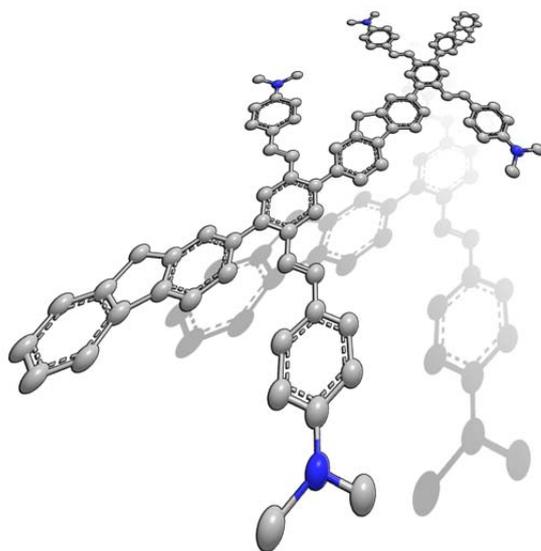


# Fluorenbasierte Materialien für die Organische Elektronik und Sensorik



von

**Martin Petzoldt**

**Inaugural-Dissertation**

Heidelberg

2015

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Martin Petzoldt  
aus Halle/Saale

April 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 12.06.2015



# **Fluorenbasierte Materialien für die Organische Elektronik und Sensorik**

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz  
Prof. Dr. Klaus Müllen



Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2011 bis März 2015 am Institut für Organische Chemie der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Uwe. H. F. Bunz durchgeführt. Ein Kapitel dieser Arbeit war Teil des BMBF-Projektes *MORPHEUS* (Morphologiekontrolle für effiziente und stabile Bauelemente) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (FKZ 13N11701) im Rahmen des Spitzen *Clusters Forum Organic Electronics* unter der Leitung von Dr. Manuel Hamburger und Prof. Dr. Klaus Müllen. Partner des *Morpheus*-Projektes waren außer der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, das Karlsruher Institut für Technologie (KIT), die Technische Universität Braunschweig und das Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPIP), sowie die Firmen BASF SE und Merck KGaA.



## Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen und Konventionen.....	IV
Kurzzusammenfassung.....	VII
Abstract.....	VIII
1 Einleitung.....	1
2 Kenntnisstand.....	5
2.1 Geschichtliches und Wissenswertes zum Fluoren.....	5
2.2 Polyfluorene und Polyfluorenderivate.....	5
2.2.1 Einführung.....	5
2.2.2 Synthesemethoden von Polyfluorenen.....	6
2.2.3 Defekte in Polymeren.....	13
2.2.4 Polyfluorene und Polymere in der organischen Elektronik.....	16
3 Ergebnisse und Diskussion.....	25
3.1 Lichtinduzierte Löslichkeitserniedrigung von $\pi$ -konjugierten Polymeren.....	25
3.1.1 Einleitung und Zielsetzung.....	25
3.1.2 Auswahlkriterien der Schutzgruppe(n).....	26
3.1.3 Synthese von Polymeren mit photolabiler Schutzgruppe.....	27
3.1.4 Photophysikalische und photochemische Untersuchungen der Monomere/Polymer.....	38
3.1.5 Untersuchung des Abspaltverhaltens der photolabilen Schutzgruppen am Polymer im Film.....	48
3.1.6 Polymere mit photolabilen Schutzgruppen und löslichkeitsvermittelnden Resten in einer OLED.....	58
3.1.7 Fazit.....	61
3.2 Polyfluorene mit polaren und ionischen Seitengruppen.....	62
3.2.1 Einleitung und Zielsetzung.....	62
3.2.2 Synthese der Halbleitermaterialien.....	65
3.2.3 Anwendung von Polyfluorenen mit polaren und ionischen Seitengruppen in emittierenden Bauteilen (OLED und PLEC).....	77
3.2.4 Fazit.....	81

