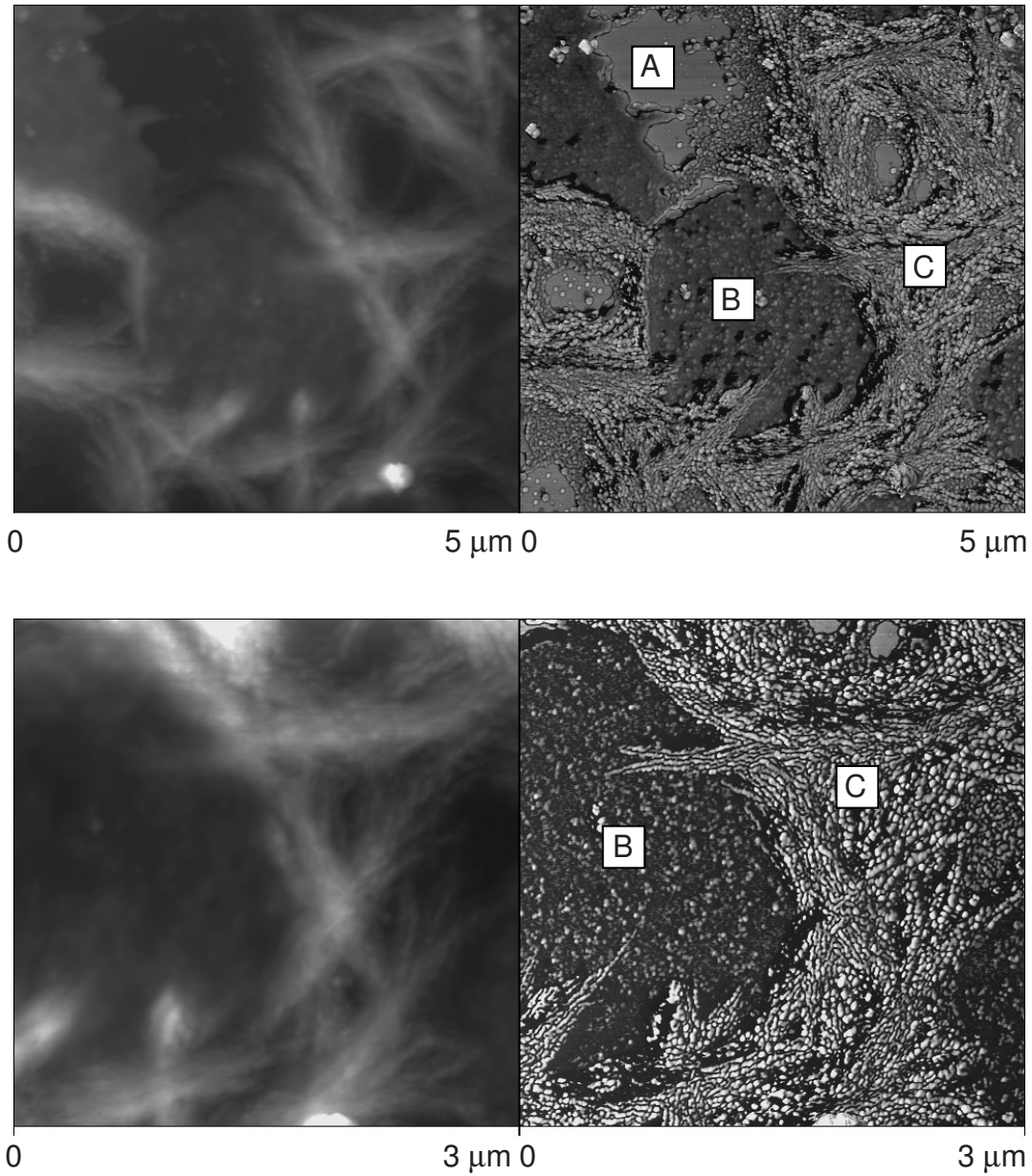


Abbildung 40: TM-AFM-Aufnahmen des Octyl-PIFs **28a**.

Schleuderverfahren das Polymer innerhalb einer Minute auf der Oberfläche gebracht wird. Durch die kurze Zeit hat das Polymer nicht die Möglichkeit, geordnete Strukturen zu bilden, und man erhält meist einen amorphen Film. Jedoch scheint die hohe Siedetemperatur des

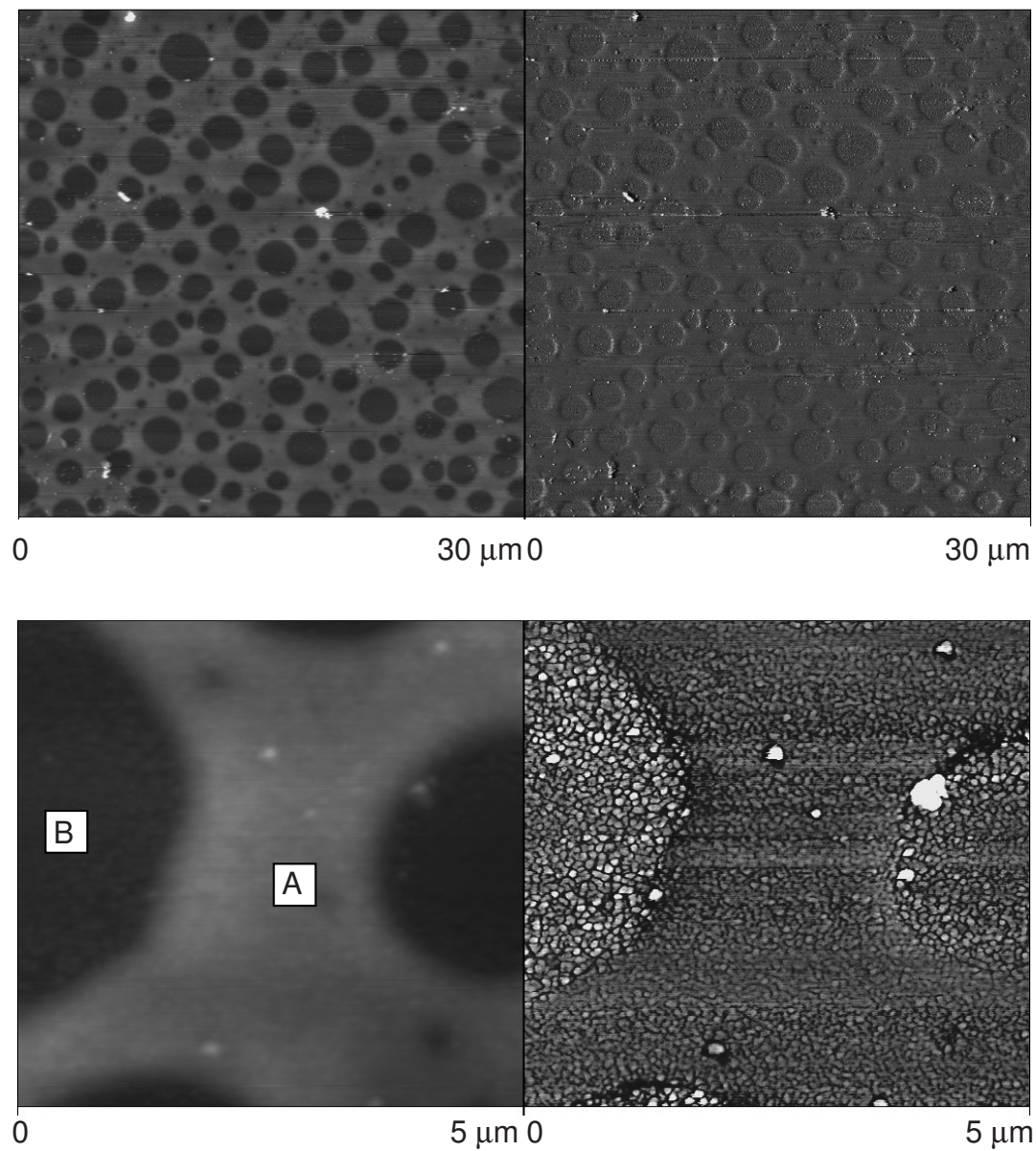


Abbildung 41: TM-AFM-Aufnahmen des Octyl-PIFs **28a** nach dem Tempern.

Xylols die Bildung von Mikrodomänen zu verursachen, da beim Schleuderverfahren das Lösungsmittel noch in dem Film vorhanden ist und erst langsam abdampft.

Die Polymerfilme aus Ethylhexyl-PIF **28b** (**Abbildung 42**) zeigen im Gegensatz zu denen aus Octyl-PIF **28a** keine Fasern, obwohl die Filme auf die gleiche Weise präpariert wurden. Das Ethylhexyl-PIF **28b** bedeckt die gesamte Oberfläche des Substrats, deshalb kann die unterschiedliche Polarität von Glimmer und Octyl-PIF **28a** nicht der Grund für die unvollständige Bedeckung des Substrates durch das Polymer **28a** sein. Die Ursache dafür kann die höhere Tendenz des Octyl-PIFs **28a** zur Bildung von Aggregaten gegenüber dem Ethylhexyl-PIF **28b** sein. Dadurch bleibt das Ethylhexyl-PIF **28b** länger als Octyl-PIF **28a** in der Lösung und kann die gesamte Fläche gleichmäßig bedecken, während das Octyl-PIF **28a** bereits in der Lösung Mikrodomänen bildet, die sich auf der Oberfläche abscheiden. Hierbei kommt es zur Bildung der Fibrillen, und das Substrat wird nicht vollständig bedeckt. Das Tempern der aus Ethylhexyl-PIF **28b** hergestellten Filme induziert keine Veränderung der Oberfläche.

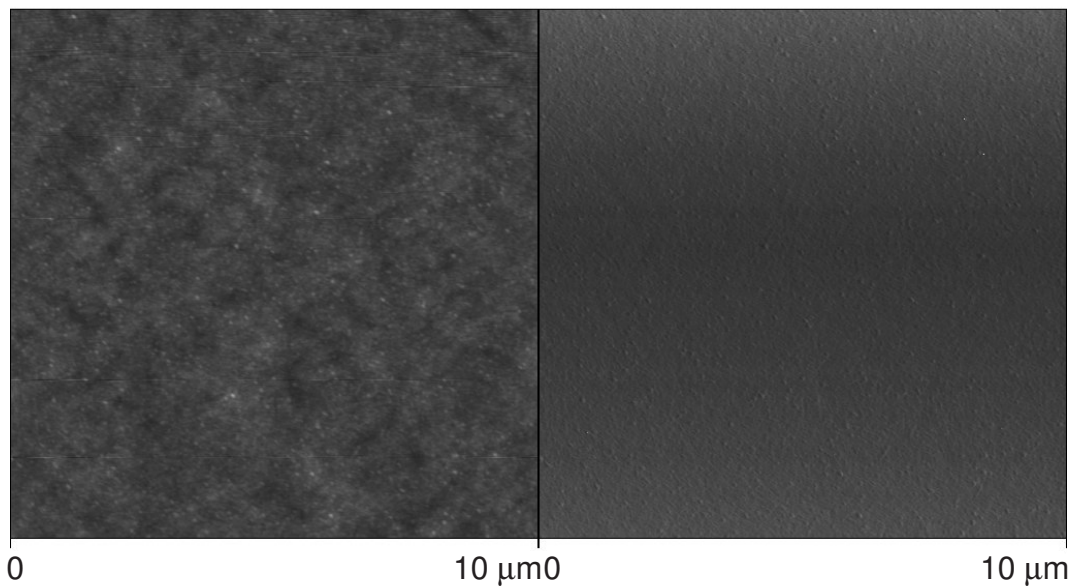


Abbildung 42: TM-AFM-Aufnahmen des Ethylhexyl-PIFs **28b**.

3.1.10 Fazit

Das PIF **28** stellt ein neues Derivat der PPP **14** dar. Die Synthese der Monomere **39a** und **39b** erfolgt in mehreren im Grammmaßstab durchführbaren Stufen. Die Reinigung der Produkte ist ohne großen Aufwand möglich und erfordert nur für die beiden letzten Stufen eine säulenchromatographische Trennung bzw. Filtration (Alkylierung und Bromierung). Die Polymerisation erfolgt durch die Ni(0)-induzierte Yamamoto-Kupplung und liefert hochmolekulare Materialien ($M_n \sim 35000$ g / mol), die gut in organischen Lösungsmitteln (Toluol, Xylol, Chloroform) löslich sind. Die Polymere **28a** und **28b** zeigen hervorragende Filmbildungseigenschaften beim Schleuderverfahren, was bei einer Anwendung in PLEDs von besondere Bedeutung sein kann. Ein besonderer Vorteil der Polymere liegt sicherlich in der einfachen Möglichkeit der Variation der löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen. Hierfür wurden zwei verschiedene Alkylsubstituenten ausgewählt: die unverzweigten Octyl- und die verzweigten Ethylhexylgruppen.

Die Absorptions- und Emissionsbanden des Ethylhexyl-PIFs **28b** in der Chloroformlösung ist gegenüber dem octyl-substituierten Polymer **28a**, aufgrund der größeren Raumbedarf der Substituenten, um wenige Nanometer hypsochrom verschoben. Durch die bessere Interdigitation der Octyl- gegenüber dem Ethylhexyl-Substituenten beobachtet man einen stärkeren Tendenz zur Bildung von Aggregaten beim Octyl-PIF **28a** im Film. Dieser Effekt ist besonders stark bei den geschleuderten Filmen ausgeprägt, so daß man für das Octyl-PIF **28a** dort lediglich eine Aggregat-Emission beobachtet. Die Werte der PL-Quantenausbeuten sind vergleichbar mit denen von PF **24**.

Das PIF **28** zeigt durch seinen größeren Planarisierungsgrad gegenüber PF **24** rotverschobene Absorptions- und Emissionsmaxima sowie höhere Phasenübergangstemperaturen in den LC-Zuständen. Aus demselben Grund sind die Absorptions- und Emissionsmaxima von LPPP **20**, verglichen mit PIF **28**, noch weiter bathochrom verschoben. Außerdem wird für das LPPP **20** keine Phasenumwandlung beobachtet, da das Polymer **20** sich zuvor zersetzt (**Tabelle 4**).

Beide Polymere (**28a** und **28b**) bilden sowohl lyotrope als auch thermotrope LC-Mesophasen. Für das Octyl-PIF **28a** kann lediglich eine nematische Phase beobachtet werden. Bei den durch Tropfverfahren hergestellten Filmen aus Ethylhexyl-PIF **28b** liegen smektische und nematische Phasen nebeneinander vor, thermotrop erzeugte Filme zeigen lediglich das Auftreten einer nematischen Phase.

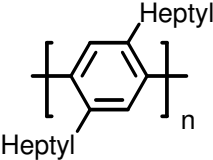
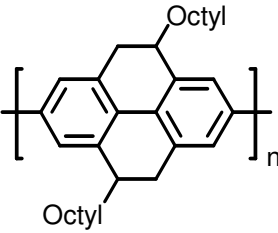
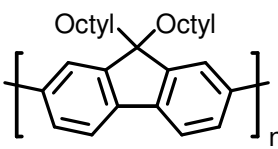
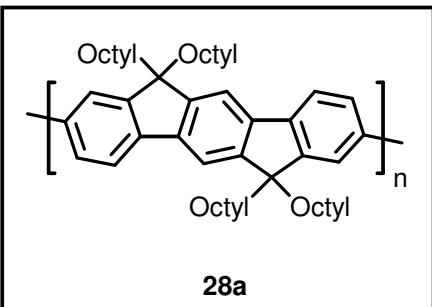
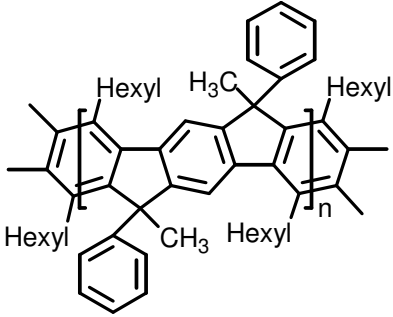
	Absorption [nm]	Emission [nm]	Phasenumwandlung [°C]
 14	280	340	80
 26	385	425	keine Angabe
 24	388	420	Phasenumwandlungen in der Heizkurve bei 125 °C und 156 °C
 28a	416	432	Phasenumwandlungen in der Heizkurve bei 260 °C und 295 °C
 20	440	450	keine

Tabelle 4: Absorptions-, Emissionsmaxima (in Lösung) und Phasenumwandlungstemperaturen der PPP-Derivate.

Die hohe Tendenz des Octyl-PIFs **28a** zur Kristallisation und Bildung von Aggregaten wird leicht aus den WAXS- und TM-AFM-Daten ersichtlich. Diese Untersuchungen deuten auch darauf hin, daß das Ethylhexyl-PIF **28b** aufgrund des größeren Volumenbedarfs der Substituenten weniger zur Kristallisation neigt und homogenere Filme bildet. Diese Eigenschaften sind von entscheidender Bedeutung bei der Herstellung der PLEDs.

3.2 Oligomere von Tetraoctylindenofluoren

3.2.1 Die effektive Konjugationslänge

Die effektive Konjugationslänge (EKL)^[177, 178] ist von beträchtlichem praktischen und theoretischen Interesse für π -konjugierte Oligomere. Sie stellt die Zahl der Wiederholungs- oder Monomereinheiten dar, die in einem Oligomer vorhanden sein müssen, um den optischen oder Redox-Eigenschaften eines unendlich langen Polymers zu entsprechen. Die Kenntnis dieser Größe ist vor allem bei schwerlöslichen Polymeren von Bedeutung, weil man sie durch Oligomere ersetzen kann, die bereits die Konvergenz ihrer optischen Eigenschaften erreicht haben, jedoch besser zu verarbeiten sind.

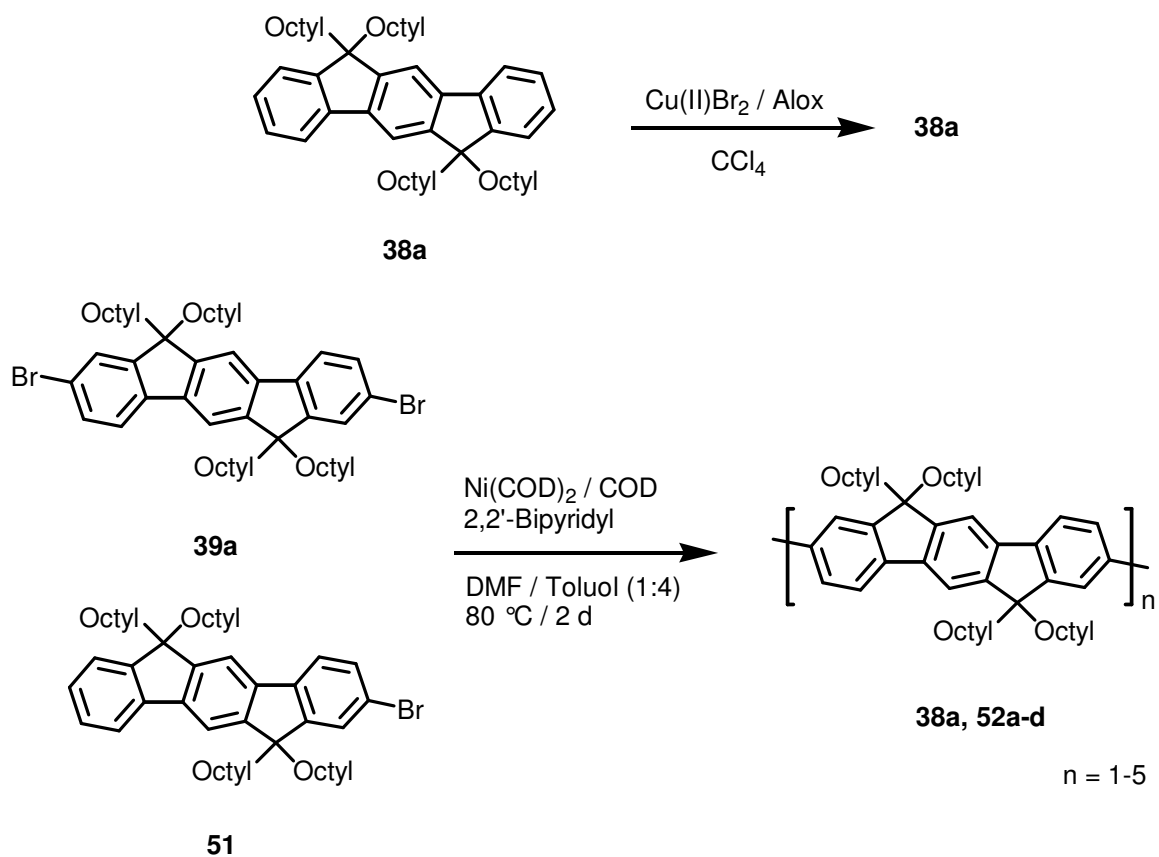
Die Tatsache, daß konjugierte Polymere für gewisse physikalische Eigenschaften ein Konvergenzlimit aufweisen, läßt sich in Lösung auf wechselseitige Abweichungen des konjugierten Rückgrates von der Planarität, z. B. durch Rotationen um Einfachbindungen, zurückführen. Dies führt zu einer verminderten Überlappung der π -Orbitale, wodurch die Konjugation in ihrer Ausdehnung beschränkt wird. In Systemen mit aromatischen Ringen als Teil des linear π -konjugierten Rückgrats stellt die Resonanzstabilisierung dieser Ringe eine weitere Ursache für die Einschränkung der π -Elektronenbeweglichkeit dar. Weiterhin darf in Molekülen mit einer großen Zahl an π -Elektronen die Elektron-Elektron-Korrelation nicht vernachlässigt werden^[178, 179].

3.2.1.1 Synthese von Oligoindenofluoren

Zur Bestimmung der effektiven Konjugationslänge des Polymers **28a** benötigt man entsprechende monodisperse Oligomere. Diese können entweder durch den Abbruch der Polymerisationsreaktion oder durch einen sukzessiven Aufbau hergestellt werden. Die Beendigung der Polymerisation durch die Zugabe eines monofunktionalisierten Reagenz führt zur einer Mischung von Oligomeren, die danach chromatographisch getrennt werden müssen, um zu den gewünschten Produkten zu gelangen. Ein weiterer Nachteil dieser Methode liegt in der schwierigen Reproduzierbarkeit der Produktzusammensetzung. Jedoch ist die einfache Durchführung für die Herstellung geringer Mengen von außerordentlichem Vorteil. Bei einem stufenweisen Aufbau wird das entsprechende Oligomer in mehreren synthetischen

Schritten hergestellt. Hierbei ist die Reaktion besser zu kontrollieren, jedoch ist der Aufwand um ein Vielfaches größer. Aus diesem Grunde wird die Methode nur dann angewendet, wenn größere Mengen an Oligomere benötigt werden oder die Oligomere durch den Abbruch der Polymerisation nicht zugänglich sind^[180].

Da man hier lediglich geringere Mengen an Oligomeren zur optischen Untersuchung und Bestimmung der effektiven Konjugationslänge (EKL) benötigt, wurden die Oligomere durch Abbruch der Polymerisation hergestellt. Hierfür wurde als Abbruchsreagenz das Monobromindenofluoren **51** eingesetzt. Wie schon im **Kapitel 3.1.4.** erwähnt, erfolgt die



Schema 21: Synthese von Oligo-IF 52a-d.

Bromierung des Octyl-IF **38a** nach Kodomari^[107] mit Cu(II)Br_2 auf Aluminiumoxid unter Rückfluß in Tetrachlorkohlenstoff. Dabei wird das Octyl-IF **38a** Stufenweise bromiert, wobei Octyl-IF **38a**, Monobrom-IF **51** und Dibrom-IF **39a** nebeneinander existieren. Eine Trennung der drei Verbindungen (**38a**, **51**, **39a**) ist aufgrund ihrer ähnlichen Verhalten auf der chromatographischen Säule sehr schwierig. Deshalb wurde die Bromierung bei einer geringen Menge an Octyl-IF **38a** und Dibrom-IF **39a** abgebrochen (Bestimmung durch FD-MS). Die

genaue Zusammensetzung des Gemisches aus den drei Materialien **38a**, **51** und **39a** konnte aus dem entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wegen der Überlagerung der Signale nicht bestimmt werden. Die Polymerisation des Gemisches aus **38a**, **51** und **39a** erfolgt nach Yamamoto wie im **Kapitel 3.1.5.2** bereits beschrieben, wobei kein zusätzliches Abbruchsreagenz angewendet wurde. Zur Reinigung der Oligomere wurde das Volumen der organischen Phase mit Toluol vergrößert, mehrmals mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Da die Konzentration der Vorstufen **38a**, **51** und **39a** nicht bekannt war, konnte die Ausbeute der Reaktion nicht bestimmt werden. Für die optischen Untersuchungen wurden 10 mg der Oligomerenmischung mit Hilfe der präparativen HPLC auf einer RP18-Säule getrennt. Als Eluent wurde ein Gradient von THF / Methanol verwendet. Die weitere Untersuchung der Oligomere erfolgte mit FD-, MALDI-TOF-Massenspektrometrie, UV- und Photolumineszenzspektroskopie.

Zur Bestimmung der effektiven Konjugationslänge in Absorption wurden die Energien der langwelligen Absorptionsbanden bestimmt. Für die Bestimmung der EKL in Emission wurden die kurzwelligen Emissionsbanden (0-0 Übergang) herangezogen.

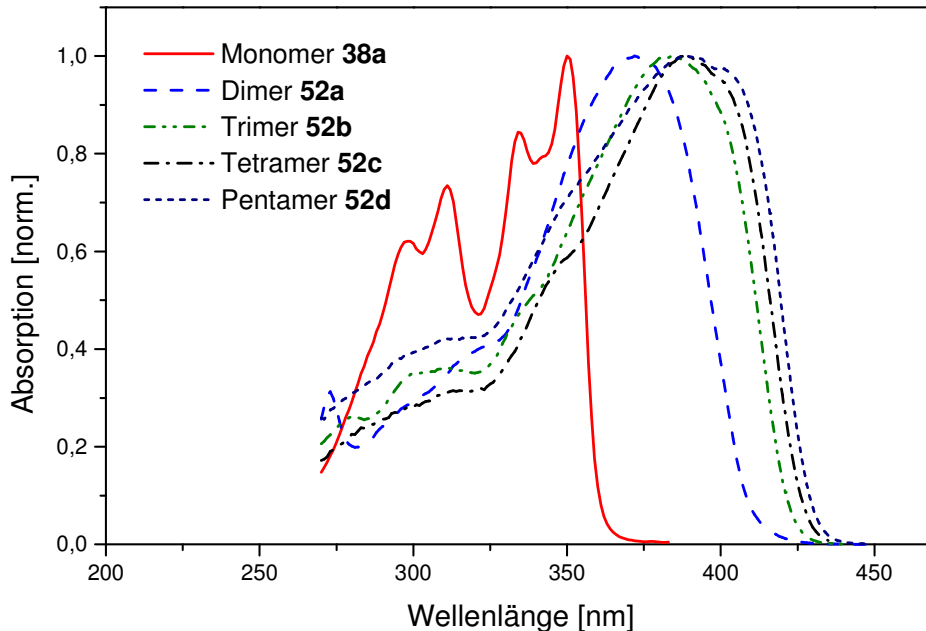


Abbildung 43: Absorptionsspektren der Oligomere 38a, 52a-d.

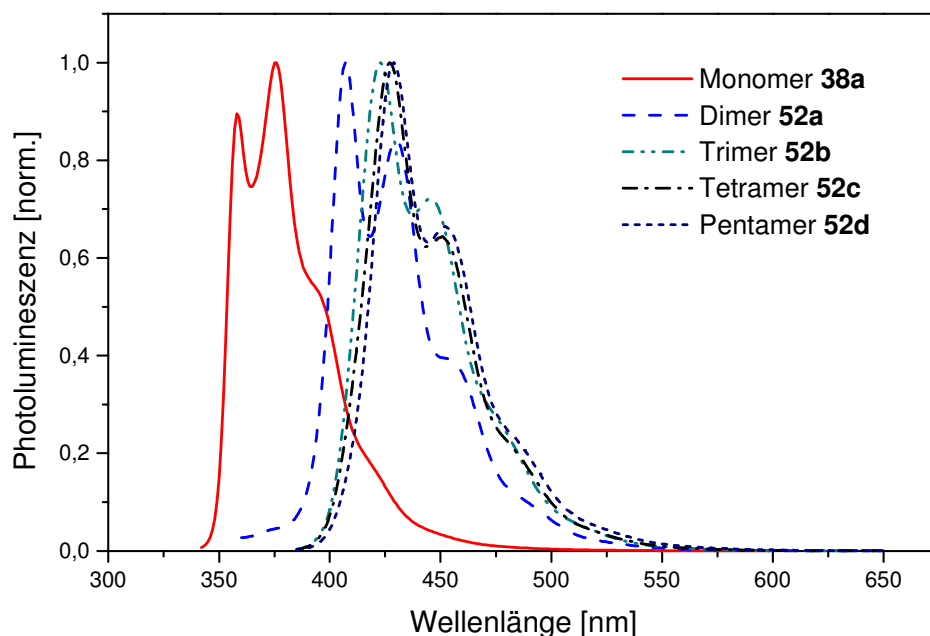


Abbildung 44: Emissionsspektren der Oligomere **38a**, **52a-d** in Chloroform (**38a**: $\lambda_{exc.} = 335$ nm, **52a**: $\lambda_{exc.} = 350$ nm, **52b-d**: $\lambda_{exc.} = 380$ nm).

Die so erhaltenen Werte sind in der **Tabelle 5** zusammengefaßt, wobei n die Anzahl der Indenofluoreneinheiten darstellt. Die entsprechenden Werte für das Polymer sind in der letzten

n	Verhältnis [%]	Masse	$\lambda_{Abs.max.}$ [nm]	$E_{Abs.max.}$ [eV]	$\lambda_{Em.}$ [nm]	$E_{Em.}$ [eV]
1(38a)	5	702	350	3.543	375	3.307
2(52a)	66	1403	372	3.333	407	3.047
3(52b)	24	2104	384	3.229	424	2.924
4(52c)	3	2805	395	3.139	428	2.897
5(52d)	2	3504	400	3.100	430	2.884
∞ (28a)			416	2.981	432	2.870

Tabelle 5: Masse, Absorption- und Emissionsmaxima der Oligomere **38a**, **52a-d**.

Spalte zusammengefaßt. Die EKL-Werte der Polymere werden zum einen durch die $1/n$ -Methode^[181] und zum anderen mit der Exponential-Methode^[177] berechnet.

3.2.1.2 Die 1/n-Methode

Das ‐Teilchen im Kasten‐^[179, 181-188] ist eines der einfachsten theoretischen Modelle, das Änderungen der physikalischen Eigenschaften als Funktion der Kettenlänge beschreibt. Hierbei geht man davon aus, daß viele Eigenschaften der Polymere sich linear mit der reziproken Kettenlänge ändern. Die Energie des Makromoleküls wird durch die folgende mathematische Reihe angenähert:

$$E(n) = A + \frac{B}{n} + \frac{C}{n^2} + \frac{D}{n^3} + \dots$$

In der Regel reicht es aus, die Reihe nach dem linearen Glied abubrechen. Allerdings wird bei dieser Methode keine Korrektur der Elektronen-Elektronen-Korrelationseffekte vorgenommen, wodurch die Gültigkeit des Modells auf Systeme mit begrenzter Zahl an π -

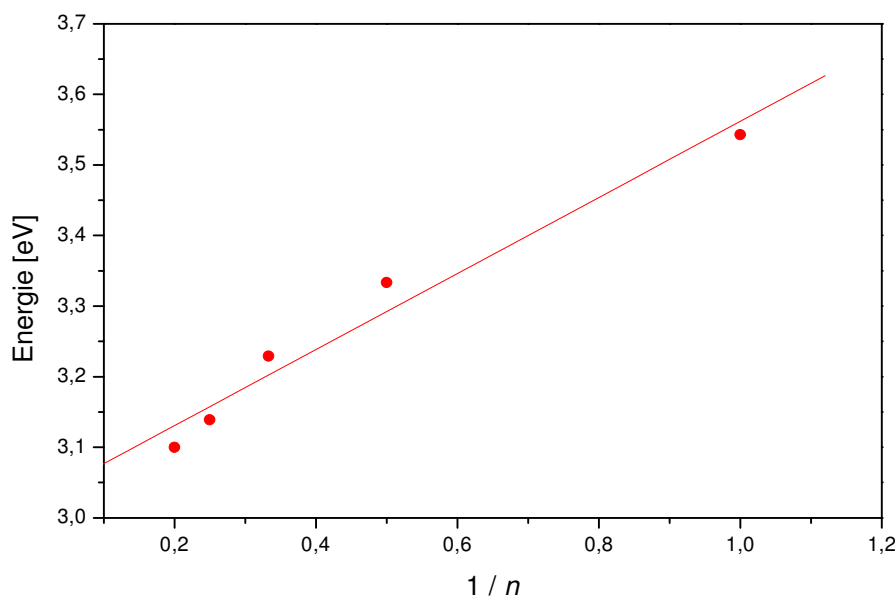


Abbildung 45: Auftragung der Absorptionsmaxima der Oligomere **38a**, **52a-d** gegen der reziproke Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Elektronen beschränkt wird. Zur Bestimmung der EKL-Werte für Absorption und Emission wird das jeweilige Maximum des Homologen gegen den reziproken Wert der Kettenlänge

aufgetragen. Durch die lineare Regressionsanalyse erhält man folgende Gleichung (**Abbildung 45**):

$$E_{\text{Abs.}}(n) = 3.023 + (0.539 / n)$$

Obwohl man einen annehmbaren Wert für den Korrelationskoeffizienten (0.984) erhält, liefert die Gleichung keinen vernünftigen Wert für die effektive Konjugationslänge. Für $E_{\text{Abs.}} = 2.981$ eV (Absorptionsenergie des Polymers) erhält man für $1/n$ den Wert -0.08. Der negative

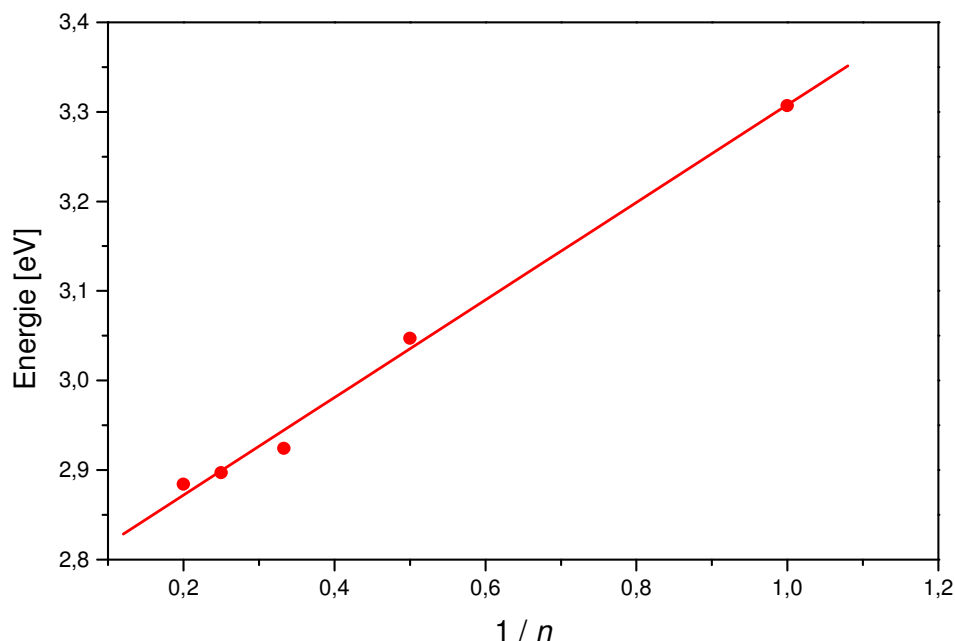


Abbildung 46: Auftragung der Emissionsmaxima der Oligomere **38a**, **52a-d** gegen der reziproke Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Wert für $1/n$ ist mit Sicherheit falsch. Hierfür gibt es zwei verschiedene Gründe. Einerseits nimmt mit steigender Kettenlänge der Abstand zwischen den Meßwerten für $1/n$ ab, so daß eine exakte Extrapolation erschwert wird. Andererseits weichen oft die höheren Glieder einer homologen Reihe vom $1/n$ -Verhalten ab. Die Anwendung dieser Methode war bei der Untersuchung von Oligo-THP und Oligo-LPP erfolgreich^[65]. Dabei beobachtet man den entsprechenden Wert für die EKL der Oligo-THP bei 10 Wiederholungseinheiten (20 Aryl-Einheiten) und für das Olig-LPP bei 11-12 Aryl-Einheiten^[65]. Wie aus den Daten ersichtlich,

nimmt bei der Planarisierung der Polymerkette die EKL drastisch ab. Die Resonanzstabilisierung scheint bei dem völlig planaren Oligo-LPP die EKL zu bestimmen. Diese Methode führt jedoch bei Oligofluorenen zu keinem brauchbaren Ergebnis^[149]. Wieso im Gegensatz zu LPPP **20** und PTHP **26** das $1/n$ -Verfahren bei den PF **24** und PIF **28** nicht zum Erfolg führt, ist nicht ersichtlich. Die Struktur und die optischen Eigenschaften der PF **24** und PTHP **26** sind sehr ähnlich, deshalb wäre es zu erwarten gewesen, daß man durch die Anwendung der gleichen Methoden zu den entsprechenden EKL-Werten gelingt.

Die Anwendung dieser Methode auf die Emissionswellenlängen liefert die Gleichung (**Abbildung 46**):

$$E_{\text{Em.}}(n) = 2.763 + (0.545 / n)$$

Man erhält für 2.743 eV (Emissionsenergie des Polymers) $n_{\text{EKL}} = 5$ IF-Einheiten.

Dieser Wert ist etwas zu niedrig, da die effektive Konjugationslänge der Emission bei 5 Einheiten (15 Aryl-Einheiten) noch nicht erreicht wurde. Nach dem fünften Wiederholungseinheit ist die Emissionswellenlänge 430 nm, wohingegen die Emissionswellenlänge des Polymers **28a** 432 nm beträgt. Für das PF **24** beobachtet man die EKL der Emission bereits nach 6 Wiederholungseinheiten also 12 Aryl-Einheiten^[149]. Beim PF **24** wurde die EKL nicht berechnet, da die Oligomere bis zu 10 Wiederholungseinheiten vorhanden waren. Einen Vergleich der Anzahl der Aryl-Einheiten zeigt, daß die EKL der Emission bei PF bei einer geringeren Zahl der Aryl-Einheiten als beim Oligo-IF erreicht wird, sogar wenn die EKL der Oligo-IF bei 5 Wiederholungseinheiten erreicht wäre, was nicht der Fall ist. Mögliche Gründe hierfür werden unten besprochen.

Für eine bessere Abschätzung der EKL der Oligo-IF wird die Exponential-Methode angewendet.

3.2.1.3 Exponential-Funktion

Die Bestimmung der EKL-Werte mit Hilfe einer Exponential-Funktion wurde von Meier et al.^[177, 189] angewendet. Trägt man die Wellenlänge in nm oder nach der Umrechnung in die entsprechende Energie in eV gegen die Anzahl der Wiederholungseinheiten auf, so erkennt man die von der EKL-Theorie geforderte asymptotische Näherung an einen Grenzwert (E_{∞} bzw. λ_{∞}) (**Abbildung 47, 48**). Diese Relation wird durch die beiden Gleichungen:

$$E(n) = E_{\infty} + (E_1 - E_{\infty}) e^{-a(n-1)}$$

$$\lambda(n) = \lambda_{\infty} + (\lambda_{\infty} - \lambda_1) e^{-a(n-1)}$$

beschrieben. λ_1 und E_1 sind die Absorptions- oder Emissionswellenlänge bzw. -energie des Monomers ($n = 1$). E_{∞} und λ_{∞} stellen die Konvergenzwerte dar. Die Parameter a und b spiegeln dabei das Konvergenzverhalten wieder.

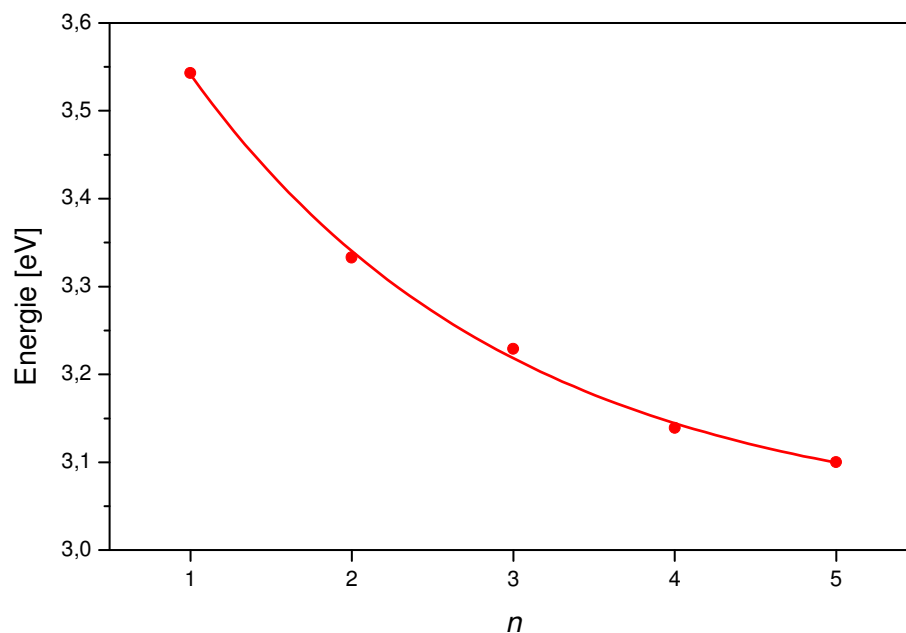


Abbildung 47: Auftragung der Absorptionsmaxima der Oligomere **38a**, **52a-d** gegen die Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Für die Absorption erhält man mit Hilfe der exponentiellen Funktion die Gleichung (**Abbildung 47**):

$$E_{\text{Abs.}}(n) = 3.031 \text{ eV} + 0.511 \text{ eV} e^{-0.500(n-1)}$$

Die berechneten Werte für E_{∞} ($= 3.031 \text{ eV}$) und $(E_1 - E_{\infty})$ ($= 0.511 \text{ eV}$) entsprechen den experimentellen Werten ($E_{\infty} = 2.981 \text{ eV}$, $E_1 - E_{\infty} = 0.562 \text{ eV}$) bis zur ersten Stelle nach dem Komma. Unter der Annahme, daß $\lambda_{\infty} - \lambda_{\text{EKL}} \leq 1$ ist, erhält man für $n_{\text{EKL}} = 9$ IF-Einheiten. Dieser Wert entspricht 27 Aryl-Einheiten. Der EKL der Absorption ist beim PF nach 11

Wiederholungseinheiten oder 22 Aryl-Einheiten^[149] und bei Oligo-THP nach 10 Wiederholungseinheiten oder 20 Aryl-Einheiten^[65] erreicht. Bei dem völlig planaren Oligo-LPP ist die EKL der Absorption bereits nach 12 Aryl-Einheiten erreicht. Durch die planare Struktur der Oligo-LPP ist die Konjugation nicht gestört wodurch es zur Resonanzstabilisierung der π -Orbitale kommt. In dem Oligo-IF, Oligofluoren und Oligo-THP ist die Konjugation durch den Torsionswinkel zwischen den Wiederholungseinheiten gegenüber Oligo-LPP vermindert. Deshalb spielt auch die Resonanzstabilisierung eine geringere Rolle. Die Anzahl der benötigten Einheiten zur Erreichung der EKL ist beim Oligo-IF nur geringfügig kleiner als beim Oligofluoren oder Oligo-HTP.

Die Anwendung dieses Modells zur Bestimmung der EKL-Werte der Emission liefert folgende Gleichung (**Abbildung 48**):

$$E_{\text{Em.}}(n) = 2.870 \text{ eV} + 0.438 \text{ eV} e^{-0.950(n-1)}$$

Unter der gleichen Annahme ($\lambda_{\infty} - \lambda_{\text{EKL}} \leq 1$) beträgt $n_{\text{EKL}} = 6$ IF-Einheiten.

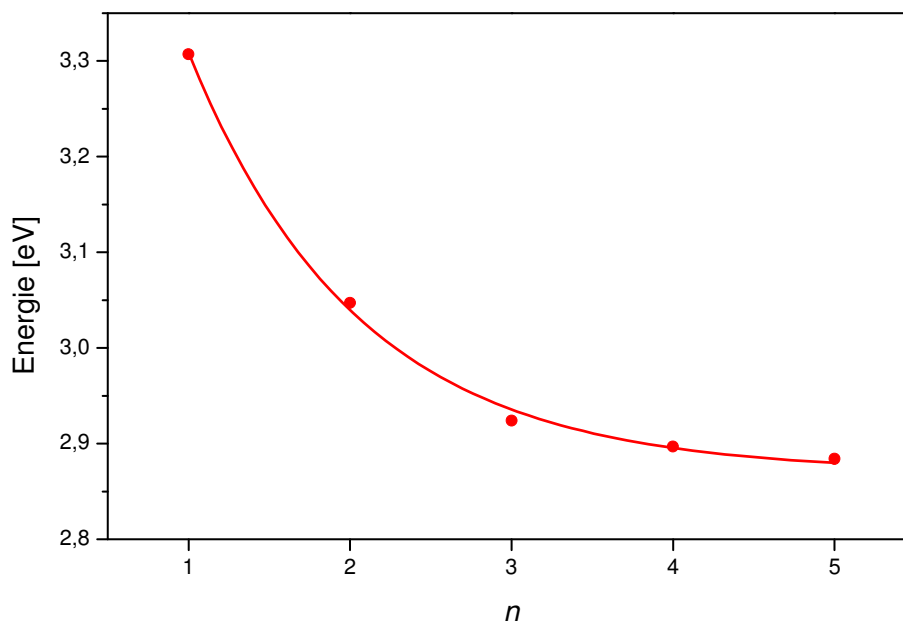


Abbildung 48: Auftragung der Emissionsmaxima der Oligomere **38a**, **52a-d** gegen die Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Die EKL der Emission ist bei Oligofluoren genauso wie beim Oligo-IF nach 6 Einheiten erreicht. Dabei benötigt man für das Oligofluoren lediglich 12 Aryl-Einheiten, wogegen für Oligoindenofluoren 18 benötigt werden. Hier zeigt sich wie beim EKL der Absorption, daß der Torsionswinkel zwischen den Wiederholungseinheiten und nicht die Resonanzstabilisierung maßgeblich für die Anzahl der benötigten Einheiten ist.

Die Anzahl der Wiederholungseinheiten verschiedener PPP-Derivate, die zum Erreichen der effektiven Konjugationslänge benötigt werden, sind in der **Tabelle 6** wiedergegeben.

	PTHP	PF	PIF	LPPP
$n_{\text{EKL.abs.}}$	10	11	9	12
$n_{\text{EKL.em.}}$	-	6	6	-

Tabelle 6: Die Anzahl der Wiederholungseinheiten, die für das Erreichen der EKL verschiedener PPP-Derivate benötigt werden.

3.2.2 Fazit

Für die Bestimmung der effektiven Konjugationslänge wurden die Oligomere des PIF **28** durch die Ni(0)-induzierte Kupplung eines Gemisches aus **38a**, **51** und **39a** hergestellt. Dabei diente die monobromfunktionalisierte Verbindung **51** als Abbruchreagenz. Oligomere bis zu fünf Wiederholungseinheiten wurden synthetisiert und mit Hilfe der präparativen HPLC getrennt.

Die Bestimmung der EKL erfolgte mit Hilfe einer Exponential-Funktion, da die Anwendung der $1/n$ -Methode im Gegensatz zu Oligo-LPP und Oligo-THP^[65] zu keinen brauchbaren Werten geführt hat. Für das Erreichen der EKL im PIF **28** werden für die Absorption 9 und für die Emission 6 Wiederholungseinheiten bzw. 27 und 18 Aryl-Einheiten benötigt. Diese Werte unterscheiden sich nur wenig von denen der PF **24** und PTHP **26** (**Tabelle 6**). Für all diese Polymere wird die EKL durch die Torsionswinkel zwischen den Wiederholungseinheiten und nicht durch die Resonanzstabilisierung bestimmt.

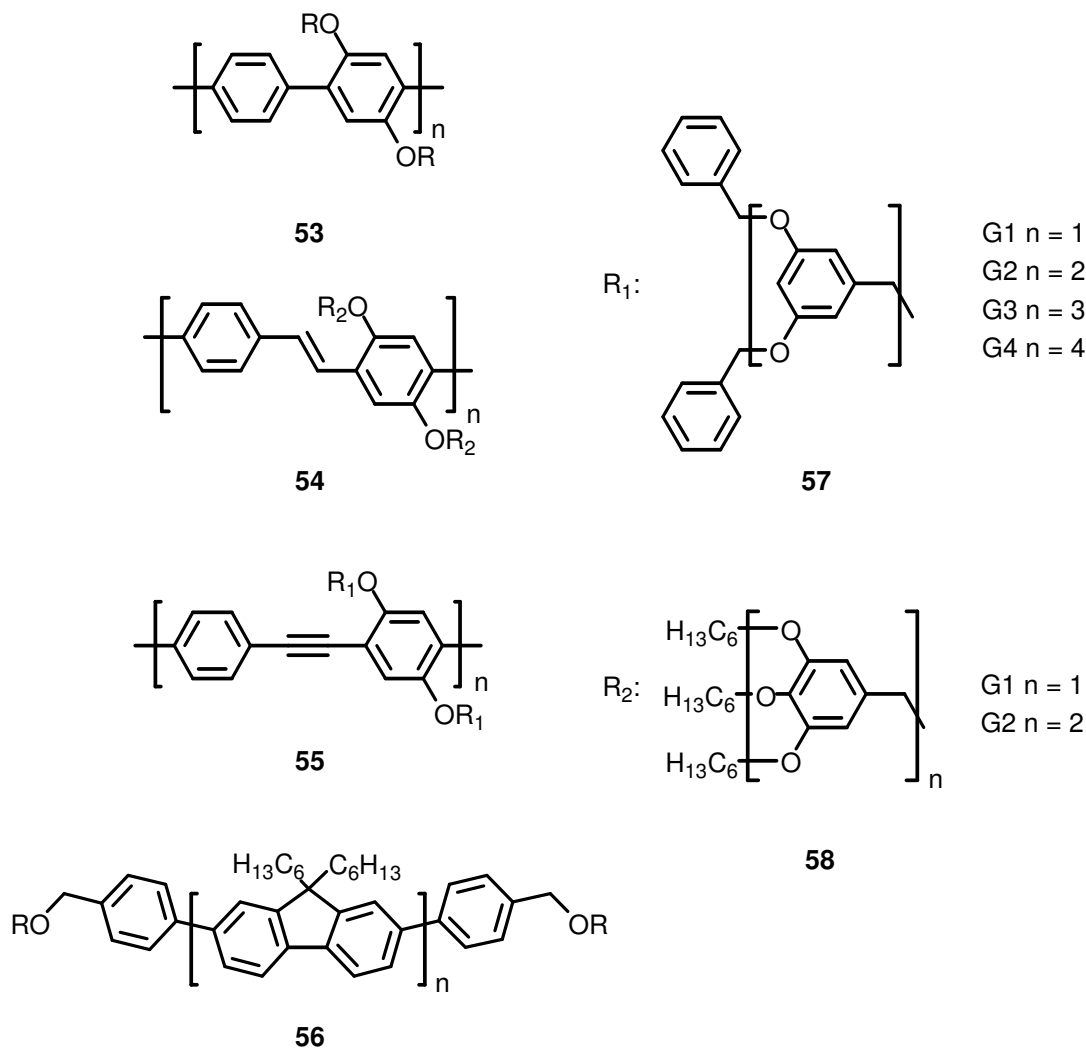
3.3 Polyfluoren mit Polyphenylen-Seitenketten

Wie bereits bei PIF **28a** und **b** gezeigt werden konnte, führt die Aggregation zur Bildung unerwünschten bathochromen Emissionsbanden und Verringerung der Quantenausbeute. Die Aggregation kann jedoch durch Einführung von verzweigten aliphatischen Substituenten im Falle von Ethylhexyl-PIF **28b** vermindert werden. Es sollte deshalb möglich sein, durch Einführung sterisch anspruchsvoller steifer Substituenten die Polymerhauptkette so abzuschirmen, daß die Aggregation vollkommen unterbunden wird.

3.3.1 Konjugierte Polymere mit dendritischen Seitengruppen

Dendrimere sind monodisperse Oligomere, die über eine definierte Struktur und ein regelmäßiges Verzweigungsmuster verfügen^[190-195]. Die Gruppe von Schlüter et al.^[196-200] war die erste, die die Dendrimere mit PPP **53** kombiniert hat. Sie benutzte dabei die von Fréchet^[201, 202] entwickelten Polybenzylether **57** und **58**, um dadurch zu Vesikeln, Makrozyklindern, Mizellen und Membranen zu gelangen. Der große Volumenbedarf dieser Gruppen führt zur starken Torsion der Phenylen-Einheiten in der Polymerhauptkette, wodurch es zur hypsochromen Verschiebung in den Absorptions- und Emissionsspektren kommt. Polybenzylether **58** wurden auch von Bao et al.^[163, 203] als löslichkeitsvermittelnde und aggregationshemmende Gruppen bei der Synthese von PPV **54** eingesetzt. Die UV- und Emissionsspektren weisen eine geringere Aggregationstendenz für das Polymer mit der zweiten dendritischen Generation als das mit der ersten Generation aus. Poly-p-phenylenethinylene (PPE) mit dendritischen Seitengruppen **55** konnten von Aida et al.^[162] synthetisiert werden. Die Polymere zeigen mit steigender Generation eine geringere Tendenz zur Bildung von Aggregaten. In dieser Arbeit wurde allerdings die Eigenschaften der Polymerfilme nicht untersucht. In den oben erwähnten Veröffentlichungen wurden AA-, BB-Bausteine polykondensiert. Um den negativen Einfluß der sperrigen Gruppen auf den Polymerisationsgrad zu minimieren, trug nur eines der beiden Monomere die dendritischen Gruppen (**Schema 22**).

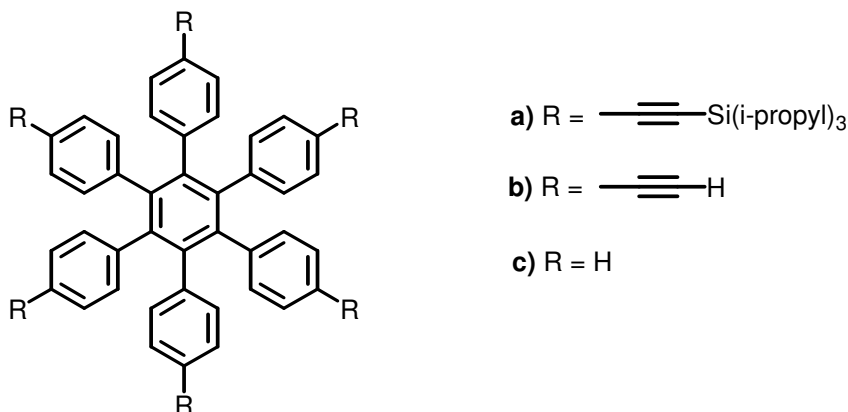
Durch die Endfunktionalisierung der 2,7-PFs mit den Fréchet-Dendronen gelang es Miller et al.^[204], die Aggregation der Polymere im Film zu unterbinden. Von den vorgestellten Polymeren wurde bis dato keine LED hergestellt (**Schema 22**).



Schema 22: Konjugierte Polymere mit Fréchet-Dendronen.

3.3.2 Polyphenylene als Seitengruppen der Polyfluorene

Im Gegensatz zu den Fréchet-Dendronen besitzen die dendritischen Polyphenylene **59** von Müllen^[90, 205-208] (**Schema 23**) sowohl eine größere Formbeständigkeit als auch eine größere chemische Stabilität. Aus diesem Grunde sollten sie in der Lage sein, die Aggregation schon bei kleineren Generationen zu unterbinden, als es bei den Fréchet-Dendronen **57** und **58** möglich ist. Die dreidimensionale Abschirmung von Perylenen durch diese Dendrimere konnte in unserer Arbeitsgruppe durch A. Herrmann gezeigt werden^[209].



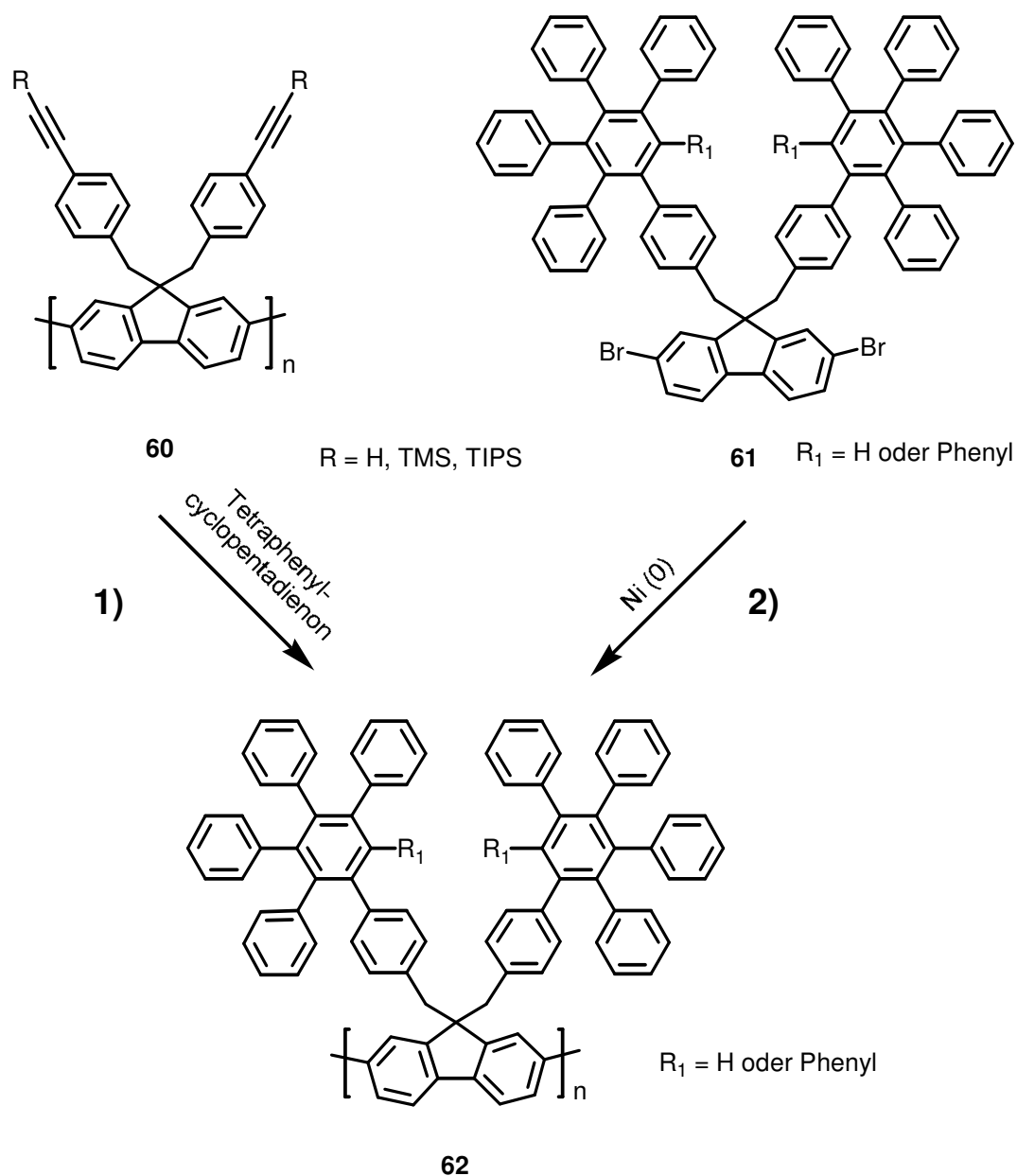
59

Schema 23: Müllens Polyphenylen Dendronen.

Die Einführung von Dendronen **59** in der 9-Position im PF **24** sollte zu blau emittierenden Polymeren mit sehr geringer Aggregationstendenz führen. Das gewünschte Polymer kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Routen synthetisiert werden: zum einen durch die polymeranaloge Diels-Alder-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienon mit dem Vorläuferpolymer **60** (Route 1) und zum anderen durch die Yamamoto-Kupplung der Dibromverbindung **61** (Route 2) (**Schema 24**).

Die Synthese des Polymers **62** durch den Vorläuferpolymer **60** (Route 1) hat den Vorteil, daß die Polymerisation durch den Seitengruppen sterisch nicht behindert wird, wohingegen der große Volumenbedarf der Substituenten bei der Dibromverbindung **61** (Route 2) die Polymerisation behindern kann, da die Ni(0) vermittelnde Yamamoto-Kupplung sehr sensibel gegenüber der sterischen Hinderung ist^[119]. Wie bereits in mehreren Arbeiten in unserer Gruppe gezeigt werden konnte, verläuft die Diels-Alder-Reaktion auch bei einer sterischen Hinderung annähernd quantitativ^[90, 205-208], deshalb dürfte eine Dendronisierung des Vorläuferpolymers **60** möglich sein. Ein eventuelles Problem dieser Vorläufer-Route besteht in der Möglichkeit der Komplexbildung der Ethinylengruppen von **60** durch den Ni(0)(Polymerisationskatalysator)^[210, 211]. Die Polymerisation von Monomer **61** (Route 2) hätte den Vorteil, daß man durch eine definierten Verbindung direkt zum gewünschten

Polymer **62** gelangen kann. Im weiteren Verlauf sollen die Vor- und Nachteile der beiden Methoden an Hand der experimentellen Ergebnissen veranschaulicht werden.



Schema 24: Verschiedene Synthesestrategien zu dendritischem PF **62**.

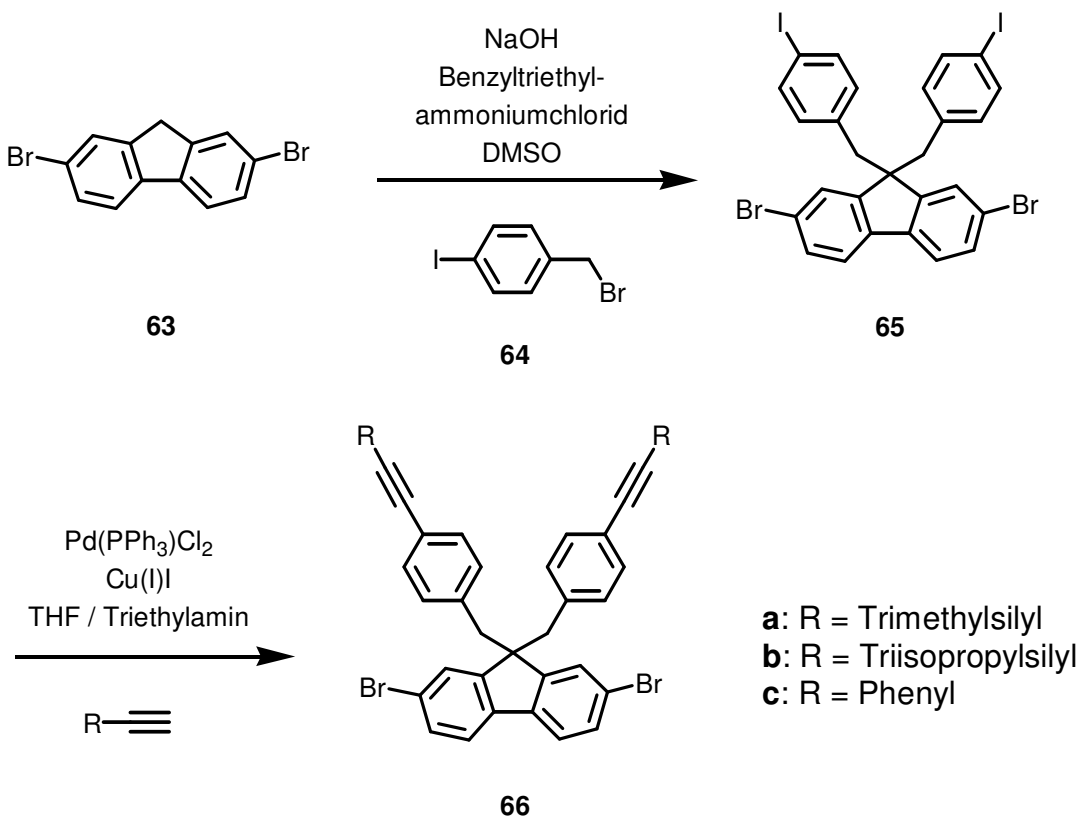
3.3.2.1 Polymeranaloge Route

Synthese der Monomere

Aus den oben genannten Gründen wurde die Synthese des Polymers **62** auf dem polymeranalogen Weg verfolgt. Durch die Reaktion von 2,7-Dibromfluoren **63** und 4-

Iodobenzylbromid (**64**) mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators (Benzyltriethylammoniumchlorid) unter basischen Bedingungen (50 %ige NaOH-Lösung) in Dimethylsulfoxid (DMSO) erhält man nach zwei Stunden Reaktionsdauer bei RT und einer säulenchromatographischen Reinigung (Silikagel; Petrolether / Dichlormethan = 4 / 1) das gewünschte Produkt **65** in 73 %iger Ausbeute. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten weisen auf das Produkt **65** hin.

Die Pd(0)-katalysierte Kupplung nach Hagihara^[212-219] bietet die Möglichkeit der selektiven Reaktion von Ethinylverbindungen mit Iodbenzol in Gegenwart vom Brombenzol. Hierfür wird die Diiodverbindung **65** unter Argon in trockenem Triethylamin : THF (1 : 2) mit



Schema 25: Synthese der Diethinylverbindung 66a, b, c.

Triphenylphosphin (PPh_3), Cu(I)I , $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd(II)Cl}_2$ und einem Überschuß (2.6 fach) an Ethinylverbindung versetzt. Nach vier Tagen Reaktionsdauer gibt man die Mischung in Dichlormethan, wäscht mit verdünnter HCl und Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und säulenchromatographischer Reinigung (Silikagel, Petrolether) erhält man **66a** : 69 %; **66b** : 72 %; und **66c** : 75%) (Schema 25).

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums der Verbindung **66a** (Abbildung 49) erkennt man das Dublett der H-1, H-8 bei $\delta = 7.88$ ($J = 1.6$ Hz), das Dublett vom Dublett der H-3, H-6 bei $\delta = 7.35$ ($J = 8.0$ Hz; $J = 1.6$ Hz) und das Dublett der H-4, H-5 bei $\delta = 7.31$ ($J = 8.0$ Hz). Außerdem erscheint das AA'-BB'-System der benzylichen Aromaten bei $\delta = 7.00$ ($J = 8.0$ Hz) und $\delta = 6.63$ ($J = 8.0$ Hz). Das Signal bei $\delta = 3.47$ läßt sich den CH₂-Protonen zuordnen. Die Protonen der Trimethylsilylgruppen sind bei $\delta = 1.08$ zu beobachten.

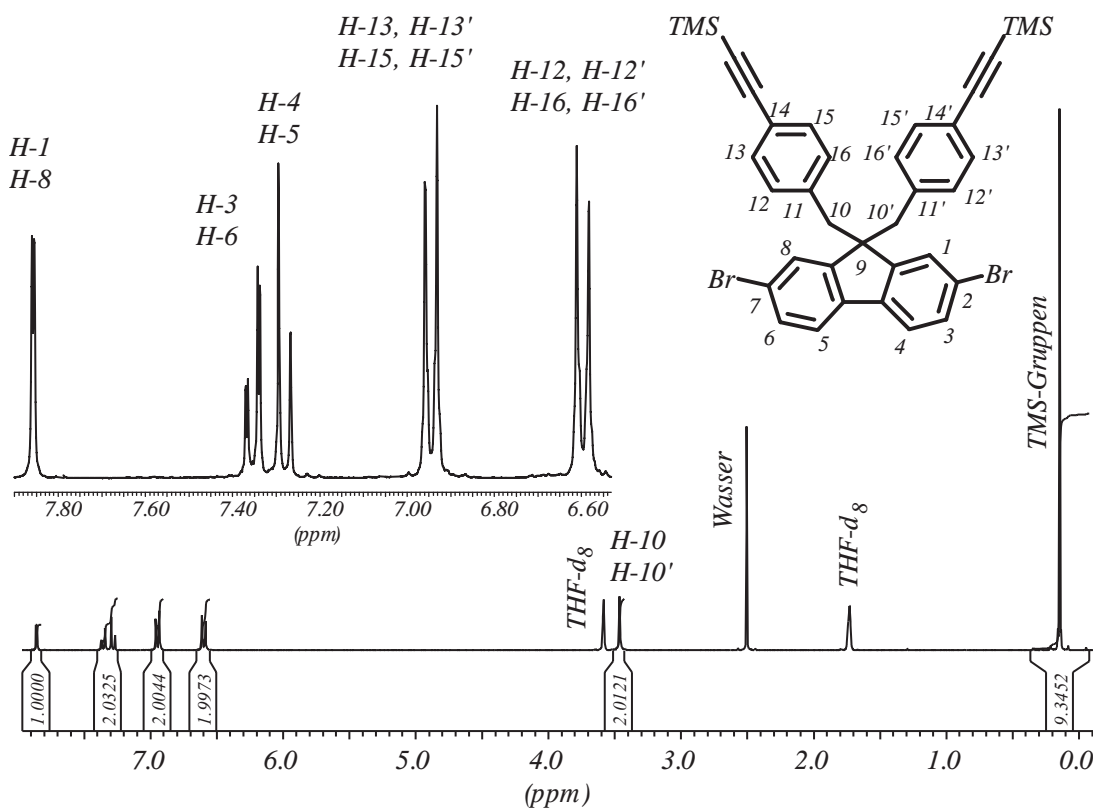
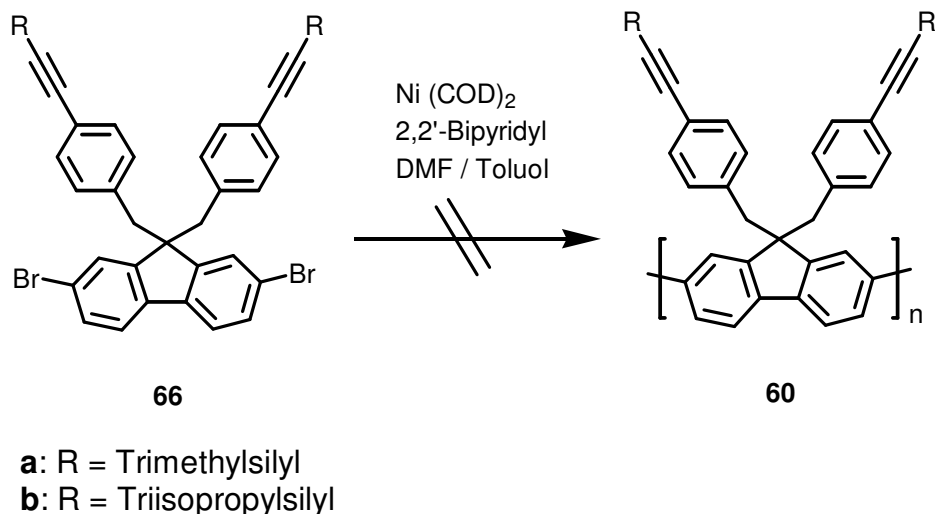


Abbildung 49: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, Tetrahydrofuran-d₈) von **66a**.

*Polymerisation von **66a** und **66b***

Die Polymerisation von **66** wird wie bei der Synthese von PIF **28** durchgeführt (Kapitel 3.1.5). Durch die Zugabe von **66a** zum aktivierten Ni(0) beobachtet man jedoch einen Farbumschlag von lila, Farbe des aktiven Katalysators, nach braun, was auf die Deaktivierung des Ni(0)-Reagenzes hinweist. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man

weder Polymere noch Oligomere. Das Material wurde nicht weiter auf das Vorhandensein von



Schema 26: Synthese des Vorstufenpolymers 60.

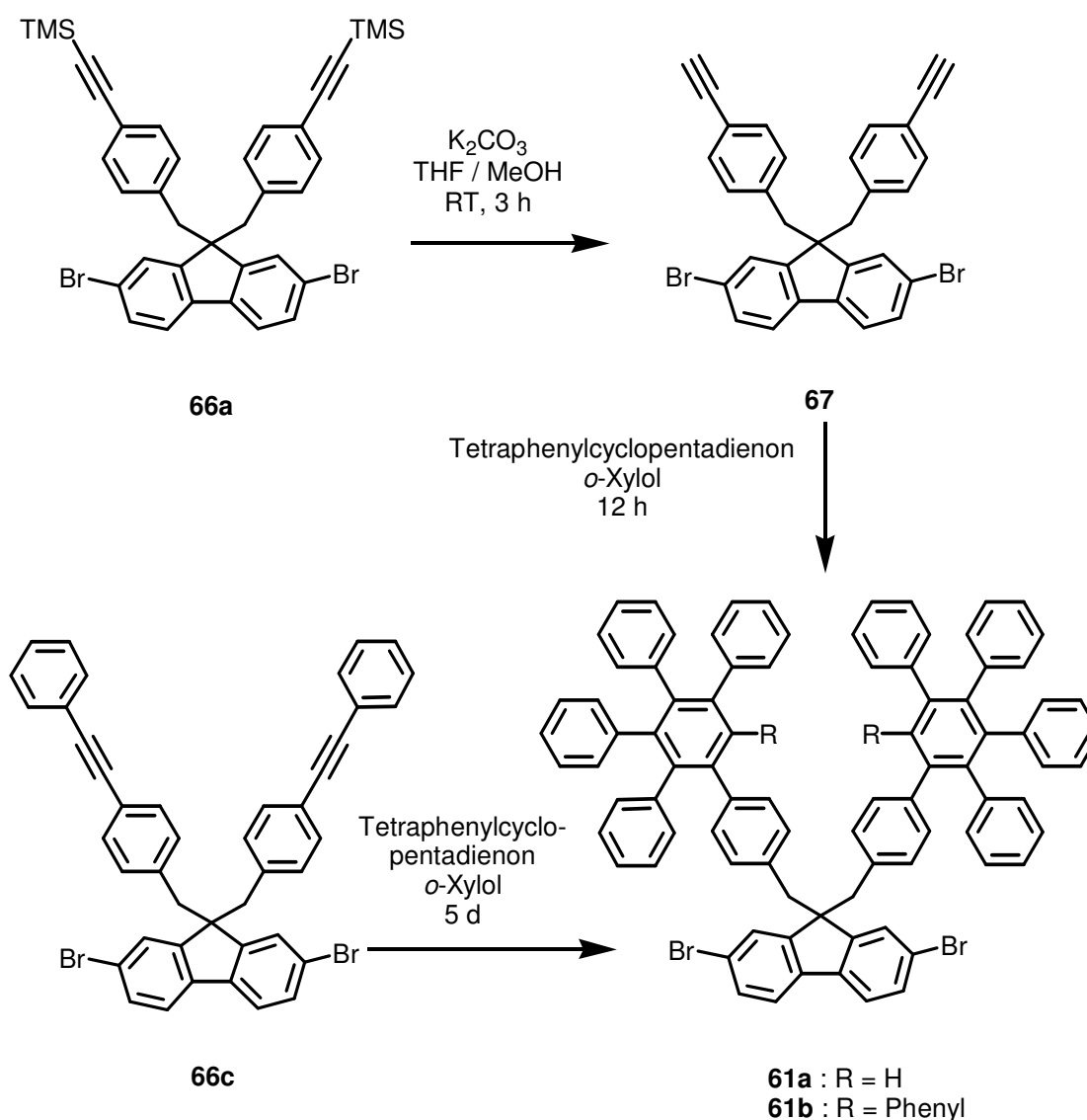
Ethynylkomplexen mit Nickel untersucht. Um den Abstand zwischen den beiden Ethynylgruppen zu vergrößern und dadurch eine intramolekulare Komplexierung von Nickel zu unterbinden, wurden die Trimethylsilylsubstituenten in **66a** durch Triisopropylsilylgruppen in **66b** ersetzt, da diese durch die größeren Isopropylgruppen verglichen mit Methylgruppen eine Annäherung der Ethynylgruppen besser verhindern können. Unter den gleichen Bedingungen liefert die Reaktion Oligomere bis zu fünf Wiederholungseinheiten mit sehr geringer Ausbeute (8%). Auf die weitere Untersuchung der Oligomere wurde wegen der geringen Menge verzichtet.

3.3.2.2 Polykondensation der Polyphenylen-Monomere 61

Synthese der Monomere

Da die polymeranaloge Route nur Oligomere in sehr geringen Ausbeuten liefert, muß die Polymerisation über das dendritische Monomer **61** stattfinden. Hierfür wird die bisethynylierte Substanz **66a** in einem THF-Methanol-Gemisch (2 : 1) gelöst und mit Kaliumcarbonat versetzt. Nach 3 h wird die Mischung in Dichlormethan gegeben und mit Wasser gewaschen. Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ, und man erhält **67** in 99 %ige Ausbeute. Anschließend erfolgt die Diels-Alder-Reaktion mit Tetraphenylcyclopentadienon in

siedendem *o*-Xylol für 12 h. Hierfür wird ein dreifacher Überschuß an Tetracyclopentadienon eingesetzt. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen benötigt man für die quantitative Umsetzung von **66c** wegen der sterischen Hinderung durch die Phenylengruppe des Tolans 5 Tage. Die Reinigung der dendritischen Substanzen **61a** und **61b** erfolgt durch langsames Fällern in kaltem Methanol, Filtration, Auflösung in Dichlormethan und Fällern in Petrolether. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis die Farbe des Fällungsmittels (Methanol, Petrolether) sich nicht verändert. Die nicht quantitative Ausbeute von 82 % bei **61a** und 85 % bei **61b** ist durch die Reinigungsmethode zu erklären. Die säulenchromatographische Trennung führt wegen der Verteilung von Cyclopentadienon über die gesamte Säule nicht zu der gewünschten Separation.



Schema 27: Synthese der Monomere 61a und 61b.

Massenspektrometrische und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Das FD-Massenspektrum zeigt die Signale mit den Isotopenverteilungen der gewünschten Produkte **61a** ($m/z = 1266.5$) und **61b** ($m/z = 1418.7$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **61a** beobachtet man eine Dublett für H-1, H-8 bei $\delta = 7.46$ ($J = 1.8$ Hz), ein Dublett für H-4, H-5 bei $\delta = 7.43$ ($J = 8.0$ Hz), ein Dublett vom Dublett für H-3, H-6 bei $\delta = 7.38$ ($J = 8.0$ Hz, $J = 1.8$ Hz), ein Singulett für H-17, H-17' bei $\delta = 7.37$. Jeweils eine der dendritischen Phenylengruppen der 9,9-Substituenten erscheint als breites Signal bei $\delta = 7.10$. Das Dublett bei $\delta = 6.49$ ($J = 8.0$ Hz) kann H-11, H-11', H-15, H-15' zugeordnet werden. Die weiteren aromatischen Signale zeigen ein Multiplett zwischen $\delta = 6.67$ - 6.90 . Die CH_2 -Protonen sind bei $\delta = 3.19$ zu beobachten (**Abbildung 50**).

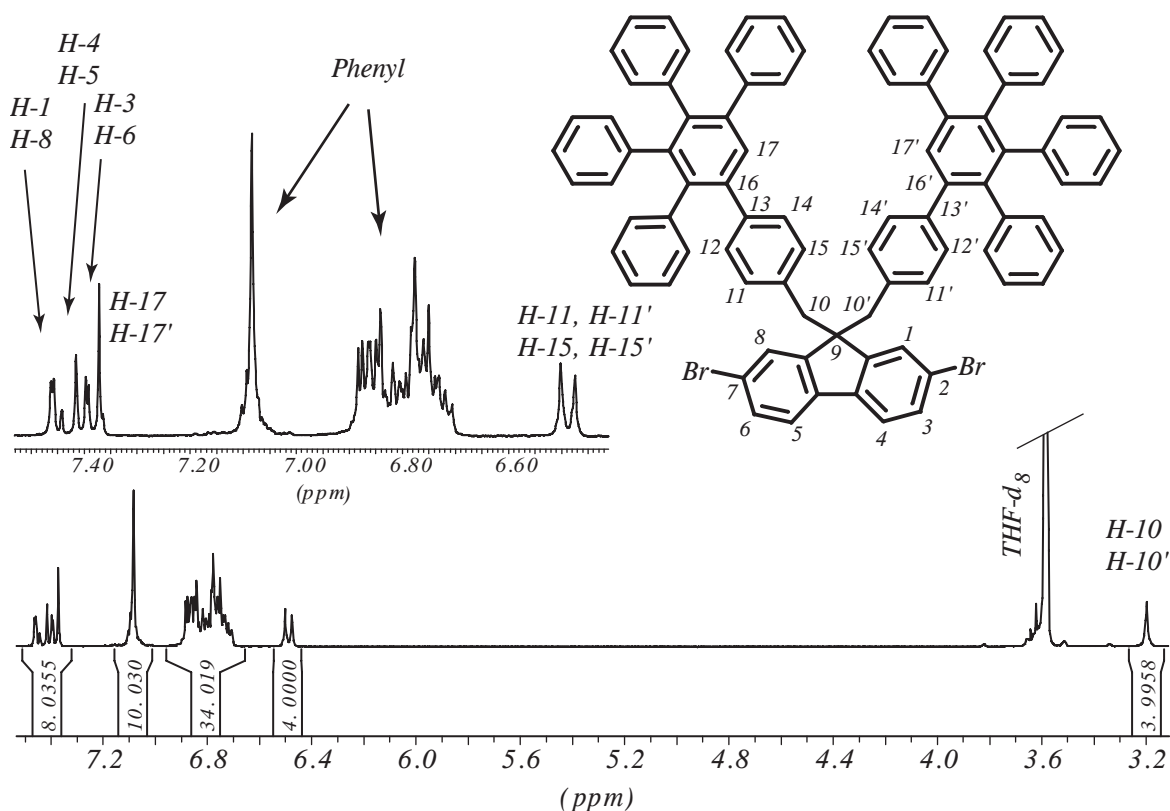


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, Tetrahydrofuran- d_8) von **61a**.

Einkristalluntersuchung des Monomers **61b**

Durch langsames Verdampfen eines Lösungsmittelgemisches aus Chloroform-Methanol

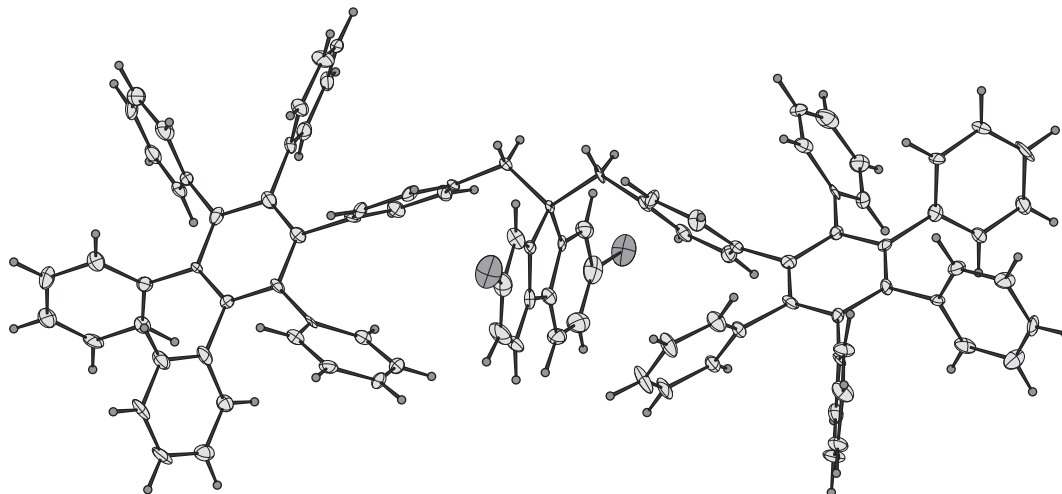


Abbildung 51: Einkristallstruktur von 61b.

konnten Einkristalle des Monomers **61b** gezüchtet werden. Die Einkristallstruktur wurde bei 150 K ermittelt und zeigt, daß sich unter diesen Bedingungen Solvatkristalle bilden, die 12 Chloroform-Moleküle pro Monomereinheit einschließen. Hierbei stehen die dendritischen

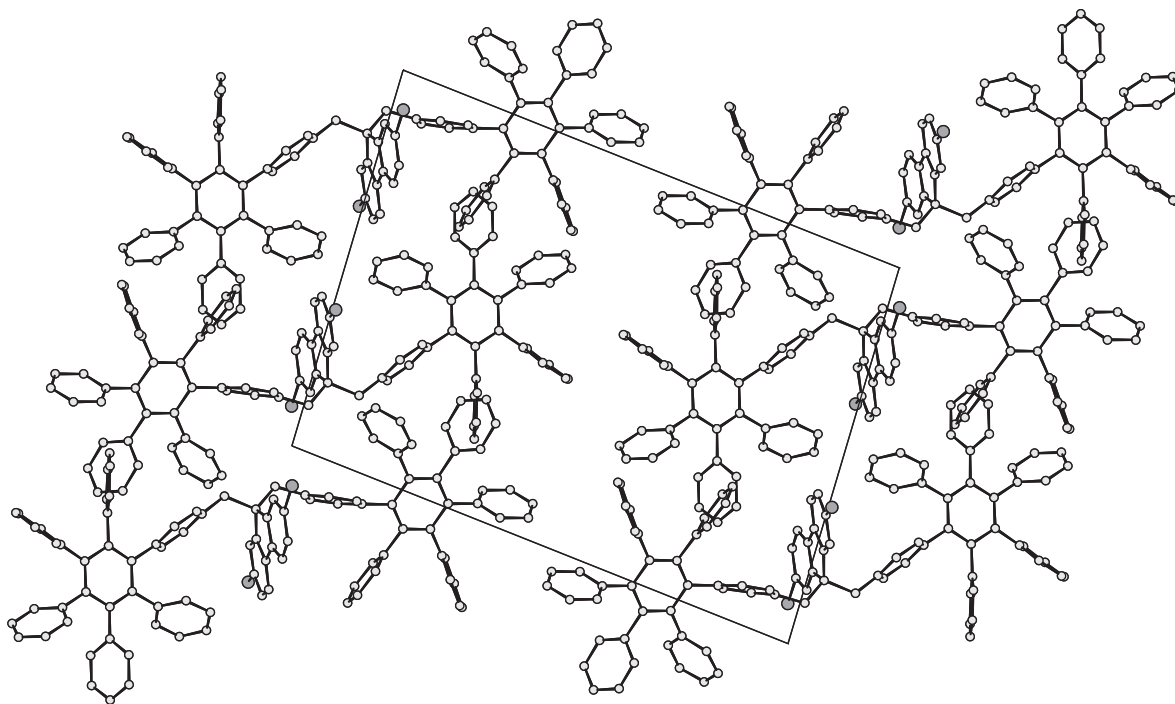


Abbildung 52: Packungsdiagramm von 61b.

Seitengruppen senkrecht auf der Fluoreneinheit und verhindern die Wechselwirkung zwischen den Fluorengruppen. Die dendritischen Phenylengruppen zeigen die zu erwartende Propellerstruktur (**Abbildung 51**).

Das Packungsdiagramm der Dibromverbindung **61b** dokumentiert die starke sterische Abschirmung durch die Hexaphenylbenzolgruppen (**Abbildung 52** und **53**). Wie schon für das PIF **28** erwähnt (**Kapitel 3.1.3** und **3.1.4**), ist es möglich in bestimmten Fällen durch die Monomerkristallstruktur Rückschlüsse über den Packungsverhalten des Polymers im Film zu ziehen. Sollte dies hier der Fall sein, dann wird das Polymer **62** sehr gut durch die Seitengruppen abgeschirmt, wodurch die Aggregation unterbunden werden sollte.

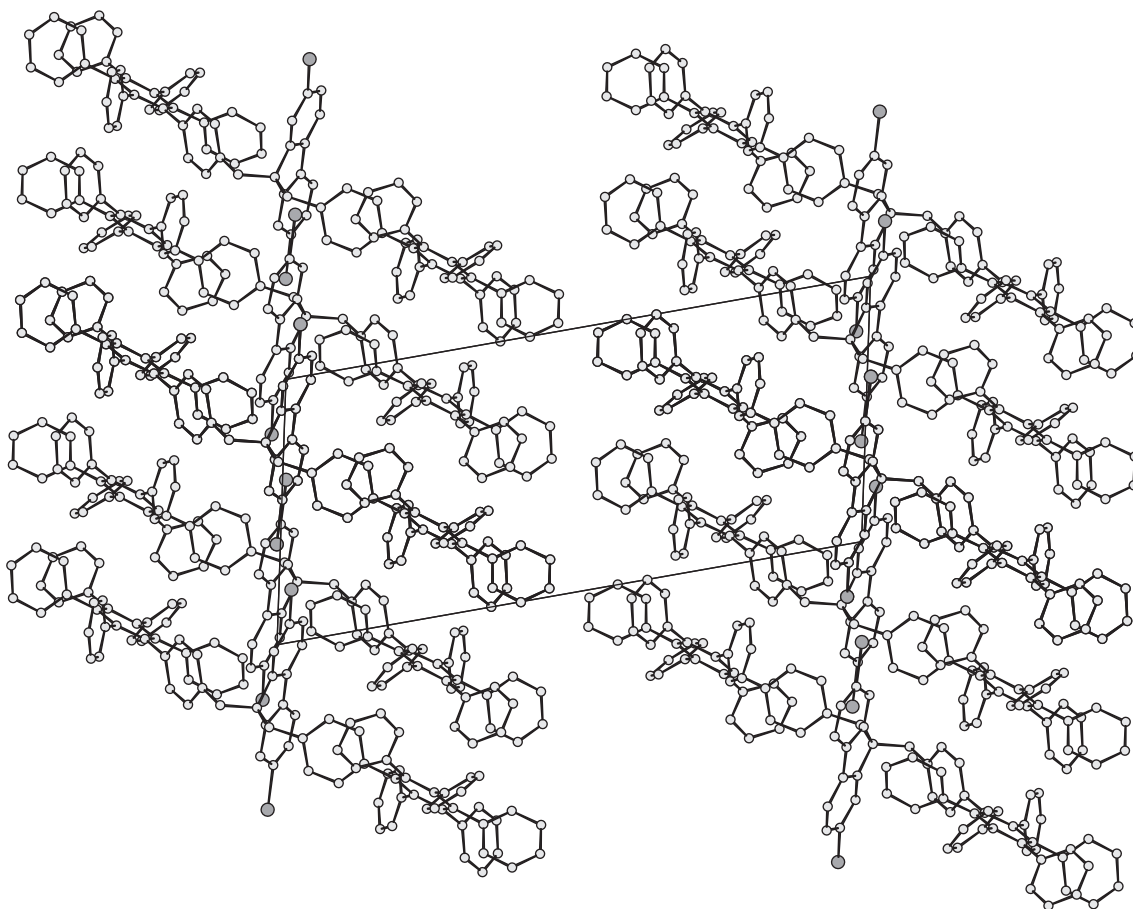


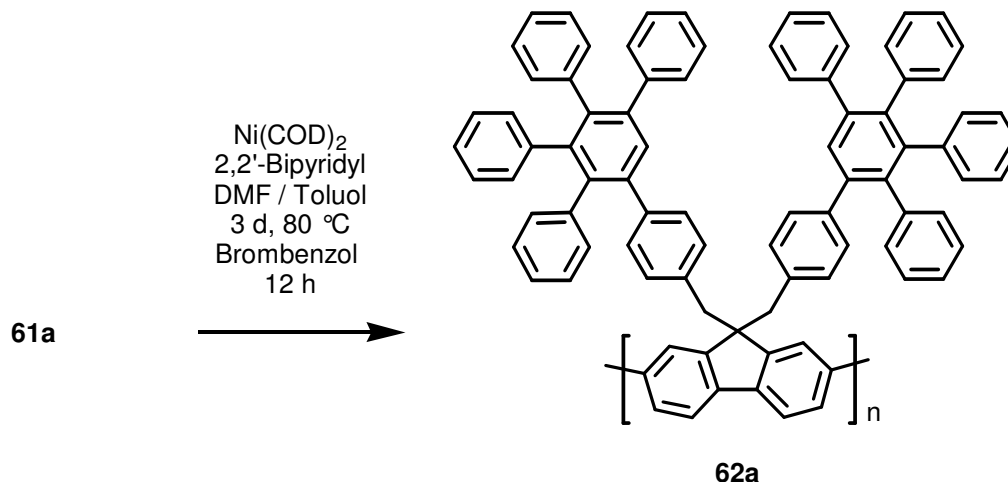
Abbildung 53: Packungsdiagramm von **61b**.