3.3	2-Phasen-Sensor-Polymer: Hg <sup>2+</sup> -Sensor im Mikrofluidik-Setup .....	83
3.3.1	Einleitung und Zielsetzung .....	83
3.3.2	Synthese des Sensor-Copolymers (XFPPF) und der Modell-Verbindung .....	84
3.3.3	Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeit $\tau$ und der Quantenausbeute $\Phi$ .....	85
3.3.4	Quantenchemische Rechnung (Modellrechnung) .....	87
3.3.5	Titrationsexperimente in organischen Lösemitteln (1-phasig) .....	87
3.3.6	Sensing im 2-Phasensystem .....	96
3.3.7	Mikrofluidik Experiment (2-Phasensystem) .....	97
3.3.8	XFPPF in emittierenden Bauteilen (OLED) .....	99
3.3.9	Fazit.....	101
3.4	$\pi$ -Konjugierte Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung .....	102
3.4.1	Einleitung und Zielsetzung .....	102
3.4.2	Synthese der Monomere und Polymere .....	102
3.4.3	Spekro-Elektrochemische Untersuchung (CV/UVvis) .....	106
3.4.4	2DWAXS Untersuchung von <i>poly-60-alt-34</i> .....	109
3.4.5	Anwendung der Materialien in Bauteilen .....	111
3.4.6	Fazit.....	112
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	113
4.1	Lichtinduzierte Löslichkeitserniedrigung von $\pi$ -konjugierten Polyfluorenen.....	113
4.2	Polyfluorene mit polaren und ionischen Seitengruppen .....	116
4.3	2-Phasen-Sensor-Polymer: Hg <sup>2+</sup> -Sensor im Mikrofluidik-Setup .....	118
4.4	$\pi$ -Konjugierte Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung .....	119
5	Experimental Section.....	121
5.1	General Remarks .....	121
5.2	Light induced solubility reduction of semiconducting polyfluorenes .....	125
5.2.1	Monomer synthesis .....	125
5.2.2	Polymer synthesis .....	140
5.3	Polyfluorenes with polar and ionic side groups .....	145
5.3.1	Monomer synthesis .....	145

5.3.2	Polymer synthesis .....	150
5.4	Metal Ion Sensing with XF polyfluorene (XFPPF) .....	157
5.4.1	Monomer synthesis .....	157
5.4.2	Polymer synthesis .....	159
5.5	$\pi$ -Conjugated polyfluorenes with exocyclic double bonds .....	160
5.5.1	Monomer synthesis .....	160
5.5.2	Polymer synthesis .....	163
6	Literaturverzeichnis .....	167
7	Anhang/Supporting Information .....	175
7.1	NMR Spectra .....	175
7.2	GPC Data .....	186
7.3	Data quantum chemical calculation (xyz-file) .....	197

## Verzeichnis der Abkürzungen und Konventionen

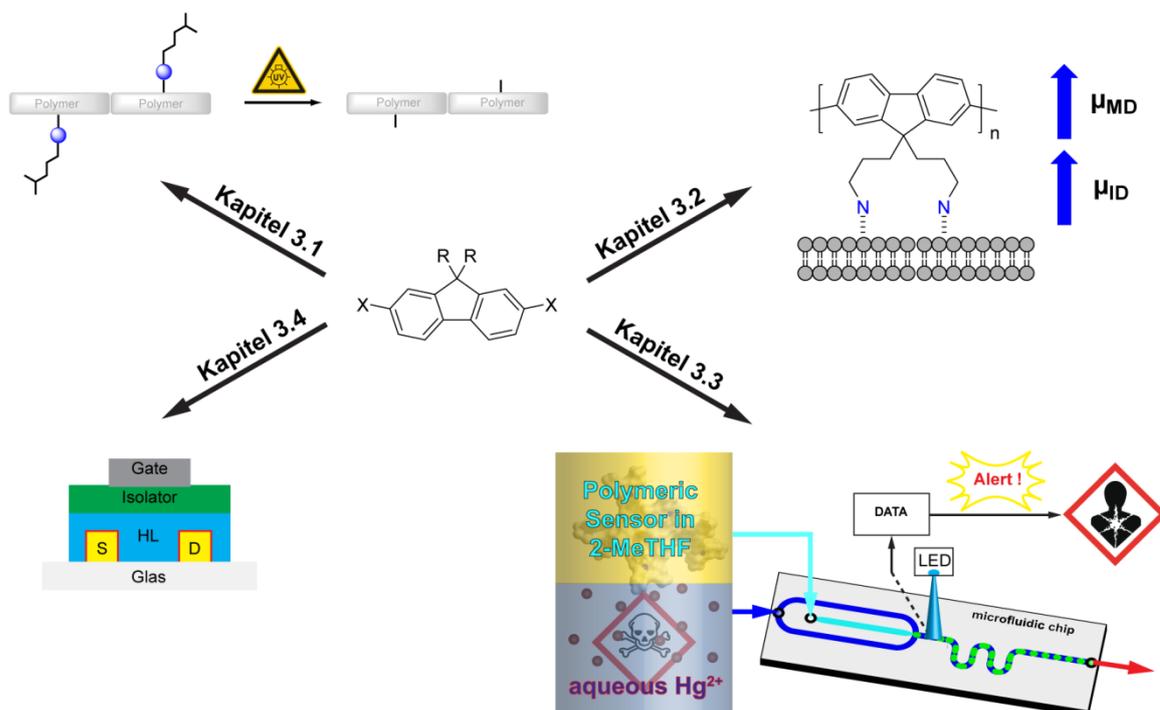
2-MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
A	Ampere
a. u.	willkürliche Einheiten ( <i>arbitrary units</i> )
Aliquat 336	<i>N</i> -Methyl- <i>N,N</i> -dioctan-1-ammoniumchlorid
BBL	Poly(benzimidazobenzophenanthrolin)
BDOH-PF	Poly[9,9-bis(3,6-dioxaheptyl)-2,7-fluoren]
brine	gesättigte Kochsalzlösung
ca.	circa
cd	Candela
cm	Zentimeter
CN-PPV	Poly(2,5-di(hexyloxy)cyanoterephthalyliden)
COD	Cycloocta-1,5-dien
CV	Cyclovoltammetrie
DART	Direct Analysis in Real Time
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie ( <i>density functional theory</i> )
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
EA oder EE	Ethylacetat oder Essigester
EI	Elektronenstoßionisation
$E_F$	Fermienergie
EIL	Elektroneninjectionsschicht ( <i>Electron injection layer</i> )
Elem. Anal.	Elementaranalyse
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere ( <i>et alii</i> )
EtHex	2-Ethylhexyl
ETL	Elektronentransportschicht ( <i>Electron transport layer</i> )
F8BT	<i>Poly</i> (9,9-dioctylfluoren- <i>alt</i> -benzothiadiazol)
F8T2	<i>Poly</i> (9,9-dioctylfluorene- <i>alt</i> -bithiophene)
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc/Fc <sup>+</sup>	Ferrocen/Ferrocenium-Ion

FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde ( <i>hora</i> )
HIL	Lochinjektionsschicht ( <i>Hole injection layer</i> )
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
HRMS	Hochauflösende Massenspektroskopie ( <i>high resolution mass spectrometry</i> )
HTL	Lochtransportschicht ( <i>Hole transport layer</i> )
<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
ITO	Indiumzinnoxid ( <i>indium tin oxide</i> )
LUMO	niedrigste unbesetzte Molekülorbital ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	Meter
mA	Milliampere
M	Meter
Me	Methyl
min	Minute
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
MS	Massenspektrometrie
$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
nm	Nanometer
ns	Nano-Sekunde
NMR	Kernresonanzspektrometrie ( <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OFET	organischer Feldeffekttransistor ( <i>organic field-effect transistor</i> )
OLED	organische Leuchtdiode ( <i>organic light emitting diode</i> )
OPV	organische Photovoltaik ( <i>organic photovoltaics</i> )
OTFT	organischer Dünnschichttransistor ( <i>organic thin-film transistor</i> )
<i>p</i>	<i>para</i>
P3HT	<i>Poly</i> (3-hexylthiophen)

PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
Ph	Phenyl
PL	Photolumineszenz
ppm	Teile von einer Million ( <i>parts per million</i> )
PPP	Poly( <i>p</i> -phenylen)
PPV	Poly( <i>p</i> -phenylenvinylen)
PSS	Polystyrolsulfonat
PTFE	Poly(1,1,2,2-tetrafluorethylen)
R	beliebiger Rest
RT/rt	Raumtemperatur/room temperature
s	Sekunde
T	Temperatur
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Dünnschichtchromatographie ( <i>thin layer chromatography</i> )
UHPLC-MS	<i>Ultrahigh performance liquid chromatography mass-spectrometry</i>
UV	Ultraviolett
V	Volt
Vis	sichtbar ( <i>visible</i> )
X	Halogen (falls nicht anders definiert)
wt. %	Gewichtsprozent ( <i>weight percent</i> )
°C	Grad Celsius
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
ν	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]
τ	Lebenszeit
Φ	Quantenausbeute
η <sub>extern</sub>	externe Quanteneffizienz
η <sub>intern</sub>	Interne Quanteneffizienz