Polykondensation von 61a

Die Polymerisation von **61a** erfolgte wie auch bei den anderen Polymeren durch die Ni(0)-induzierte Yamamoto-Kupplung. Es wurden die gleichen Bedingungen für die Synthese und Aufarbeitung gewählt wie bei den Homopolymeren **28a** und **b**. Nach der Fällung in

Methanol wurde zusätzlich in Petrolether gefällt, um die niedermolekularen Anteile zu trennen.

Man erhält das Polymer **62a** in 75 %ige Ausbeute. Das dendritische PF (DPF) **62a** ist gut löslich in Toluol, Xylol und chlorierten organischen Lösungsmitteln.



Schema 28: Synthese von Polymer 62a.

Molekulargewichtsbestimmung und thermische Untersuchung von 62a

Das mittlere Molekulargewicht des Polymers **62a** beträgt $M_n = 46\,000$ g / mol und $M_w = 160\,000$ g / mol (PD = 3.6). Die relativ hohe Polydispersität kommt durch die niedermolekularen Anteile zustande, die trotz der Fällung in Methanol und Petrolether nicht vollständig getrennt wurden. Das Molekulargewicht wurde lediglich durch GPC bestimmt. Wie schon für die anderen Polymere erwähnt wurde, ist diese Methode mit Fehlern behaftet.

Die TGA demonstriert die hohe thermische Stabilität dieser Verbindung (5% Gewichtsverlust bei 400 °C). Die DSC-Daten zeigen im Gegensatz zu octyl- und ethylhexyl-substituiertem PF **24**^[80, 81] lediglich eine thermotrope Glasumwandlung bei 248 °C und keine Phasenübergangstemperatur. Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen des Polymers lieferten keine Anzeichen für das Vorhandensein anisotroper LC-Phasen. Diese Beobachtungen deuten auf die effektive Unterdrückung der Orientierung in der Polymerhauptkette hin.

3.3.3 Optische Untersuchung des dendritischen PFs 62a

3.3.3.1 Absorptions- und Photolumineszenzspektren in Lösung

Das Maximum der Absorptionsbande von DPF **62a** in Chloroform liegt bei 387 nm (Konz = $2.7 \cdot 10^{-5}$ mol / l). Das Polymer **62a** zeigt die Emissionsbanden bei 419 nm mit einer Schulter bei 443 und 470 nm bei einer Konzentration von $2.7 \cdot 10^{-5}$ mol / l in Chloroform (Stoke's Shift 32 nm). Diese Lösung wurde um das zehnfache verdünnt und zur Bestimmung der optischen Eigenschaften benutzt. Hierbei wurde für das Absorptionsmaximum eine geringe Rotverschiebung um 2 nm auf 389 nm beobachtet. Die Emissionsbanden weisen eine geringe Blauverschiebung um 3 nm auf 416 und 440 nm auf. Die Verschiebung der Banden liegt somit geringfügig oberhalb der Fehlergrenze der Messungen.

Diese Absorptions- und Emissionsbanden entsprechen denen der alkylsubstituierten PFs **24**^[76, 81, 141, 148]. Die spektroskopischen Daten weisen darauf hin, daß durch die Einführung der dendritischen Gruppen die Torsionswinkel zwischen den Fluoreneinheiten im Polymer nahezu unverändert geblieben ist. Bei einer Vergrößerung des Torsionswinkels tritt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden auf. Dieser Effekt wurde bereits beim PPP durch statistische Copolymerisation von unsubstituierten und alkylsubstituierten Phenylen-Monomeren untersucht. Hierbei wurde durch den erhöhten Einsatz des unsubstituierten Monomers eine bathochrome Verschiebung um 40 nm im Vergleich zum 2,5-disubstituierten Homopolymer beobachtet^[62]. Durch vermehrte Einführung der unsubstituierten Gruppen kommt es zu einer Verkleinerung des durchschnittlichen Torsionswinkels der Polymerhauptkette und zu einer besseren π - π -Wechselwirkung zwischen den Wiederholungseinheiten. Der Einfluß der Alkylgruppen auf den Torsionswinkel wird deutlich, wenn man sich die Zahlen näher anschaut. Der Winkel zwischen den unsubstituierten Arylgruppen in der Mitte einer Quarterphenylen im Feststoff beträgt 23° ^[66]. Die Substitution von Alkylgruppen in 2,5-Positionen in PPP **14** (**Kapitel 1.2.2**) führt zur Steigerung der Torsionswinkel in der Polymerhauptkette auf 45° ^[65, 220].

Wie schon von Bradley et al.^[148] gezeigt, führt die Zugabe eines "Nicht-Lösungsmittels" zu einer Lösung von Octyl-PF zur Planarisierung der Polymerhauptkette und einer bathochromen Verschiebung der Emissions- und Absorptionsmaxima. Durch die Zugabe von Methanol zu einer Chloroformlösung des DPF **62a** sollen analoge Experimente durchgeführt werden. Man beobachtet bei einer Steigerung des Methanolgehalts auf 50 % keine

Veränderung der Absorptions- und Emissionsmaxima. Dieser Eigenschaft entspricht dem des Ethylhexyl-PF^[169]. Die dendritischen Substituenten des DPFs **62a** verhindern genauso wie die Ethylhexylgruppen die Einebnung der Polymerhauptkette.

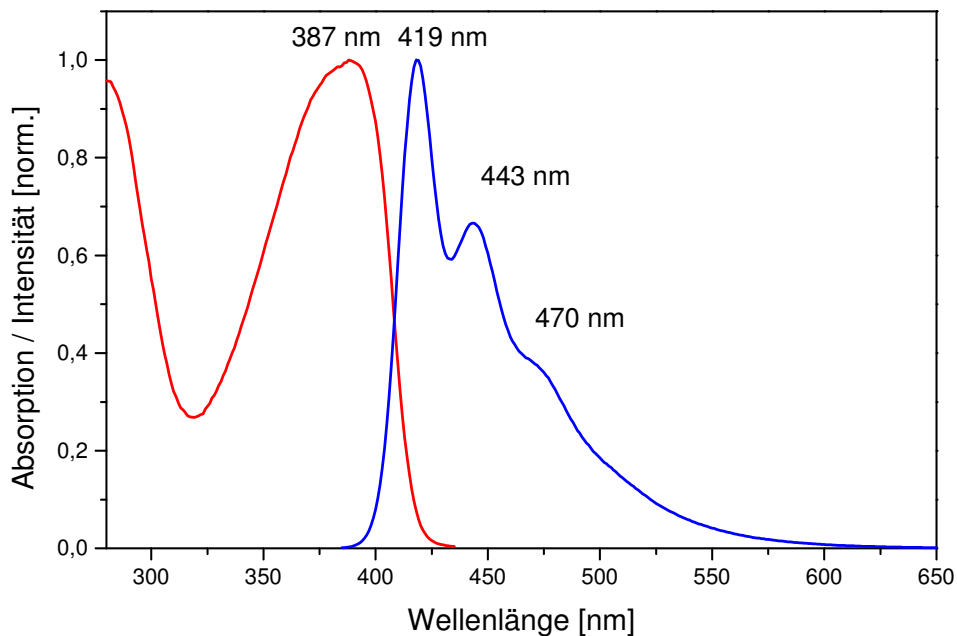


Abbildung 54: Absorptions- und Fluoreszenzspektren ($\lambda_{exc.} = 380 \text{ nm}$) des DPFs **62a** in Chloroform (Konz = $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l}$).

3.3.3.2 Optische Eigenschaften des DPFs 62a im Film

Es zeigen sich im Film vor und nach dem Tempern (100 °C, 24 h) keine Aggregationsbanden im langwelligen Bereich des Spektrums. Man beobachtet lediglich eine geringfügige Verschiebung der Emissionswellenlänge von 419 nm in Chloroform auf 427 nm im getemperten Film, wobei das Gesamtbild des Spektrums erhalten bleibt (**Abbildung 54**). Diese Resultate dokumentieren die abschirmende Eigenschaft der dendritischen Substituenten.

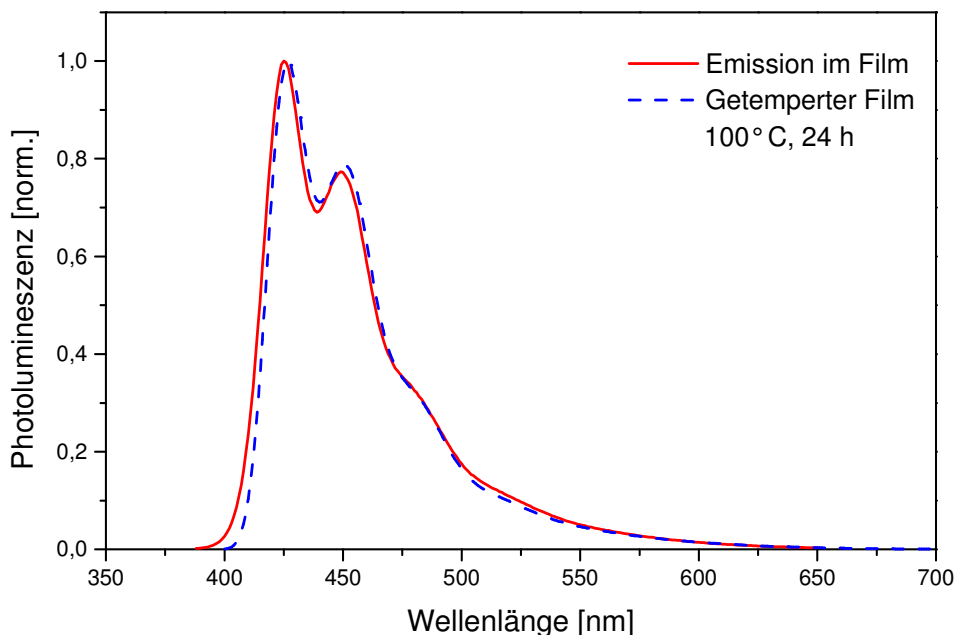


Abbildung 55: Fluoreszenzspektren ($\lambda_{exc.} = 380 \text{ nm}$) des DPFs **62a** im Film.

3.3.4 Visualisierung des dendritischen Polymers 62a

3.3.4.1 MM+-Simulationen

Um eine bessere Vorstellung über den Aufbau, Volumenbedarf der abschirmenden Seitengruppen und deren Einfluß auf die Verdrillung der Wiederholungseinheiten zu erhalten, wurde die Struktur der Wiederholungseinheit des DPFs durch MM+-Kraftfeld-Berechnungen mit dem Programm HyperChem 5.1 (Hypercube Inc.) optimiert. Das energieminierte Monomer wurde zum Aufbau des Dimers (**Abbildung 56**) benutzt. Hierbei wurden die beiden Einheiten um die verbindende Einfachbindung rotiert, um das Konformer mit dem geringsten Energiebedarf zu ermitteln. Der so erhaltene Torsionswinkel beträgt lediglich 15° , und die Substituenten zeigen, wie zu erwarten, in entgegengesetzte Richtungen. Nach der gleichen Methode wurden das Tetramer und anschließend das Octamer (**Abbildungen 57, 58**) simuliert.

Die gleiche Methode wurde zur Berechnung von alkylsubstituierten PFs **24** verwendet. Die

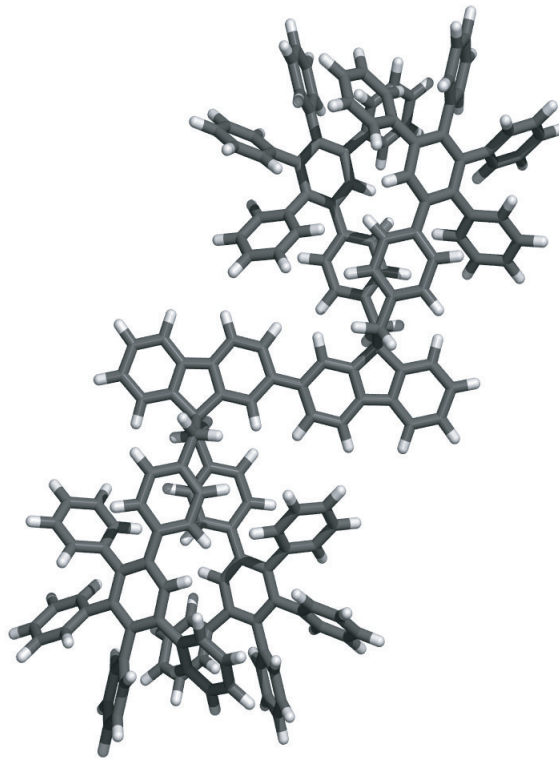


Abbildung 56: Dendron-substituiertes Dimer, simuliert durch MM+-Kalkulationen

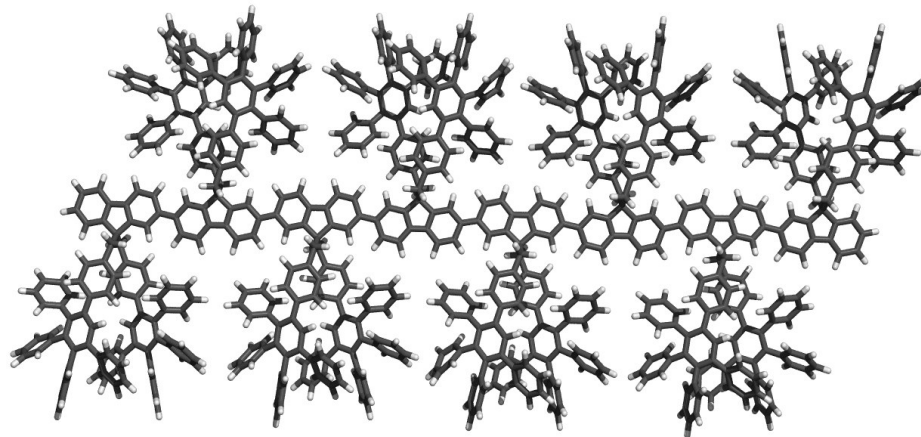


Abbildung 57: Dendron-substituiertes Octamer, simuliert durch MM+-Kalkulationen.

Berechnungen liefern den gleichen Wert für die Torsionswinkel der Fluoreneinheiten. Ab-

initio-Berechnungen für das unsubstituierte Polyfluoren liefern für den Torsionswinkel einen

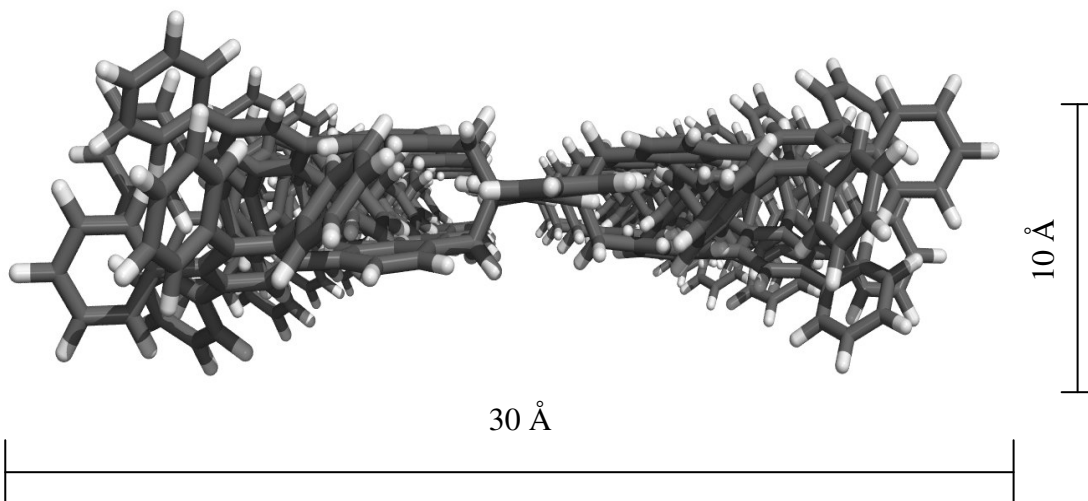


Abbildung 58: Der Oktamer simuliert durch MM+-Kalkulationen

Wert von über 40° ^[170]. Die beiden Werten können nicht miteinander verglichen werden, da es sich um zwei völlig verschiedene Methoden handelt. Vergleicht man jedoch den Wert von 15° mit dem Torsionswinkel im Tetrahydropyren von 20° , wird offensichtlich, daß bei dieser Verdrillung das resultierende Polymer annähernd die gleichen Absorptions- und Emissionswellenlänge aufweisen würde wie das LPPP. Somit liegt dieser Wert zu niedrig. Wichtig ist, wie aus unseren Berechnungen hervorgeht, daß sich der Torsionswinkel zwischen den Fluoreneinheiten durch die Einführung von sperrigen Substituenten nicht ändert. Dies steht im Einklang mit den Daten aus optischen Untersuchungen.

3.3.4.2 Kraftfeldmikroskopische Untersuchung des Polymers 62a

Für die AFM-Untersuchung wurde das Polymer **62a** ($M_n = 46\ 000$; $M_w = 160\ 000$) mit Cyclohexan fraktioniert (100 h), um die Oligomere zu trennen. Beide Fraktionen wurden in Toluol gelöst und auf Silicium geschleudert. Die Oligomere bilden isolierte Partikel mit einer Höhe von 40 nm (**Abbildung 59**). Die hochmolekulare Fraktion zeigt hingegen homogene Filme mit einer durchschnittlichen Oberflächenrauigkeit von 2 nm (**Abbildung 60**). Der

Grund für die schlechtere Filmbildung bei den Oligomeren gegenüber den Polymeren liegt

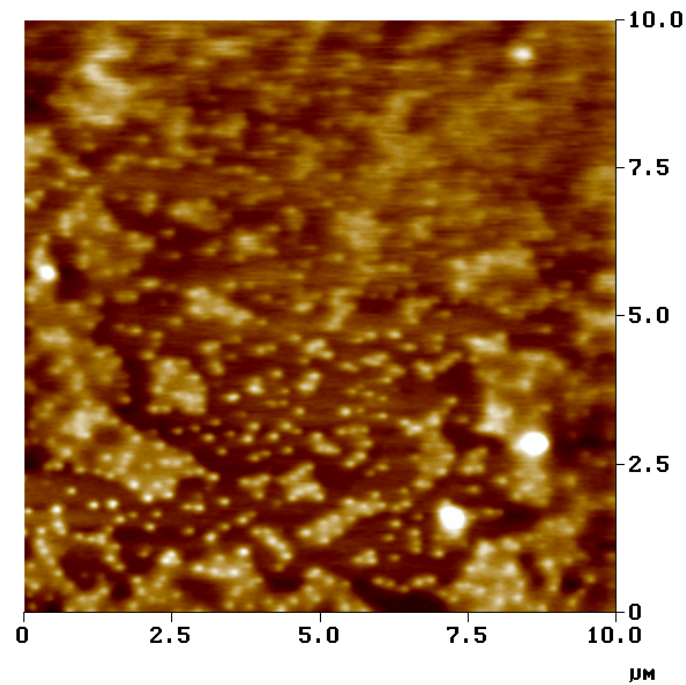


Abbildung 59: AFM-Aufnahme der niedermolekularen Fraktion von 62a, erhalten durch Fraktionierung mit Cyclohexan, auf einer Siliciumoberfläche.

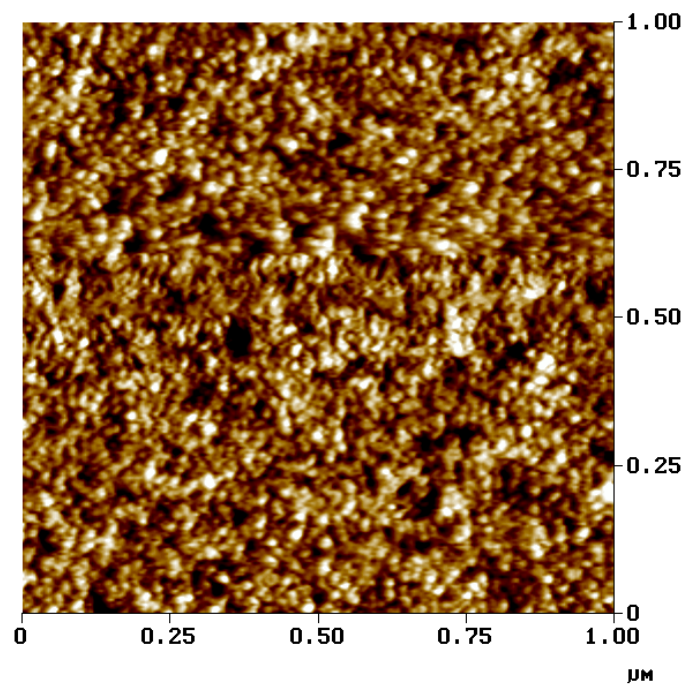


Abbildung 60: AFM-Aufnahme der hochmolekularen Fraktion von 62a auf einer Siliciumoberfläche.

sowohl in der geringen Viskosität der Toluollösung als auch in der Kristallisation der niedermolekularen Anteile. Die Separation der niedermolekularen Anteile verbessert die Filmbildung und führt zu geringer Oberflächenrauigkeit.

Die Trennung von Oligomeren ist von besonderer Wichtigkeit für die Herstellung von stabilen PLEDs. Wie hier gezeigt werden konnte, kann dadurch die Filmqualität erheblich verbessert werden. Außerdem wird durch die Trennung der niedermolekularen Anteile die Aggregationstendenz des Polymers herabgesetzt. Bei Octyl-PF konnte durch die Trennung der Oligomeren die Lebensdauer der hergestellten Dioden erheblich verbessert werden^[221].

3.3.4.3 WAXS-Untersuchung des Polymers 62a

Um die Bildung von geordneten Strukturen im Film zu untersuchen, wurden WAXS-Messungen durchgeführt. Hierzu wurde das Polymer **62a** aus dem entsprechenden Toluollösung auf Silicium geschleudert.

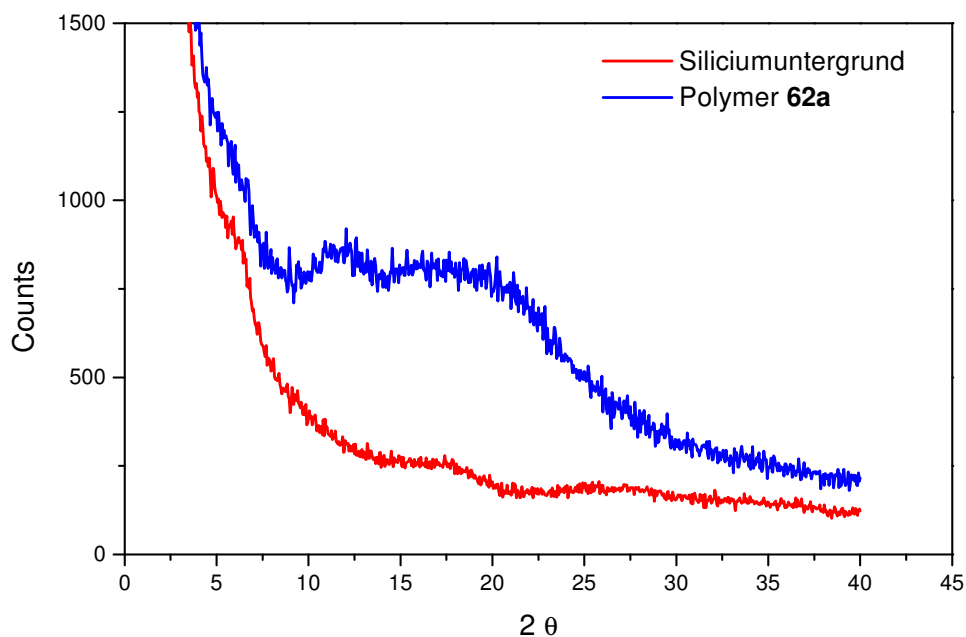


Abbildung 61: WAXS-Messung an einem auf Silicium geschleuderten Polymerfilm von **62a**.

Unter der Annahme einer bimodalen Verteilung erhält man 4.4 \AA als durchschnittlichen intermolekularen Kohlenstoff-Kohlenstoffabstand und 7.3 \AA als den durchschnittlichen

Kettenabstand. Im Gegensatz zu den alkylsubstituierten PFs **24** und PIFs **28** beobachtet man bei DPF **62a** lediglich breite Halos und keine scharfen Reflexe. Die WAXS-Spektren der PIF **28a** und **28b** weisen in unbehandelter Form bereits schärfere Signale auf (**Abbildung 31, 34**). Dies deutet auf das isotrope Verhalten des Polymers **62a** hin.

Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung eines, durch langsames Verdampfen der Chloroformlösung hergestellten Filmes, wurden, im Einklang mit den WAXS-Spektren, keine anisotrope Strukturen beobachtet.

3.3.5 Fazit

Die Synthese von DPF **62** erfolgt durch die Ni(0)-induzierte Yamamoto-Kupplung ausgehend vom dendritischen Monomer **61**. Das Polymer **62a** ist sehr gut in aromatischen und chlorierten Lösungsmitteln löslich. Trotz der großen Substituenten beobachtet man keine Veränderung der Torsionswinkel im Polymer und somit auch keine Veränderung der Absorptions- und Emissionsmaxima von DPF **62a** gegenüber Octyl-PF **24**. Die starke Abschirmung der Polymerhauptkette im DPF **62a** verhindert die Ausbildung von Aggregaten im Polymerfilm. Weiterhin weist der Polymerfilm keine Fernordnung auf. Somit stellt die Einführung große Substituenten eine sehr effektive Methode zur Unterbindung der Aggregation dar. Die dendritischen Gruppen sollten auch in der Lage sein, die Aggregation in PLEDs zu unterbinden und somit die Herstellung von sehr effizienten blauen Leuchtdioden erlauben.

3.4 Synthese und Charakterisierung von Copolymeren

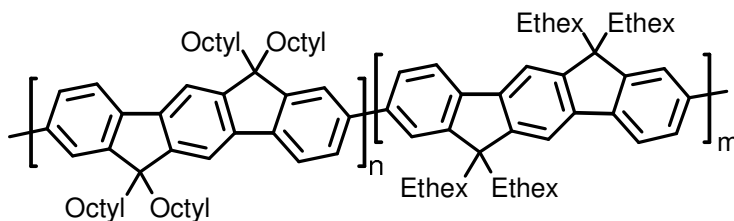
3.4.1 Veränderung der Polymereigenschaften durch Copolymerisation

Eine der effektivsten Methoden, um die Eigenschaften zweier Materialien zu kombinieren, ist die Copolymerisation geeigneter Monomere. Hierbei kann durch Zusatz einer geringen Menge eines geeigneten Monomers zu dem Hauptmonomer das Verhalten des ursprünglichen Polymers gesteuert werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Möglichkeit der Farbvariation^[222-227] und Erhöhung der Leitfähigkeit bei konjugierten Polymeren^[228-235] zu erwähnen. Außerdem kann die Copolymerisation, insbesondere die statistische Copolymerisation, zur Verringerung der Aggregation beitragen^[88, 233, 236-238].

3.4.2 Darstellung und Charakterisierung der statistischen Indenofluoren-Copolymere

3.4.2.1 Synthese von Indenofluoren-Copolymeren

Wie schon in **Kapitel 3.1.6.** gezeigt wurde, neigen die PIFs **28** aufgrund ihrer planaren Struktur zur Aggregatbildung, die zur Emission im niederenergetischen Bereich des Spektrums und zur Abnahme der PL-Quantenausbeute führt. Die Bildung von Aggregaten konnte schon bei LPPP **20**^[93] und PF **24**^[94] durch Copolymerisation stark vermindert werden. Aus diesem



68a: n = 90 % Octyl; m = 10 % Ethylhexyl

68b: n = 10 % Octyl; m = 90 % Ethylhexyl

*Schema 29: Copolymer 90:10-PIF **68a** und 10:90-PIF **68b**.*

Grunde wurden auch statistische Copolymere mit verschiedenen Anteilen der beiden IF-Einheiten **39a** und **39b** hergestellt. Die Polymerisation erfolgte wie bei den Homopolymeren **28a** und **28b** durch die Ni(0)-vermittelte Yamamoto-Kupplung. Ebenfalls wurden analoge Bedingungen für die Copolymerisation und Aufreinigung der Polymere gewählt. Das Copolymer **68a** (90:10-PIF) beinhaltet 90 % des Octyl-Monomers **39a** und lediglich 10 % des Ethylhexyl-Monomers **39b**, wohingegen bei dem Polymer **68b** (10:90-PIF) die umgekehrten Verhältnisse an Monomeren ausgewählt wurden. Die GPC-Daten (Eluent: Toluol; Kalibrierkurve: Polystyrol) sind in **Tabelle 7** zusammengefaßt. Obwohl bei der Synthese der beiden Polymeren die gleichen Bedingungen gewählt wurde, erhält man beim Copolymer **68b** leicht erhöhte Polydispersitätswerte.

Polymer	Ausbeute	Mn	Mw	PD
90:10-PIF (68a)	85 %	3.8×10^4	1.1×10^5	3.4
10:90-PIF (68b)	88 %	3.1×10^4	1.2×10^5	3.8

Tabelle 7: GPC-Daten der Copolymere **68a** und **68b** (Eluent: Toluol; Kalibrierkurve: Polystyrol).

3.4.2.2 Thermische Untersuchung der Copolymere

Die thermische Stabilität der Copolymere entspricht denen der Homopolymere (5 % Abbau bei 385 °C). Die DSC-Daten (Heizrate 10 °C / min) sind in der **Tabelle 8** zusammengefaßt.

Polymer	Heizkurve [°C]	Kühlkurve [°C]
90:10-PIF (68a)	276	238
10:90-PIF (68b)	275	238

Tabelle 8: DSC-Daten der Copolymere **68a** und **68b**.

Bei dem Copolymer **68a** mit einem 90 % Anteil an Octyl-IF **38a** und nur 10 % Ethylhexyl-IF **38b** unterscheiden sich die GPC-Kurven drastisch von denen der Octyl-PIF **28a**. Die erste Kühlkurve zeigt lediglich eine exotherme Umwandlung bei 238 °C (Octyl-PIF **28a**: 250 °C, und 270 °C). In der Heizkurve hingegen ist der Signal kaum ausgeprägt. Die endotherme Umwandlungstemperatur liegt bei 276 °C (Octyl-PIF **28a**: 260 °C, und 295 °C).

Das Copolymer **68a** weist trotz des hohen Anteils an Octyl-IF **38a** eher die thermischen Eigenschaften vom Ethylhexyl-PIF **28b** auf. Sowohl in der Heizkurve als auch in der Kühlkurve sind mehrfache Transformationen nicht sichtbar. Die statistische Einführung von 10 % Ethylhexyl-IF **38b** verhindert somit die Interdigitation der Octyl-Seitengruppen drastisch. Das Copolymer 10:90-PIF **68b** weist in der ersten Kühlkurve eine exotherme Umwandlung bei 238 °C auf. Beim Erwärmen der Probe beobachtet man ein kleines Signal bei 275 °C. Der Kurvenverlauf entspricht dem vom Ethylhexyl-PIF **28b**, mit geringen Temperaturunterschieden der Phasenumwandlungen (Ethylhexyl-PIF **28b**: Kühlkurve 221 °C; Heizkurve 284 °C). Auch das zweite Copolymer **68b** verhält sich somit sehr ähnlich wie Ethylhexyl-PIF **28b**.

3.4.2.3 Optische Untersuchung der Copolymere in Lösung

Wie man aus **Tabelle 9** entnehmen kann, sind die optischen Unterschiede zwischen den Copolymeren **68a** und **68b** und den entsprechenden Homopolymeren **28a** und **28b** sehr gering. Durch die Copolymerisation mit 10 % Octyl-IF **39a** verschiebt sich z. B. das Absorptionsmaximum von **68b** nur um 2 nm verglichen mit Ethylhexyl-PIF **28b**.

Polymer	Absorption [nm]	Photolumineszenz [nm]	Stokes-Shift [nm]
Octyl-PIF 28a	416	432, 453	16
90:10-PIF 68a	416	434, 454	18
10:90-PIF 68b	410	429, 454	19
Ethylhexyl-PIF 28b	408	428, 453	20

Tabelle 9: UV- und Emissionswerte ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$) der beiden Homopolymeren **28a** und **28b** Copolymere **68a** und **68b** in Chloroform.

3.4.2.4 Aggregationsverhalten der Copolymere **68a** und **b** in Lösung

Um das Aggregationsverhalten der Copolymere **68a** und **68b** in Lösung zu untersuchen, wurden deren Chloroformlösungen wie bei den Homopolymeren **28a** und **28b** mit Methanol versetzt.

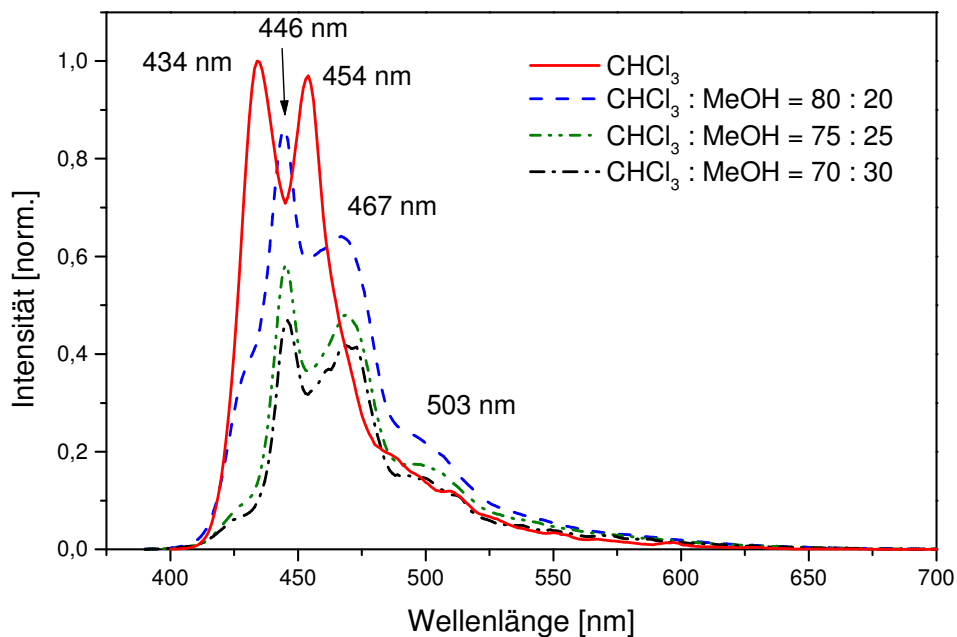


Abbildung 62: Aggregatverhalten der 90:10-PIF **68a** in Lösung ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$).

Die Emissionsspektren der Polymere **28a** und **28b** und der Copolymere **68a** und **68b** ähneln einander sehr, jedoch ist für **68a** keine Aggregatbande bei 545 nm nachweisbar, wie für Octyl-PIF **28a** zu beobachten. Das 10:90-PIF **68b** zeigt ebenfalls wie auch das Ethylhexyl-PIF **28b** keine Aggregatbanden. Man beobachtet jedoch eine Abnahme der Signalintensität durch Verringerung der Konzentration (Polymer fällt aus).

3.4.2.5 Aggregationsverhalten der Copolymere im Film

Für die Analyse des Aggregatverhaltens der Copolymere **68a** und **68b** im Festkörper wurden diese in Chloroform gelöst und auf Quarzglas aufgetropft. Nach dem schnellen Abdampfen des Lösungsmittels wurden die Filme unter Vakuum auf 300 °C für 3 h getempert

und bei Raumtemperatur spektroskopisch untersucht. Für das 90:10-PIF **68a** beobachtet man

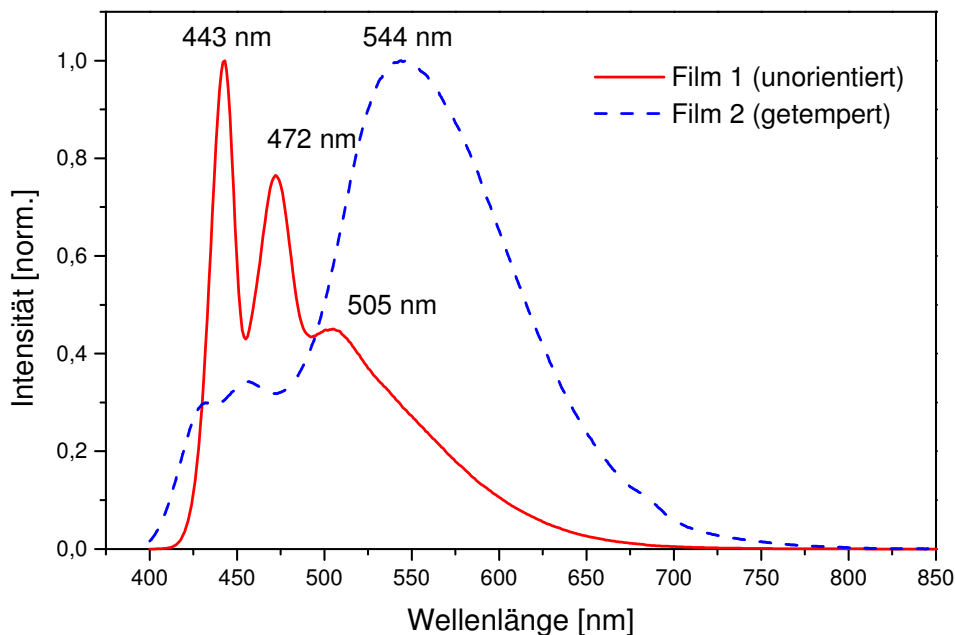


Abbildung 63: Emissionsspektren des 90:10-PIFs **68a** im Film ($\lambda_{exc.} = 390$ nm).

eine starke Zunahme der Aggregatbande bei 544 nm (**Abbildung 63**). Die Aggregation ist hier sogar stärker ausgeprägt als bei dem getemperten Film von Octyl-PIF **28a** (**Abbildung 25**) und ist vergleichbar mit den Spektren der geschleuderten Filme von Octyl-PIF (**Abbildung 27**). Die Spektren des 10:90-PIFs **68b** zeigen eine intensive langwellige Bande bei 528 nm im getemperten Film (**Abbildung 64**). Diese Bande wurde weder im geschleuderten noch im durch Tropfverfahren hergestellten Film des Ethylhexyl-PIFs **28b** gesehen. Der Grund für das Auftreten dieser bathochromen Banden kann einerseits die Zersetzung des Polymers bei hohen Temperaturen während des Temperns sein. Wie von Bliznyuk et al.^[142] gezeigt wurde, reicht ein sehr geringer Anteil an Zerfallsprodukten, um einen derartigen Effekt zu beobachten. Andererseits hatten die Copolymere durch die längere Temperzeit eher die Möglichkeit zur Ausbildung von Aggregaten als die Homopolymere.

Die nach dem Schleuderverfahren hergestellten Filmen der Copolymere **68a** und **68b** wurden zur Untersuchung von PL-Quantenausbeuten benutzt. Die Filme wurden nicht

getempert. Man beobachtet im Gegensatz zu Octyl-PIF **28a**, das nach dem Trocknen des

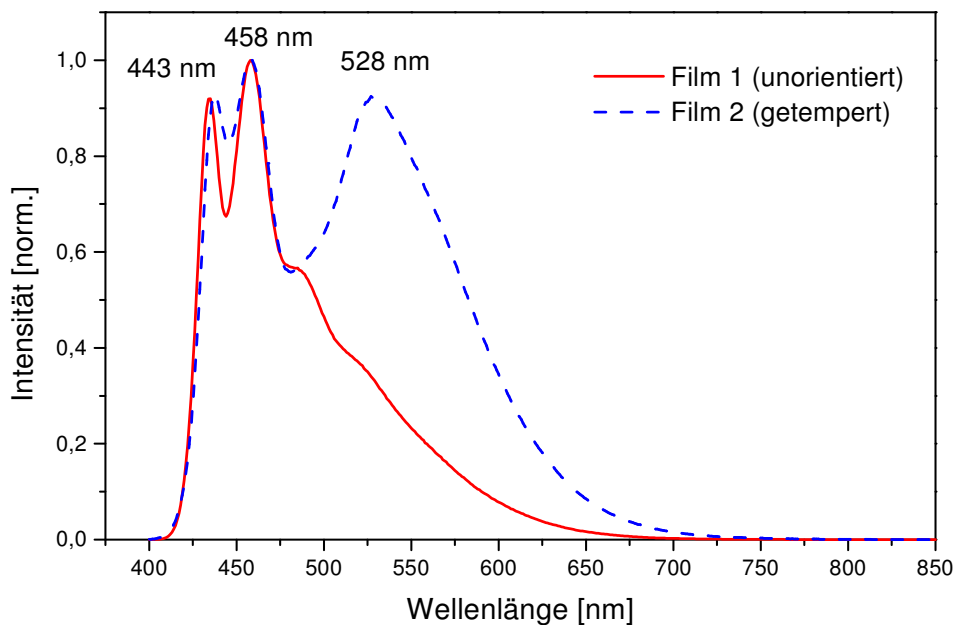


Abbildung 64: Emissionsspektren des 10:90-PIFs **68b** im Film ($\lambda_{exc.} = 390$ nm).

Filmes nur eine breite Aggregationsbande bei 510 und 525 aufwies, auch die kurzwelligen Emissionsbanden bei 436 und 467 nm. Das Emissionsmaximum bleibt bei 436 nm. Wegen der starken Abnahme der Aggregation ist die PL-Quantenausbeute des Copolymers **68a** auch erheblich höher als beim Octyl-PIF **28a**. Das Copolymer **68a** weist jedoch die gleichen Banden auf wie das Ethylhex-PIF **28b**, deshalb steigt auch die PL-Ausbeute lediglich um 4 %. Bei dem Copolymer **68b** ist die Aggregation noch weiter verringert, wodurch die PL-Quantenausbeute auf 45-50 % erhöht wurde.

Polymer	PL-Quantenausbeute
Octyl-PIF 28a	24 %
Ethylhexyl-PIF 28b	36 %
90:10-PIF 68a	40 %
10:90-PIF 68b	45-50 %

Tabelle 10: PL-Quantenausbeuten der PIFs.

3.4.2.6 WAXS-Untersuchung von 90:10-PIF 68a und 10:90-PIF 68b

Um mehr Informationen über die Struktur der Polymerfilme von **68a** und **68b** zu erhalten, wurden beide Materialien genauso wie die Homopolymere **28a** und **28b** mittels WAXS untersucht. Für die WAXS-Messungen wurden die Copolymere 90:10-PIF **68a** und 10:90-PIF **68b** in Kapillaren gefüllt und unter Vakuum verschlossen. Nach der ersten Messung der Copolymeren wurde das Material auf 300 °C erwärmt und bei dieser Temperatur erneut gemessen. Anschließend wurde die Probe langsam abgekühlt und wiederum gemessen.

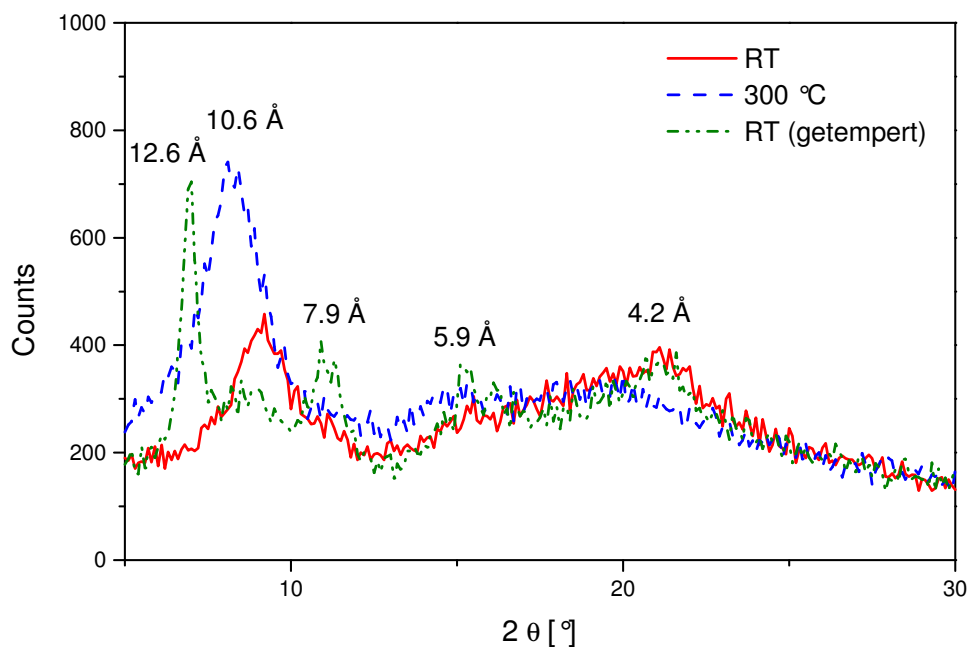


Abbildung 65: WAXS-Messung bei verschiedenen Temperaturen an 90:10-PIF **68a**.