## Kurzzusammenfassung

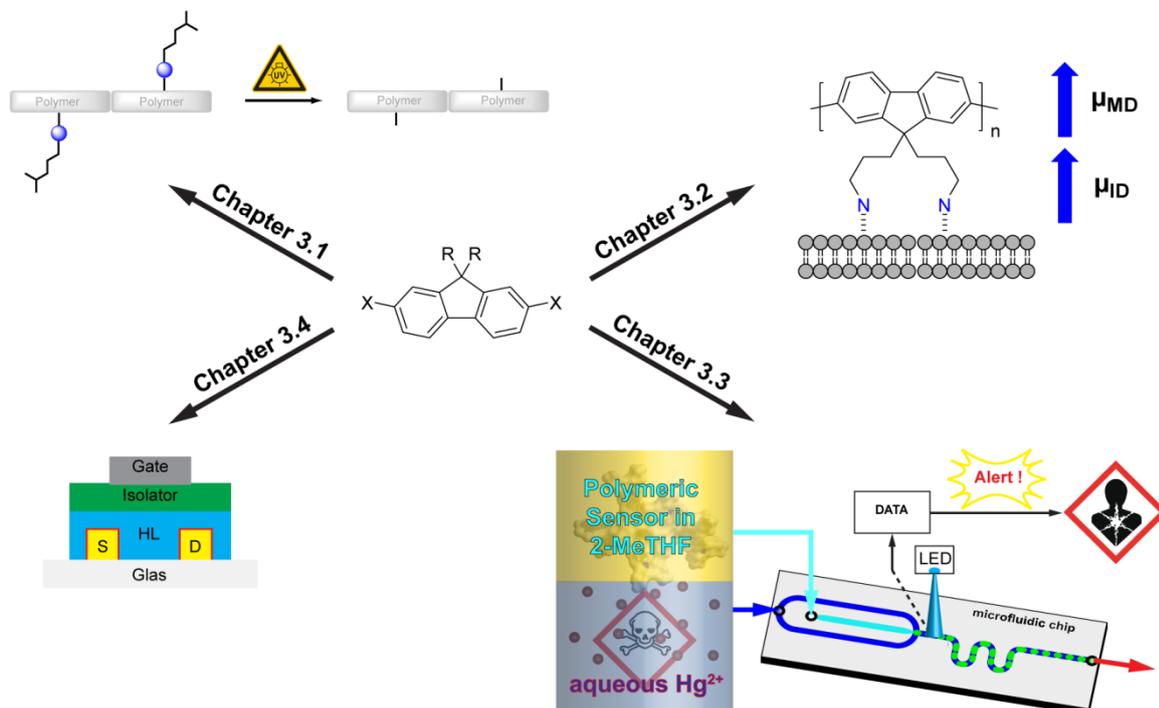
Fluorenbasierte Materialien sind wichtige Bestandteile in der organischen Elektronik und Sensorik. In dieser Arbeit wurden neue fluorenbasierte Materialien die in organischen Leuchtdioden (OLED), als Materialien die die Elektronen-Austrittsarbeit verbessern, als Sensor-Material und als Halbleitermaterial in einem organischen Feldeffekttransistor (OFET) zum Einsatz kommen, synthetisiert, charakterisiert und im organischen Bauteil überprüft.



Im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.1) wird die Synthese von photolabilen Schutzgruppen mit löslichkeitsvermittelnden Seitenketten (PhoSol) beschrieben, die von  $\pi$ -konjugierten Polyfluorenen bei bestimmten Wellenlängen abspalten und die Löslichkeit des Polymers senken. Dieses Konzept der lichtinduzierten schaltbaren Löslichkeit wird an der Prozessierung einer OLED gezeigt und geprüft. Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.2) wird über die Synthese und Verwendung von Polyfluorenen mit polaren und ionischen Seitengruppen berichtet, die in OLEDs als Elektroneninjectionsschicht (EIL) und als ionisches Emittermaterial in einer lichtemittierenden elektrochemischen Zelle (LEC) zum Einsatz kommen. Über die Synthese eines nichtwasserlöslichen fluorenbasierten Copolymers zur selektiven Detektion von  $Hg^{2+}$ -Kationen aus wässriger Phase und die Anwendung in einem Mikrofluidik-Aufbau wird im Kapitel 3.3 gezeigt. Im letzten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.4) wird von der Synthese und Verwendung nicht fluoreszenter Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung berichtet, die in einem OFET verbaut wurden.