Für die unbehandelte Probe von 90:10-PIF **68a** beobachtet man breite Signale bei ca. 10 Å und 4,2 Å. Der Abstand der Alkylketten von 10 Å ist sogar kleiner als beim kristallinen Octyl-PIF **28a** (**Abbildung 34**). Die Messung bei 300 °C zeigt einen Alkylkettenabstand von 10,6 Å und einen verbreiterten Halo. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man schärfere Reflexe mit den Werten 12,6, 7,9, 5,9 und 4,2 Å. Diese Abstände entsprechen denen des Ethylhexyl-PIFs **28b** (**Abbildung 35**). Wie schon durch DSC gezeigt werden konnte, ähnelt das Polymer in seiner thermischen Eigenschaften trotz der relativ geringen Menge an Ethylhexyl-Substituenten (10 %) eher den Ethylhexyl-PIF **28a**.

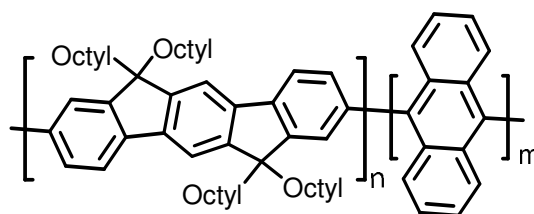
Beim 10:90-PIF **68b** beobachtet man sowohl vor als auch nach dem Tempern keine scharfen Reflexe, was auf das Fehlen einer Fernordnung hindeutet.

3.4.3 Copolymerisation des Dibromooctyl-IFs 39a mit 9,10-Dibromanthracen

Durch die statistische Copolymerisation von 2,7-Dibrom-9,9-dihexylfluoren mit verschiedenen Anteilen an 9,10-Dibromanthracen konnte die Aggregationstendenz von Polyfluoren-Copolymeren gegenüber dem Homopolymeren stark reduziert werden^[92]. Ein Copolymer mit 15 % Anthracen-Gehalt zeigt keine Aggregatbanden im getemperten Film. Der Grund dafür ist die Verdrillung der Anthracen-Gruppen in der Hauptkette. Der Torsionswinkel im 9,10-Diphenylanthracen, verursacht durch die sterische Abstoßung zwischen den Anthracenprotonen in den 1,8- und 4,5-Positionen und den ortho-Protonen der Arylgruppe, beträgt ca. 60°^[239]. Diese Verdrillung und der dadurch erforderliche höhere Raumbedarf der Polymerkette tragen zur Minimierung der Aggregatbildung bei.

3.4.3.1. Herstellung von Polyindenofluoren-co-Anthracen

Um das Emissionsmaximum der Copolymeren in einen Bereich des Spektrums für den das menschliche Auge empfindlicher ist, zu verschieben, wurde das Dibromooctyl-IF **39a** mit 9,10-Dibromanthracen unter Yamamoto-Bedingung wie bei den Homopolymeren **28a** und **28b**



71 n = 85 %; m = 15 %

Schema 30: Polyindenofluoren-co-anthracen 71.

copolymerisiert und gereinigt. Man erhält das Polymer **71** in 88 %iger Ausbeute. Das durch GPC (THF, Polystyrol-Kalibrierung) ermittelte Molekulargewicht beträgt $M_n = 3.5 \cdot 10^{-4}$, $M_w = 7.8 \cdot 10^{-4}$ (PD = 2.3). Das Molekulargewicht des Copolymers **71** ist vergleichbar mit denen der Copolymeren **68a** und **68b**. Die Polydispersität ist jedoch geringer (**71** : 2.3; **68a** : 3.4; **68b** :

3.8). Ein Grund hierfür kann die eventuelle Abtrennung der Oligomeren bei der Reinigung sein. Das Polymer zeichnet sich durch seine hohe thermische Stabilität bis 400 °C aus. Die DSC-Daten zeigen keine thermische Umwandlung zwischen 0 und 300 °C (Heizrate 10 °C / min). Diese Daten zeigen die geringe Tendenz des Copolymers **71** zur Bildung von orientierten Phasen.

3.4.3.2. Optische Untersuchung des Copolymers **71** in Lösung und im Film

Das Absorptionsmaximum des Polyindenofluoren-co-anthracens **71** liegt bei 410 nm. Dieser Werte ist um 4 nm kleiner als bei Octyl-PIF **28a**. Die Einführung von Anthracen erschwert die Planarisierung der Polymerhauptkette im gleichen Maße wie beim Octyl-PIF **28a**, deshalb beobachtet man eine leichte hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums. Die Emissionsmaxima von **71** in Chloroformlösung und im Film liegen bei 433 bzw. 456 nm. Das Emissionsmaximum des Copolymers **71** entspricht dem des Octyl-PIF **28a**, trotz der Verdrillung der Polymerkette durch den Einbau des Anthracens. Das

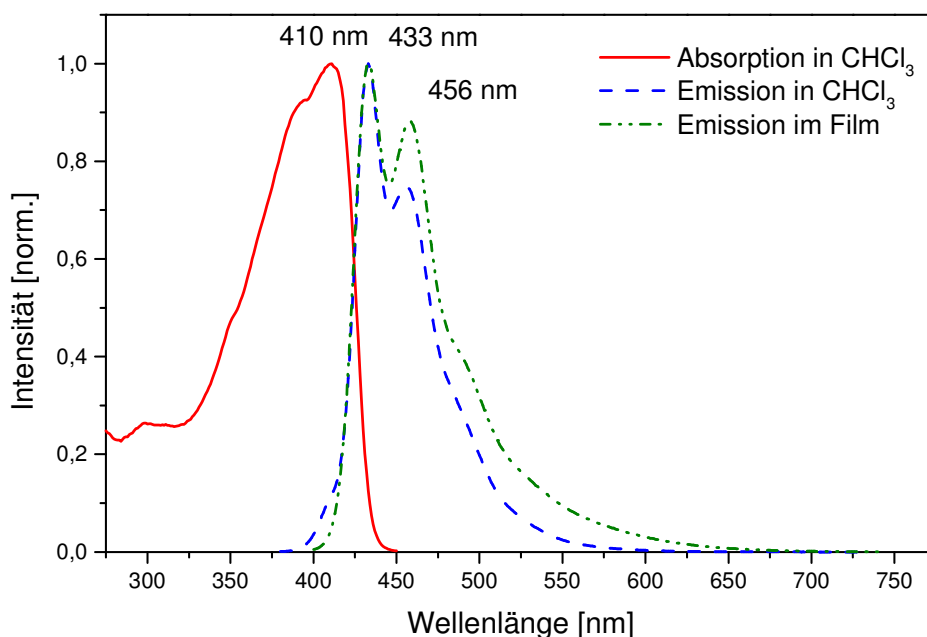


Abbildung 66: Absorptions- und Emissionsspektren des Copolymers **71** ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$).

Emissionsspektrum des Films weist eine etwas höhere Intensität im bathochromen Bereich auf

("tailing"). Jedoch werden keine ausgeprägten Aggregatbanden beobachtet (**Abbildung 66**). Dies steht im Kontrast zu den Octyl-PIF **28a** Filmen. Die Aggregation konnte hier sogar noch besser als bei den Copolymer 10:90-PIF **68b** unterdrückt werden, obwohl lediglich eine Anthraceneinheit auf 6 IF-Einheiten kommt. Die starke Unterbindung der Aggregation und die einfache Synthese des Copolymers **71** machen dieses Material zu einem geeigneten Kandidaten für die Anwendung in der PLEDs.

3.4.4 Synthese von Poly-indenofluoren-co-N,N'-tetraphenyl-1,4-phenylendiamin

Für die Herstellung von LEDs mit hoher Effizienz und geringer Betriebsspannung benötigt man Schichten von Elektronen- und Lochleitern, die dem Valenz- und Leitungsband des emittierenden Polymers angepaßt sind. Die Angleichung der Potentiale verschiedener Schichten kann durch die Copolymerisation von Loch- bzw. Elektronenleiter-Bausteinen mit dem Emitterbausteinen stattfinden^[91, 240-242].

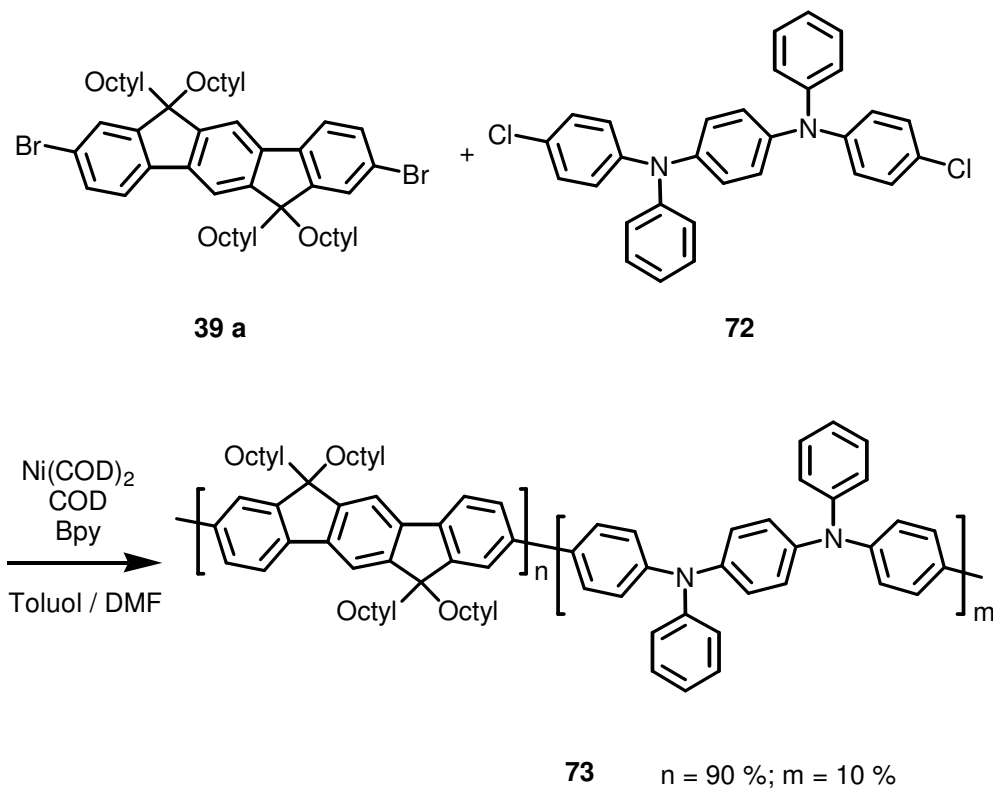
3.4.4.1 Herstellung von Polyindenofluoren-co-N,N'-tetraphenyl-1,4-phenylendiamin

Triarylamine werden wegen ihrer hohen Ladungsbeweglichkeit und des niedrigen Ionisierungspotentials als Lochleiter in LEDs benutzt^[243-247]. Um eine bessere Anpassung der Potentiale des PFs **24** an das Anodenmaterial zu erzielen, wurden verschiedene Triphenylamine durch Pd-katalysierte Suzuki-Kupplung mit Fluoren copolymerisiert. Hierbei konnte die Lochbeweglichkeit des PFs **24** verbessert werden (Lochbeweglichkeit PF **24** = $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$; Copolymere = 3×10^{-4} - $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$)^[91, 240-242].

Aus den oben genannten Gründen wurde der Octyl-Monomer **39a** mit 10 % des Dichlor-Diamins **72** statistisch durch Yamamoto-Kupplung copolymerisiert. Die Reinigung des Copolymers **73** erfolgte anstelle von Salzsäure mit ammoniakalischer Ethylendiamintetra-essigsäurelösung (EDTA). Man erhält das Copolymer in 90 %iger Ausbeute. Das Molekulargewicht des erhaltenen Polymers beträgt $M_n = 36\,000 \text{ g/mol}$, $M_w = 230\,000 \text{ g/mol}$ (PD = 6.3) (Eluent: Toluol; Kalibrierung: Polystyrol). Der M_n -Wert liegt im Bereich der anderen Homo- und Copolymere des Indenofluorens. Die Polydispersität des Materials ist aber

verglichen mit den anderen PIFs sehr hoch. Warum bei der GPC-Analyse des Copolymers **73** ein Verschmieren der Kurve ("tailing") auftritt, konnte nicht geklärt werden. Eine Wechselwirkung von **73** mit der Säulenmaterial kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Das Polymer ist bis 400 °C stabil, jedoch beobachtet man keine thermische Umwandlungen bei der DSC-Analyse.



*Schema 31: Synthese von Poly-indenofluoren-co-N,N'-tetraphenyl-1,4-phenyldiamin **73**.*

3.4.4.2 Optische Untersuchung des Copolymers **73**

Die Absorptions- und Emissionsmaxima des Copolymers **73** in Chloroformlösung unterscheiden sich nur geringfügig von denen des Homopolymers **28a**. Das Absorptionsmaximum des Copolymers **73** liegt bei 410 nm, somit entspricht es dem Maximum von Anthracencopolymer **71** und ist nur um 4 nm kleiner als bei Octyl-PIF **28a**. Die Blauverschiebung ist ein Resultat des Einbaus der Tetraphenylphenyldiamin-Einheiten, die

die Konjugation der Hauptkette partiell aufheben. Das Emissionsspektrum weist ein Maximum

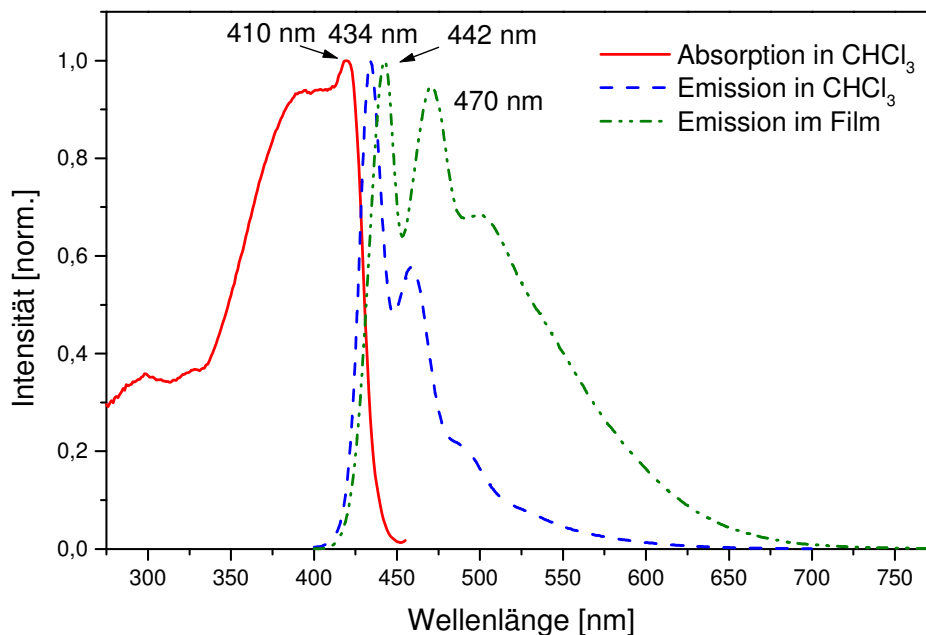


Abbildung 67: Absorptions- und Emissionsspektren des Copolymeren **73** ($\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$)

bei 434 nm mit einer Schulter bei 460 nm auf. Diese Werte entsprechen den Emissionsmaxima des Octyl-PIF **28a** (432 nm) und des Anthracencopolymeren **71** (433 nm). Der durch Tropfverfahren hergestellte Film zeigt Emissionsmaxima bei 442 und 470 nm. Außerdem beobachtet man einen starken Ausläufer im längerwelligen Bereich (Aggregationsbande). Im Gegensatz zu **71** führt die Copolymerisation mit dem Diamin **72** nicht zu einer Verminderung der Aggregationstendenz. Der aus Xylol-Lösung aufgeschleuderte Film zeigt wie das Octyl-PIF **28a** lediglich eine breite Aggregatbande bei ca. 540 nm. Wegen der starken Aggregation des Polymeren beträgt die PL-Quantenausbeute wie beim Polymer **28a** nur 24 %. Das Material stellt aufgrund der großen Aggregationstendenz keinen geeigneten Kandidaten zur Herstellung von blauen PLEDs dar.

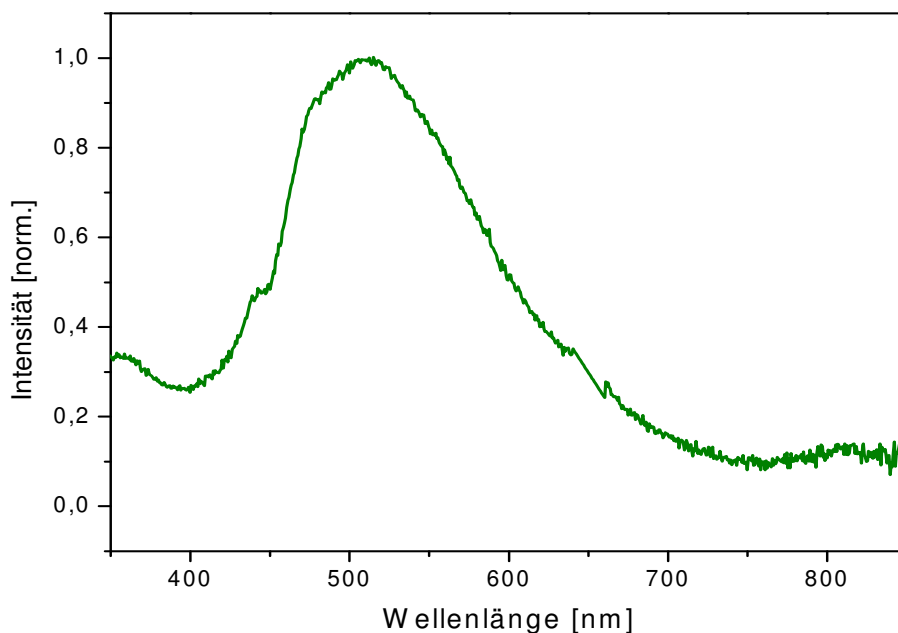


Abbildung 68: Emissionsspektrum des aufgeschleuderten Copolymerfilms 73 ($\lambda_{exc.} = 325$ nm).

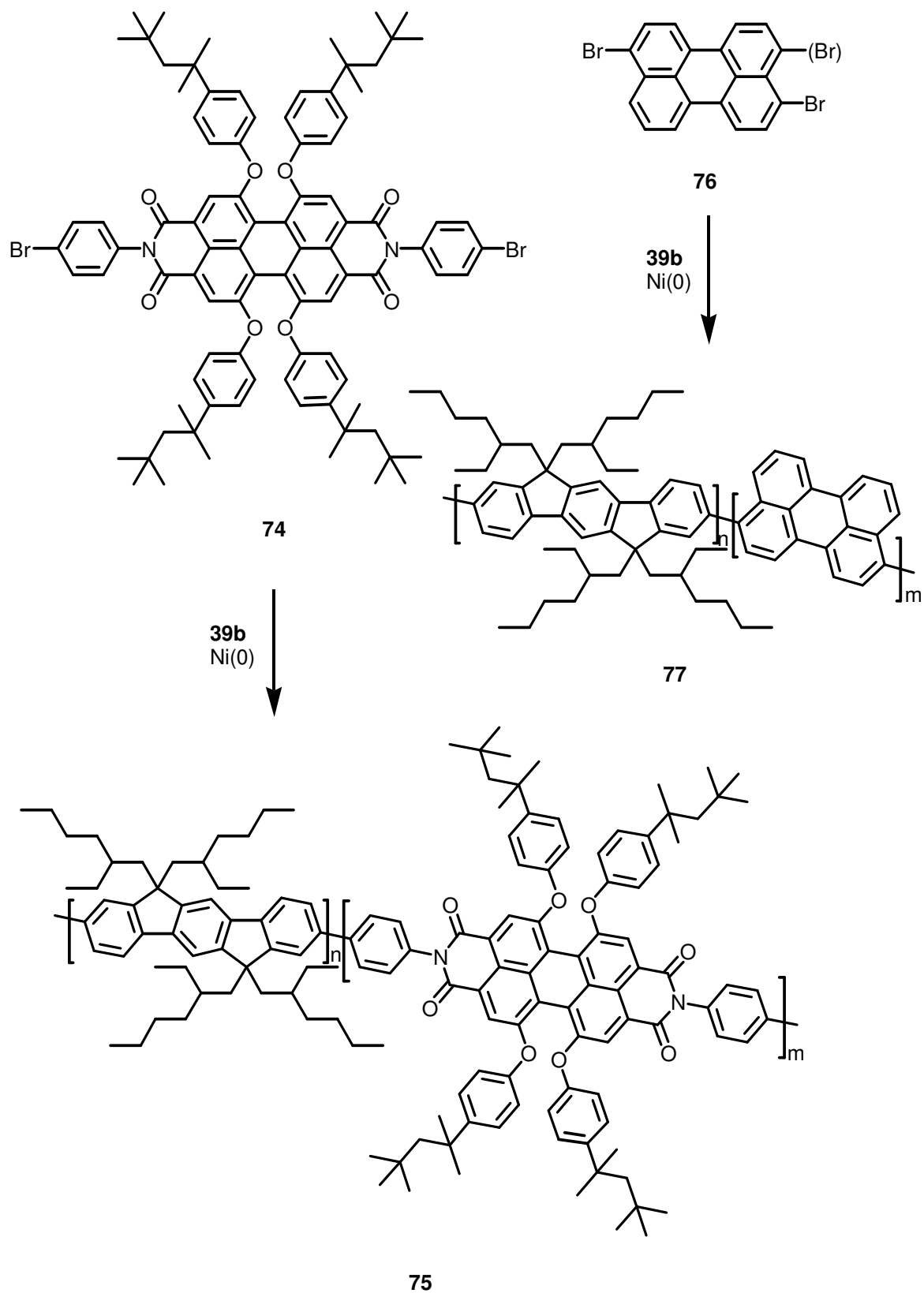
3.4.5 Farbvariation des Polyindenofluorens

Zur Herstellung von farbigen Polymer-LEDs (PLEDs) benötigt man, wie schon in der Einleitung erwähnt, leicht verarbeitbare Polymere in den drei Emissionsfarben rot (R), grün (G) und blau (B). Durch leichte Modifikation der Grundstruktur von Polymeren kann man zwar im Labormaßstab zu den RGB-Farben gelangen, jedoch kann sich die industrielle Synthese dieser Polymere teuer und kompliziert gestalten^[248]. Eine andere Methode der Farbvariation ist die Anfertigung von Blends aus Polymeren mit verschiedenen Bandlücken^[249, 250]. Nach Möglichkeit sollten die benutzten Polymere die gleiche Lebensdauer aufweisen, da es sonst beim Betrieb zur Entstehung von unerwünschten Farbverschiebungen kommen kann. Durch die Copolymerisation von geeigneten Farbstoffen (hohe Quantenausbeute, gute Löslichkeit, leichte Zugänglichkeit) mit Polyindenofluoren hat man einen leichten Zugang zu den verschiedenen Farben. Dieser Ansatz wurde bereits erfolgreich von Miller et al.^[87, 251, 252] und in unserer Arbeitsgruppe durch Marsitzky^[144] und

Becker^[253] bei den PFs **24** angewendet. Das PIF **28** sollte verglichen mit PF **24** durch seine längerwellige Emission eine bessere integrale Überlappung zwischen Emissionsbanden des Wirtes (PIF) und Absorptionsbanden des Gastes (Farbstoff) ermöglichen. Die Farbstabilität ist bei diesem Konzept nur vom Polyindenofluoren bzw. Polyfluoren abhängig, da die Perylenfarbstoffe als sehr stabile Materialien gelten^[254, 255], wohingegen ein blau emittierendes Polymer mit hinreichender Stabilität für die Anwendung in PLEDs noch gesucht wird. Bei dieser Vorgehensweise braucht man die LED nur für PIF **28** (oder PF **24**) zu optimieren, und nicht für jedes einzelne Emitterpolymer. Bei einem solchen Baukastenprinzip ist die Bildung von Aggregaten im Vergleich zum Homopolymer aufgrund der Copolymerisation vermindert. Im Gegensatz zu einer Dotierung mit Farbstoffen, wo es nach einiger Zeit aus thermodynamischen Gründen zur Trennung des Polymers und des dotierten Materials kommen kann, ist durch die Copolymerisation die Separation effektiv unterbunden^[144]. Eine Alternative stellt die Endfunktionalisierung der Polymerhauptkette mit Farbstoffen dar. Müllen et al.^[144] und Miller et al.^[204] konnten bereits PF **24** mit Hilfe der Ni(0)-induzierten Kupplung erfolgreich endfunktionalisieren.

3.4.5.1 Copolymerisation von Dibrom-IF 39b mit Perylenderivaten

Als Farbstoffe (Gast) wurden hier Perylenderivate benutzt. Das industriell hergestellte Perylentetracarboxydiimid ist ein unlösliches Pigment, welches durch geeignete Substitution am Imidstickstoff an Löslichkeit gewinnt. Durch zusätzliche Phenoxysubstituenten in den bay-Positionen des Perylens wird die Löslichkeit weiter verbessert, hierdurch kommt es zur bathochromen Verschiebung des Farbstoffabsorptionsmaximums. Die Perylenfarbstoffe zeichnen sich durch ihre Photostabilität und hohe Fluoreszenzquantenausbeute aus. Sie finden Anwendung in Lasern^[256], optischen Schaltern^[257], Mikrofarbfilttern^[258], Solarzellen^[259] sowie organischen LEDs^[254, 255]. Außer dem Isomerengemisch aus 3,9- und 3,10-Dibromperylen, das durch die BASF AG Ludwigshafen hergestellt werden, wurden die eingesetzten Perylenfarbstoffe in unserem Arbeitskreis durch S. Becker synthetisiert.



Schema 32: Synthese der Copolymere.

Wegen der aromatischen Bromfunktion lassen sich die Perylenfarbstoffe gut mittels Yamamoto-Kupplung in verschiedenen Konzentrationen in die Polyindenofluorene einbauen. Durch den Einbau von Perylen **76** bleibt die Konjugation in der Hauptkette erhalten, wohingegen die Copolymerisation von **74** zur Unterbrechung der Konjugation führt. Bei den Copolymeren des Polyfluorens wurde durch die Einschränkung der Konjugation die PL-Quantenausbeute drastisch verringert^[144].

Perylen	$\lambda_{\text{Abs.max.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{Em.max.}}$ (nm)	Farbe
76	452	464, 490, 524	Grün
74	592	626	Rot

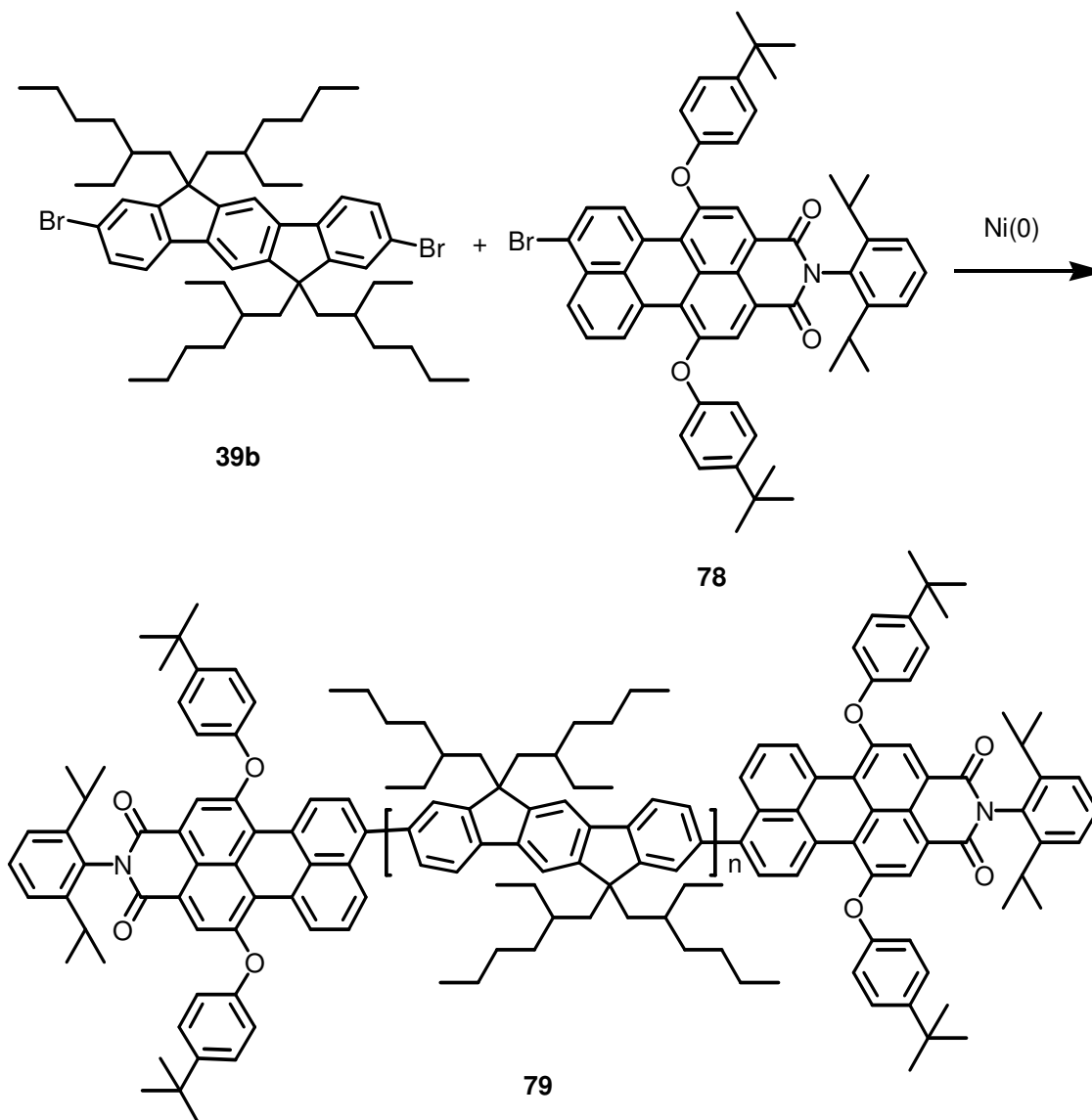
Tabelle 11: Absorption und Emissionsbanden der Dibromperylene

Die Copolymere wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Homopolymere **28a** und **b** synthetisiert und gereinigt. Es wurden jeweils 1 % der Perylene **74** und **76** eingesetzt. Man erhielt das Copolymer **75** in 75 %iger und das Copolymer **77** in 83 %iger Ausbeute. Die Polymere sind gut löslich in gängigen organischen Lösungsmittel (z.B. THF, Toluol, Xylol, Chloroform, Dichlormethan) und zeigen gute Filmbildungseigenschaften.

3.4.5.2 Endfunktionalisierung von Ethylhexyl-PIF **28b** mit Perylenderivaten

Wie Marsitzky^[144] bereits zeigen konnte, führt die Zugabe von monobromfunktionalisierten Verbindungen zur Erniedrigung des Polymerisationsgrads durch Endfunktionalisierung der Polymerhauptkette. Die Polymerisation erfolgte durch Ni(0)-vermittelte-Yamamoto-Kupplung, wie schon bei den Homopolymeren **28a** und **b** beschrieben. Bei dem Endfunktionalisierungsexperiment wird das monofunktionalisierte Material, hier das Perylen **78** (5.5 %), direkt zu Beginn dem Reaktionsgemisch zugefügt. Nach 36 h Reaktionszeit gibt man noch einmal einen Überschuss an Perylen **78** (10 %) zum Reaktionsgemisch, um sicher zu gehen, daß alle PIF-Termini vollständig besetzt sind. Die Reaktion wird nach weiteren 24 h beendet. Man reinigt das Gemisch wie bei den

Homopolymeren **28** auf. Die Ausbeute beträgt 73 %. Das Polymer **79** ist exzellent löslich in THF, Toluol, Xylol, Chloroform, Dichlormethan und zeigt gute Filmbildungseigenschaften.



*Schema 33: Endfunktionalisierung von Ethylhexyl-PIF **28b** durch Perylen **78**.*

3.4.5.3 Molekulargewichtsbestimmung und thermische Untersuchung der Polymere

Der Polymerisationsgrad wurde wie bei den anderen Polymeren mit Hilfe der GPC bestimmt. Als Eluent wurde bei allen Copolymeren Toluol gewählt, und es wurde mit Polystyrol kalibriert. Die so erhaltenen Daten sind in **Tabelle 12** zusammengefasst. Die Molekulargewichte liegen im Bereich der für die Homopolymere **28a** und **b** bestimmten Werte. Das Polymer **79** besitzt eine höhere Polydispersität, da es durch die

Endfunktionalisierung zur Bildung von Oligomeren kommt. Die Unterschiede in der PD des Copolymers **75** und **77** kann nicht geklärt werden, da die gleiche Reinigungsprozedur angewendet wurde und die Copolymerisation von 1% eines anderen Materials nicht der Grund für diesen großen Differenz sein kann.

	Mn [g / mol]	Mw [g / mol]	PD
grün 1% 77	3.3×10^4	1.0×10^5	3.0
rot 1% 75	1.2×10^4	4.2×10^4	3.5
rot end 79	1.1×10^4	4.0×10^4	3.7

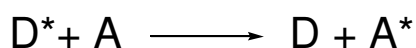
Tabelle 12: Molekulargewichte der Farbpolymere ermittelt durch GPC.

Das Verhältnis der Signalintensitäten in den ^1H -NMR-Spektren der Perylenderivate zum PIF entspricht dem molaren Verhältnis der IF-Einheiten zu den Peryleneinheiten. Dieser Befund konnte jedoch für das Copolymer **77** nicht bestätigt werden, da das Monomer im Gegensatz zu den anderen Perylen-Monomeren keine Substituenten trug und durch die zwei verschiedene Derivate (3,9-Dibromoperylen und 3,10-Dibromoperylen) die Symmetrie im **76** zu gering war. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Copolymere sind die Signale der Perylenderivate aufgrund ihrer geringen Konzentration kaum zu erkennen (siehe Experimentalteil). Die TGA-Analyse zeigt die hohe thermische Stabilität der Copolymere, die im Bereich des korrespondierenden Homopolymers **28b** liegt. Die DSC-Analyse weist die gleichen thermotropen Umwandlungstemperaturen wie für das Ethylhexyl-PIF **28b** auf.

3.4.5.4 Optische Eigenschaften der Farbpolymere **75**, **77**, **79**

Der Energietransfer findet aufgrund der kleineren Bandlücke vom angeregten PIF **28** auf den Farbstoff statt. Die Anregung kann hierbei sowohl auf optischem als auch elektrischem Wege erfolgen. Prinzipiell kann die Energieübertragung über Photonen oder strahlungslos auf inter- oder intramolekularen Kanälen ablaufen.

Bei der strahlungslosen Energieübertragung wird die Energie eines elektronisch angeregten Donormoleküls D^* an ein Akzeptormolekül im Grundzustand unter gleichzeitiger Anregung des Akzeptormoleküls übertragen. Dabei geht das Donormolekül vom angeregten Zustand D^* zum Grundzustand D über.



Hierbei müssen die Übergänge D^* nach D und A nach A^* die gleiche Energie besitzen und durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkung gekoppelt sein. Diese Wechselwirkung wird durch die Summe eines Coulomb- und eines Austauschterms beschrieben. Der Coulombterm beinhaltet die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und wird auch als "Förster-Mechanismus"^[260, 261] bezeichnet. Sie beinhaltet anschaulich die Wechselwirkung zwischen einem Sender (Donor) und einem Empfänger (Akzeptor). Die Geschwindigkeitskonstante des

$$k_{ET} \sim \frac{f_D f_A v^2}{R_{DA}^6 n^4} I$$

Förster-Transfers ist proportional zu $1/n^4$ (n : Brechungsindex des Probenmediums), $1/R^6$ (R : Abstand zwischen Donor und Akzeptor), v^2 (v : Orientierungsfaktor), der den Einfluß der Orientierung der Übergangsdipolmomente von D^* und A zueinander angibt und dem Überlappungsintegral I , welches die Summe der energiegleichen Übergänge von Donorfluoreszenz und Akzeptorabsorption beschreibt. Anschaulich kann man sich das Überlappungsintegral als den Überlappungsbereich der Fluoreszenzbande des Donors mit der Akzeptorbande des Akzeptors betrachten. f_D und f_A sind hier die Oszillatorstärken des Donor- bzw. Akzeptorüberganges. Der Förster-Mechanismus wird bei Abständen zwischen 1-10 nm wirksam^[262].

Der Austauschterm gibt die quantenmechanische Wechselwirkung der Ladungsdichten der am Energietransfer beteiligten Orbitale an. Dieser Term wird in der Literatur auch als "Dexter-Mechanismus" bezeichnet und hat seine Ursache in einer rein quantenmechanischen Wechselwirkung der Ladungsdichte in den Orbitalen der am Energietransfer beteiligten Spezies. Die Dexter-Geschwindigkeitskonstante ist exponentiell abhängig vom Abstand R und vom mittleren effektiven Orbitalradius für die beteiligten Donor- und Akzeptorzustände L .

$$k_{ET} \sim e^{-2(R/L)} I$$

Der Wert dieser Wechselwirkung ist gegenüber der Coulomb-Wechselwirkung (sollte Förster-Mechanismuserlaubt sein) vernachlässigbar klein.

Bei dem Copolymer **77** ist die Überlappung der Emissionsbande des Ethylhexyl-PIFs **28b** mit der Absorptionsbande des Perylens **76** (452 nm) groß, deshalb beobachtet man auch die Emission des Perylens **76** breits in Lösung bei ca. 490 nm. Im Film wird durch die geringe

bathochrome Verschiebung der Emissionsbanden des Ethylhexyl-PIFs **28b** das Überlappungsintegral größer. Dadurch findet eine bessere Energieübertragung statt. Zum anderen sind im Festkörper die Abstände zwischen Donor (Polymer) und Akzeptor (Perylen) geringer. Dadurch kommt es nicht nur zu intramolekularem, sondern auch verstärkt zur intermolekularem Energietransfer. Aus den genannten Gründen nimmt die Emissionsbande der Polymersegmenten ab und die Emissionsbande des Akzeptors, Perylen **76**, stark zu. Die PL-Quantenausbeute des aufgeschleuderten Films beträgt 58 %. Dieser Wert ist noch höher als im Copolymer **68b** (45-50 %). Das Copolymer mit PF und Perylen **76** (5 %), synthetisiert durch Marsitzky weist eine PL-Quantenausbeute von 51 % auf. Somit unterscheiden sich die beiden Werte geringfügig, was wahrscheinlich auf die im letzten Fall höhere Konzentration des Perylens **76** zurückzuführen ist. Bei einer höheren Konzentration nimmt die PL-Quantenausbeute aufgrund der Aggregation der Farbstoffe ab^[144].

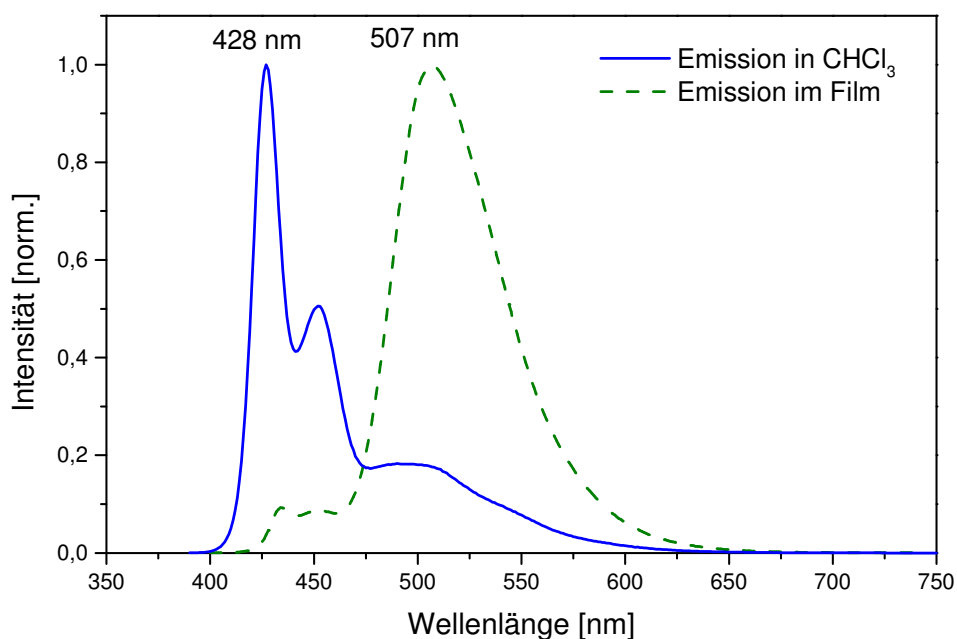


Abbildung 69: Emissionsspektrum des Copolymers **77** ($\lambda_{exc.} = 380 \text{ nm}$).

Der rote Farbstoff **74** hat die bathochromste Absorptionsbande von allen benutzten Perylenen. Wegen der geringen integralen Überlappung findet in der Lösung nur ein geringer Energietransfer zum Perylen statt. Wiederum findet der Energietransfer im Film, aufgrund der Rotverschiebung der Emissionsbande des 2,8-PIFs und der intermolekularen Wechselwirkung zwischen dem Donor und Akzeptor, besser statt. Allerdings ist die Intensität der

Emissionsbanden des Ethylhexyl-PIFs **28b** verglichen mit der des grünen Copolymer **77** noch gut sichtbar. Die PL-Quantenausbeute des Copolymers **77** beträgt im geschleuderten Film 34 % und ist somit kleiner als bei dem PF-Copolymer mit Perylen **74** (42 %) [144]. Der Grund für die geringere PL-Quantenausbeute des Copolymers **77** gegenüber dem entsprechenden PF-Copolymer ist nicht offensichtlich. Durch die stärkere Überlappung der Polymeremissions- mit der Perylenabsorptionsbanden beim **77**, verglichen mit dem PF-Derivat, sollte man eine höhere PL-Quantenausbeute für das Copolymer **77** erwarten.

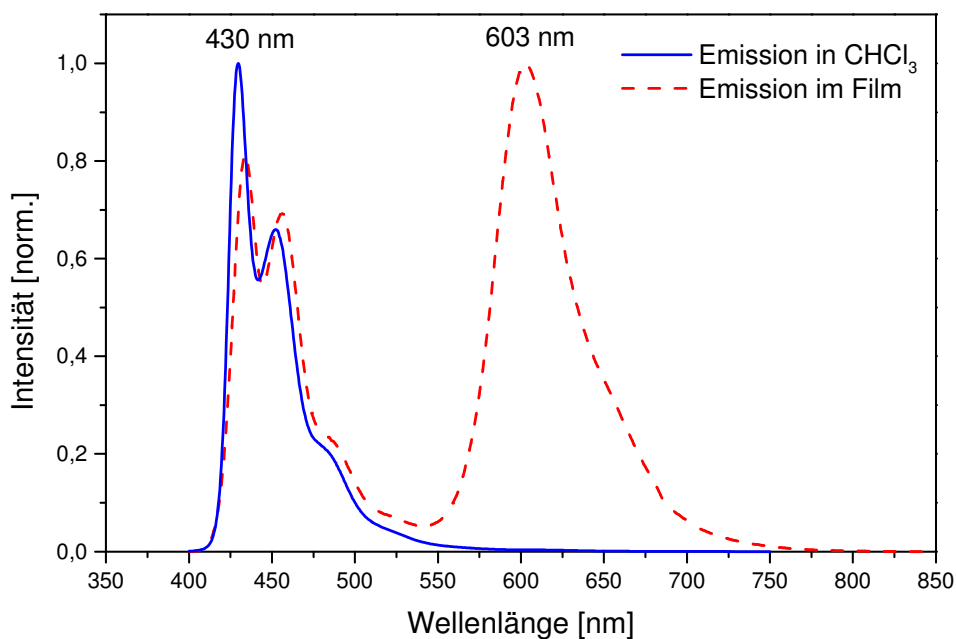


Abbildung 70: Emissionsspektrum des Copolymers **75** ($\lambda_{exc.} = 380$ nm).

Bei dem endfunktionalisierten Polymer **79** ist die Energieübertragung, einerseits durch die Konjugation und andererseits durch eine größere integrale Überlappung, gegenüber dem Copolymer **75** verbessert. Man beobachtet deshalb eine geringere Intensität der Emissionsbande des Ethylhexyl-PIF **28b**. Die PL-Quantenausbeute dieses Copolymers beträgt 52 % im geschleuderten Film. Die durch Tropfverfahren hergestellten Filme der beiden Polymere **75** und **79** zeigen gleiche Emissionsmaxima bei 603 nm (**Abbildung 70**). Die geschleuderten Filme der gleichen Polymere weisen für das Copolymer **75** ein Emissionsmaximum bei 617 nm und für das endfunktionalisierte Polymer **79** eines bei 610 nm auf (**Abbildung 71**).