## Abstract

Polyfluorenes or copolymers based on fluorene as a building block are important materials for organic electronics and sensorics. In this work novel polymeric materials based on fluorene as a building block for organic light emitting diodes (OLED), highly efficient electron-injecting materials, polymeric sensors and for organic field-effect transistors (OFET) have been synthesized, characterized and proven.



In the first part of this work (chapter 3.1), the synthesis of photochemically cleavable groups for switching the solubility of  $\pi$ -conjugated polymers at a certain wavelength is described. The photochemically removable groups are linked via alkyl chains to the polymer backbone. By fabrication of functional devices, it was possible to proof the concept. In the second part (chapter 3.2), the synthesis and the use of ionic functionalized polyfluorenes and polyfluorenes with polar groups as electron-injection materials in OLEDs, or as an ionic conducting and emitting material in a light-emitting electrochemical cell (LEC) are described. The synthesis and the investigation of a powerful biphasic mercury ion sensor in a microfluidic setup are reported in chapter 3.3. In the last part of this work (chapter 3.4), the synthesis and characterization of non-fluorescent polyfluorenes with exocyclic double bonds as materials for OFETs are shown.

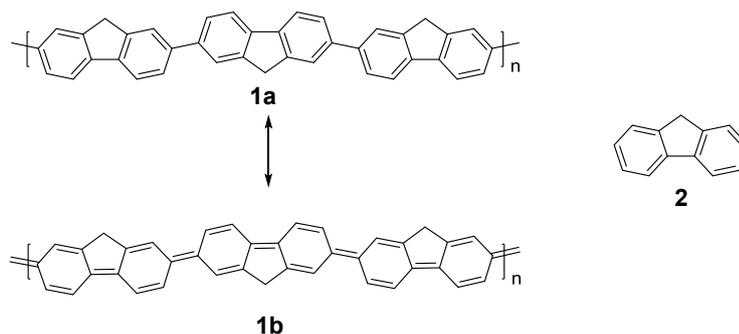
## 1 Einleitung

Im Jahr 2000 wurden drei Pioniere auf dem Gebiet der organischen Elektronik, ALAN HEEGER, ALAN MACDIARMID und HIDEKI SHIRAKAWA, mit dem Nobelpreis für die Entwicklung elektrisch leitfähiger Polymere ausgezeichnet. Sie publizierten 1977<sup>[1]</sup> über die elektrische Leitfähigkeit von halogendotierten Polyacetylenen.<sup>[2]</sup> Sie widerlegten somit die Annahme, dass Polymere generell Isolatoren seien. Mit dieser bahnbrechenden Entdeckung legten sie den Grundstein für ein wissenschaftlich zukunftsweisendes und ökonomisch relevantes Forschungsgebiet. Fortan liefern sich interdisziplinäre Forschungsgruppen aus aller Welt einen Wettlauf auf diesem Gebiet. Jedoch, wird die organische und druckbare Elektronik momentan noch von der silizium-, seltenerd- und übergangsmetallbasierten Halbleitertechnik dominiert. Zukünftig soll die Verwendung von Metallen in organisch-halbleitenden Bauteilen drastisch reduziert werden. Ein kompletter Verzicht auf Metalle in der organischen Elektronik, wie zunächst erhofft, ist nach heutigem Kenntnisstand nicht möglich.<sup>[3]</sup>

Die Organische Elektronik hält heutzutage immer mehr Einzug in Produkte des alltäglichen Lebens, wie zum Beispiel OLED-Displays (*organic light emitting diodes*, OLED)<sup>[3]</sup> von Fernsehern und Mobilfunkgeräten. Weitere Verwendung finden organische Halbleiter in Solarzellen (*organic photovoltaics*, OPV)<sup>[4]</sup>, die Sonnenlicht in Energie transformieren und in Feldeffekttransistoren (*organic field-effect transistors*, OFET) bzw. organische Dünnschichttransistoren (*organic thin-film transistor*, OTFT)<sup>[5]</sup>, die als Schalter in elektronischen Schaltkreisen zum Einsatz kommen.<sup>[6]</sup>

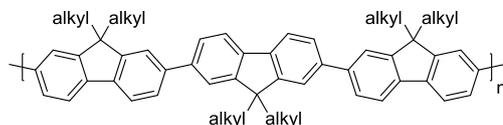
Eine wichtige und viel verwendete Stoffklasse unter den organisch-halbleitenden Materialien stellen die Polymere. Damit ein Polymer halbleitend bzw. elektrisch leitend ist, muss es  $\pi$ -konjugiert sein, d.h. es muss delokalisierte Elektronen aufweisen. Polymere mit gesättigten Kohlenstoffketten hingegen, wie z. B. Polyethylen und Polypropylen, sind nichtleitende Polymere (Isolatoren). Die  $\pi$ -Konjugation ermöglicht insbesondere bei coplanarer Anordnung von aromatischen Einheiten die Migration von frei beweglichen Ladungsträgern, wobei die Länge des konjugierten  $\pi$ -Systems eine entscheidende Rolle spielt. Speziell polyaromatische Polymere, wie Polyphenylene oder Polyfluorene, besitzen zwei mögliche mesomere Grenzstrukturen. Die aromatische (**1a**) und die chinoide Grenzstruktur (**1b**) von unsubstituiertem Polyfluoren sind in Abbildung 1 dargestellt. Diese Resonanzstrukturen verringern die Bandlücke für den Übergang vom aromatischen Grundzustand in den chinoiden angeregten Zustand.<sup>[6-7]</sup>

## Einleitung



**Abbildung 1.** Aromatische (**1a**) und die chinoide Grenzstruktur von unsubstituierten Polyfluoren (**1b**), Struktur des Fluorens **2**.

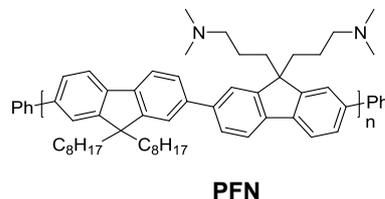
Wie anfangs schon erwähnt, spielt die Länge des Polymers bzw. des konjugierten  $\pi$ -Systems eine wichtige Rolle in Bezug auf die Halbleitereigenschaften, sie stellt aber auch gleichzeitig ein Problem in Bezug auf Löslichkeit und Verarbeitung, dar. Um Polymere mit hohem Polymerisierungsgrad noch verarbeiten zu können, müssen löslichkeitsvermittelnde Seitenketten angebracht werden.<sup>[8]</sup> Diese beeinflussen die Löslichkeit des Polymers derart, dass diese auch mit hohem Polymerisierungsgrad in den gängigen Lösemitteln, wie Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder chlorierten Aromaten, wie Chlorbenzol, noch löslich sind. Abbildung 2 zeigt ein Polyfluoren mit langen bzw. verzweigten Alkyl-Seitenketten (z. B. Ethylhexyl-, *n*-Octyl-), die die Löslichkeit verbessern.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 2.** Polyfluoren mit langen bzw. verzweigten Alkyl-Seitenketten zur Verbesserung der Löslichkeit.

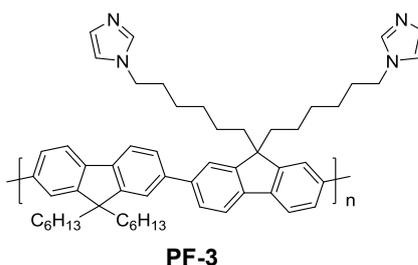
Die verbesserte Löslichkeit der Polymere ermöglicht somit eine einfachere Prozessierung – folglich sind sie leichter mit speziellen Druck- oder Beschichtungsverfahren zu organischen Bauteilen verarbeitbar. Da heutige Bauteile in der organischen Elektronik aus mehreren Schichten bestehen (z. B. OLEDs), stellt die Löslichkeit aber wiederum ein Problem beim schichtweisen Auftragen der organischen Materialien, z. B. von Polyfluoren (Abbildung 2) als Emitterschicht in einer OLED dar. Problematisch ist das mögliche Anlösen der zuvor aufgetragenen Schicht, wobei ein Vermischungsprozess die Effizienz des Bauteils erheblich vermindern kann. Um dies zu vermeiden, ist es erforderlich die Polymere bzw. die organischen Materialien nach der jeweiligen Auftragung zu fixieren, u. a. unlöslich zu machen. Die Fixierung kann durch schaltbare Löslichkeitserniedrigung erfolgen.<sup>[6, 10]</sup> Die Problemstellung der schaltbaren Löslichkeitserniedrigung ist u. a. Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.1).