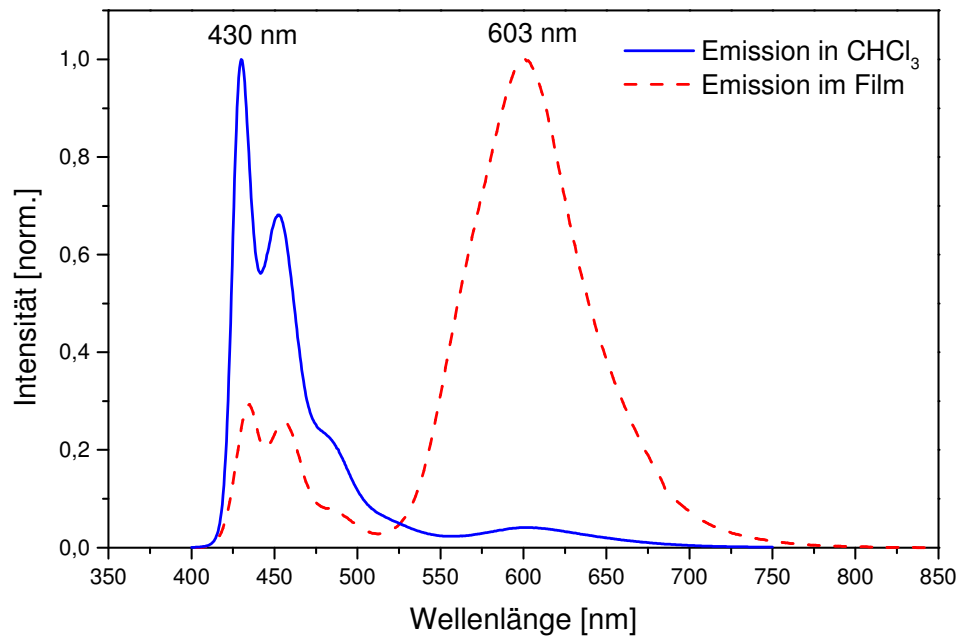


Abbildung 71: Emissionsspektrum des Copolymers 79 ($\lambda_{exc.} = 380 \text{ nm}$).

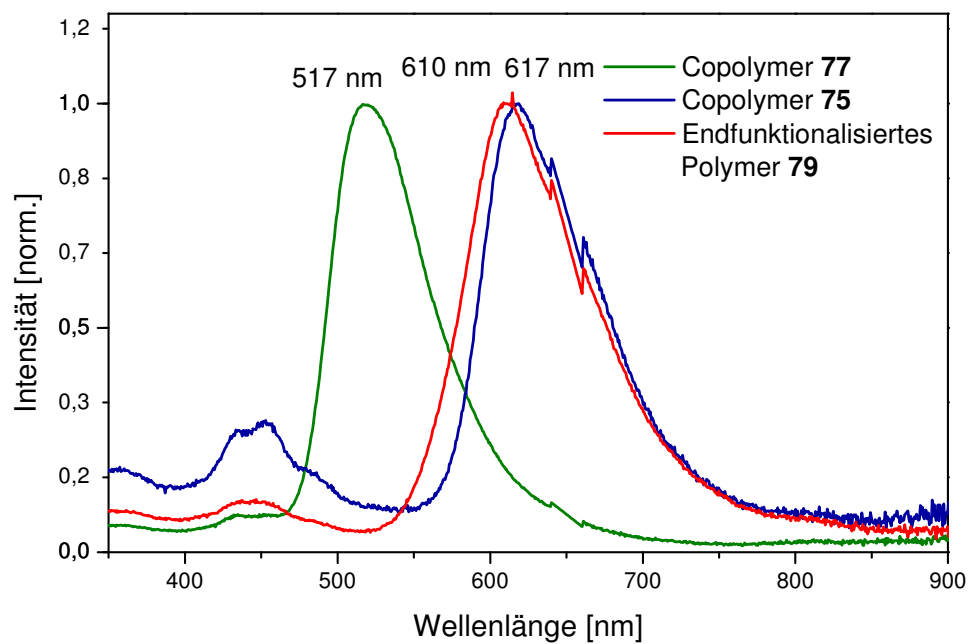


Abbildung 72: Emissionsspektrum der geschleuderten Copolymere 75, 77, 79 ($\lambda_{exc.} = 325 \text{ nm}$).

3.4.6 Fazit

In diesem Kapitel wurden verschiedene Copolymere des IFs **38** vorgestellt. Bezeichnend für alle diese Materialien sind deren gute Verarbeitbarkeit, einfacher Zugang, gute Löslichkeit und hohe thermische Stabilität.

Bei der Copolymerisation von Octyl-IF **38a** mit Etylhexyl-IF **38b** beobachtet man eine starke Abnahme der Aggregation durch den Einbau der Etylhexyl-Einheiten. Es ist wichtig nochmals herauszustellen, daß durch die Einführung von lediglich 10 % Etylhexyl-IF **38b** in dem Copolymer 90:10-PIF **68a** die thermischen Eigenschaften des Materials drastisch verändert werden und nicht mehr dem Octyl-PIF **28a**, sondern dem Etylhexyl-PIF **28b** ähneln.

Ein noch wichtigeres Ergebnis betrifft das Anthracen-Copolymer **71**. Hierbei konnte durch die Zugabe von lediglich 15 % an Anthracen-Bausteinen die Aggregation im Film vollkommen unterbunden werden. Dem Raumbedarf der Anthracen-Einheiten in der verdrillten Polymerkette kommt dabei eine wichtige Rolle zu. Nach weiteren Optimierungen könnte das Material eine wichtige Rolle bei der Herstellung von blauen PLEDs spielen.

Leider trägt der Einbau von Triarylamin-Bausteinen nicht zu Unterbindung der Aggregation bei. Obwohl das Copolymer **73** wahrscheinlich bessere Lochtransporteigenschaften als das Homopolymer (PIF **28**) aufweist, wirkt sich die starke Aggregationstendenz nachteilig bei einer Anwendung in PLEDs aus.

Die Copolymerisation von PIF **28** mit geringen Mengen Perylenen stellt eine einfache und industriell zugängliche Methode zur Farbvariation der Emission dar. Dadurch sind beinahe alle Spektralfarben zugänglich. Die Materialien weisen hohe PL-Quantenausbeuten auf. Ein solches Baukastensystem könnte sich als sehr wichtig für die Herstellung farbiger PLEDs erweisen.

3.5 Licht-emittierende Dioden (LED)

3.5.1 Mehrschicht-PLEDs

Das Prinzip von Einschichtleuchtdioden wurde bereits in der Einleitung besprochen. Der große Nachteil dieser Leuchtdioden besteht in der bevorzugten Wanderung einer Sorte Ladungsträger, es sei denn, die Barrieren zwischen den Kontakten und dem Valenz- bzw. Leitungsband des Polymers sind identisch oder gleich Null. Überschußladungen können die entgegengesetzte Elektrode erreichen ohne auf die Gegenladung zu stoßen, was zu einem Aufheizen und Energieverlust der LED führt (Leckstrom)^[16, 263, 264]. Durch die Verwendung zusätzlicher Schichten kann sowohl die Ladungsinjektion verbessert als auch eine Barriere für Elektronen oder Löcher aufgebaut werden. Solche Schichten werden nach ihrer Funktion in zwei Kategorien eingeteilt. Man unterscheidet zwischen 1.) elektronenleitenden / löcherblockierenden (electron-conducting / hole-blocking, ECHB) (n-Leiter) und 2.) löcherleitenden / elektronenblockierenden (hole-conducting / electron-blocking HCEB) (p-Leiter) Schichten. Die Lage des Valenzbandes muß bei einem geeigneten HCEB-Material dem

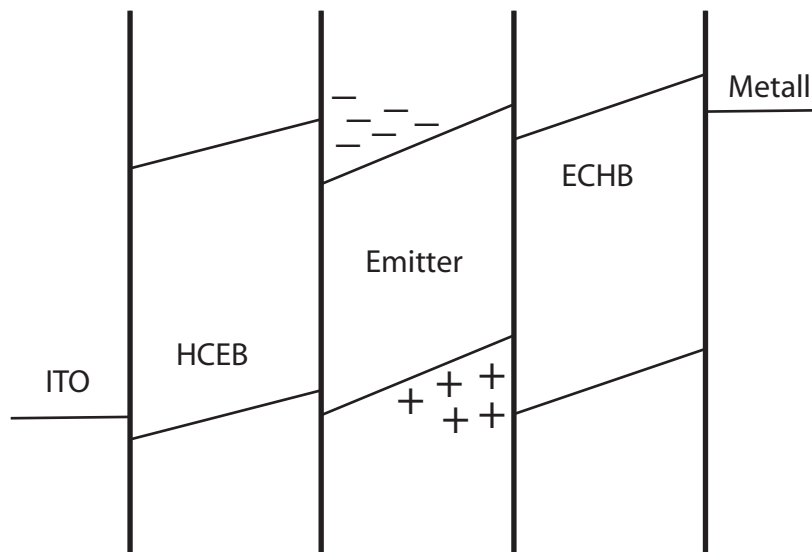
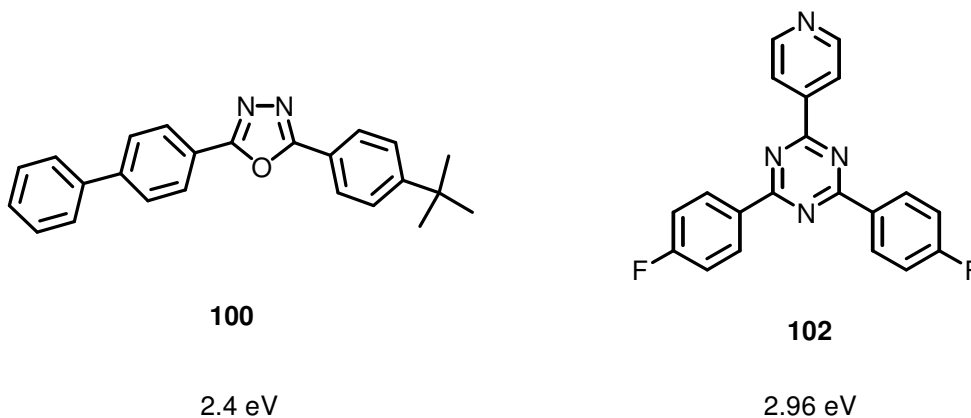


Abbildung 73: Aufbau einer Mehrschichtleuchtdiode.

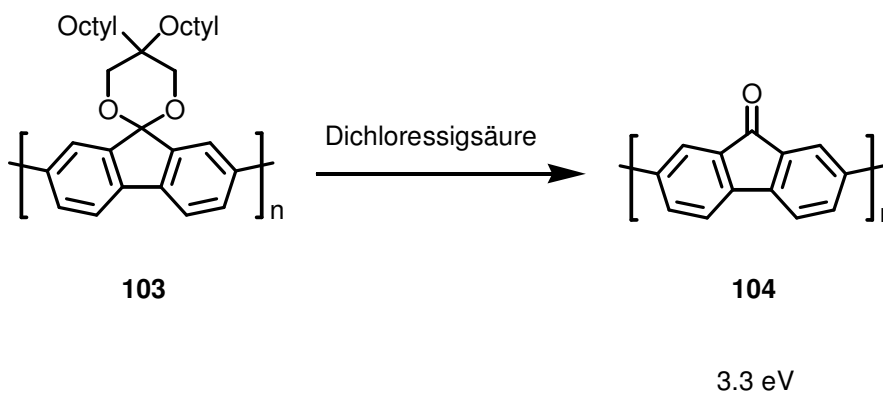
des emittierenden Polymers entsprechen. Genauso sollte das Leitungsband eines ECHB-Materials dem des emittierenden Polymers nahe kommen (**Abbildung 73**).

Durch die geringe Potentialdifferenz der ECHB mit dem Kathodenmaterial werden die Elektronen leichter in diese Schichten injiziert. Außerdem wandern die Elektronen wegen der hohen Elektronenbeweglichkeit in diesem Material leichter zum Emitterpolymer, wo sie an der Grenzfläche zur Lochtransportschicht durch die elektronenblockierende Schicht abgebremst werden. Infolgedessen sammeln sich die Elektronen an der Emitterschicht. Durch den Einsatz von elektronenleitenden Materialien kann sowohl die oxidationsempfindliche Ca-Kathode



Schema 34: Struktur und Ionisierungspotential der ECHB-Materialien **100** und **102**.

durch Mg oder Al ersetzt werden als auch die Reaktion von Kathodenmaterial mit dem Emitterpolymer unterdrückt werden^[265-268]. Oxadiazole, vor allem 2-(4-Biphenyl)-5-(4-t-

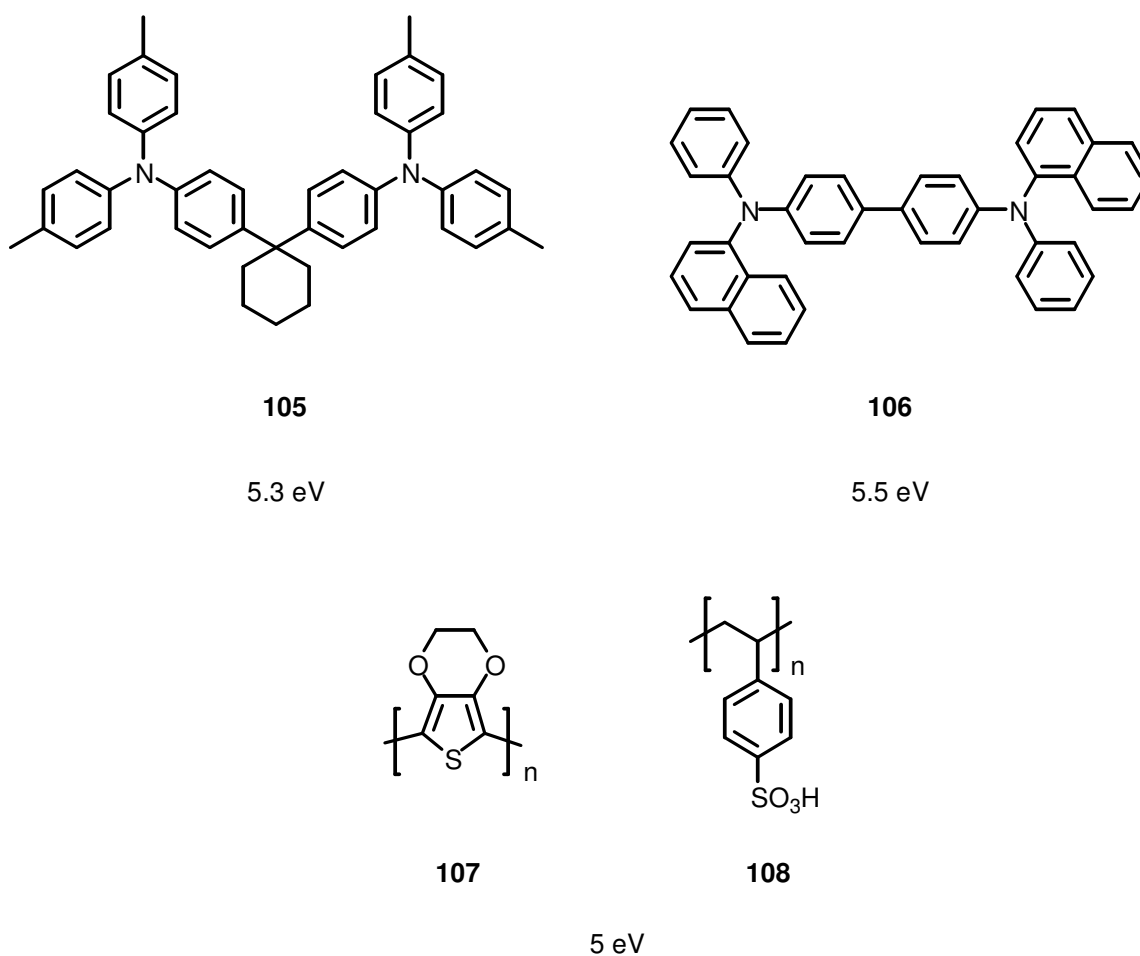


Schema 35: Synthese und Ionisierungspotential von Polyfluorenon **104**.

butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) (**100**), haben sich wegen ihrer hohen Reinheit, leichten Reduzierbarkeit, Sublimierbarkeit und geringen Lochtransportfähigkeit als vorteilhaft erwiesen^[269, 270]. Jedoch sind die ECHB-Eigenschaften der Oxadiazole nicht optimal

(Kristallisation), so daß zunehmend weitere Stickstoffheterocyclen wie 1,3,5-Triazine **102** an Bedeutung gewinnen^[271] (Schema 35). Polyfluorenon (**104**) ermöglicht einen Ohmschen Kontakt zu Mg und besitzt hohe Elektronenbeweglichkeit. Das Vorläuferpolymer **103** wird durch Schleuderverfahren auf die gewünschte Oberfläche gebracht und durch Reaktion mit Dichloressigsäure in das Polyfluorenon (**104**) überführt^[109]. Hierbei entsteht ein unlösliches Polymer, welches mit dem eigentlichen Emitterpolymer beschichtet werden kann. Wegen der korrosiven Wirkung der Säure auf das Metall gestaltet sich die Herstellung von LEDs aus Polyfluorenon (**104**) als ECHB-Material jedoch schwierig (Schema 36).

Durch die HCEB-Materialien wandern die Löcher leichter in das emittierende Polymer, wo sie wiederum an der Grenze zur lochblockierenden Schicht abgebremst werden. Dadurch wird die Konzentration an Löchern in der Emitterschicht erhöht. Zusätzlich wird durch den Lochleiter die Oberfläche von ITO geglättet und lokale Kurzschlüsse werden vermieden^[272-274]. Als geeignet haben sich Derivate des Triphenylamins **105**, **106**^[275, 276] und



Schema 36: Struktur und Ionisierungspotential einiger HCEB-Materialien.

Poly(ethyldioxy)thiophens (PEDOT) **107**^[277] gedopt mit Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) **108**^[278] erwiesen (Schema 37).

3.5.2 Elektrolumineszenzeigenschaften der Homopolymere 28a und 28b

Die Untersuchungen der Elektrolumineszenz (EL) an den PIFs **28a** und **28b** wurde im Arbeitskreis von Prof. R. Friend in Cambridge und bei Cambridge Display Technology Ltd. (Großbritannien) durchgeführt. Als Kathode diente Calcium, das durch eine Aluminiumschicht gegen Oxidation geschützt wurde. Die Anode bestand aus ITO, welches auf Glas aufgebracht wurde. Um die Wanderung der Löcher in das Emitterpolymer zu beschleunigen, wurde eine wässrige Lösung von PSS / PEDOT auf das ITO durch Schleuderverfahren aufgetragen. Das jeweilige Polymer wurde in einer Mischung aus p- und m-Xylol gelöst und in einer Dicke von 70-75 nm (Decktak) aufgeschleudert. Die Reduktions- und Oxidationspotentiale der PIF **28** wurden bei CDT in Cambridge durch die Cyclovoltametrie in Acetonitril gegen Fc^+ / Fc bestimmt. Die Korrelation mit dem Vakuumenergieniveau des Fc^+ / Fc -Standards liefert die Werte der entsprechenden Valenz- und Leitungsbandniveaus. Das Valenzbandsniveau des PIFs **28** liegt bei 6.1 eV und das des Leitungsbandes bei 2.84 eV, wodurch es zu folgendem Diodenaufbau kommt:

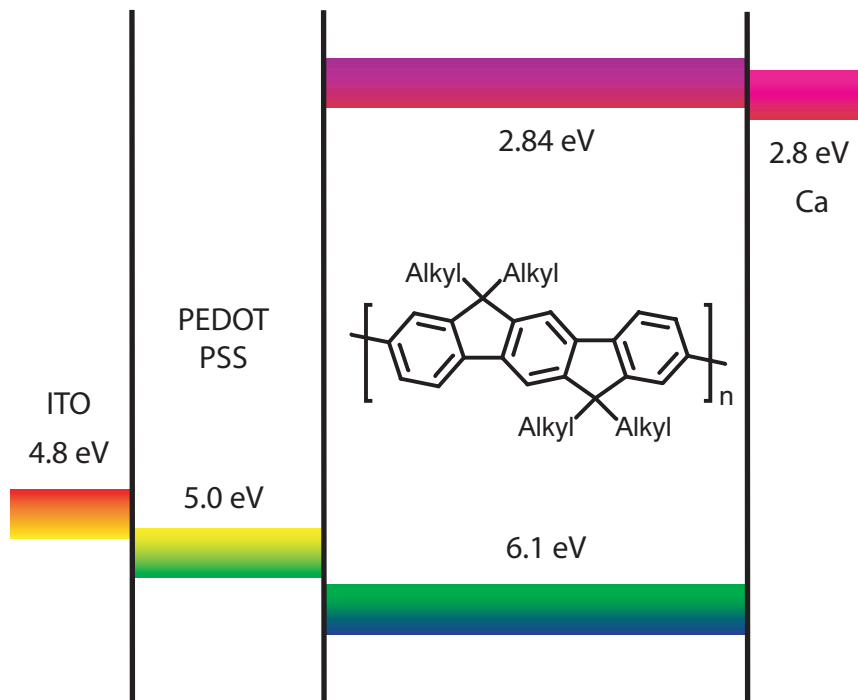


Abbildung 74: Aufbau der LED für EL-Messungen an PIF **28a** und **28b**.

Wie man leicht aus der **Abbildung 74** erkennen kann, unterscheiden sich die

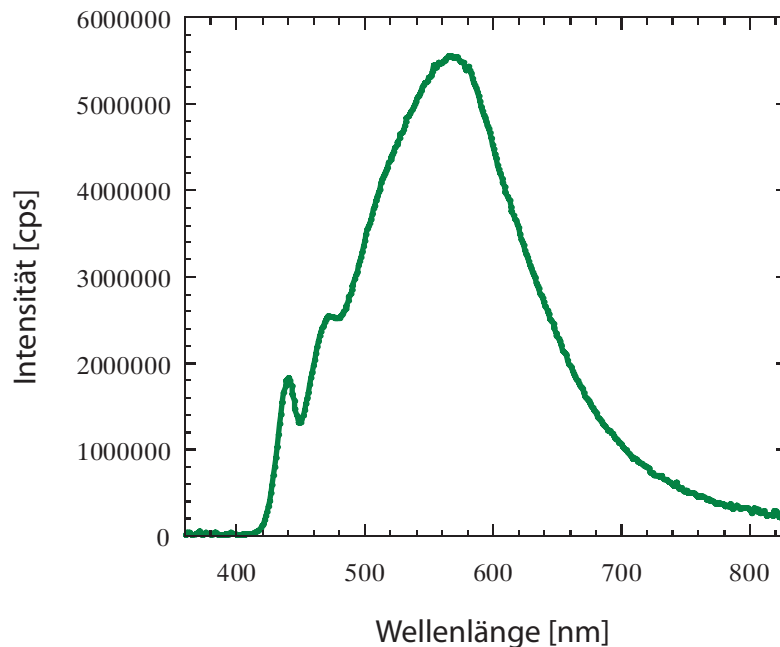


Abbildung 75: EL-Spektrum des Polymeren **28a**.

Leitungsbänder des 2,8-PIFs (2.84 eV) und der Calcium-Kathode (2.8 eV) nur geringfügig voneinander. Jedoch sind die Abstände zwischen der Lochleiterschicht (PEDOT / PSS) (5.0 eV) und dem Valenzband des PIFs **28** (6.1 eV) größer und sollten bei einer Nutzung dieser

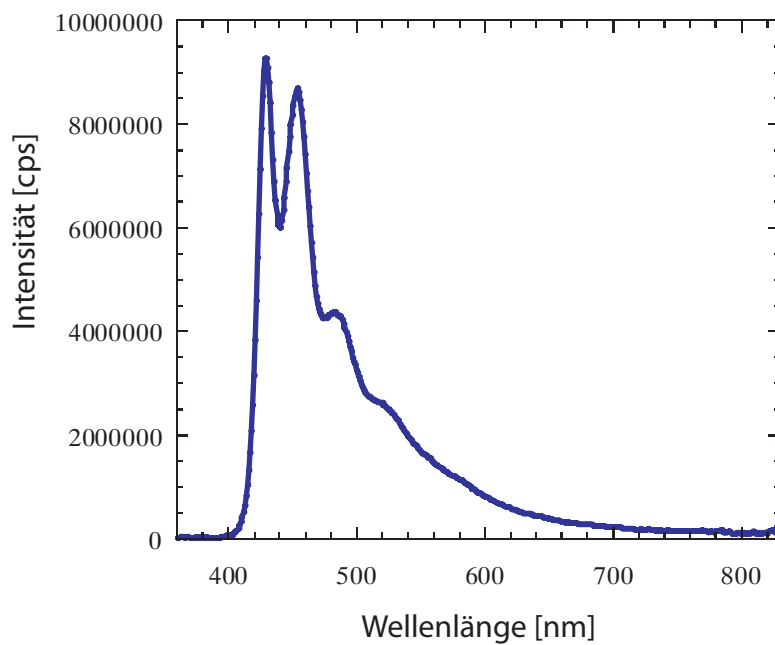


Abbildung 76: EL-Spektrum des Polymeren **28b**.

Polymere in Dioden durch Anwendung anderer Lochleiter optimiert werden. Das EL-Spektrum des Octyl-PIFs **28a** bei 7 V zeigt, wie aus den PL-Spektren zu erwarten, lediglich eine Aggregatbande bei 567 nm (**Abbildung 75**). Man beobachtet eine grüne Elektrolumineszenz mit den CIE-Farbkoordinaten $C_x = 0.38$ und $C_y = 0.45$. Die Diode fängt bereits bei 5.4 V an zu leuchten und erreicht die maximale Leuchtintensität von $900 \text{ Cd} / \text{m}^2$ bei 8.8 V. Die Leistungseffizienz, definiert als Produkt der Leistungsausbeute und der absoluten spektralen Empfindlichkeit, ist von der Empfindlichkeit des menschlichen Auges gegenüber Licht abhängig und beträgt $0.16 \text{ lm} / \text{W}$. Das Ethylhexyl-PIF **28b** emittiert am Anfang der Messung blau mit den Emissionsmaxima bei 429, 454, 483 und 519 nm ($C_x = 0.19$; $C_y = 0.38$). Die Diode beginnt bereits bei 3.6 V zu leuchten und erreicht die maximale Leuchtintensität von $400 \text{ Cd} / \text{m}^2$ bei 6.4 V (**Abbildung 76**). Die Leistungseffizienz ist aufgrund der blauen Farbe geringer als Octyl-PIF **28a** und beträgt $0.07 \text{ lm} / \text{W}$. Im Gegensatz zu Dioden aus Octyl-PIF **28a**, die über Stunden stabil sind, beobachtet man bei LEDs aus Ethylhexyl-PIF **28b** eine bathochrome Verschiebung schon nach ca. 5 min. Hierfür können sowohl die Bildung von Aggregaten^[148] als auch die Zersetzung^[142] des emittierenden Polymers verantwortlich sein. Da jedoch die beiden Derivate des PIFs unter den gleichen Bedingungen untersucht wurden und keine Zersetzung bei Octyl-PIF **28a** nach kurzer Zeit beobachtet wurde, ist es wahrscheinlich, daß es bei Ethylhexyl-PIF **28b** zur Bildung von Aggregaten kommt. Wie im **Kapitel 3.1** gezeigt werden konnte, sind die verzweigten Seitengruppen zwar besser in der Lage, die Aggregation zu unterbinden, jedoch können sie sie nicht vollständig unterbinden. Außerdem können die vorhandenen Oligomere, wegen der breiten Molekulargewichtsverteilung des Polymers, durch Kristallisation zur Bildung von Aggregatmission beitragen^[221].

3.5.3 EL-Eigenschaften der DPF 62a

Die EL-Eigenschaften des DPFs **62a** wurde in der Gruppe von Prof. G. Leising in Graz untersucht. Hierfür wurde das Polymer **62a** auf der ITO-Oberfläche geschleudert und mit Aluminium bedampft. Die Leuchtdioden zeigten bei einer Spannung von 20 V keine Emission. Um den Elektronentransport in das Polymer zu vereinfachen wurde die Aluminelektrode (4.2 eV) durch Calcium (2.8 eV) ersetzt. Die Oxidation von Calcium wurde durch Aufdampfen einer dicken Aluminiumschicht (ca. 200 nm) unterbunden. Diese Leuchtdioden begannen bereits bei 15 V zu emittieren, jedoch wurde eine Aggregationsbande zwischen 550 und 650

nm beobachtet. Durch den gleichen Diodenaufbau und die analoge Herstellungsmethode wie bei den Polymeren **28a** und **28b** (**Abbildung 74**) konnte das Emissionsverhalten der Dioden stark verbessert werden. Dabei betrug die Dicke des Polymers **62a** 100 nm (Decktak). Wie schon erwähnt (**Kapitel 3.3.4.2**) wurde das Polymer **62a** mit Cyclohexan fraktioniert. Die hochmolekulare Fraktion neigt kaum zur Aggregatbildung^[221] und liefert reproduzierbare Ergebnisse. Die LEDs fangen bei 3-4 V an zu leuchten. Für PF **24** werden in der Literatur Werte bei ca. 2.7-5 V^[221, 279-281] angegeben. Die Leuchtstärke beträgt über 400 Cd / m² bei 10 V, und die Effizienz liegt bei 0.2 Cd / A. Bei dem gleichen Diodenaufbau wurde bei Octyl-PF eine Leuchtstärke von 3550 Cd / m² bei 10 V beobachtet^[221]. Ein Grund für die hohe Leuchtstärke dieser Dioden liegt sicherlich in dem größeren Anteil der grünen Emission. Die Eigenschaften der verschiedenen Leuchtdioden aus dem Polymer **62a** zeigen, wie wichtig die Auswahl der Loch- und Elektronenleiter ist. Die Optimierung der Lochleiter stellt noch eine große Herausforderung dar, da die Differenz zwischen dem Leitungsband des Polymeren (PF **24** 5.8 eV^[282]) und PSS / PEDOT (5.0 eV) immer noch zu groß ist.

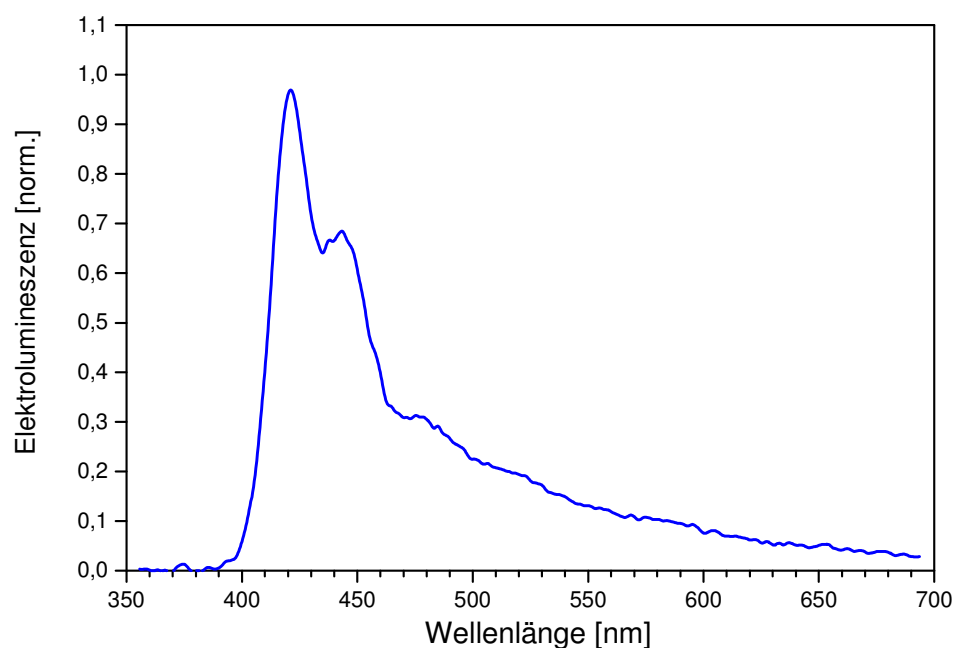


Abbildung 77: EL-Spektrum des Polymers **62a**.

3.5.4 EL-Eigenschaften der Copolymere 90:10-PIF 68a und 10:90-PIF 68b

Für die Untersuchung des EL-Verhaltens der Copolymere 90:10-PIF **68a** und 10:90-PIF **68b** wurden genauso wie bei den Homopolymeren **28a** und **28b** Mehrschicht-LEDs aus ITO / PSS / PEDOT / Polymer / Ca / Al in der Gruppe von Prof. R. H. Friend hergestellt (**Abbildung 74**). 90:10-PIF **68a** zeigt am Anfang der Messung verglichen mit Octyl-PIF **28a** nur wenig Aggregatmission. Die Emissionsmaxima liegen bei 436, 465, 495 und 530 nm. Nach 5 min Betriebsdauer nimmt die Intensität der Aggregatbande bei ca. 530 nm stark zu. Sie bleibt allerdings über die nächsten 10 min konstant (**Abbildung 78**).

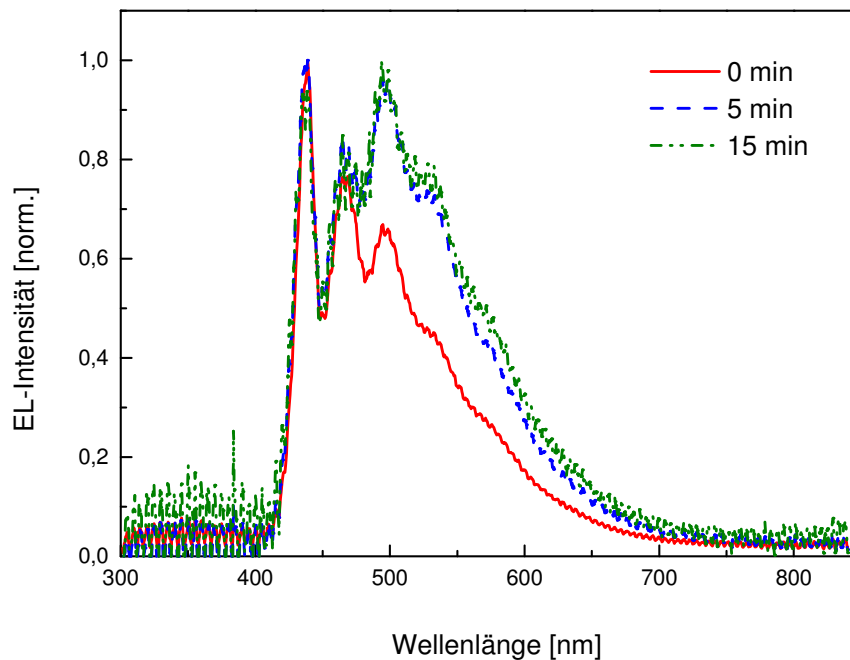


Abbildung 78: EL-Spektren des 90:10-PIFs 68a.

10:90-PIF **68b** hat genauso wie das 90:10-PIF **68a** seine Emissionsmaxima bei 440, 465, 498 und 530 nm. Man beobachtet ebenfalls einen Anstieg der Aggregatmission mit zunehmender Betriebsdauer, jedoch ist durch den höheren Anteil an Ethylhexyl-IF die Aggregatbande weniger ausgeprägt als bei dem Copolymer **68a** (**Abbildung 79**).

Die CIE- Farbkoordinaten der beiden Copolymere liegen, wie beim Ethylhexyl-PIF **28b**, im blauen Bereich. Nach fünf Minuten beginnt eine Verschiebung zum Grünen hin. Außerdem

nimmt die Effizienz der LEDs mit zunehmender Aggregation ab. Aus diesen Gründen wurden die beiden Copolymeren **68a** und **68b** nicht weiter untersucht.

Vergleicht man nun, trotz der schlechten Lebensdauer der Copolymeren **68a** und **68b**, die EL-Spektren der Polymere **28a** (Abbildung 75) und **68a** (Abbildung 79) wird deutlich, daß durch die Einführung von lediglich 10 % des Ethylhexyl-IFs **38b** die Aggregation drastisch reduziert werden konnte. Der Unterschied zwischen den Polymeren **28b** und **68b** fällt, aufgrund des bereits hohen Anteils an Ethylhexyl-IF **38b** in beiden Polymeren, geringer aus.

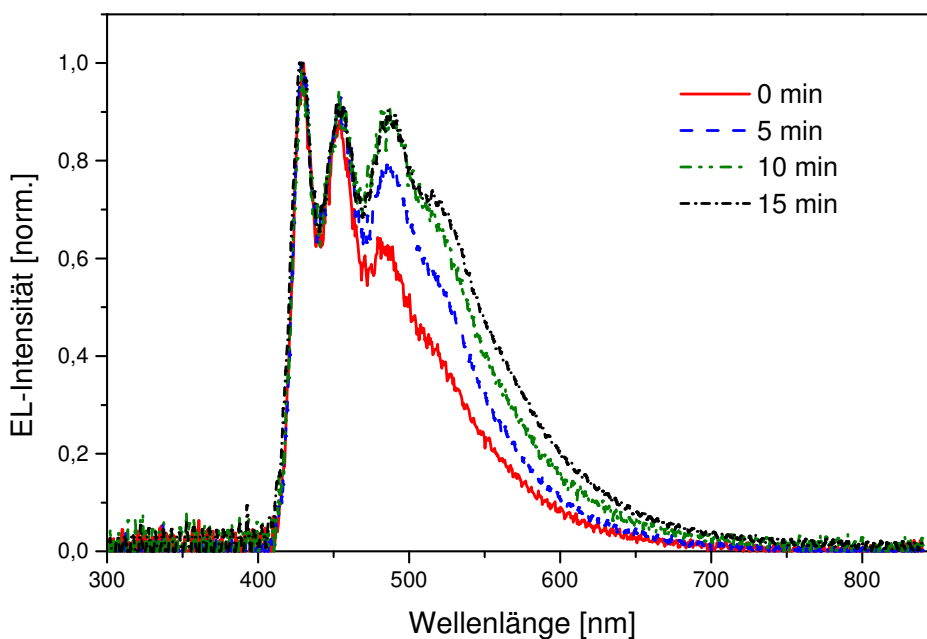


Abbildung 79: EL-Spektren des 10:90-PIFs **68b**.

3.5.5 EL-Eigenschaften des PIF-co-anthracen 71

Die ersten Elektrolumineszenzuntersuchungen an PF-co-anthracen haben gezeigt, daß Copolymeren mit 15 % Anteil an Anthracen am besten in der Lage sind, die Aggregation zu unterbinden^[92]. Wie schon für PL gezeigt, vermag die Copolymerisation von 15 % Anthracen mit IF die Aggregationstendenz drastisch zu unterdrücken. Die Elektrolumineszenz des Copolymeren **71** wurde in der Gruppe von R. D. Miller bei IBM (Almaden CA, USA) untersucht. Für den Aufbau der Diode wurde lediglich eine Monoschicht von 120 nm des Anthracencopolymeren **71** auf ITO geschleudert und mit Calcium bedampft. Die Diode fängt

bei 7.5 V an zu leuchte. Die EL-Messungen wurden bei 12 V durchgeführt (**Abbildung 80**). Die CIE-Farbkoordinaten des Copolymers ($C_x = 0.21$; $C_y = 0.23$) liegen zwischen denen der beiden Homopolymeren **28a** und **28b**. Die Emissionsmaxima der EL-Spektren sind im Vergleich zu PL-Spektren des Films um 12 nm bathochrom verschoben und treten bei 445, 470 und 500 nm auf. Die maximale EL-Quanteneffizienz beträgt 0.03 %. Dieser Wert dürfte bei einer Mehrschichtdiode erheblich größer sein, da bei der ausgewählten Diodenkonfiguration die Energiedifferenz zwischen dem Valenzband des Copolymers **71** und dem Ionisierungspotential des ITO zu groß ist. Er ist jedoch höher als bei dem entsprechenden PF-

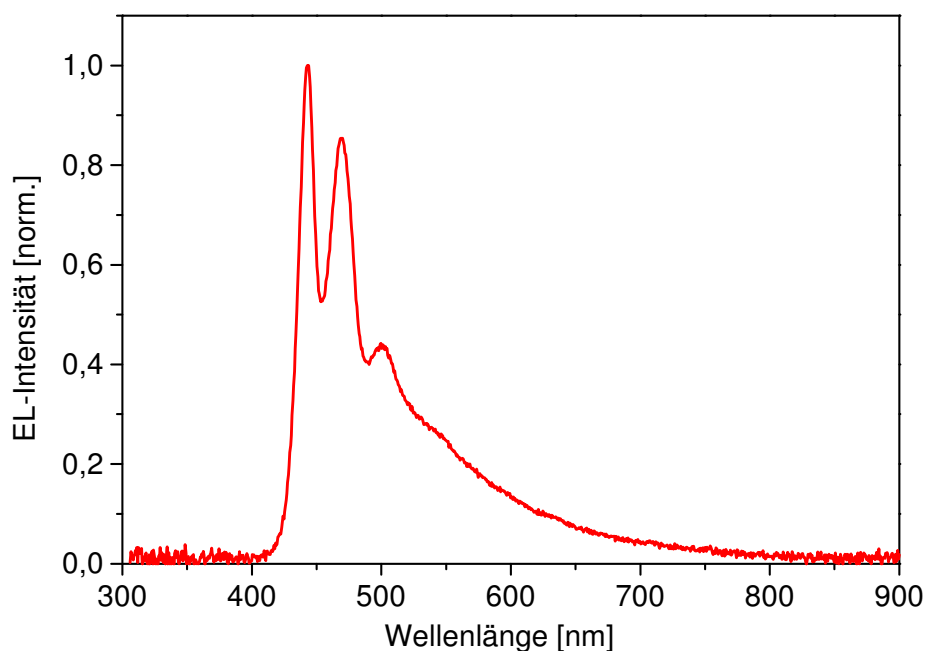


Abbildung 80: EL-Spektrum des PIF-co-anthracens **71**.

copolymer (15 %) (0.018 %). Es ist hier nochmals hervorzuheben, daß diese Dioden nicht optimiert sind. Vergleicht man nun diese Daten mit denen der Homopolymeren **28a** und **28b** oder mit denen der Copolymeren **68a** und **68b**, die trotz eines besseren Diodenaufbaus eine starke Aggregatenbande aufweisen, wird der Erfolg bei der Unterbindung der Aggregation in **71** durch den Einbau der Anthracenbausteine deutlich.

3.5.6 Fazit

Die Effizienz und Langzeitstabilität der verschiedenen Emitterpolymere entscheidet letztlich über deren Potential für die Anwendung in Leuchtdioden. Aus diesem Grunde kommt diesem Kapitel eine besondere Bedeutung hinsichtlich der Anwendbarkeit der hergestellten Polymere zu. Wie gezeigt wurde, neigen sowohl die Homopolymere **28a** und **28b** als auch die Copolymere **68a** und **68b** stark zur Bildung von Aggregaten, was die Möglichkeit einer Anwendung einschränkt. Die Einführung sperriger Substituenten verhindert (wie beim Polymer **62a**) die Bildung von Aggregaten. Das Copolymer **71** mit den Anthracenbausteinen ist besonders attraktiv, da es einfach zugänglich ist und nicht zur Aggregation neigt. Es wäre daher wichtig, Effizienz und Lebensdauer des Copolymers **71** in Mehrschichtdioden zu untersuchen, da nur so eine Entscheidung über die weitere Anwendung getroffen werden kann.

3.6 Festkörperlaser

3.6.1 Anwendung von konjugierten Polymeren in Festkörperlasern

Neben der in den zuvor geschilderten LEDs intensiv genutzten spontanen Emission konjugierter Polymere steht in jüngster Zeit auch die Fähigkeit zu stimulierter (kooperativer) Emission (SE) im Zentrum des Forschungsinteresses. Die günstigen mechanischen und optischen Eigenschaften der Polymere, vor allem das einfache Auftragen auf eine große Fläche und ihre Flexibilität, machen sie zu geeigneten Kandidaten für Festkörperlaser^[9].

Moses et al.^[283] berichteten 1992 über die Laseraktivität von Poly-para-(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)phenylvinyl) (MEH-PPV) in Lösung. Die PPVs **2** wurden intensiv von Rothberg und Mitarbeitern^[284-286] untersucht. 1996 gelang Hide et al.^[287-289] die Realisierung des ersten optisch gepumpten Festkörper-Polymerlasers unter Verwendung von dünnen 2-Butyl-5-ethylhexyl-PPV-Filmen als aktivem Material. Nach der Entdeckung der optisch gepumpten stimulierten Emission (SE) im PPV konnte dieses Verhalten auch bei anderen Polymeren gezeigt werden^[290-293]. Die Verkleinerung der Linienbreite der PL-Bande (gain narrowing) durch Verstärkung der spontanen Emission (amplified spontaneous emission ASE) in planaren Wellenleitern aus konjugierten Polymeren führt zu optischer Verstärkung, vergleichbar mit den Effekten in anorganischen Halbleitern^[294-296]. Die optische Rückkopplung ist dabei eine durch geeignete Resonatorgeometrie zu verwirklichen.

Der erste flexible blaue Festkörperlaser in "distributed feedback" (DFB)-Konfiguration wurde von Lemmer et al.^[297] hergestellt. Als Resonator fungiert eine mikrostrukturierte Polyethylenterephthalat (PET)-Folie (Periodenlänge ca. 300 nm), auf der die aktive Me-LPPP-Schicht aufgeschleudert wurde.

Das zu erreichende Fernziel ist nun die Herstellung von elektrisch gepumpten Lasern. Hierfür benötigt man aktive Materialien mit starker stimulierter Emission (SE) und geeignete Rückkopplungsmechanismen.

3.6.2 Photoinduzierte Absorptionsmessungen an PIF-Derivate

Um das Absorptions- und Emissionsverhalten der Polymere **28a** und **28b** näher zu studieren, wurden in der Gruppe von R. H. Friend in Cambridge (England) durch C. Silva^[298] an den Filmen optische Untersuchungen im Femtosekundenbereich vorgenommen. **Abbildung**

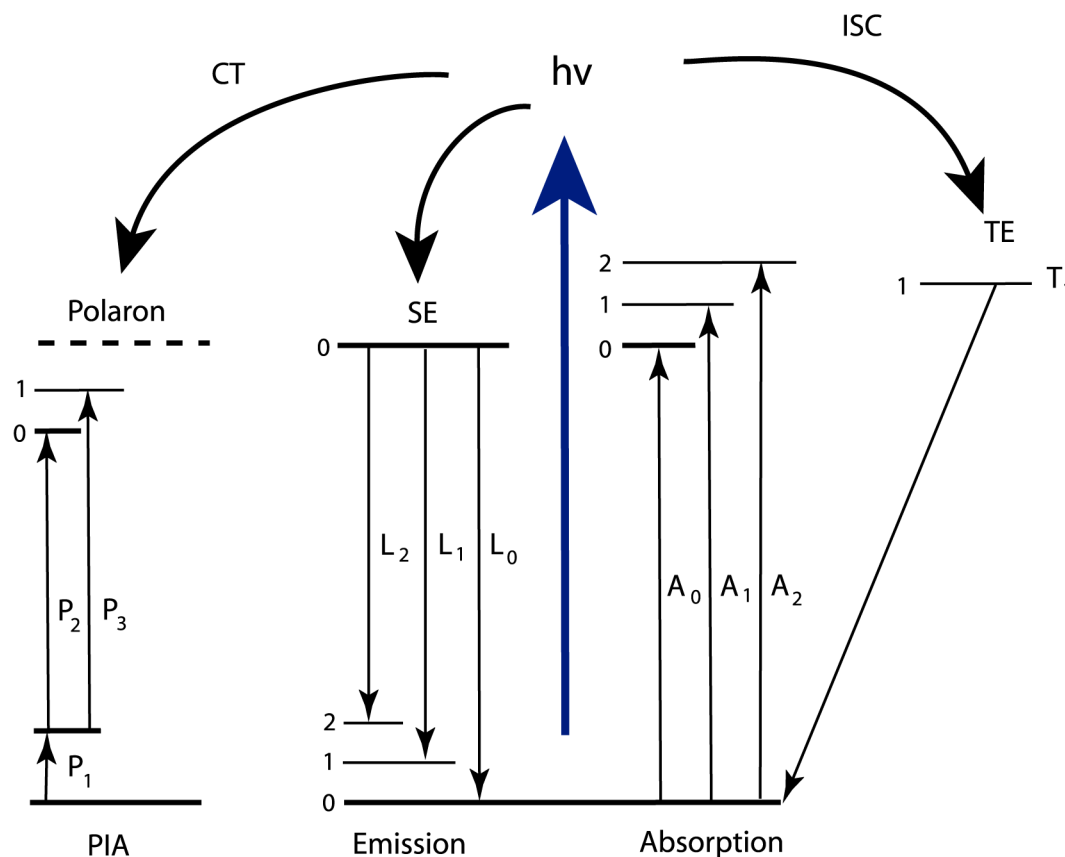


Abbildung 81: Schematische Darstellung der optischen Prozesse in einem konjugierten Molekül.

81 zeigt das prinzipielle Schema der optischen Anregung eines konjugierten Moleküls. Nach der Absorption des Lichtes verschiedener Energien (A_0 , A_1 , A_2) bilden sich Singulett-Excitonen (SE) aufgrund der Einwirkung von Phononen. Aus SE können nun durch "Intersystem crossing" (ISC) Triplett-Excitonen (TE) entstehen. Die Emission der Triplett-Zustand erfolgt aus dem T_1 -Zustand (Phosphoreszenz). Es kann aber auch durch die strahlende Rekombination der SE nach der Grundzustand zur Emission kommen. Die SE können jedoch auch in geladenen Zustände, die sogenannten Polaronen, dissoziieren. Bei der

photoinduzierten Absorption werden die Triplett-Zustände und die Polaronen beobachtet und untersucht.

100 nm dicke Filme (Dectakt) wurden aus einer p-Xylol-Lösung des betreffenden Polymers unter Inertbedingungen auf Spektrosil-Substrat geschleudert. Um die Photooxidation der Polymere zu verhindern, wurden die Filme während des Experiments unter Vakuum gehalten. Die Photolumineszenzspektren der beiden Materialien wurden im **Kapitel 3.1.6.3** bereits besprochenen. Für die Anregung wurde ein Ti:Saphir-Lasersystem mit Femtosekundenpulsen benutzt. Der gepumpte Strahl bei 390 nm (3.18 eV) wurde auf eine Fläche von $\sim 125 \mu\text{m}$ fixiert. Für die Transmissionsveränderung wurde die Differentialtransmission (DT) als:

$$DT = (T - T_0) / T_0 = \Delta T / T_0.$$

definiert. Hierbei sind T_0 und T die Transmission in nicht gepumpten bzw. gepumpten Moden. **Abbildung 82** zeigt die Absorptionsspektren von Octyl-PIF **28a** bei zwei unterschiedlichen Laserleistungen und nach verschiedenen Verzögerungen. Die positiven $(\Delta T / T_0)$ -Werte im Photolumineszenzbereich der Spektren werden durch SE verursacht. Die zwei photoinduzierten Absorptionsbanden bei $\sim 2.1 \text{ eV}$ (590 nm) und $\sim 1.5 \text{ eV}$ (825 nm) werden als PA_1 und PA_2 bezeichnet. Die gleichen Banden werden auch bei Etylhexyl-PIF **28b** beobachtet. Die Dynamik der verschiedenen Polymerproben ist in der **Abbildung 83** dargestellt. A und B zeigen SE und PA_2 der beiden Polymere **28a** (gefüllte Kreise) und **28b** (leere Quadrate) bei höheren Laserleistungen. SE und PA_2 sind auch in C und D wiedergegeben, jedoch bei geringeren Laserleistungen. Die Abhängigkeit von PA_1 und PA_2 mit der Strahlungsintensität sind in E und F abgebildet. Die beiden Polymere weisen trotz ihrer unterschiedlichen morphologischen Strukturen und ihres PL-Verhaltens die gleiche Dynamik auf. Folglich ist die intermolekulare Wechselwirkung nicht direkt verantwortlich für den Zerfall der emissiven Excitonen und die photoinduzierte Ladungsanregung. Dieses Verhalten steht im Kontrast zu den unterschiedlichen PL-Ausbeuten der beiden Materialien. Um eine genauere Aussage zu treffen, würden zeitaufgelöste PL-Messungen benötigt.

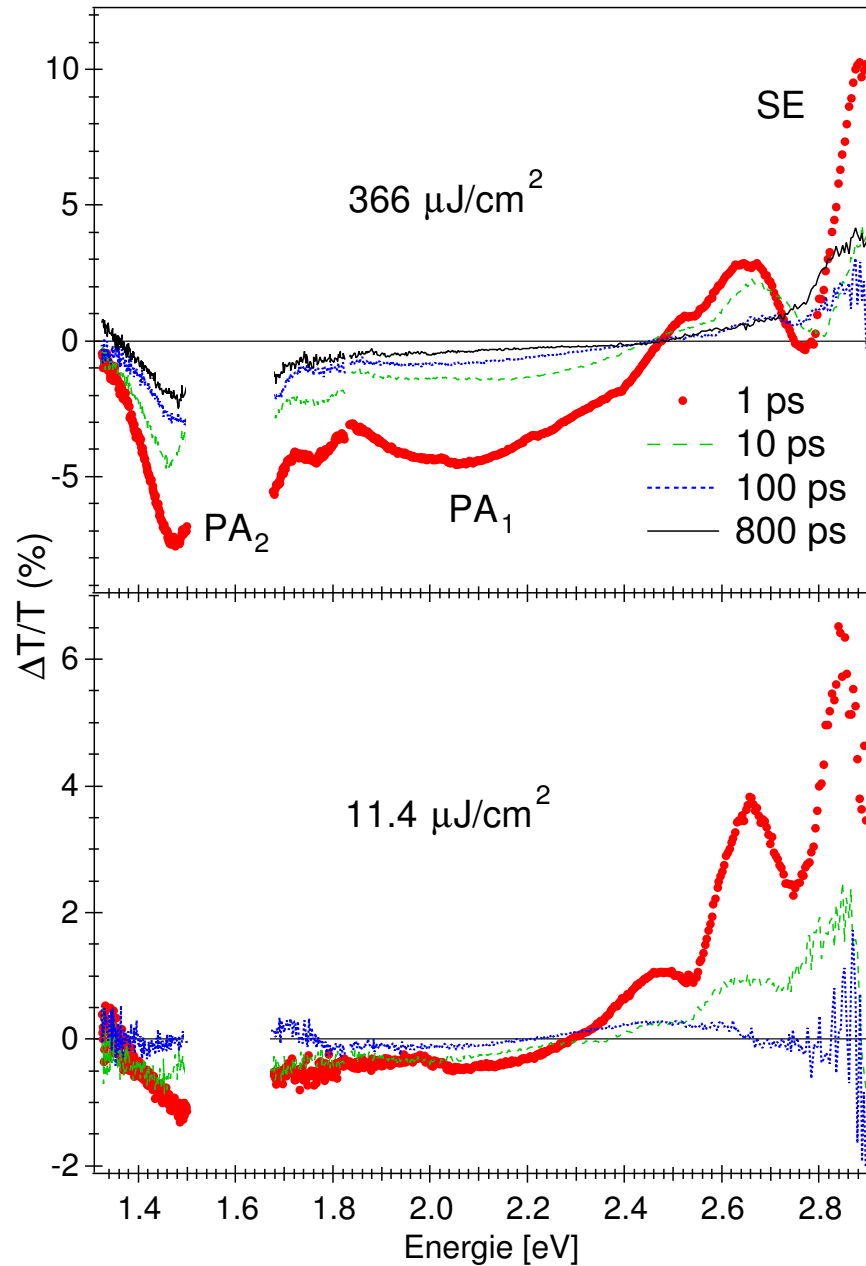


Abbildung 82: Transiente Absorptionsspektren des Octyl-PIFs **28a**.

Bei hohen Pumpleistungen tritt die sogenannte spektrale Linienverengung (line narrowing) der emittierten Wellenlängen auf. Da dieser Effekt nur ab einer bestimmten Dicke des aktiven Materials zu beobachten ist, wird er durch die Wellenleitereigenschaft des Polymers bedingt. Verantwortlich hierfür ist der größere Brechungsindex des Polymers im Vergleich zum umgebenden Medium^[299]. Die spektrale Linienverengung wird bei den PIFs **28a** und **28b** ab $30 \mu\text{J} / \text{cm}^2$ (**Abbildung 84**), beim LPPP **20**^[300] ab $55 \mu\text{J} / \text{cm}^2$ und beim PF

$24^{[301]}$ ab $16 \mu\text{J} / \text{cm}^2$ beobachtet. Dieser Effekt ist beim Polymer **28b** besser ausgeprägt als beim Octyl-PIF **28a**. Wie schon im **Kapitel 3.1** gezeigt neigt das Octyl-PIF **28a** stärker als Ethylhexyl-PIF **28b** zu Aggregation und Bildung kristalliner Domänen. Durch die

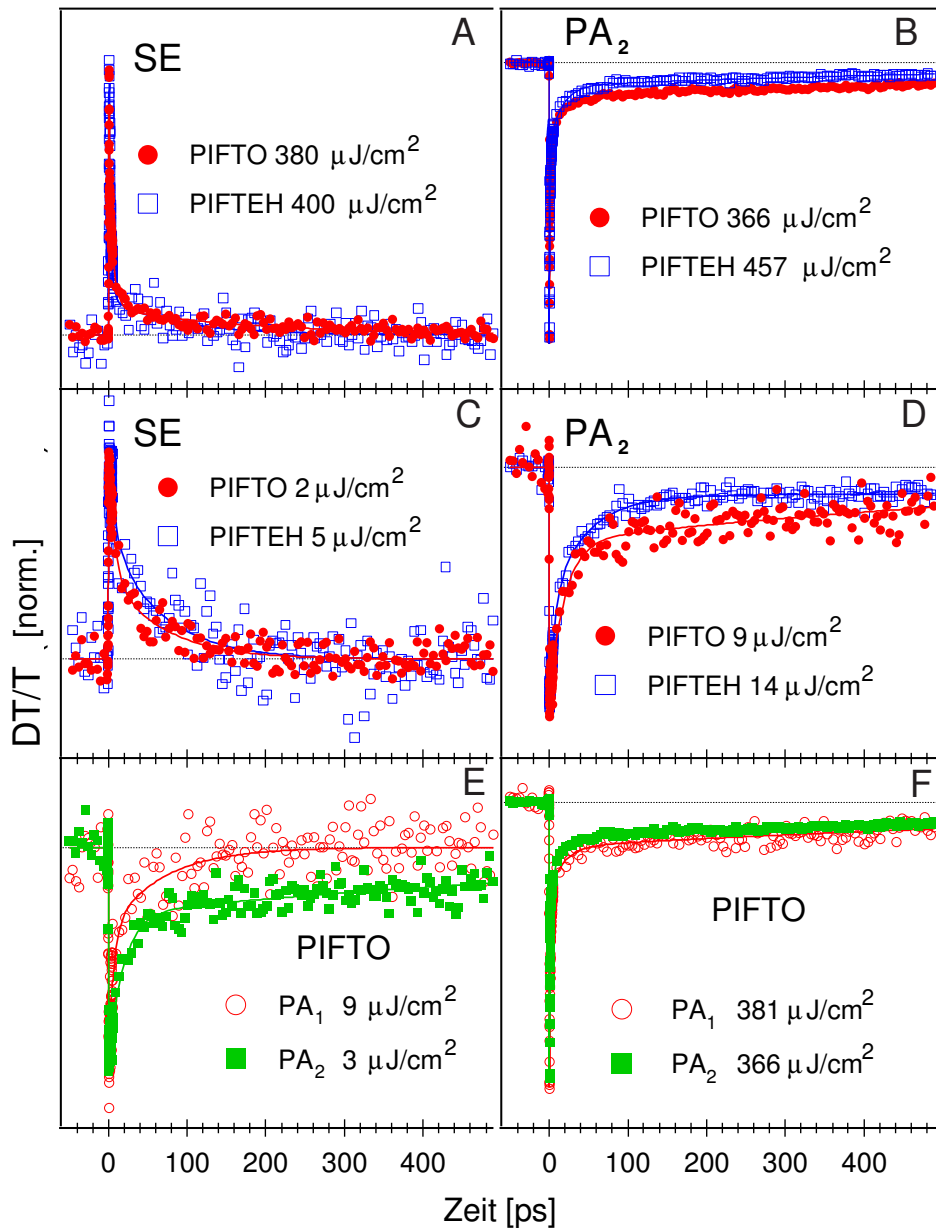


Abbildung 83: Transiente Absorption und SE der PIFs **28a**, **b**.

Streuzentren verschlechtern sich die Wellenleitungseigenschaften des Films von **28a** verglichen mit dem Ethylhexyl-PIF **28b**. Zusätzlich verursachen diese Pumpenergien auch schon bimolekulare Exciton-Exciton-Annihilationen^[302], was zu einer Depopulation des ersten

angeregten Singulett-Zustandes und zu einer Verringerung der SE-Rate führt. Die PA_1 -Daten zeigen eine zusätzlichen Decay-Komponente im ~ 1 ns Bereich, welche nur wenig intensitätsabhängig ist. Da diese Komponente in der SE nicht vorhanden ist, wird sie ladungstrennten Zuständen zugeordnet (intermolekulare Radikalanion / -kation Paare (Polaronen)) [150, 152, 300, 303-306]. Die Dynamik der PA_2 bei geringer Anregungsenergie ist

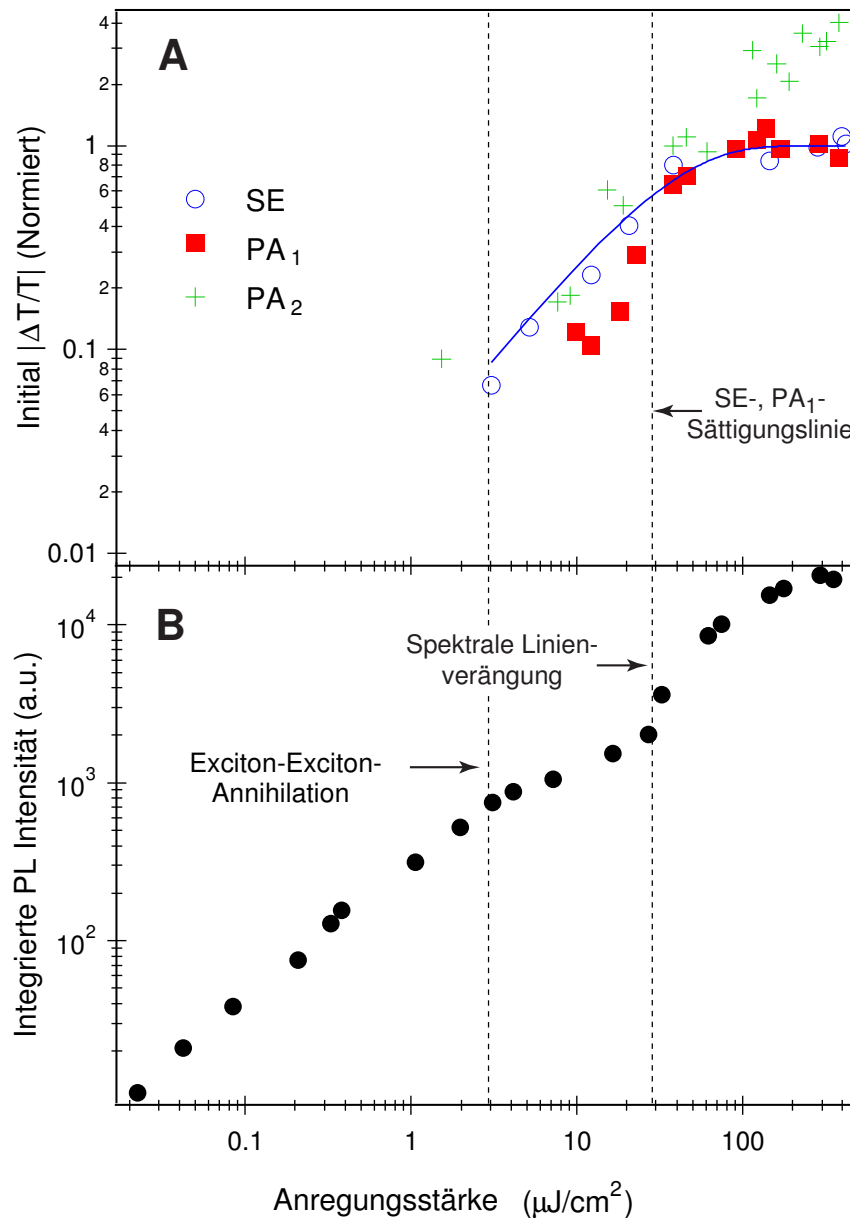


Abbildung 84: Abhängigkeit von PL-Intensität und $\Delta T / T$ der Anregungsstärke in **28b**.

stärker von der Pumpintensität abhängig als PA_1 und gleicht der SE bei geringeren Pumpintensitäten. Daher wird PA_2 der intramolekularen Triplett-Exciton-Absorption

zugeordnet. Die Zuordnung kann wegen der gut getrennten Banden im Gegensatz zu anderen Polymeren, bei denen die Überlappung der Absorptionsbanden der geladenen Excitonen eine Zuordnung verhindert, mit Sicherheit erfolgen^[296, 301, 307]. Diese Banden sind beim LPPP **20** sehr gut aufgelöst. Das PA₁ tritt bei 1.9 eV (Polaronen) und PA₂ (Triplet-Exciton) bei 1.48 eV auf^[300]. Die Untersuchung des PFs **24** ist durch die schlechte Auflösung der Banden erschwert^[307]. Man erkennt die PA₁ bei 2.1 eV (Polaronen) und PA₂ bei 1.45 eV (Triplet-Exciton). Der Vorteil des PIF **28** gegenüber dem LPPP **20** und dem PF **24** liegt in der relativ einfachen Einführung verschiedener Seitengruppen und gut aufgelöste Spektren.

Abbildung 84 stellt die normierte absolute Anfangsamplitude der SE (offene Kreise), PA₁ (gefüllte Quadrate) und PA₂ (Kreuze) als Funktion der Anregungsstärke für einen Film aus Etylhexyl-PIF **28b** dar. Hierbei zeigt sich, daß SE und PA₁ den gleichen Verlauf aufweisen und von der gleichen Spezies, nämlich dem Singulett-Exciton, stammen. Beide zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Anregungsstärke bis $\sim 30 \mu\text{J} / \text{cm}^2$. Bei höheren Energien beobachtet man eine Sättigung dieser Komponenten. Im Gegensatz dazu erhält man im untersuchten Bereich für PA₂ eine lineare Abhängigkeit von der Anregungsstärke. Dieses Verhalten kann aufgrund von Einphotonübergängen, Ladungsentstehung durch Exciton-Exciton-Annihilation oder Ladungsübertragung durch photochemische Defekte verursacht werden^[308]. Die Auftragung der zeitintegrierten PL-Intensität gegen die Anregungsstärke (**Abbildung 84**) zeigt einen sublinearen Verlauf nach $\sim 3 \mu\text{J} / \text{cm}^2$, da die Exciton-Exciton-Annihilation die Population der emittierenden Excitonen herabsetzt^[309]. Bei höheren Anregungsstärken ($\sim 30 \mu\text{J} / \text{cm}^2$) setzt ASE ein. Die beiden Absorptionsbanden überlappen miteinander, und man beobachtet eine Ladungsentstehung im < 100 fs Bereich. Die Zeitskala für die Ladungsentstehung ist zu kurz, um von einer bimolekularen Exciton-Exciton-Annihilation zu stammen. Das Phänomen kann auf zwei verschiedene Weisen erklärt werden. Einerseits können die entstehenden Excitonen in der Nähe von intrinsischen Defekten direkt zu Ladungspaaren zerfallen. Dieser Prozeß benötigt jedoch eine hohe Konzentration an Defekten oder eine hinreichend große Delokalisation der tiefsten excitonischen Wellenfunktion begleitet von einer geringen Bindungsenergie^[310]. Andererseits kann das Exciton durch die Laserstrahlen während des Pulses auf einen höher angeregten Zustand gelangen, welcher nach der Dissoziation Ladungspaare erzeugen kann. Die beiden Prozesse sind in der Lage, Ladungspaare auf einer kürzeren Zeitskala als Exciton-Exciton-Annihilation zu produzieren. Durch Sättigung der Excitonpopulation und Untersuchung der Anfangsladungsdichte konnte gezeigt werden, daß die direkte Ladungsbildung nicht signifikant ist. Der Mechanismus der

ultraschnellen Ladungsbildung ist durch die sequenzielle Anregung zu einem höher angeregten Zustand via Exciton, gefolgt von einer effizienten Elektronen-Loch-Dissoziation zu erklären.

Die CW-PIA-Messungen an Octyl-PIF **28a** bei RT zeigen eine breite Bande bei ~ 1.86 eV, welche von Polaronen herrührt. Die Lebensdauer der photoinduzierten Ladungen liegt zwischen Nano- und Millisekunden. Bei geringeren Temperaturen (20 K) beobachtet man die Polaronbande bei geringerer Photonenenergie (~ 1.73 eV). Zusätzlich erhält man eine Triplett-Excitonabsorption bei ~ 1.44 eV mit der gleichen Verteilung der Lebensdauer wie der des Polaronensignals (**Abbildung 85**). Ähnliches Verhalten wurde auch beim LPPP **20** und PF **24** beobachtet. Die Anwesenheit der Triplett-Excitonen weist darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen die Wege der strahlungslosen Energieabnahme, die bei Raumtemperatur vorhanden sind, an Bedeutung verlieren.

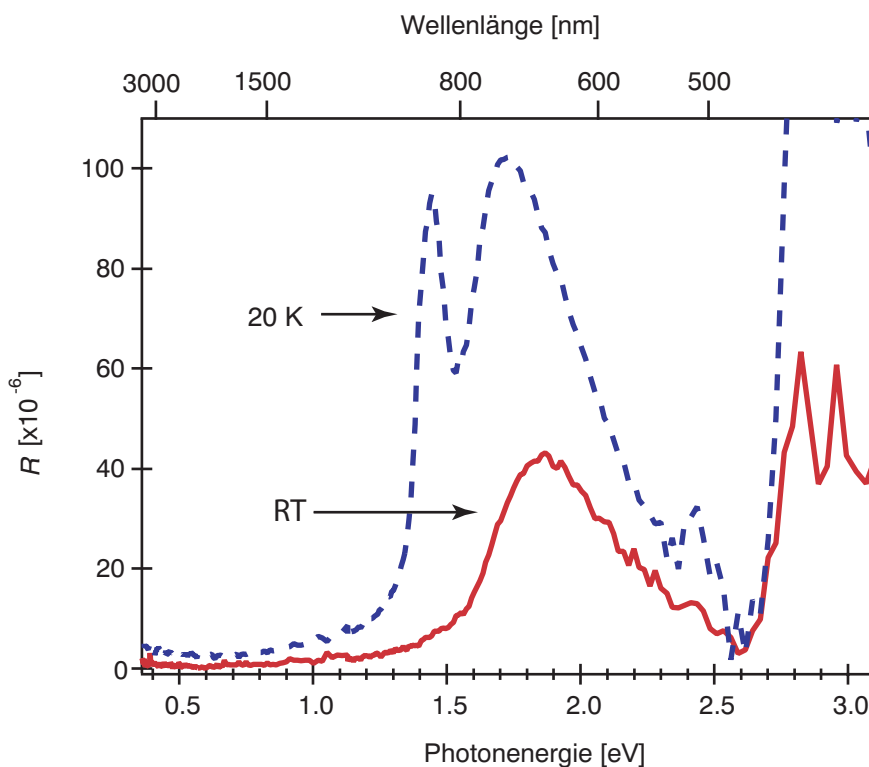


Abbildung 85: CW-PIA-Messung an Octyl-PIF **28a**.

Die Einschätzung der Ausbeute an photoinduzierter Ladung ist sehr wichtig in ultraschnellen Experimenten und in CW-Messungen. Die Ausbeute an Ladungsträgern (Anzahl der Ladung per einfallendem Photon) ist 8-10 % bei $\sim 400 \mu\text{J} / \text{cm}^2$ in den ultraschnellen Messungen. Bei diesen Messungen beträgt die Energie des Pulses einige GW / cm^2 , im Gegensatz zu der maximalen Intensität von $\sim 100 \text{mW} / \text{cm}^2$ bei den CW-PIA-

Experimenten. Die hohe Ausbeute an Polaronen in der ultraschnellen Messung wird durch hohe Pumpintensität und das Erreichen neuer intrinsischer Kanäle, die metastabile Polaronen produzieren, verursacht^[310]. Diese Kanäle sind in den CW-Experimenten jedoch nicht zugänglich. Bei den CW-Experimenten wird der Anteil an photoinduziertem Ladungsträger auf $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt. Durch Zeitintegration der einfallenden Photonendichte kann die Ladungsbildungsausbeute auf $< 1 \%$ angenähert werden.

Eine kleine intrinsische Polaronenausbeute ist im Einklang mit der Theorie, daß Singulett-Excitonen eine signifikante Bindungsenergie haben und lokalisierte molekulare Anregungszustände darstellen. Die höher gelegenen elektronischen Zustände sind mehr delokalisiert und können deshalb auch zur photoinduzierten Ladungsübertragung beitragen. Köhler et al.^[311] konnten sowohl durch quantenmechanische Rechnungen als auch durch CW-PIA-Photostrommessungen an konjugierten Polymeren zeigen, daß die Anregung durch Photonen mit einer, verglichen mit der π - π^* -Übergangslücke, höheren Energie zu delokalisierten Anregungszuständen führt, die durch Dissoziation einen höheren Photonenstrom produzieren.

3.6.3 Photoinduzierte CW-PIA-Messungen am dendritischen PF 62a

Die **Abbildung 86** zeigt die PL- und die Anregungsspektren eines aus Toluol-Lösung geschleuderten Filmes des Polymers **62a**. Die Spektren entsprechen denen der durch Tropfverfahren hergestellten Filme (**Kapitel 3.3.3.2**). Das PIA-Spektrum weist eine Bande bei 1.6 eV (775 nm) auf, die bis 2.5 eV (496 nm) verbreitet ist. Das entsprechende LPPP-Spektrum besitzt hingegen eine Bande bei 1.3 eV (956 nm) und eine bei 1.9 eV (654 nm). Durch einen Vergleich mit ladungsinduzierten Absorptionmessungen konnte die Bande bei 1.3 eV dem Triplett-Triplett-Übergang ($T_1 \rightarrow T_n$) und die bei 1.9 eV den Polaronen zugeordnet werden^[312]. Wie schon im vorigen Kapitel beschrieben werden diese Banden im Spektrum des PIFs **28** bei 1.73 eV (Polaronen) und 1.44 eV (Triplett) beobachtet^[298]. Im Dioctyl-PF **24** erhält man die entsprechende polaronische Bande bei 1.93 eV und die Triplett-Bande bei 1.43 eV^[313].

Die 1.6 eV-Bande des Polymers **62a** wird, nach Vergleich mit anderen Polymeren, dem Triplett-Triplett-Übergang ($T_1 \rightarrow T_n$) zugeordnet. Genauso wie beim Polymer **62a** beobachtet

man beim Diethylhexyl-PF keine zusätzliche polaronische Bande. Jedoch ist die

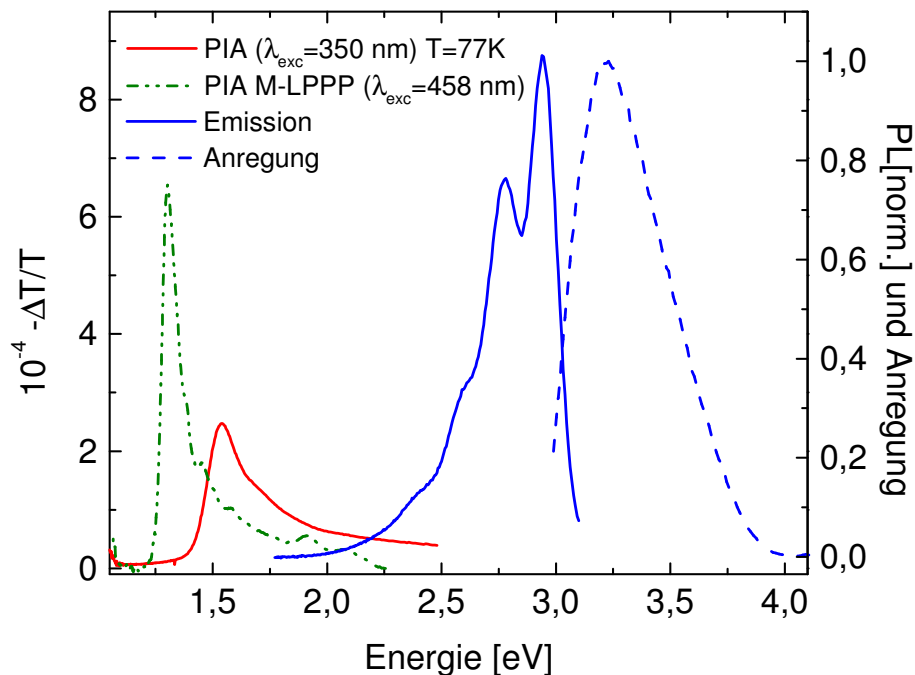


Abbildung 86: Anregungs-, Emissions- und PIA-Spektrum von **62a** und PIA-Spektrum von **20**.

Konzentration an Triplett-Excitonen im Diethylhexyl-PF dreifach höher als in **62a**. Da es aber keine Unterschiede in der Lebensdauer der Triplett-Excitonen in beiden Materialien festgestellt werden konnten, wird dieser Effekt der geringeren Bildung von Triplett-Excitonen im **62a** zugeschrieben. Durch PLDMR-Messungen (photoluminescence detected magnetic resonance) wurde eine dreifach geringere Singulett-Excitonen Mobilität und Polaronenkonzentration für Polymer **62a** verglichen mit Diethylhexyl-PF festgestellt. Diese Resultate weisen wiederum auf die exzellenten Eigenschaften der dendritischen Seitengruppen bei der Isolierung der Polymerhauptkette im **62a** hin.

3.6.4 Fazit

Die Untersuchung der photoinduzierten Absorptionsbanden der PIF **28a** und **b** mit Hilfe der ultraschnellen Messungen führte zur eindeutigen Bestimmung der Polaronen-Bande bei

2.1 eV und einer Triplett-Bande bei 1.5 eV. Diese Banden konnten auch bei LPPP **20** und PF **24** beobachtet werden. Im Gegensatz zur PIF **28** und LPPP **20**^[300], wo die Banden sehr gut aufgelöst sind, ist die Zuordnung im PF **24** nicht eindeutig^[307]. Bei einer Laserleistung ab 30 $\mu\text{J} / \text{cm}^2$ tritt in den beiden Polymeren **28a** und **b** die spektrale Linienverengung aufgrund der Wellenleiteigenschaften des Filmes. Da die Filme des Ethylhexyl-PIFs **28b** homogener sind als diejenige des Octyl-Derivaten **28a**, ist dieser Eigenschaft im **28b** besser ausgeprägt. Die spektrale Linienverengung wird beim LPPP **20** ab 55 $\mu\text{J} / \text{cm}^2$ und beim PF **24**^[301] ab 16 $\mu\text{J} / \text{cm}^2$ beobachtet.

Die CW-PIA-Messungen bei Raumtemperatur zeigen für das Polymer **28a** lediglich eine bereite Polaronen-Bande bei 1.86 eV. Durch das Abkühlen des Materials verschiebt sich die Polaronen-Bande nach 1.73 eV, und es erscheint zusätzlich eine Triplett-Bande bei 1.44 eV. Dies deutet darauf hin, daß bei tieferen Temperaturen die vorhandenen Wege der strahlungslosen Energieabnahme bei Raumtemperatur an Bedeutung verlieren.

Die CW-PIA-Messungen an Diethylhexyl-PF **24** und Polymer **62a** haben lediglich eine Triplett-Bande bei 1.6 eV gezeigt, wohingegen man beim LPPP **20** und Dioctyl-PF **24** noch einen zusätzlichen Polaronen-Bande bei ca. 1.9 eV beobachtet. Die Konzentration an Triplett-Excitonen und Polaronen (gemessen mit PLDMR) ist in Diethylhexyl-PF unter den gleichen Bedingungen dreifach so hoch wie in **62a**. Dies weist wiederum auf die exzellente Abschirmung der Polymerhauptkette durch die dendritischen Seitengruppen in Polymer **62a** hin.

4 Zusammenfassung

Eine Reihe neuer blau emittierender Polymere auf der Basis von Indenofluoren- **27** und Fluoren-Bausteinen **21** mit geringer Aggregationstendenz, hoher thermischer und chemischer Stabilität sowie guter Verarbeitbarkeit wurden dargestellt worden. Hierzu wurde zuerst das Indenofluoren **27** in fünf Schritten synthetisiert. Die Alkylierung von Indenofluoren **27** mit Octylbromid bzw. Ethylhexylbromid lieferte die entsprechenden Tetraalkylindenofluorene **38a** und **38b** in guter Ausbeute (ca. 80 %). Die Verbindungen wurden nach Kodomari mit Kupfer(II)bromid auf Aluminiumoxid selektiv an der 2 und 8 Position des Indenofluorens bromiert. Dies wurde durch Einkristallstrukturanalyse der Dibromverbindung **39a** eindeutig nachgewiesen. Durch die Polykondensation der Dibromverbindung nach Yamamoto wurden die entsprechenden Polymere **28a** (85 %) und **28b** (88 %) mit mittleren Molekulargewichten von 3.3×10^4 g / mol (**28a**) bzw. 3.9×10^4 g / mol (**28b**) hergestellt. Die Polymere **28a** und **28b** weisen eine hohe thermische Stabilität auf (Zersetzung: **28a**: 340 °C und **28b**: 310 °C) und sind sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Das Absorptionsmaximum des Polymers **28a** in Chloroform liegt bei 416 nm, das Emissionsmaximum bei 432 nm. Die optische Spektren sind bei dem Ethylhexyl-PIF **28b** aufgrund des größeren Volumenbedarfs der verzweigten Alkyl-Substituenten leicht blau verschoben ($\lambda_{\text{Abs.max.}} = 408$ nm, $\lambda_{\text{Em.max.}} = 428$ nm). Für das Dioctyl-PF **24** werden die entsprechenden Absorptions- und Emissionsmaxima bei 388 nm bzw. 420 nm beobachtet. Die Absorption- und Emissionsmaxima sind entsprechend dem Ethylhexyl-PIF **28b** beim Diethylhexyl-PF **24** leicht hypsochrom verschoben und liegen bei $\lambda_{\text{Abs.max.}} = 383$ nm und $\lambda_{\text{Em.max.}} = 415$ nm. Die Absorptions- und Emissionsmaxima von LPPP **20** sind gegenüber PIF **28** weiter bathochrom verschoben ($\lambda_{\text{Abs.max.}} = 440$ nm, $\lambda_{\text{Em.max.}} = 450$ nm). Die geringere Planarität des PF **24** gegenüber dem PIF **28** ist die Ursache für die rotverschobenen Absorptions- und Emissionsbanden des PIF **28**. Dieser Trend findet sein Maximum beim völlig planaren LPPP **20**. Der Grad der Planarisierung von PIF **28** ist auch verantwortlich für die höhere Phasenumwandlungstemperatur verglichen mit PF **24**. Während die Übergangstemperaturen in den LC-Phase beim PF **20** zwischen 125 und 156 °C liegen, beobachtet man diese Übergänge beim PIF **28** erst ab 260 °C. Das LPPP **20** weist durch die hohe Steifheit des Polymerrückgrats keine thermische Phasenumwandlung auf.

Durch die Zugabe eines "Nicht-Lösungsmittels" (Methanol) zu der Chloroformlösung des Octyl-PIFs **28a** findet eine Planarisierung der Polymerhauptkette statt. Hierbei beobachtet man eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima. Die Einebnung der Polymerhauptkette ist beim Ethylhexyl-PIF **28b** durch den größeren Volumenbedarf der verzweigten Alkylgruppen aus sterischen Gründen nicht möglich, deshalb wird auch keine Veränderung des Absorptions- und Emissionsverhaltens durch die Zugabe von Methanol beobachtet. Eine Abhängigkeit des optischen Verhaltens von der Art der Seitengruppe wird auch bei den jeweiligen PF-Derivaten gefunden. Das Dioctyl-PF **24** zeigt im Gegensatz zu Diethylhexyl-PF **24** eine Rotverschiebung der Absorption- und Emissionsbanden durch Zugabe von Methanol.

Beide Makromoleküle **28a** und **28b** zeigen im Film Aggregationstendenzen. Dieser Effekt ist beim Octyl-PIF **28a** besonders ausgeprägt. Die durch das Schleuderverfahren mit einer Xylol-Lösung hergestellten Filmen zeigen lediglich eine Aggregatenbande bei ca. 500 nm. Bei den Filmen aus Ethylhexyl-PIF **28b** ist zwar auch eine bereite Aggregatenbande zu erkennen, die jedoch nicht die Hauptbande der Emission darstellt. Somit ist das Octyl-PIF **28a** (CIE-Farbkoordinaten: $x = 0.31$; $y = 0.39$) im Gegensatz zu Ethylhexyl-PIF **28b** (CIE-Farbkoordinaten: $x = 0.22$; $y = 0.20$) eher ein Grünemitter. Wegen der geringeren Aggregationstendenz ist auch die PL-Quantenausbeute des Ethylhexyl-PIF **28b** mit 36 % höher als die des Octyl-PIF **28a** (24 %).

Um weitere Informationen über das Verhalten der beiden PIF-Derivate **28a** und **28b** im Feststoff zu erhalten, wurden zunächst Pulverdifferaktogramme von den jeweiligen Verbindungen bei Raumtemperatur im Bereich ihrer jeweiligen Phasenumwandlungstemperaturen und anschließend bei Raumtemperatur aufgenommen. Beide Derivate zeigen Signale bei ca. 12.6 Å, welches auf den Abstand zwischen den Polymerhauptketten, und eines bei 4.2 Å, welches auf die Stapelung der Alkyl-Gruppen in Richtung der Polymerhauptkette hindeutet. Durch das Erwärmen der Polymere nimmt die Fernordnung ab. Dieses Verhalten ist jedoch beim Ethylhexyl-PIF **28b** stärker ausgeprägt als beim Octyl-PIF **28a** und führt zur Entstehung eines breiten Halos. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur nimmt die Ordnung stark zu. Dies ist an Hand der scharfen Signale beim Octyl-PIF **28a** besonders gut zu ersehen. Dabei nimmt auch der Abstand zwischen den Polymerhauptketten ab (**28a**: 11.9 Å; **28b**: 12.0-12.5 Å). Der Hauptkettenabstand beim Dioctyl- und Diethylhexyl-PF **24** liegt bei 16 Å. Verantwortlich hierfür ist die geringere Steifheit von Fluoren verglichen mit der des IF **27**.

Die höhere Tendenz des Octyl-PIFs **28a** zur Bildung von kristallinen Bereichen verglichen mit Ethylhexyl-PIF **28b** konnte auch durch AFM-Untersuchungen an den Filmen gezeigt werden. Während es beim Octyl-PIF **28a** sowohl bei den Filmen, die durch Tropfverfahren als auch bei denen, die durch Schleuderverfahren hergestellt wurden, zur Bildung von Mikrodomänen kommt, weisen Filme des Ethylhexyl-PIFs **28b** keine Oberflächenstrukturen auf und sind homogen.

Unter dem Polarisationsmikroskop untersuchte Filme (durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels hergestellte und getemperte Filme) des Octyl-Derivats **28a** weisen Schlierentexturen auf. Diese Texturen deuten auf das Vorhandensein einer nematischen Phase hin. Bei dem durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels präparierten Filmen aus Ethylhexyl-PIF **28b** existieren neben Schlierentexturen für nematische Phasen auch "focal-conische" Bereiche, die auf eine smektische Phase hinweisen. Der Klärpunkt beider Materialien **28a** und **28b** liegt oberhalb der Zersetzungstemperatur. Durch das Tempern dieser Filme entstehen lediglich nematische Phasen. Für PF wurden lediglich nematische Phasen postuliert.

Leuchtdioden aus den beiden Materialien wurden bei Cambridge Display Technology (CDT) in Cambridge, England hergestellt. Bei den Dioden mit **28a** beobachtet man lediglich eine grüne Emission, wohingegen bei dem **28b** erst eine blaue Emission zu beobachten ist, welche im Laufe der Zeit (5 min) zu grün übergeht. Die grüne Emission bei **28a** wird sicherlich durch die Aggregation des Polymers verursacht, da die Filme bereits nach dem Schleudern eine starke Aggregatenbande aufweisen. Diese Bande ist jedoch in den Filmen, die durch das Tropfverfahren hergestellt wurden, nicht so stark ausgeprägt. Daher kann das Vorhandensein von oxidativen Defekten für die Entstehung der Aggregatenbande nahezu ausgeschlossen werden. Außerdem weisen alle Daten auf eine stärkere Kristallisationstendenz des Octyl-PIF **28a** gegenüber Ethylhexyl-PIF **28b**. Für die bathochrome Verschiebung im Spektrum des Ethylhexyl-Derivats können sowohl Aggregate als auch eine oxidative Zersetzung des Polymers verantwortlich gemacht werden. Da jedoch die LEDs aus Octyl-PIF über Stunden stabil bleiben, ist es wahrscheinlich, daß die Aggregation für die bathochrome Verschiebung verantwortlich ist.

Im Gegensatz zu PPPs **14** kann man bei der PFs **24** und PIFs **28** sterisch anspruchsvolle Seitengruppen einführen, ohne die Konjugation in der Polymerhauptkette nachteilig zu beeinflussen. Die Experimente mit PIF **28** machen den Einfluß von Seitengruppen auf das optische Verhalten der Polymere deutlich. Vereinfacht kann man sagen, daß mit der Steigerung

des sterischen Anspruchs der Seitengruppen die Aggregation der Polymerhauptkette abnimmt. Um die Aggregation des PFs **24** komplett zu unterbinden, wurden Polyphenylene als Seitenketten an das Dibromfluoren **63** angebracht. Anschließend wurde nach Yamamoto polymerisiert. Die Kristallstruktur der Dibromverbindung **61b** zeigt bereits die hervorragende Abschirmung der Fluorengruppe. Die dendritischen Seitengruppen stehen senkrecht auf der Fluoreneinheit und schirmen diese ab. Das dendritische PF (DPF) **62a** weist die gleiche thermische Stabilität wie die PIFs **28** auf (Zersetzung: 340 °C). Das Polymer **62a** ist sehr gut löslich in Toluol, Xylol und chlorierten organischen Lösungsmitteln. Das mittlere Molekulargewicht beträgt $M_n = 46\,000 \text{ g/mol}$ (PD = 3.6). Die Absorptions- und Emissionsmaxima des Polymers **62a** in Lösung (Chloroform) weisen keine Veränderung gegenüber PF **24** auf ($\lambda_{\text{Abs.max.}} = 387 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em.max.}} = 419 \text{ nm}$). Die Emissionsmaxima des Polymers **62a** im Film und nach dem Tempern (100 °C, 24 h) zeigen lediglich eine Verschiebung um 8 nm. Eine Aggregatenbande entsteht jedoch nicht. Dies unterstreicht die abschirmende Eigenschaft der dendritischen Substituenten. Die polarisationsmikroskopische Untersuchung des DPFs **62a** weisen lediglich einen amorphen Film auf. Im Einklang damit beobachtet man nur breite Halos in den WAXS-Spektren. Das EL-Spektrum des DPFs **62a** deutet auf keine Aggregatenbanden hin. Somit erhält man eine blaue Emission.

Durch Copolymerisation lassen sich die Eigenschaften von Polymeren variieren. Um die Aggregationstendenz der PIF-Derivate **28a** und **28b** zu verringern, wurden die beiden Monomere **39a** und **39b** miteinander im Verhältnis von 90:10 (Copolymer **68a**) und 10:90 (Copolymer **68b**) statistisch copolymerisiert. Das Molekulargewicht und die thermische Stabilität der Produkte sind denen der Polymere **28a** und **28b** ähnlich. Die thermischen Phasenumwandlungen der beiden Copolymere entsprechen denen der Ethylhexyl-PIF **28b**, obwohl bei Copolymer **68a** der Anteil an Ethylhexyl-IF lediglich bei 10 % liegt. Die Absorptions- und Emissionsmaxima von 90:10-PIF **68a** ähneln denen des Octyl-PIFs **28a** und die von 10:90-PIF **68b** denen des Ethylhexyl-PIFs **28b**. Genauso wie bei dem Octyl-PIF **28a** beobachtet man beim 90:10-PIF **68a** eine Planarisierung der Polymerhauptkette durch Zugabe eines "Nicht-Lösungsmittels" zu der Chloroformlösung. Dieser Effekt bleibt wie beim Ethylhexyl-PIF **28b** beim 10:90-PIF **68b** wegen des sterischen Anspruchs der Ethylhexylgruppen aus. Die WAXS-Messungen an dem 90:10-PIF deuten auf die gleichen Abstände für Polymerhauptketten (12.6 Å) und Alkylkettenstapelung (4.2 Å) wie beim Ethylhexyl-PIF **28b** hin. Bei dem 10:90-Copolymer **68b** ist jedoch die Fernordnung gestört, und man erhält keine scharfen Reflexe. Während die optischen Eigenschaften der Copolymere

durch das Monomer mit dem größeren Anteil diktiert wird, werden die thermischen Eigenschaften der Filme stark durch die Ethylhexyl-Gruppen beeinflusst. Durch die Copolymerisation wurde die PL-Quantenausbeute auf 50 % (10:90-PIF **68b**) erhöht. Leider ist die Stabilität der hergestellten PLEDs gering, so daß nach ca. 15 min lediglich eine grün-blaue Emission zu beobachten ist.

Die statistische Copolymerisation von Dibrom-IF **39a** mit 15 % 9,10-Dibromanthracen nach Yamamoto liefert das entsprechende Copolymer **71**. Molekulargewicht und thermische Stabilität liegen im Bereich derjenigen der Homopolymere **28**. Die DSC-Daten weisen auf keine thermische Umwandlung hin. Die Absorptions- und Emissionsmaxima unterscheiden sich nur gering von denen des Octyl-PIFs **28a**. Jedoch unterscheiden sich im Gegensatz zu Octyl-PIF **28a** die Emissionsspektren in Film und Lösung kaum von einander. Die mit **71** angefertigte PLED luminesziert blau (CIE-Farbkoordinaten: $x = 0.21$; $y = 0.23$), obwohl lediglich eine Monoschichtdiode mit ITO und Calcium als Elektrode untersucht wurde.

Eine elegante Methode zur Herstellung von rot- und grün-emittierenden Polymeren stellt die Copolymerisation von Farbstoffen in blau-emittierenden Polymeren wie z. B. in PF **24** und PIF **28** dar. Hierbei erfolgt der Energietransfer im Film nach dem Förster-Mechanismus. Um diesen Effekt bei PIF **28** auszunutzen, wurde das Dibrom-IF **39b** mit verschiedenen Perylenen sowohl copolymerisiert als auch endfunktionalisiert. Die thermischen Eigenschaften der Polymere ähneln denen des Ethylhexyl-PIFs **28b**. Die entsprechenden Polymere (**75**, **77**, **79**) zeigen im Film die erwünschte Farbverschiebung nach grün bzw. rot.

In dieser Arbeit wurden mehrere Methoden angewendet, um zu stabilen blau emittierenden Polymeren zu gelangen. Am effektivsten hat sich die Abschirmung der Polymerhauptkette durch die dendritischen Seitengruppen in **62a** herausgestellt. Ein weiterer sehr effektiver und einfacher Zugang zu dieser Polymerklasse ist durch die Copolymerisation von Anthracen in PIF-Hauptkette möglich. Bezeichnend für die beiden Polymere **62a** und **71** ist ihre geringe Tendenz zur Ausbildung von Aggregaten. Die hohe Aggregationstendenz bei den IF-Homopolymeren **28** und Copolymeren **68** wirkt sich nachteilig auf deren mögliche Anwendung aus. Jedoch dürfte durch eine starke Abschirmung der Polymerhauptkette mit dendritischen Seitengruppen eine Stabilisierung der blauen Emission möglich sein. Die Farbvariation von PIF **28** durch statistische Copolymerisation und Endfunktionalisierung mit Perylenen stellt eine sehr einfache und effektive Methode dar, um zur farbigen Polymeren zu gelangen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Geräte und Versuchsbeschreibung

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren:

Bruker DPX 250 (250 MHz)

Brucker AC 300 (300 MHz)

Brucker AMX 500 (500 MHz)

Massenspektren:

FD: VG ZAB 2-SE-FPD (Meßbereich: 110-3300 amu)

MALDI-TOF: Bruker Reflex II, LSI-N₂-Laser ($10^6 - 10^7$ W / cm², 100 µm Strahldurchmesser), Reflexionsmodus, Matrix: 1,8,9-Anthracentriol (Dianthrol), Solvent: THF, Ionisierungsreagenz: Natriumtrifluoroacetat, Kaliumtrifluoroacetat

Thermogravimetrie (TGA):

Mettler 500, Heizrate 10°C / min, N₂-Atmosphäre

DSC:

Mettler TC 10 A Heizrate 10°C / min

UV-Spektren:

Perkin-Elmer Lambda 9

Perkin-Elmer Lambda 15

IR-Spektroskopie:

Nicolet FT-IR 320

Fluoreszenzspektroskopie:

Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450W)

Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212

Detektion: Hamatsu PMT R 508 sowie PMT R 928

Analytische Gelpermeationschromatographie (GPC):

SDV Gel Säulen, 500, 10^4 und 10^6 Å Porenweite, RI-Detektor, SOMA UV-Detektor, Kalibrierung mit Polystyrol- Standards und Toluol als Eluent.

Röntgendiffraktometrie:

Die Pulveraufnahmen erfolgten mit einem Philips PW 1820 Pulverdiffraktometer in Reflexionsgeometrie, Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.542$ Å), sekundärer Graphit-Monochromator

Schmelzpunkt:

Die Messung der Schmelzpunkte erfolgte in offenen Kapillarröhrchen ohne zusätzliche Korrektur.

Elementaranalyse:

C, H : Foss Heraeus Vario EL

Chemikalien:

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Aldrich, Strem, Fluka, Acros und Lancaster bezogen. Falls nötig, erfolgte eine Reinigung durch Destillation bzw. Umkristallisation.

Lösungsmittel:

Die Lösungsmittel wurden soweit erforderlich absolutiert. Ansonsten wurden technische und p. a. Lösungsmittel verwendet.

Eingesetztes Schutzgas:

Bei Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurde Argon verwendet.

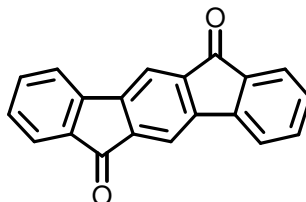
Säulenchromatographie:

Kieselgel, Korngröße 0.063-0.200 mm (Firma Merck, Geduran Si 60)

Aluminiumoxid neutral, Korngröße 0.05-0.015 mm (Firma Fluka, 507C neutral)

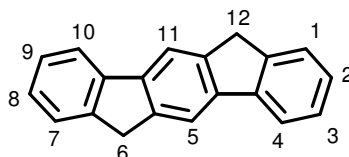
5.2 Versuchsbeschreibung

5.2.1 Indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (32)



Indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**32**) wurde nach der Vorschrift von F. Ebel und W. Deuschel^[98] synthetisiert.

5.2.2 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (27)

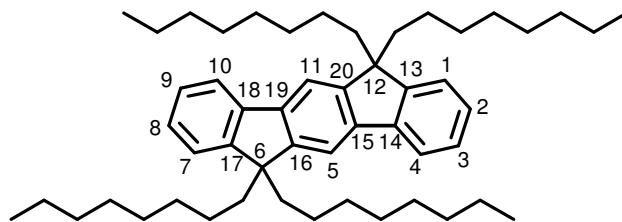


Ausgehend von Indeno[1,2-*b*]fluoren-6,12-dion (**32**) wurde das 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**27**) nach der Vorschrift von L. Chardonnens und L. Salamin^[89] hergestellt. Hierfür wurde das Diketon **32** (4.0 g, 14.2 mmol) mit einer Lösung von Diethylenglykol (200 ml), NaOH (12.0 g, 0.30 mol) und Hydrazinhydrat (90 %) (60 ml) umgesetzt. Die Lösung wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt in verdünnter HCl gefällt. Die Reinigung von **27** erfolgte lediglich durch die Extrahierung mit Aceton. Dies wurde solange durchgeführt, bis das Aceton durch Anregung mit UV-Licht (276 nm) keine blaue Emission zeigte. Auf eine Reinigung durch Sublimation wurde verzichtet, da das Material nach der Alkylierung einfacher zu reinigen ist. Man erhält 2.2 g (8.5 mmol, 60 %) des Produktes als farbloses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Dichlormethan- d_2): δ (ppm) = 7.96 (s, 2 H, H-5 und H-11), 7.82 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-Ar), 7.57 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-Ar), 7.39 (t, J = 8.0 Hz, 2 H, H-Ar), 7.28 (t, J = 8.0 Hz, 2 H, H-Ar), 3.97 (s, 4 H, H-6 und H-12)

MS (FD, 8 kV): m/z = 254.2 (M^+)

5.2.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 6,6,12,12-Tetraalkyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (38) am Beispiel von 6,6,12,12-Tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (38a)



In einem ausgeheizten, inertisierten 500 ml Schlenkkolben werden 5.0 g (1 eq, 19.7 mmol) 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**27**) in 300 ml wasserfreiem THF (15 ml pro mmol) suspendiert. Die Suspension wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 4.3 g (2.2 eq, 43.2 mmol) Diisopropylamin und 27 ml (2.2 eq, 43.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die Mischung wird sofort dunkelgrün, und das Indenofluoren **27** geht zunehmend in die Lösung. Das Kühlbad wird entfernt und die Reaktionsmischung bei RT für 1 h gerührt. Anschließend wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 9.1 g (2.4 eq, 47.2 mmol) 1-Octylbromid versetzt. Man läßt die Lösung für 1 h bei RT reagieren, kühlt dann wieder auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ab, gibt 5.1 g (2.54 eq, 50.0 mmol) Diisopropylamin und 31 ml (2.54 eq, 50.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zu und erwärmt langsam auf RT. Nach 1 h kühlt man wieder auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$, gibt 11.6 g (3.05 eq, 60.0 mmol) 1-Octylbromid zu und läßt für 1 h bei RT rühren. Die Reaktionslösung wird in 500 ml Petrolether gegeben, dreimal mit 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird über Silikagel mit Petrolether chromatographiert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 11.6 g (84 %) des Produktes als farblose durchsichtige Kristalle.

Schmelzpunkt: $105\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ (ppm) = 7.75 (m, 2 H, H-Ar), 7.74 (s, 2 H, H-5 und H-11), 7.29 (m, 6 H, H-Ar), 2.07 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl), 1.13 (m, 40 H, CH_2 -Alkyl), 0.82 (t, $J = 8.0$ Hz, 12 H, CH_3 -Alkyl), 0.67 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Chloroform- d): δ (ppm) = 151.1, 150.0, 141.5, 140.6 (8 C, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20), 126.6, 122.8, 119.4, 113.9 (10 C, C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-8, C-9, C-10, C-11), 54.7 (2 C, C-6, C-12), 40.7, 31.8, 30.0, 29.2, 29.2, 23.7, 22.6, 14.0 (32 C, C-Alkyl)

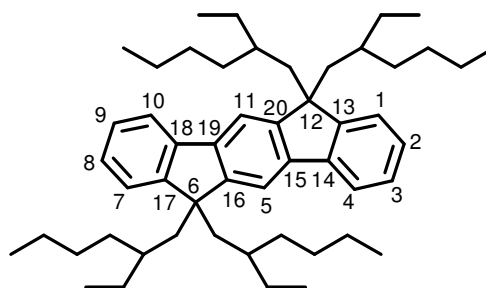
MS (FD, 8 kV): $m/z = 703.0$ (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{78}$ (703.18)

ber. (%): C: 88.82 H: 11.18

gef. (%): C: 88.72 H: 11.21

5.2.4 6,6,12,12-Tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (38b)



Nach der allgemein Methode werden 5.0 g (1 eq, 19.7 mmol) 6,12-Dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**27**) mit *n*-Butyllithium und 2-Ethylhexylbromid als Alkylierungsmittel umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie mit Silicagel und Petrolether als Eluent. Anschließend wird das Produkt mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen um den Überschuss an Ethylhexylbromid zu entfernen. Man erhält 11 g (79 %) eines hoch viskosen Produkts, welches nur sehr langsam kristallisiert.

Schmelzpunkt: 45 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ (ppm) = 7.81 (s, 2 H, H-5 und H-7), 7.77 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-Ar), 7.43 (m, 2 H, H-Ar), 7.25 (m, 4 H, H-Ar), 2.10 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl), 0.46-0.97 (m, 60 H, H-Alkyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Chloroform- d): δ (ppm) = 150.8, 150.0, 141.7, 140.4 (8 C, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20), 126.6, 126.0, 124.0, 119.1, 114.9 (10 C, C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-8, C-9, C-10, C-11), 54.5 (2 C, C-6, C-12), 44.9, 44.5, 34.5, 33.9, 33.8, 33.7, 33.6, 28.3, 28.2, 28.0, 27.0, 26.9, 26.7, 22.8, 22.7, 14.1, 14.0, 10.4, 10.2, 10.0 (32 C, C-Alkyl)

MS (FD, 8 kV): m/z = 703.0 (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{78}$ (703.18)

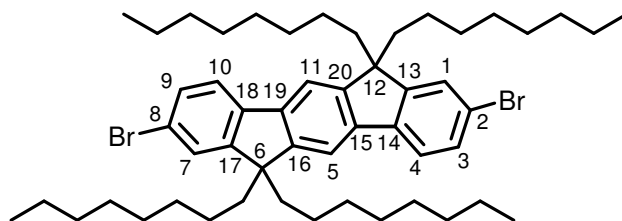
ber. (%): C: 88.82 H: 11.18

gef. (%): C: 88.81 H: 10.93

5.2.5 Kupfer(II)bromid auf Aluminiumoxid

20 g (45.6 mmol) Kupfer(II)bromid werden in 200 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 40 g Aluminiumoxid (0,05-0,015 mm Fluka 507 C neutral) versetzt. Das Wasser wird unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt unter Vakuum getrocknet.

5.2.6 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,8-Dibromo-6,6,12,12-tetraalkyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (39) am Beispiel von 2,8-Dibromo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (39a)



3.4 g (4.8 mmol) 6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**38a**) werden in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff (41 ml pro mmol) gelöst. Man gibt 20.0 g (4.13 g pro mmol) Kupfer(II)bromid auf Aluminiumoxid zu und erhitzt unter Rückfluß für 18 h. Der Verlauf der Reaktion wird mit Hilfe der FD-Massenspektrometrie kontrolliert. Nach der Beendigung der Reaktion filtert man die Mischung und wäscht den Filterkuchen mehrmals mit Dichlormethan. Die vereinigten Filtrate werden mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Produkt wird anschließend über Silikagel mit Petrolether chromatographiert. Man erhält 4.1 g (99 %) des Produktes als farblose Kristalle.

Schmelzpunkt: 78 °C

¹H-NMR (300 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): δ (ppm) = 7.76 (s, 2 H, H-5 und H-11), 7.70 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-4 und H-10), 7.58 (d, J = 1.9 Hz, 2 H, H-1 und H-7), 7.47 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.9 Hz, 2 H, H-3 und H-9), 1.98 (m, 8 H, CH₂-Alkyl), 1.14 (m, 40 H, CH₂-Alkyl), 0.80 (t, 12 H, J = 8.0 Hz, CH₃-Alkyl), 0.66 (m, 8 H, CH₂-Alkyl)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 153.3, 149.9, 140.3, 139.9 (8 C, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20), 129.8, 126.1, 120.8 (6 C, C-1, C-3, C-4, C-7, C-9, C-10), 120.8 (2 C, C-2, C-8), 115.0 (2 C, C-5, C-11), 55.1 (2 C, C-6, C-12), 40.5, 31.8, 29.8, 29.2, 29.1, 23.7, 22.6, 14.0 (32 C, C-Alkyl)

MS (FD, 8 kV): *m/z* = 862.0 (M⁺)

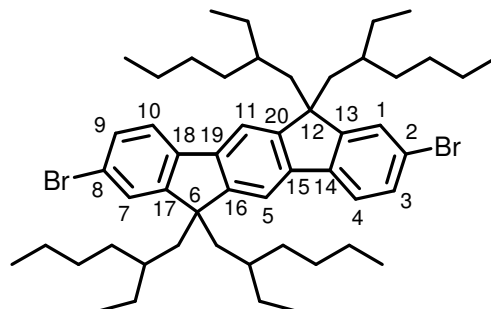
Elementaranalyse: C₅₂H₇₆Br₂ (860.97)

ber. (%): C: 72.54 H: 8.90

gef. (%): C: 71.18 H: 8.75

Die experimentellen Daten der Elementaranalyse weichen von den berechneten Werten ab. Jedoch sind alle übrigen analytischen Daten in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

5.2.7 2,8-Dibrom-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (39b)



5.0 g (7.1 mmol) 6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**38b**) werden nach dem allgemeinen Vorschrift bromiert. Es werden 6.1 g (99 %) des dibromierten Produkts erhalten.

Schmelzpunkt: 41-44 °C

¹H-NMR (300 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): δ (ppm) = 7.83 (s, 2 H, H-5 und H-11), 7.70 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-4 und H-10), 7.66 (d, J = 1.6 Hz, 2 H, H-1 und H-7), 7.47 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.6 Hz, C-Alkyl, 2 H, H-3 und H-9), 2.12 (m, 8 H, CH₂-Alkyl), 0.4-1.1 (m, 30 H, Alkyl)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 154.0, 149.9, 140.2, 139.8 (8 C, C-13 C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20), 129.8, 127.5, 120.6, 120.5 (6 C, C-1, C-2, C-3, C-4, C-7, C-8, C-9, C-10), 115.0 (2 C, C-5, C-11), 55.1 (2 C, C-6, C-12), 45.2, 34.8, 33.5, 28.8, 29.2, 27.1, 22.3, 14.1, 10.2 (32 C, C-Alkyl)

MS (FD, 8 kV): *m/z* = 862.2 (M⁺)

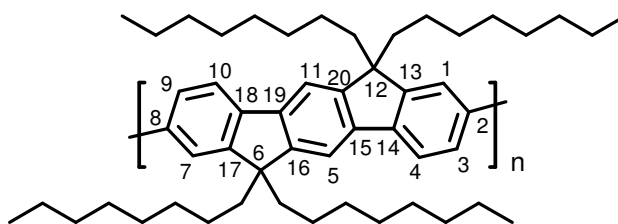
Elementaranalyse: C₅₂H₇₆Br₂ (860.97)

ber. (%): C: 72.54 H: 8.90

gef. (%): C: 71.55 H: 9.48

Die experimentellen Daten der Elementaranalyse weichen von den berechneten Werten ab. Jedoch sind alle übrigen analytischen Daten in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur

5.2.8 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraalkyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (28) am Beispiel von 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (28a)



In einem Schlenk Kolben werden 15 ml DMF, 128 mg (2 eq, 0.46 mmol) (1,5-Cyclooctadien)nickel(0), 72 mg (2 eq, 0.46 mmol) 2,2'-Bipyridyl und 50 mg (2 eq, 0.46 mmol) 1,5-Cyclooctadien für 30 min in einer Ar-Atmosphäre auf 80 °C erhitzt. 200 mg (1 eq, 0.23 mmol) 2,8-Dibromo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (**39a**) werden in 60 ml Toluol gelöst und unter Schutzgas dem DMF zugegeben. Die Lösung wird für 4 d unter Lichtausschluß bei 80 °C gerührt. Man gibt noch 55 mg (1 eq, 0.35 mmol) Brombenzol zu und läßt für weitere 24 h bei 80 °C reagieren. Die Reaktionslösung wird in 300 ml Toluol gegeben und 3 mal mit je 100 ml Salzsäure (konz.) gewaschen. Man engt die Lösung ein und fällt das Polymer in 400 ml Methanol aus. Das Polymer wird in Toluol gelöst und in Methanol ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 150 mg (93 %) des hellgelben Polymers erhalten.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 700, 850, 982, 1096, 1250, 1428, 1608, 2870, 2930, 3027$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.85 (s, 2 H, H-1 und H-7), 7.65 (m, 6 H, H-3, H-4, H-5, H-9, H-10, H-11), 2.1 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl), 1.2 (m, 48 H, CH_2 -Alkyl) 0.8 (t, $J = 8.0$ Hz, 12 H, CH_3 -Alkyl)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.9, 150.5, 140.7, 140.3 (8 C, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20), 126.0, 119.6, 119.5 (8 C, C-1, C-2, C-3, C-4, C-7, C-8, C-9, C-10), 114.0 (2 C, C-5, C-11), 54.9 (2 C, C-6, C-12), 40.6, 31.8, 30.1, 29.2, 23.9, 22.6, 14.0 (32 C, C-Alkyl)

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 3.3 \times 10^4$ g / mol, PD = 5.2

UV (ϵ)(CHCl_3): λ_{max} = 416 nm (7.0×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 390 nm, CHCl_3): 432 nm, 453 nm

DSC (10 °C / min): 260 °C, 295 °C (2. Heizkurve), 270 °C, 250 °C (1. Kühlkurve)

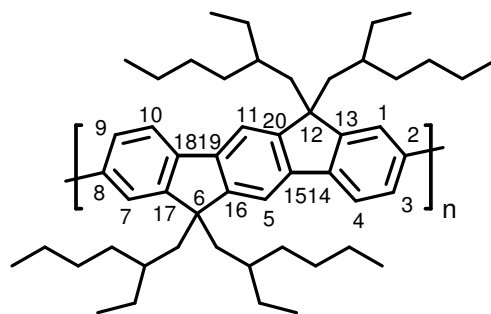
Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{76}$ (701.12)

ber. (%): C: 89.08 H: 10.92

gef. (%): C: 88.34 H: 11.32

Die experimentellen Daten der Elementaranalyse weichen von den berechneten Werten ab. Jedoch sind alle übrigen analytischen Daten in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

5.2.9 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-b]fluoren (28b)



500 mg (0.58 mmol) der Dibromverbindung **39b** werden nach der allgemeinen Vorschrift polymerisiert und gereinigt. Man erhält 363 mg (88 %) des hellgelben Polymers **28b**.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 707, 852, 984, 1091, 1253, 1436, 1600, 2875, 2930, 3035$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.80 (s, 2 H, H-1 und H-7), 7.63 (m, 6 H, H-3, H-4, H-5, H-9, H-10, H-11), 2.1 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl), 0.9 (m, 60 H, H-Alkyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.4, 150.2, 140.2 (8 C, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20), 126.0, 122.9, 119.3 (8 C, C-1, C-2, C-3, C-4, C-7, C-8, C-9, C-10), 115.0 (2 C, C-5, C-11), 54.7 (2 C, C-6, C-12), 44.8, 34.8, 34.0, 28.5, 28.1, 27.0, 28.5, 28.1, 27.0, 22.8, 14.1, 14.0, 10.4, 10.2 (32 C, C-Alkyl)

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 3.9 \times 10^4$ g / mol, PD = 2.8

UV (ϵ)(CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} = 408$ nm (7.1×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 390$ nm, CHCl_3): 428 nm, 453 nm

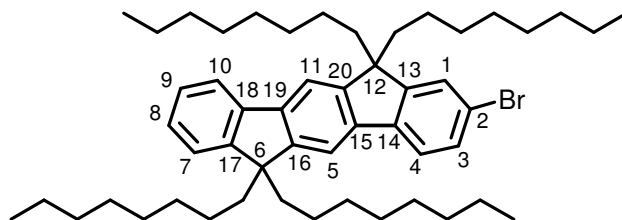
DSC (10 °C / min): 284 °C (2. Heizkurve), 221 °C (1. Kühlkurve)

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{76}$ (701.12)

ber.: (%): C: 89.08 H: 10.92

gef.: (%): C: 88.86 H: 10.40

5.2.10 2-Bromo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (51)



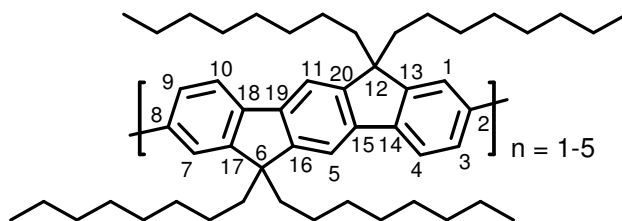
100 mg (0.14 mmol) Octyl-IF **38a** werden mit Cu(II)Br₂ auf Aluminiumoxid (0.43 g) nach dem allgemeinen Vorschrift bromiert. Dabei erhält man **38a**, das erwünschte Produkt **51** und das dibromierte Verbindung **39a**. Eine Trennung der drei Verbindungen ist durch Säulenchromatographie nicht möglich.

Wegen der Überlappung der Signale im ¹H-NMR kann keine Aussage über das Verhältnis der drei Verbindungen gemacht werden. Es werden 115 mg der Mischung erhalten.

MS (FD, 8 kV): $m/z = 703.3, 782.1, 862.5$ (M⁺)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.72-7.53 (m), 7.48-7.13 (m), 2.0 (m, 8 H, CH₂-Alkyl), 1.14 (m, 40 H, CH₂-Alkyl), 0.80 (t, 12 H, J = 8.0 Hz, CH₃-Alkyl), 0.66 (m, 8 H, CH₂-Alkyl)

5.2.11 2,8-Oligo-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (52a-d)



100 mg einer Mischung aus **38a**, **51** und **39a** in 20 ml Toluol werden nach der allgemeinen Polymerisationsvorschrift mit 5 ml DMF, 64 mg (0.23 mmol) (1,5-

Cyclooctadien)nickel(0), 37 mg (0.23 mmol) 2,2'-Bipyridyl und 25 mg (0.23 mmol) 1,5-Cyclooctadien versetzt. Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Ausschütteln mit konz. HCl-Lösung und Wasser. Nach dem Trocknen der Toluollösung über Magnesiumsulfat und Evaporation des Toluols wurde die Mischung über eine kurze Kieselgelsäule (Eluent: Chloroform) gereinigt. Es wurden 48 mg der Mischung verschiedener Oligomere erhalten. Anschließend wurden 10 mg dieser Mischung mit Hilfe der präparativen HPLC auf einer RP18-Säule (Eluent: THF / Methanol) getrennt. Dabei wurden 5 mg **38a**, 6.6 mg **52a**, 2.4 mg **52b**, 0.4 mg **52c** und 0.1 mg **52d** erhalten.

52a

MS (FD, 8 kV): $m/z = 1403.3$ (M^+)

UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} = 372$ nm

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 340$ nm, CHCl_3): 407 nm

52b

MS (FD, 8 kV): $m/z = 2104.2$ (M^+)

UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} = 384$ nm

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 340$ nm, CHCl_3): 424 nm

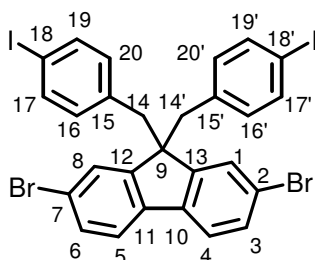
52c

MS (FD, 8 kV): $m/z = 2804.8$ (M^+)

UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} = 395$ nm

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 340$ nm, CHCl_3): 428 nm

52d

MALDI-TOF MS (FD, 8 kV): $m/z = 1403.3$ (M^+)UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} = 400$ nmFluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 340$ nm, CHCl_3): 430 nm**5.2.12 2,7-Dibromo-9,9-di(4-iodbenzyl)fluoren (65)**

1.0 g 2,7-Dibromfluoren (**63**) (2.25 mmol) und 57 mg Benzyltriethylammoniumchlorid (0.25 mmol) werden in einem Schlenkrohr unter Argon mit 20 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) versetzt und für 5 min gerührt. Man gibt 1.3 ml einer 50 %igen Natronlauge zu und rührt weitere 2 min. Die Mischung wird mit 2.2 g 4-Iodbenzylbromid (**64**) versetzt und für 2 h gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 100 ml CH_2Cl_2 gegeben und dreimal mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und eingedampft. Anschließend erfolgt die Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether / CH_2Cl_2 4:1). Auf diese Weise wird **65** als farbloser Feststoff erhalten. Die Ausbeute beträgt 1.8 g (73 %).

Schmelzpunkt: 220 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ (ppm) = 7.83 (d, $J = 1.5$ Hz, 2 H, H-1 und H-8), 7.38 (dd, $J = 8.0$ Hz und $J = 1.5$ Hz, 2 H, H-3 und H-6), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, H-4 und H-5), 7.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 4 H, H-17, H-17', H-19, und H-19'), 6.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 4 H, H-16, H16', H-20 und H-20'), 3.58 (s, 4 H, H-14 und H-14')

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 149.3, 138.9 (4 C, C-10, C-11, C-12, C-13), 136.5 (4 C, C-16, C-16', C-20, C-20'), 135.4 (2 C, C-15, C-15'), 131.9 (4 C, C-17, C-17', C-19, C-19'), 130.8, 127.5, 121.5 (6 C, C-1, C-3, C-4, C-5, C-6, C-8), 120.7 (2 C, C-2, C-7), 92.0 (2 C, C-18, C-18'), 56.9 (1 C, C-9), 44.7 (2 C, C-14, C-14')

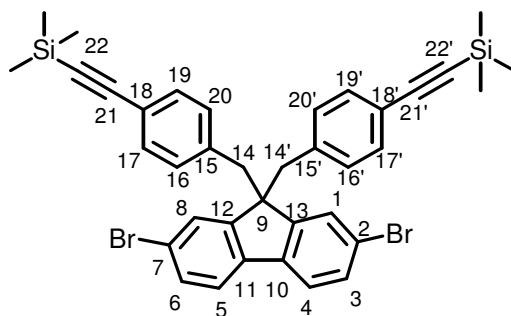
MS (FD, 8 kV): $m/z = 756.2$ (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{I}_2$ (756.05)

ber.: (%): C: 42.89 H: 2.40

gef.: (%): C: 42.56 H: 2.35

5.2.13 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,7-Dibromo-9,9-di(4-ethinylbenzyl)fluore 66 am Beispiel von 2,7-Dibromo-9,9-di(4-trimethylsilyl-ethinylbenzyl)fluoren (66a)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben werden in einer Argonatmosphäre 1.7 g (2.25 mmol) **65**, 13 mg (0.07 mmol) Kupfer(I)iodid, 18 mg (0.07 mmol) Triphenylphosphin und 47 mg (0.07 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ mit 70 ml trockenem Triethylamin und 30 ml trockenem THF versetzt. Nach 5 min gibt man 588 mg (6.0 mmol) Trimethylsilylacetylen zu und läßt bei RT für 4 d reagieren. Die Reaktionsmischung wird mit 200 ml Dichlormethan versetzt, mit 100 ml verdünnter Salzsäure und 100 ml Wasser (3x) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether). Man erhält 1.1 g (69 %) des farblosen kristallinen Produkts.

Schmelzpunkt: 192 °C

¹H-NMR (300 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ (ppm) = 7.86 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, H-1 und H-8), 7.35 (dd, J = 8.0 Hz und J = 1.5 Hz, 2 H, H-3 und H-6), 7.28 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-4 und H-5), 6.95 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-17, H-17', H-19 und H-19'), 6.60 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-16, H-16', H-20 und H-20'), 3.58 (s, 4 H, H-14 und H-14'), 0.15 (s, 18 H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.5, 138.9 (4 C, C-10, C-11, C-12, C-13), 136.5 (2 C, C-15, C-15'), 131.1 (4 C, C-16, C-16', C-20, C-20'), 130.7 (2 C, C-1, C-8), 129.9 (4 C, C-17, C-17', C-19, C-19'), 127.6 (2 C, C-4, C-5), 121.4 (2 C, C-3, C-6), 121.0 (2 C, C-2, C-7), 120.7 (2 C, C-18, C-18'), 104.9 (2 C, C-21, C-21'), 94.0 (2 C, C-22, C-22'), 57.2 (1 C, C-9), 45.2 (2 C, C-14, C-14'), -0.1 (6 C, TMS)

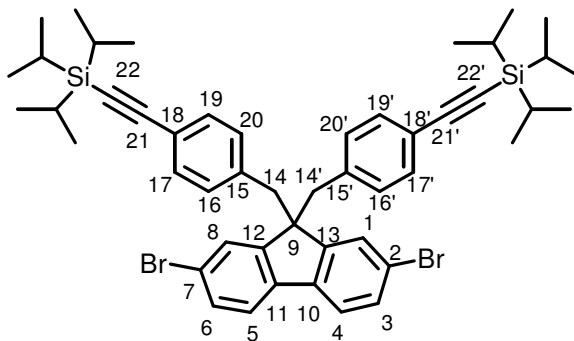
MS (FD, 8 kV): $m/z = 697.5$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₃₇H₃₆Br₂Si₂(696.66)

ber. (%): C: 63.79 H: 5.21

gef. (%): C: 63.72 H: 5.11

5.2.14 2,7-Dibromo-9,9-di(4-triisopropylsilylethynylbenzyl)fluoren (66b)



1.0 g (1.3 mmol) **65** werden nach dem allgemeinen Vorschrift mit Triisopropylsilylacetylen (578 mg, 3.2 mmol) umgesetzt. Man erhält 0.84 g (72 %) des farblosen kristallinen Produkts.

Schmelzpunkt: 175 °C

¹H-NMR (300 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ (ppm) = 7.88 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, H-1 und H-8), 7.36 (dd, J = 8.0 Hz und J = 1.5 Hz, 2 H, H-3 und H-6), 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-4 und H-5), 7.00 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-17, H-17', H-19 und H-19'), 6.63 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-16, H-16', H-20 und H-20'), 3.46 (s, 4 H, H-14 und H-14'), 1.01 (m, 42 H, H-Isopropyl).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.5, 138.9 (4 C, C-10, C-11, C-12, C-13), 136.3 (2 C, C-15, C-15'), 131.2 (4 C, C-16, C-16', C-20, C-20'), 130.7 (2 C, C-1, C-8), 129.9 (4 C, C-17, C-17', C-19, C-19'), 127.6 (2 C, C-4, C-5), 121.5 (2 C, C-3, C-6), 120.7 (2 C, C-2, C-7), 120.7 (2 C, C-18, C-18'), 106.9 (2 C, C-21, C-21'), 90.3 (2 C, C-22, C-22'), 57.1 (1 C, C-9), 45.2 (2 C, C-14, C-14'), 18.6, 11.3 (18 C, C-TIPS)

MS (FD, 8 kV): $m/z = 865.5$ (M⁺)

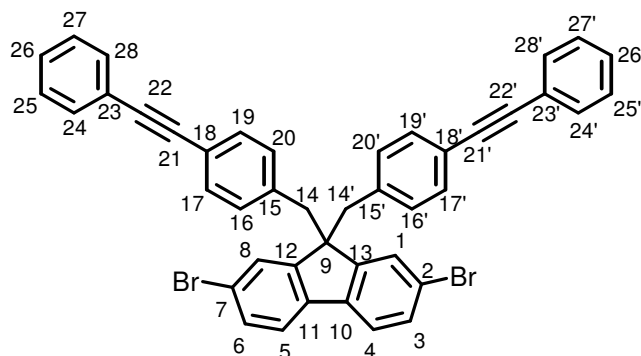
Elementaranalyse: C₄₉H₆₀Br₂Si₂(864.98)

ber. (%): C: 68.04 H: 6.99

gef. (%): C: 68.50 H: 4.31

Die experimentellen Daten der Elementaranalyse weichen von den berechneten Werten ab. Jedoch sind alle übrigen analytischen Daten in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

5.2.15 2,7-Dibromo-9,9-di(4-phenylethynylbenzyl)fluoren (66c)



1.7 g (2.25 mmol) **65** werden nach der allgemeinen Vorschrift mit Phenylacetylen (1.8 g, 6 mmol) umgesetzt. Man erhält 1.2 mg (75 %) des farblosen kristallinen Produkts.

Schmelzpunkt: 242 °C

¹H-NMR (300 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ (ppm) = 7.48 (d, J = 1.5 Hz, 2 H, H-1, H-8), 7.36 (m, 12 H), 7.15 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-4, H-5), 7.00 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-17, H-17', H-19 und H-19'), 6.51 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-16, H-16', H-20 und H-20'), 3.25 (s, 4 H, H-14 und H-14')

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.5, 138.9 (4 C, C-10, C-11, C-12, C-13), 136.3 (2 C, C-15, C-15'), 131.5, 130.7, 130.0, 128.3 (18 C, C-16, C-16', C-17, C-17', C-19, C-19', C-20, C-20', C-24, C-24', C-25, C-25', C-26, C-26', C-27, C-27', C-28, C-28'), 128.2 (2 C, C-1, C-8), 127.7 (2 C, C-4, C-5), 123.2 (2 C, C-23, C-23'), 121.4 (2 C, C-3, C-6), 121.1 (2 C, C-2, C-7), 120.7 (2 C, C-18, C-18'), 89.4, 89.2 (4 C, C-21, C-21', 2C, C-22, C-22'), 57.2 (1 C, C-9), 45.2 (2 C, C-14, C-14')

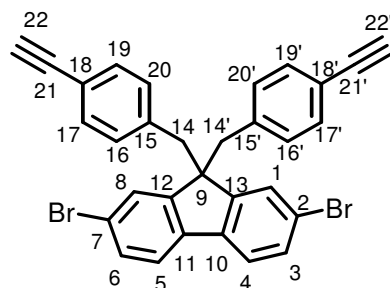
MS (FD, 8 kV): $m/z = 703.5$ (M⁺)

Elementaranalyse: C₄₃H₂₈Br₂ (704.49)

ber. (%): C: 73.31 H: 4.01

gef. (%): C: 73.36 H: 4.19

5.2.16 2,7-Dibromo-9,9-di(4-ethynylbenzyl)fluoren (**67**)



500 mg (0.72 mmol) **66a** werden in 100 ml absolutem Methanol und 50 ml THF gelöst und mit 1.0 g (7.12 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 3 h rühren bei RT wird der Reaktionsansatz in 200 ml Dichlormethan gegeben und dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filteriert und eingeengt. Eine sich anschließende Filtration über Silikagel mit Petrolether / CH₂Cl₂ (1:1) liefert **67** als farblose Kristalle in 99 %ige Ausbeute (402 mg).

Schmelzpunkt: Das Material Zersetzt sich.

¹H-NMR (300 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ (ppm) = 7.84 (d, J = 1.9 Hz, 2 H, H-1 und H-8), 7.36 (dd, J = 8.0 Hz, J = 1.9 Hz, 2 H, H-3 und H-6), 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-4 und H-6), 6.99 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-17, H-17', H-19 und H-19'), 6.62 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-16, H-16', H-20 und H-20'), 3.58 (s, 4 H, H-14 und H-14'), 3.35 (s, 2 H, H-22 und H-22')

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.8, 137.3 (4 C, C-10, C-11, C-12, C-13), 135.6 (2C, C-15, C-15'), 131.6 (4 C, C-16, C-16', C-20, C-20'), 130.4 (2 C, C-1, C-8), 129.6 (4 C, C-17, C-17', C-19, C-19'), 128.0 (2 C, C-4, C-5), 124.6 (2C, C-3, C-6), 123.1 (2 C, C-2, C-7), 121.8 (2 C, C-18, C-18'), 84.6 (2 C, C-21, C-21'), 78.6 (2 C, C-22, C-22'), 57.5 (1 C, C-9), 45.5 (2 C, C-14, C-14')

MS (FD, 8kV): $m/z = 553.3$ (M⁺)

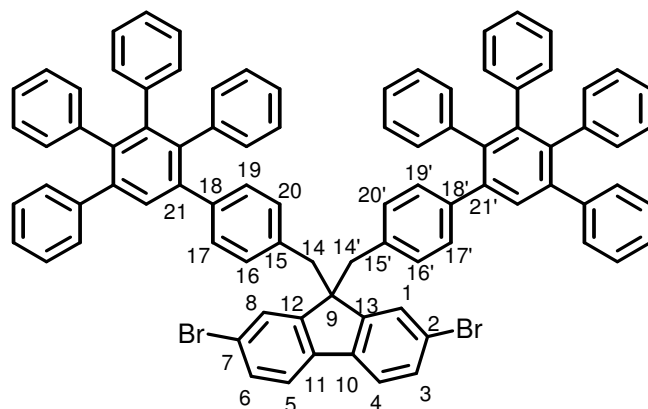
Elementaranalyse: C₃₁H₂₀Br₂ (703.18)

ber.: (%): C: 67.41 H: 3.65

gef.: (%): C: 67.01 H: 8.73

Die experimentellen Daten der Elementaranalyse weichen von den berechneten Werten ab. Jedoch sind alle übrigen analytischen Daten in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

5.2.17 Allgemeine Vorschrift zur Dendronisierung von **66c** und **67** am Beispiel von 2,7-Dibromo-9,9-di(4-(2,3,4,5-tetraphenylphenyl)benzyl)fluoren (**61a**)



In einem Schlenkcolben werden 140 mg (0.25 mmol) **67** und 292 mg (0.76 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon mit 5 ml o-Xylol versetzt und für 12 h auf 150 °C erwärmt. Man fällt anschließend in 50 ml kaltem Methanol aus und filtert das Produkt. Das Filtrat wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und in 50 ml Methanol gefällt. Diese Prozedure wird solange fortgesetzt bis die Methanollösung sich nicht mehr violett färbt. Man erhält **61a** in 82 % (259 mg) Ausbeute als farblose Substanz.

Schmelzpunkt: > 300 °C

¹H-NMR (300 MHz, Tetrahydrofuran-*d*₈): δ (ppm) = 7.46 (d, J = 1.9 Hz, 2 H, H-1 und H-8), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-4 und H-6), 7.37 (dd, J = 8.0 Hz und J = 1.9 Hz, 2 H, H-3 und H-6), 7.36 (s, 2 H, H-Ar), 7.09 (m, 10 H, H-Ar), 6.9-6.7 (m, 34 H, H-Ar), 6.48 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, H-16, H-16', H-20 und H-20'), 3.19 (s, 4 H, H-14 und H-14')

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.9, 141.7, 141.6, 140.7, 140.4, 140.3, 140.0, 139.9, 139.7, 139.2, 139.2, 138.6 (26 C, C-Ar), 131.5, 131.5, 131.0, 130.3, 129.9, 129.5, 129.0, 128.0, 127.5, 126.9, 126.6, 126.2, 125.5, 125.5, 125.3, 121.1 (56 C, CH-Ar), 113.4 (2 C, C-Ar), 56.7 (1 C, C-9), 44.5 (2 C, C-14, C-14')

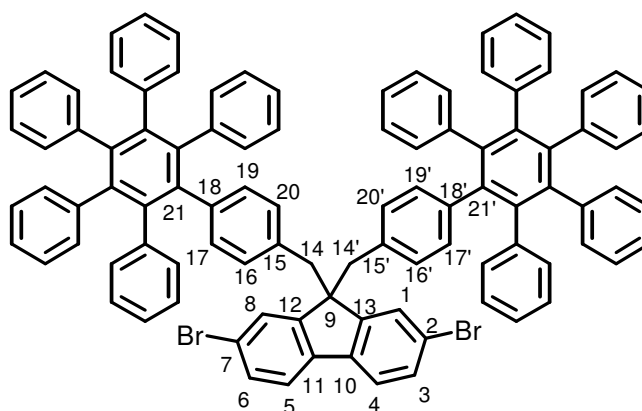
MS (FD, 8kV): $m/z = 1265.9$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{87}H_{60}Br_2$ (1265.22)

ber.: (%): C: 82.59 H: 4.78

gef.: (%): C: 82.64 H: 4.63

5.2.18 2,7-Dibromo-9,9-di(4-(2,3,4,5,6-pentaphenylphenyl)benzyl)fluoren (61b)



Nach der allgemeinen Vorschrift werden 500 mg (0.71 mmol) **66c** mit 800 mg (2.13 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon im *o*-Xylol für fünf Tage unter Rückfluß erhitzt und anschließend gereinigt. Es werden 840 mg (85 %) des kristallinen Produktes **61b** erhalten.

Schmelzpunkt: > 300 °C

1H -NMR (300 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): δ (ppm) = 7.68 (dd, $J = 8.0$ Hz und $J = 1.9$ Hz, 2 H, H-3 und H-6), 7.59 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H, H-4 und H-6), 7.43 (d, $J = 1.9$ Hz, 2 H, H-1 und H-8), 7.00-7.25 (m, 50 H, H-Ar), 6.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 4 H, H-17, H-17', H-19 und H-10'), 6.50 (d, $J = 8.0$ Hz, 4 H, H-16, H-16', H-20 und H-20'), 3.05 (s, 4 H, H-14 und H-14')

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 150.6, 140.7, 140.6, 140.3, 140.3, 140.1, 138.8, 138.4, 133.0 (30 C, C-Ar), 131.4, 131.3, 130.5, 130.0, 128.7, 128.0, 126.5, 121.0 (64 C, CH-Ar), 120.2 (2 C, C-Ar), 56.2 (1 C, C-9), 44.3 (2 C, C-14, C-14')

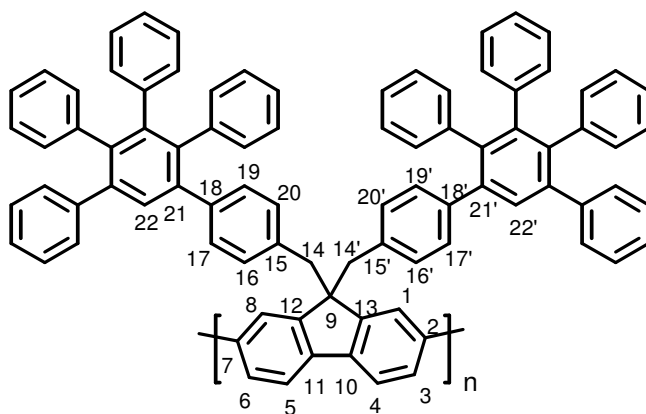
MS (FD, 8kV): $m/z = 1416.4$ (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_{99}\text{H}_{68}\text{Br}_2$ (1417.41)

ber.: (%): C: 83.89 H: 4.84

gef.: (%): C: 83.47 H: 4.86

5.2.19 Poly-9,9-di((2,3,4,5-tetraphenylphenyl)benzyl)fluoren (62a)



100 mg (0.08 mmol) der Dibromverbindung **61a** werden nach der allgemeinen Polymerisationsvorschrift mit 26 mg (0.237 mmol) Cyclooctadien (COD), 65 mg (0.237 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 37 mg (0.237 mmol) 4,4'-Bipyridyl und 12 mg (0.079 mmol) Brombenzol in 1 ml Dimethylformamid und 4 ml Toluol umgesetzt. Das Polymer wird mit Methanol und Pentan gefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 65 mg (76 %) des hellgelben Polymers **62a** erhalten.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 757, 995, 1085, 1376, 1457, 1608, 2850, 2920, 3065$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.65-7.35 (m, 8 H, H-1, H-3, H-4, H-5, H-6, H-8, H-22 und H-22'), 7.06 (s, 10 H, H-Ar), 6.95-6.53 (m, 38 H, H-Ar), 3.31 (bs, 4 H, H-14 und H-14')

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 150.3, 141.7, 141.6, 140.7, 140.5, 140.4, 140.0, 139.9, 139.3, 135.2, 131.5, 130.0, 128.9, 128.7, 127.6, 126.9, 126.6, 126.2, 125.4 (84 C), 56.8 (1 C, C-8), 44.4 (2 C, C-14 und C-14')

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): M_n = 4.6 x 10⁴ g / mol, PD = 3.6

UV (ε)(CHCl₃): λ_{max} = 389 nm (6.4 x 10⁵ l / mol cm)

Fluoreszenz (λ_{exc.} = 380 nm, CHCl₃): 419 nm, 443 nm

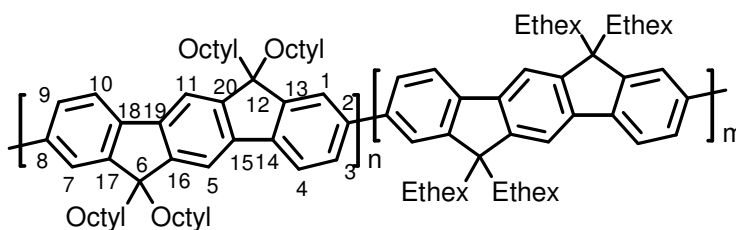
DSC (10 °C / min): 248 °C (2. Heizkurve), 240 °C (1. Kühlkurve)

Elementaranalyse: C₈₇H₆₀ (1105.42)

ber.: (%): C: 94.47 H: 5.43

gef.: (%): C: 94.61 H: 5.57

5.2.20 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-co-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (68a)



500 mg (0.58 mmol) der Dibromverbindung **39a** und 50 mg (0.06 mmol) (10 %) der Dibromverbindung **39b** werden nach dem allgemeinen Vorschrift polymerisiert und gereinigt. Man erhält 384 mg (85 %) des hellgelben Produktes **68a**.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 704, 847, 984, 1096, 1252, 1430, 1605, 2870, 2932, 3030$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.9-7.5 (m, 8 H, H-Ar), 2.1 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl), 1.4-0.5 (m, 60 H, H-Alkyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.9, 150.5, 140.7, 140.3 (8 C, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20), 126.0, 121.5, 119.6 (8 C, C-1, C-2, C-3, C-4, C-7, C-8, C-9, C-10), 114.0 (2 C, C-5, C-11), 54.9 (2 C, C-6, C-12), 40.6, 34.7, 34.0, 31.8, 30.1, 29.2, 28.4, 23.9, 22.8, 22.6, 14.0, 10.3 (32 C, C-Alkyl)

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 3.8 \times 10^4$ g / mol, PD = 3.4

UV (ϵ)(CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 416$ nm (7.1×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 390$ nm, CHCl_3): 434 nm, 454 nm

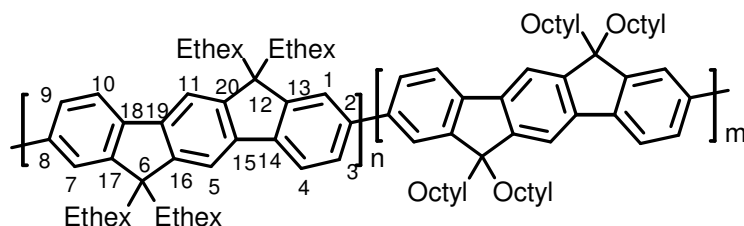
DSC (10 °C / min): 276 °C (2. Heizkurve), 238 °C (1. Kühlkurve)

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{76}$ (701.12)

ber. (%): C: 89.08 H: 10.92

gef. (%): C: 88.78 H: 11.02

5.2.21 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorenco-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (68b)



500 mg (0.58 mmol) der Dibromverbindung **39b** und 50 mg (0.06 mmol) (10 %) der Dibromverbindung **39a** werden nach dem allgemeinen Vorschrift polymerisiert und gereinigt. Man erhält 400 mg (89 %) des hellgelben Produktes **68b**.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 703, 849, 985, 1097, 1252, 1432, 1605, 2871, 2932, 3028$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.9-7.5 (m, 8 H, H-Ar), 2.1 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl), 1.4-0.2 (m, 50 H, H-Alkyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.4, 150.2, 140.9, 140.3 (8 C, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20), 126.1, 122.9, 119.4 (8 C, C-1, C-2, C-3, C-4, C-7, C-8, C-9, C-10), 115.0 (2 C, C-5, C-11), 54.6 (2 C, C-6, C-12), 40.9, 34.7, 34.0, 31.8, 29.7, 29.2, 28.5, 28.1, 27.0, 22.8, 22.6, 14.1, 14.0, 10.4, 10.2 (32 C, C-Alkyl)

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 3.1 \times 10^4$ g / mol, PD = 3.4

UV (ϵ)(CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} = 416$ nm (7.0×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 390$ nm, CHCl_3): 429 nm, 454 nm

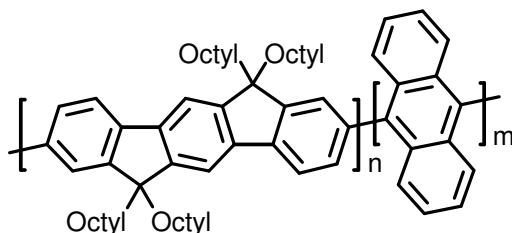
DSC (10 °C / min): 275 °C (2. Heizkurve), 238 °C (1. Kühlkurve)

Elementaranalyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{76}$ (701.12)

ber. (%): C: 89.08 H: 10.92

gef. (%): C: 89.22 H: 11.31

5.2.22 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-co-anthracen (71)



600 mg (0.70 mmol) der Dibromverbindung **39a** und 35 mg (0.10 mmol) (15 %) Dibromanthracen werden nach dem allgemeinen Vorschrift polymerisiert und gereinigt. Man erhält 430 mg (89 %) des hellgelben Produktes **71**.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 699, 849, 987, 1093, 1255, 1432, 1607, 2876, 2930, 3028$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.9-7.6 (m, H-Ar), 7.6-7.1 (m, H-Anthracen), 2.1 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl), 1.2 (m, 48 H, CH_2 -Alkyl), 0.8 (t, $J = 8.0$ Hz, 12 H, CH_3 -Alkyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 153.0, 151.5, 141.8, 141.4, 141.3, 126.9, 122.3, 120.8, 120.3, 115.1, 56.0, 41.6, 32.8, 31.0, 30.4, 24.9, 23.6, 14.8

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 3.5 \times 10^4$ g / mol, PD = 2.3

UV (ϵ)(CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 410$ nm (7.4×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 390$ nm, CHCl_3): 433 nm, 456 nm

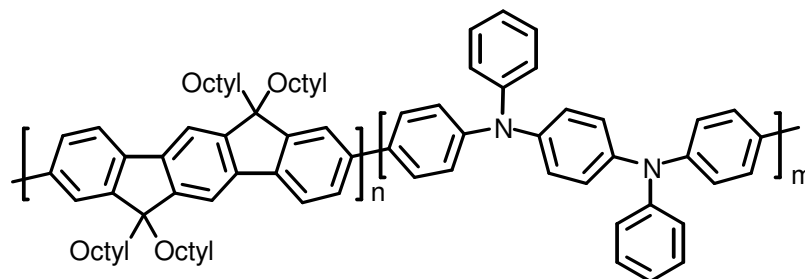
DSC (10 °C / min): keine thermische Umwandlung

Elementaranalyse: (622.43)

ber. (%): C: 90.03 H: 9.97

gef. (%): C: 89.68 H: 10.22

5.2.23 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraoctyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren-co-N,N'-tetraphenyl-1,4-phenyldiamin (73)



500 mg (0.58 mmol) der Dibromverbindung **39a** und 28 mg (0.06 mmol) (10 %) des N,N'-Di-(4-chlorphenyl)-N,N'-diphenyl-1,4-phenyldiamin **72** wurden nach dem allgemeinen Vorschrift polymerisiert. Die Reinigung des Polymers **73** erfolgte durch mehrmaliges Ausschütteln mit einer ammoniakalischen Ethylendiamintetraessigsäurelösung und anschließende Fällung in Methanol. Es wurde 330 mg (90 %) des hellgelben Produktes **73** erhalten.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 705, 853, 987, 1095, 1245, 1290, 1432, 1590, 2866, 2935, 3035$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.9-7.6 (m, H-Ar), 6.8-7.3 (m, H-Tetraphenyldiamin), 2.1 (m, 8 H, CH_2 -Alkyl), 1.2 (m, 48 H, CH_2 -Alkyl), 0.8 (t, $J = 8.0$ Hz, 12 H, CH_3 -Alkyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.9, 150.5, 141.0, 140.3, 129.5, 126.0, 122.3, 121.5, 119.6, 54.9, 40.7, 31.8, 30.1, 29.2, 23.9, 22.6, 14.0

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 3.5 \times 10^4$ g / mol, PD = 2.3

UV (ϵ)(CHCl_3): λ_{max} = 410 nm (6.8×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 390 nm, CHCl_3): 434 nm, 454 nm

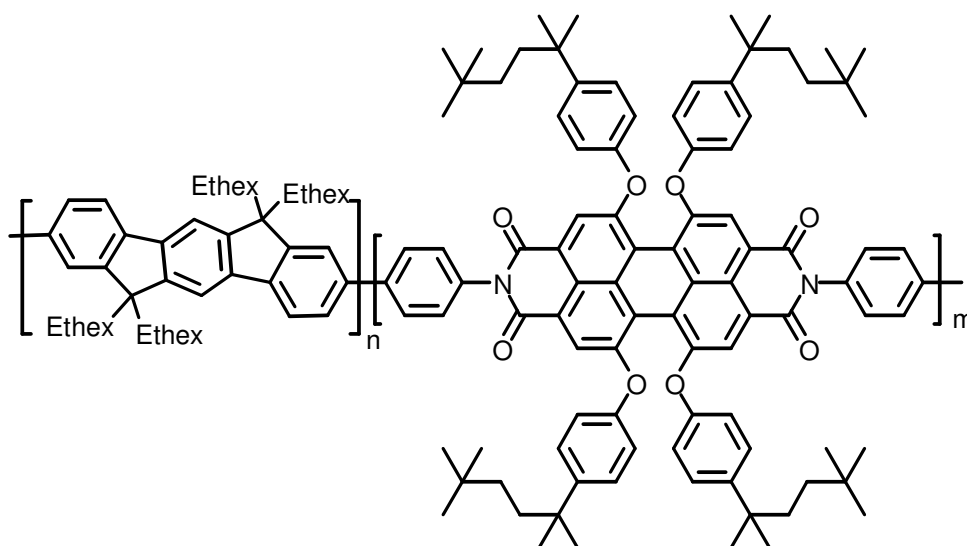
DSC (10 °C / min): keine thermische Umwandlung

Elementaranalyse: (672.11)

ber. (%): C: 88.95 H: 10.37

gef. (%): C: 89.03 H: 10.86

5.2.24 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorenco-[tetra(4-*t*-octylphenol)-phenoxy-bis-*N,N'*-bisphenylperylene] (75)



500 mg (0.58 mmol) der Dibromverbindung **39b** und 9 mg (0.006 mmol) (1 %) Tetra(4-*t*-octylphenol)phenoxy-bis-*N,N'*-(*p*-brom)phenylperylene **74** werden nach dem allgemeinen Vorschrift polymerisiert und gereinigt. Man erhält 319 mg (75 %) des roten Produktes **75**.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 703, 857, 987, 1088, 1245, 1427, 1603, 2856, 2930, 3050$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.15 (s, H-Perylen), 7.9-7.4 (m, H-Ar), 7.32 (d, J = 8.0 Hz, H-Phenoxy), 6.85 (d, J = 8.0 Hz, H-Phenoxy), 2.1 (m, 8 H, CH₂-Alkyl), 1.29 (s, 6 H, H-Alkyl-Phenoxy), 0.5-1.2 (m, H-Alkyl)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.4, 150.2, 140.8, 140.2, 126.0, 122.8, 119.3, 54.7, 44.4, 34.7, 34.0, 28.5, 28.1, 27.0, 22.8, 14.1, 14.0, 10.2

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 1.2 \times 10^4$ g / mol, PD = 3.5

UV (ϵ)(CHCl₃): $\lambda_{\max.} = 407$ nm (6.7×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 390 nm, CHCl₃): 430 nm, 453 nm

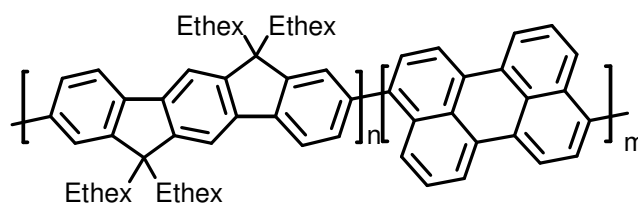
DSC (10 °C / min): 284 °C (2. Heizkurve), 255 °C (1. Kühlkurve)

Elementaranalyse: (708.32)

ber. (%): C: 89.00 H: 10.88

gef. (%): C: 89.28 H: 10.67

5.2.25 2,8-Poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluorenco-perylen (77)



500 mg (0.58 mmol) der Dibromverbindung **39b** und 2.4 mg (0.006 mmol) (1 %) Dibromperylen **76** werden nach dem allgemeinen Vorschrift polymerisiert und gereinigt. Man erhält 348 mg (83 %) des gelben Produktes **77** erhalten.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 715, 863, 998, 1249, 1418, 1615, 2850, 2935, 3045$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.9-7.4 (m, 8 H, H-Ar), 2.1 (m, 8 H, CH₂-Alkyl), 0.5-1.2 (m, 62 H, H-Alkyl)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.4, 150.2, 140.6, 140.2, 126.1, 122.9, 119.3, 115.1, 54.7, 44.5, 34.9, 34.1, 28.5, 28.2, 27.0, 22.8, 14.0, 13.9, 10.1

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 3.3 \times 10^4$ g / mol, PD = 3.0

UV (ϵ)(CHCl₃): $\lambda_{\max} = 408$ nm (7.4×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 390 nm, CHCl₃): 428 nm, 452 nm, 490 nm

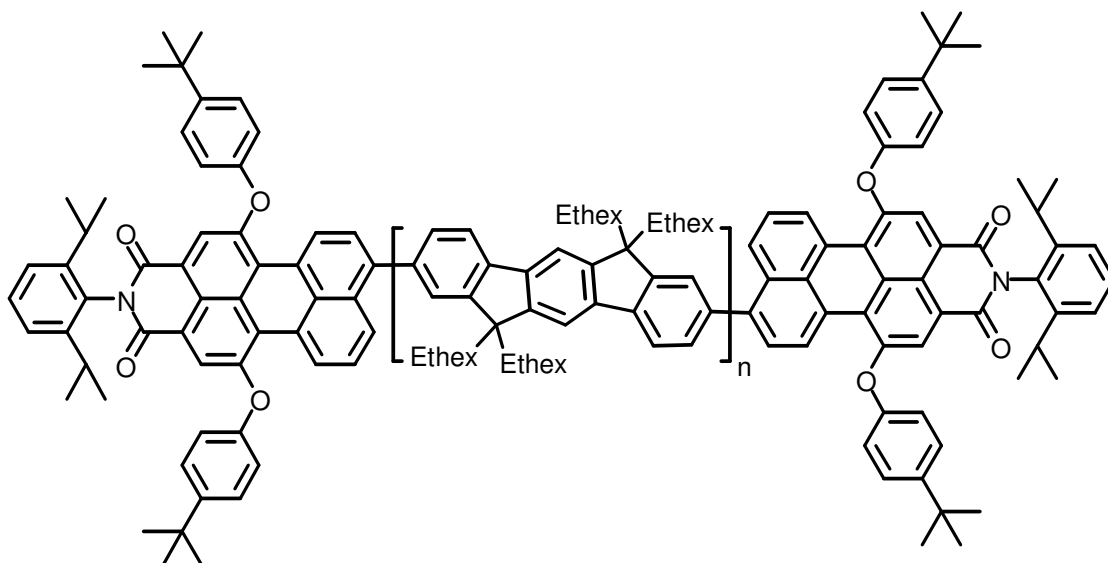
DSC (10 °C / min): 282 °C (2. Heizkurve), 215 °C (1. Kühlkurve)

Elementaranalyse: (696.65)

ber. (%): C: 89.15 H: 10.85

gef. (%): C: 88.87 H: 11.21

5.2.26 α,ω -Bis-9(N(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-bis(4-t-butylphenoxy))-perylen-3,4-dicarbonsäureimid-2,8-poly-6,6,12,12-tetraethylhexyl-6,12-dihydroindeno[1,2-*b*]fluoren (79)



500 mg (0.58 mmol) der Dibromverbindung **39b** und 28 mg (0.032 mmol) (5.5 %) N-2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-bis(4-t-butylphenoxy)-9-bromperylen-3,4-dicarbonsäureimid **78** werden nach dem allgemeinen Vorschrift polymerisiert. Es wird jedoch kein Brombenzol

zugegeben. Nach 36 h werden weitere 54 mg (0.064 mmol) **78** addiert. Die Reaktion wird nach 24 h abgebrochen. Das Produkt wird nach der allgemeinen Vorschrift gereinigt. Es wurde 319 mg (73 %) des hellroten Produktes **79** erhalten.

IR: $\nu[\text{cm}^{-1}] = 709, 860, 1008, 1250, 1423, 1615, 2852, 2935, 3045$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.41 (d, H-Perylen), 9.16 (d, H-Perylen), 8.42 (d, H-Perylen), 8.33 (s, H-Perylen), 8.31 (s, H-Perylen), 7.9-7.45 (m, H-IF), 7.35-7.45 (m, H-Ar), 7.30 (m, H-Ar), 7.02 (m, H-Ar), 2.72 (m, s-CH), 2.1 (m, CH_2 -Alkyl), 1.36 (s, t-Butyl), 1.15 (d, H-Isopropyl), 0.5-1.2 (m, 62 H, H-Alkyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.4, 150.2, 140.8, 140.2, 126.0, 122.9, 119.4, 115.01, 54.7, 44.9, 34.7, 34.0, 28.5, 28.1, 26.9, 22.8, 14.1, 14.0, 10.4, 10.2

GPC (Toluol, PS-Kalibrierung, UV-Detektion): $M_n = 1.1 \times 10^4$ g / mol, PD = 3.7

UV (ϵ)(CHCl_3): $\lambda_{\text{max.}} = 408$ nm (5.8×10^5 l / mol cm)

Fluoreszenz ($\lambda_{\text{exc.}} = 390$ nm, CHCl_3): 430 nm, 452 nm, 600 nm

DSC (10 °C / min): 284 °C (2. Heizkurve), 255 °C (1. Kühlkurve)

Elementaranalyse: (705.12)

ber. (%): C: 88.68 H: 10.70

gef. (%): C: 87.73 H: 11.49

Die experimentellen Daten der Elementaranalyse weichen von den berechneten Werten ab. Jedoch sind alle übrigen analytischen Daten in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur.

6 Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Hallas, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, 376, 498.
- [2] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, S. Srivastava, *Science* **1994**, 265, 1684.
- [3] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4510.
- [4] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, in *Semiconducting Polymers* (Eds.: G. Hadziioannou, P. F. v. Hutten), Wiley-VCH, **1999**, p. 515.
- [5] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1988**, 10, 365.
- [6] G. Horowitz, in *Semiconducting Polymers* (Eds.: G. Hadziioannou, P. F. v. Hutten), Wiley-VCH, **1999**, p. 463.
- [7] C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, V. Wittwer, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 921.
- [8] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Science* **1996**, 273, 1833.
- [9] N. Tessler, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 363.
- [10] U. Lemmer, A. Haugeneder, C. Kallinger, J. Feldmann, in *Semiconducting Polymers* (Eds.: G. Hadziioannou, P. F. v. Hutten), Wiley-VCH, **1999**, p. 309.
- [11] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, *Science* **1996**, 273, 884.
- [12] J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1667.
- [13] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416.
- [14] R. H. Friend, J. H. Burroughes, T. Shimoda, *Physics World* **1999**, 35.
- [15] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Markus, C. Taliani, D. D. C. Bradles, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121.
- [16] H. Sixl, H. Schenk, N. Yu, *Phys. Bl.* **1998**, 54, 225.
- [17] U. Scherf, in *Topics in Current Chemistry, Vol. 201*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1999**, p. 163.
- [18] D. Marsitzky, K. Müllen, in *Advances in Synthetic Metals* (Eds.: P. Bernier, S. Lefrant, G. Bidan), Elsevier, **1999**, p. 1.

- [19] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnate, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042.
- [20] W. Mehl, W. Bucher, *Z. Phys. Chem.* **1965**, 47, 76.
- [21] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 229.
- [22] W. Helfrich, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **1965**, 44, 2902.
- [23] N. V. Vityuk, V. V. Mikho, *Soc. Phys.-Semicond.* **1973**, 6, 1479.
- [24] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 51, 913.
- [25] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, 27, 269.
- [26] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- [27] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1982.
- [28] P. L. Barny, V. Dentan, H. Facoetti, M. Vergnolle, G. Vériot, B. Servet, D. Pribat, *Comp. Rend. Phys. Astrophys.* **2000**, 4, 493.
- [29] D. E. Mentley,, <http://www.stanfordresources.com>, **2000**.
- [30] R. H. Friend, N. C. Greenham, in *Handbook of Conducting Polymers* (Eds.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, **1998**, p. 823.
- [31] J. v. Haaren, D. Broer, *Chemistry & Industry* **1998**, 24, 1017.
- [32] R. J. Visser, *Philips J. Res.* **1998**, 51, 467.
- [33] F. A. Ponce, D. P. Bour, *Nature* **1997**, 386, 351.
- [34] S. R. Forrest, P. E. Borrows, M. E. Thompson, *Chemistry & Industry* **1998**, 24, 1022.
- [35] R. A. Wessling, *J. Polm. Sci. Polym. Symp.* **1985**, 72, 55.
- [36] R. A. Wessling, R. G. Zimmerman, in *Dow Chemical, USA*, **1968**.
- [37] R. O. Garay, U. Baier, C. Bubeck, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 561.
- [38] A. Beerden, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.* **1992**, 52, 387.
- [39] M. Herold, J. Gmeiner, M. Schwoerer, *Acta Polym.* **1994**, 45, 392.
- [40] M. Herold, J. Gmeiner, W. Riess, M. Schwoerer, *Synth. Met.* **1996**, 76, 109.
- [41] V. P. Conticello, D. L. Gin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9708.
- [42] Y.-J. Miao, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9379.
- [43] E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, D. Braun, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, T. H. J. Venhuizen, H. Wynberg, W. t. Hoeve, K. J. Spoelstra, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 934.
- [44] F. Wudl, P. M. Allemand, G. Srdanov, Z. Ni, D. McBranch, *ACS Symp. Ser.* **1991**, 455.
- [45] Y. Xia, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 293.

- [46] D. A. Holiday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 931.
- [47] D. Braun, E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. J. Venhuizen, *Synth. Met.* **1994**, *66*, 75.
- [48] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 42.
- [49] A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- [50] L. G. Douglas, P. Vincent, *Reviews* **1996**, *4*, 217.
- [51] L. M. Goldberg, P. C. Lacaze, *Synth. Met.* **1993**, *58*, 271.
- [52] S. Aeiyaich, P. Soubiran, P. C. Lacaze, G. Froyer, Y. Pelous, *Synth. Met.* **1995**, *68*, 213.
- [53] M. D. Levi, E. Y. Pisarevskaya, E. B. Molodkina, A. I. Danilov, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 201.
- [54] D. G. H. Ballard, A. Curtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *Macromolecules* **1988**, *21*, 294.
- [55] D. G. H. Ballard, A. Curtis, I. M. Shirley, S. C. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 984.
- [56] D. L. Gin, V. P. Conticello, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9708.
- [57] D. L. Gin, V. P. Conticello, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10507.
- [58] D. L. Gin, V. P. Conticello, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10934.
- [59] V. Chadurvedi, S. Tanaka, K., Kaeriyama, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2607.
- [60] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054.
- [61] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- [62] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Macromol. Chem.* **1990**, *191*, 1991.
- [63] H. Witteler, G. Lieser, G. Wegner, M. Schulze, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 471.
- [64] T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1933.
- [65] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292.
- [66] J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, J. M. André, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1323.
- [67] S. T. Pasco, G. L. Baker, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 275.
- [68] U. Scherf, K. Müllen, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3546.
- [69] U. Scherf, K. Müllen, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1991**, *12*, 489.
- [70] U. Scherf, *J. Mater. Chem* **1999**, *9*, 1853.

- [71] K. Chmil, U. Scherf, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 217.
- [72] W. Graupner, G. Leising, G. Lanzani, M. Nisoli, S. D. Silvestri, U. Scherf, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *246*, 95.
- [73] A. Köhler, J. Grüner, R. H. Friend, K. Müllen, U. Scherf, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 456.
- [74] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Göbel, K. Müllen, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 373.
- [75] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, G. Ungar, K. S. Whitehead, E. P. Woo, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 579.
- [76] M. Grell, D. D. C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E. P. Woo, M. Soliman, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439.
- [77] M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4577.
- [78] J. Teetsov, M. A. Fox, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117.
- [79] Q. Pei, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
- [80] M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 798.
- [81] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671.
- [82] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433.
- [83] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465.
- [84] H. B. Gu, S. Morita, X. H. Yin, T. Kawai, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1995**, *69*, 449.
- [85] E. P. Woo, M. Inbasekaran, W. Shiang, G. R. Roof,, International Patent, **1997**.
- [86] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686.
- [87] G. Klaerner, J.-I. Lee, M. H. Davey, R. D. Miller, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 115.
- [88] G. Klaerner, J.-I. Lee, V. Y. Lee, E. Chan, J.-P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott, R. D. Miller, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1800.
- [89] L. Chardonnens, L. Salamin, *Helv. Chem. Acta.* **1968**, *51*, 1095.
- [90] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1998**, 1139.
- [91] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 241.
- [92] G. Klaerner, M. H. Davey, W.-D. Chen, J. C. Scott, R. D. Miller, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 993.
- [93] J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polymer.* **1994**, *45*, 244.

- [94] M. Kreyenschmidt, G. Klärner, T. Fuhrer, J. Aschenhurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099.
- [95] E. M. Conwell, *Trends Polym. Sci.* **1997**, *5*, 218.
- [96] A. Streitwieser, J. T. Swanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2502.
- [97] W. Deuschel, *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 2403.
- [98] F. Ebel, W. Deuschel, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2794.
- [99] R. G. Harvey, J. Pataki, C. Cortez, P. D. Raddo, C. X. Yang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1210.
- [100] W. S. Murphy, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 85.
- [101] P. T. Lansbury, R. Thedford, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2383.
- [102] K. L. Schoen, E. I. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6030.
- [103] T. L. Amyes, J. P. Richard, M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8032.
- [104] V. Enkelmann, in *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, **1998**, p. 295.
- [105] B. L. Farmer, B. R. Chapman, D. S. Dudis, W. W. Adams, *Polymer* **1993**, *34*, 1588.
- [106] C. Albrecht, V. Enkelmann, G. Lieser, in *Crystallization of Polymers, Vol. 405* (Ed.: M. Dosiere), **1993**, p. 316.
- [107] M. Kodomari, H. Yoshitomi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2093.
- [108] M. Kreyenschmidt, M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2062.
- [109] F. Uckert, S. Setayesh, K. Müllen, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4519.
- [110] M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, L. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5908.
- [111] M. F. Semmelhack, L. S. Ryono, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3873.
- [112] M. F. Semmelhack, P. M. Helquist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. S. Ryono, J. G. Smith, R. D. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6460.
- [113] P. E. Fanta, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 613.
- [114] M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4089.
- [115] I. Colon, D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627.
- [116] J. F. Fauvarque, M. A. Petit, F. Pflüger, A. Jutand, C. Chevrot, M. Troupel, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 455.
- [117] J. F. Fauvarque, C. Chevrot, A. Jutand, M. Francois, J. Perichon, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 273.
- [118] T. Yamamoto, T. Kanbara, C. Mori, *Synth. Met.* **1990**, *38*, 399.

- [119] T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
- [120] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- [121] T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota, *Chem. Lett.* **1988**, 153.
- [122] T. Yamamoto, A. Morita, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Kanbara, K. Sanechika, *J. Polym.* **1990**, *22*, 187.
- [123] T. Maruyama, K. Kubota, T. Yamamoto, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4055.
- [124] T. Yamamoto, Y. Miyazaki, T. Fukuda, Z. Zhou, T. Maruyama, T. Kanbara, K. Osakada, *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 1214.
- [125] A. Aboukassim, K. Faid, A. Siove, *Macromol. Chem.* **1993**, *194*, 29.
- [126] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6319.
- [127] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7547.
- [128] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2360.
- [129] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1930.
- [130] M. Abila, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1255.
- [131] H. Matsumoto, S. Inaba, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 840.
- [132] A. Siove, A. Aboukassim, K. Faid, D. Ades, **1995**, *37*, 171.
- [133] T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207.
- [134] J. C. Anderson, H. Namli, *Synlett* **1995**, 765.
- [135] U. Fahrenstich, K.-H. Koch, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 567.
- [136] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- [137] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [138] S. Setayesh, U. H. F. Bunz, *Organometallics* **1996**, *26*, 5470.
- [139] M. Ranger, M. Leclerc, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3306.
- [140] M. Ranger, M. Leclerc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1597.
- [141] D. Marsitzky, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8685.
- [142] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 361.
- [143] R. K. Kasim, Y. Cheng, M. Pomerantz, R. L. Elsenbaumer, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1213.
- [144] D. Marsitzky, *Funktionalisierung von konjugierten Polymeren*, Wissenschaftsverlag, Aachen, Mainz, **2000**.

- [145] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissörtel, H. Bestgen, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 209.
- [146] J. Salbeck, F. Weissörtel, *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 121.
- [147] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Vol. 1*, Hüthig und Wepf Verlag, **1990**.
- [148] M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. S. Whitehead, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810.
- [149] G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007.
- [150] M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 1992.
- [151] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papdimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *256*, 17.
- [152] M. Yan, L. J. Rothberg, f. Papdimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *92*, 1104.
- [153] J. W. P. Hsu, M. Yan, T. M. Jedju, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh, *Phys. Rev.* **1944**, *B49*, 712.
- [154] S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, *Science* **1994**, *265*, 765.
- [155] T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2047.
- [156] G. Rumbles, I. D. W. Samuel, L. Magnani, K. A. Murray, A. J. DeMello, B. Crystall, S. C. Moratti, B. M. Stone, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1996**, *76*, 47.
- [157] B. M. W. Langeveld-Voss, E. Peeters, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 611.
- [158] A. Yassar, G. Horowitz, P. Valat, V. Wintgens, M. Hmyene, F. Deloffre, P. Srivastava, P. Lang, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9155.
- [159] S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1282.
- [160] N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3961.
- [161] C. E. Halkyard, M. E. Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8655.
- [162] T. Sato, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10658.
- [163] Z. Bao, K. R. Amundson, A. J. Lovinger, *Macomolecules* **1998**, *31*, 8647.
- [164] R. Jakubiak, C. J. Collison, W. C. Wan, B. R. Hsieh, L. J. Rothberg, *J: Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2394.
- [165] R. Jakubiak, W. C. Wan, B. R. Hsieh, L. J. Rothberg, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 230.

- [166] D. D. C. Bradley, M. Grell, X. Long, H. Mellor, A. Grice, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Pro. SPIE* **1997**, 3145, 254.
- [167] A. F. Drake, P. Udvarlelyi, D. J. Ando, D. Bloor, J. S. Obhi, S. Mann, *Polymer* **1989**, 30, 1063.
- [168] E. J. W. List, R. Guentner, P. S. d. Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 374.
- [169] H.-G. Nothofer, Potsdam **2001**.
- [170] G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H.-G. Nothofer, U. Scherf, *Macromolecules* **2000**, 33, 4490.
- [171] L. C. Sawyer, D. T. Grubb, *Polymer Microscopy*, Chapman & Hall, **1994**.
- [172] P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London* **1956**, A234, 73.
- [173] P. J. Flory, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, 54, 289.
- [174] M. Ballauf, *Macromolecules* **1986**, 19, 1366.
- [175] C. K. Ober, J.-I. Jin, R. W. Lenz, *Adv. Pol. Sc.* **1984**, 59, 103.
- [176] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [177] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, 48, 379.
- [178] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1440.
- [179] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, **1998**.
- [180] H. Aust, *Synthese und Struktur-Eigenschaftsuntersuchungen 2,5-dipropoxysubstituierter oligomerer Chalkone und deren Isomere*, Dissertation, Mainz, **1998**.
- [181] A. Onipko, Y. Klymenko, L. Malysheva, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 7331.
- [182] L. M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 561.
- [183] R. E. Martin, U. Gubler, C. Boudon, V. Gramlich, C. Bosshard, J.-P. Gisselbrecht, P. Günter, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1505.
- [184] G. Wenz, M. A. Müller, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* **1984**, 17, 837.
- [185] R. Giesa, R. Schulz, *Poly. Int.* **1994**, 33, 43.
- [186] R. Gowri, D. Mandal, B. Shivkumar, S. Ramakrishnan, *Macromolecules* **1998**, 31, 1819.
- [187] H. Gregorius, W. Heitz, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 279.
- [188] S. Matsuoka, H. Fujii, T. Yamada, C. Pac, A. Ishida, S. Takamuku, M. Kusaba, N. Nakashima, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5802.

- [189] U. Stalmach, H. Kolshorn, I. Brehm, H. Meier, *Liebigs Ann.* **1996**, 1449.
- [190] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934.
- [191] A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 233.
- [192] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681.
- [193] D. K. Smith, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1351.
- [194] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [195] G. R. Newkome, E. F. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689.
- [196] A.-D. Schlüter, J. R. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 860.
- [197] B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A.-D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3296.
- [198] W. Stocker, B. Karayaka, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A.-D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7691.
- [199] Z. Bo, J. P. Rabe, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2540.
- [200] W. Stocker, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, S. Förster, P. Lindner, I. Neubert, A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 793.
- [201] J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, *263*, 1710.
- [202] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [203] R. Jakubiak, Z. Bao, L. Rothberg, *Synth. Met.* **2000**, *114*, 61.
- [204] G. Klaerner, R. D. Miller, C. J. Hawker, *Polym. Prep.* **1998**.
- [205] F. Morgenroth, E. Reuter, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 647.
- [206] F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15349.
- [207] F. Morgenroth, C. Kübel, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1207.
- [208] F. Morgenroth, C. Kübel, M. Müller, U.-M. Wiesler, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Carbon* **1998**, *36*, 833.
- [209] A. Hermann, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2000**.
- [210] J. D. Ferrara, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6719.
- [211] W. Bonrath, K. R. Pörschke, G. Wilke, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 833.
- [212] C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
- [213] T. Yamamoto, K. Honda, N. Ooba, S. Tomaru, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7.
- [214] S. Takahashi, Y. Koroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [215] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [216] K. Osakada, R. Sakata, T. Yamamoto, *Organometallics* **1997**, *16*, 5354.

- [217] T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. H. F. Bunz, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 571.
- [218] L. Casser, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.
- [219] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
- [220] K. C. Park, L. R. Dodd, K. Levon, T. K. Kwei, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7146.
- [221] K.-H. Weinfurtner, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2502.
- [222] S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. Cervini, R. H. Friend, N. C. Greenham, A. B. Holmes, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, *2144*, 108.
- [223] S. C. Moratti, R. Cervini, A. B. Holmes, D. R. Baigent, R. H. Friend, N. C. Greenham, J. Grüner, P. J. Hamer, *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2117.
- [224] S. Tasch, C. Hochfilzer, J. W. E. List, G. Leising, H. Quante, Y. Geerte, P. Schlichting, U. Rohr, U. Scherf, K. Müllen, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 4479.
- [225] T. Tanigaki, H. Masuda, K. Kaeriyama, *Polymer* **1997**, *38*, 1221.
- [226] T. Freund, U. Scherf, K. Müllen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 547.
- [227] S. Barth, H. Bäßler, U. Scherf, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 147.
- [228] H. Hörhold, H. Rost, A. Teuschel, W. Kreuder, H. Spreitzer, *Proc. SPIE* **1997**, *3148*, 306.
- [229] S. Martina, A.-D. Schlüter, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3607.
- [230] F. Helmber-Metzmann, M. Rehahn, L. Schmitz, M. Ballauf, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1847.
- [231] S. C. Ng, J. M. Xu, H. S. O. Chan, *Synth. Met.* **2000**, *110*, 31.
- [232] H. Sarker, I. Ong, S. Sarker, P. C. Searson, T. O. Poehler, *Synth. Met.* **2000**, *108*, 33.
- [233] B. Tsuie, J. L. Reddinger, G. A. Sotzing, J. Soloducho, A. R. Katritzky, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2189.
- [234] M. Grell, M. Redecker, K. S. Whitehead, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. W. Woo, W. Wu, *Liquid Crystals* **1999**, *26*, 1403.
- [235] K. S. Whitehead, M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 181.
- [236] J. P. Chen, G. Klärner, J.-I. Lee, D. Markiewicz, V. Y. Lee, R. D. Miller, J. C. Scott, *Synth. Met.* **1999**, *107*, 129.
- [237] H. N. Cho, D. Y. Kim, C. Y. Kim, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 293.
- [238] M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, M. Bernius, L. Wujkowski, **2000**, *111-112*, 397.
- [239] J. M. Adams, S. Ramdas, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 679.

- [240] M. Redecker, D. D. C. Bradley, K. J. Baldwin, D. A. Smith, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2151.
- [241] J. J. M. Halls, A. C. Arias, J. D. MacKenzie, W. W. Wu, M. Inbasekaran, E. P. Woo, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 498.
- [242] L. C. Palilis, D. G. Lidzey, M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. W. Wu, *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 159.
- [243] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [244] Y. Shirota, *Proc. SPIE* **1997**, *3148*, 186.
- [245] C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2448.
- [246] H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 161.
- [247] D. U. Kim, T. Tsutsui, S. Saito, *Polymer* **1995**, *36*, 2481.
- [248] H. F. M. Schoo, R. J. C. E. Demandt, *Philips J. Res.* **1998**, *51*, 527.
- [249] E. List, S. Tasch, C. Hochfilzer, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen, *Opt. Mater.* **1998**, *9*, 183.
- [250] C. Brandstätter, W. Graupner, S. Hampel, E. List, S. Tasch, C. Hochfilzer, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1997**, *471*, 325.
- [251] J.-I. Lee, G. Klärner, M. H. Davey, R. D. Miller, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1087.
- [252] J.-I. Lee, G. Klärner, R. D. Miller, *Polym. Prep.* **1999**, 1047.
- [253] S. Becker, *Promotion in Bearbeitung*.
- [254] w. Kalinowski, P. DiMarco, V. Fattori, L. Giulietti, M. Cocchi, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 4242.
- [255] M. Yoshida, N. Tada, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1259.
- [256] H. G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys.* **1989**, *B48*, 449.
- [257] M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, *257*, 63.
- [258] P. Gregory, *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum Press, New York
London, **1991**.
- [259] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303.
- [260] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie- Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, **1998**.

- [261] T. Förster, *Ann. D. Phys.* **1947**, 2, 55.
- [262] M. Klessinger, J. Michel, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**.
- [263] R. F. Service, *Science* **1996**, 273, 878.
- [264] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471.
- [265] M. A. Baldo, D. F. O'Brian, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151.
- [266] S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, Y. Taga, *Polym. Prep.* **1997**, 38, 388.
- [267] X. Zhang, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2000**, 33, 2069.
- [268] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 551.
- [269] C. Zhang, H. v. Seggern, B. Kraabel, H.-W. Schmidt, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1995**, 72, 185.
- [270] M. Berggren, M. Granström, O. Inganäs, M. Andersson, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 900.
- [271] R. Fink, C. Frenz, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Polym. Prep.* **1997**, 38, 323.
- [272] J. C. Scott, P. J. Brock, J. R. Salem, S. Ramos, G. G. Malliaras, S. A. Carter, L. Bozano, *Synth. Met.* **2000**, 11-112, 289.
- [273] W. Li, Q. Wang, J. Cui, H. Chou, S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, J. Anderson, P. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 730.
- [274] C. Schmitz, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 821.
- [275] Y. Sato, S. Ichinosawa, T. Ogata, M. Fugono, Y. Murata, **2000**, 111-112, 25.
- [276] Y. Shirota, K. Okumoto, H. Inada, *Synth. Met.* **2000**, 111-112, 387.
- [277] P. K. H. Ho, M. Granström, R. Friend, N. C. Greenham, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 769.
- [278] K. Book, H. Bässler, V. R. Nikitenko, A. Elschner, *Synth. Met.* **2000**, 111-112, 263.
- [279] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 629.
- [280] X. Jiang, S. Liu, H. Ma, A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1813.
- [281] W. L. Yu, J. Pei, W. Huang, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 828.
- [282] S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2453.
- [283] D. Moses, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 3215.

- [284] J. W. P. Hsu, M. Yan, T. M. Jedju, L. J. Rothberg, B. R. Hsieh, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1994**, *49*, 712.
- [285] L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kwock, T. M. Miller, *Synth. Met.* **1996**, *80*, 41.
- [286] L. J. Rothberg, M. Yan, S. Son, M. E. Galvin, E. W. Kwock, T. M. Miller, H. E. Katz, R. C. Haddon, F. Papadimitrakopoulos, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 231.
- [287] F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. Díaz-García, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 424.
- [288] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Science* **1996**, *273*, 1833.
- [289] M. Díaz-García, F. Hide, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 455.
- [290] W. Holzer, A. Penzkofer, S. H. Gong, A. Bleyer, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 974.
- [291] H. J. Brouwer, V. V. Krasnikov, A. Hilberer, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 935.
- [292] J. C. Delvalle, M. Kascha, J. Catalan, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 154.
- [293] G. H. Gelineck, J. M. Warman, M. Remmers, D. Neher, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 320.
- [294] A. Haugeneder, M. Hilmer, C. Kallinger, M. Perner, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, *Appl. Phys. B* **1998**, *66*, 389.
- [295] S. V. Frolov, W. Gellermann, M. Ozaki, K. Yoshino, Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 729.
- [296] X. Long, M. Grell, A. Malinowski, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Opt. Mater.* **1998**, *9*, 70.
- [297] C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, V. Wittwer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 920.
- [298] C. Silva, D. M. Russel, M. Stevens, J. D. Mackenzie, S. Setayesh, K. Müllen, R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 494.
- [299] C. Zenz, W. Graupner, S. Tasch, G. Leising, K. Müllen, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *18*, 2566.
- [300] G. Cerullo, S. Stagira, M. Nisoli, S. D. Silvestri, G. Lanzani, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 12806.

- [301] X. Long, A. Malinowski, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 6.
- [302] R. G. Kepler, V. S. Valencia, S. J. Jacobs, J. J. McNamara, *Synth. Met.* **1996**, 78, 227.
- [303] V. I. Klimov, D. W. McBranch, N. N. Barashkov, J. P. Ferraris, *Phys. Chem. Lett.* **1997**, 277, 109.
- [304] E. S. Maniloff, V. I. Klimov, D. W. McBranch, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 1876.
- [305] W. Graupner, G. Leising, G. Lanzani, M. Nisoli, S. D. Silvestri, U. Scherf, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 847.
- [306] W. Graupner, S. Eder, M. Mauri, G. Leising, U. Scherf, *Synth. Met.* **1995**, 69, 419.
- [307] D. W. McBranch, B. Kraabel, S. Xu, R. S. Kohlman, V. I. Klimov, D. D. C. Bradley, B. R. Hsieh, M. Rubner, *Synth. Met.* **1999**, 101, 291.
- [308] M. A. Stevens, C. Silva, D. M. Russell, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **eingereicht**.
- [309] G. J. Denton, N. Tessler, M. A. Stevens, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 547.
- [310] M. A. Moses, A. Dogariu, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 356.
- [311] A. Köhler, D. A. d. Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J.-L. Brédas, A. B. Holmes, A. Kraus, K. Müllen, R. H. Friend, *Nature* **1998**, 392, 903.
- [312] W. Graupner, T. Jost, K. Petrisch, S. Tasch, G. Leising, M. Grauper, A. Hermetter, *Soc. Plastics Engineers, Technical Papers* **1997**, XLIII, 1339.
- [313] A. J. Candby, P. A. Lane, M. Wohlgenannt, C. An, Z. V. Vadreny, D. D. C. Bradley, *Synth. Met.* **2000**, 111-112, 515.