Polyfluorene finden jedoch nicht nur ausschließlich Verwendung als Emittermaterialien in OLEDs. Die leichte Funktionalisierbarkeit des Fluorens eröffnet vielseitige Einsatzmöglichkeiten, z. B. kann das Material **PFN** die Elektronenaustrittsarbeit in organischen Bauteilen senken (Kapitel 3.2).<sup>[11]</sup>



**Abbildung 3.** Amino-funktionalisiertes Polyfluoren **PFN** welches die Elektronenaustrittsarbeit in organischen Bauteilen senkt.<sup>[11]</sup>

Ein weiteres Gebiet in denen Fluorene in einem Copolymer oder Homopolymer zum Einsatz kommen, sind Sensormaterialien (Kapitel 3.3). Abbildung 4 zeigt ein Imidazol-funktionalisiertes Polyfluoren, welches zum Beispiel Kupfer(II)-Ionen selektiv detektieren kann.<sup>[12]</sup>



**Abbildung 4.** Chemosensor-Polyfluoren **PF-3**.<sup>[12]</sup>

Die gerade genannten Forschungsgebiete zeigen die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten des Fluorens **2** (Abbildung 1) als Baustein in der organischen Elektronik und als Baustein für Sensormaterialien. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Anwendung solcher Materialien.



## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Geschichtliches und Wissenswertes zum Fluoren

Fluoren **2** ist ein trizyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff, der im Steinkohlenteer und im eher seltenen Kratochvilit vorkommt, einem Mineral aus der Mineralklasse der organischen Verbindungen. Kratochvilit besitzt einen petroleumartigen Geruch und zeigt unter kurzweiligem UV-Licht eine starke blauviolette Fluoreszenz, wohingegen reines Fluoren keine Fluoreszenz aufweist.<sup>[13]</sup> Erstmals gefunden und beschrieben wurde Kratochvilit 1937 in der Region um Kladno (Tschechien).<sup>[14]</sup> Benannt wurde das Mineral nach JOSEF KRATOCHVÍL (1878–1958), einem tschechischen Professor der Petrographie.<sup>[15]</sup> Fluoren wird in der Industrie zur Herstellung von Farb- und Kunststoffen, sowie von Pestiziden verwendet. Fluoren und einige seiner Derivate (z. B. Fluorenon) wirken als Mitogene, d. h. sie leiten eine Zellteilung ein.<sup>[16]</sup>

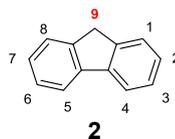
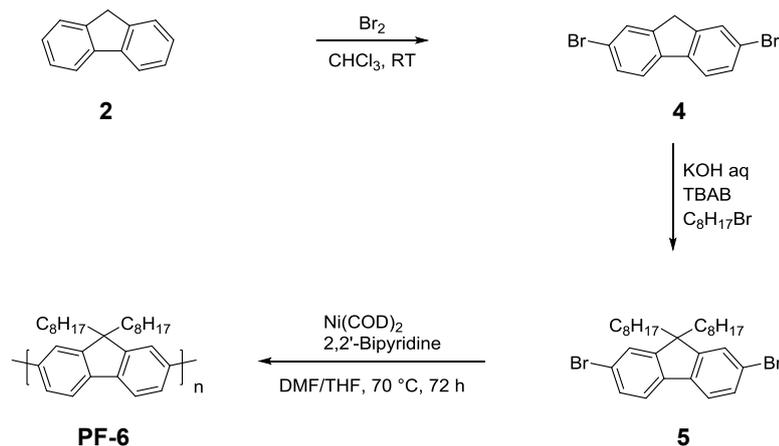


Abbildung 5. Fluoren **2** Atomnummerierung.

### 2.2 Polyfluorene und Polyfluorenderivate

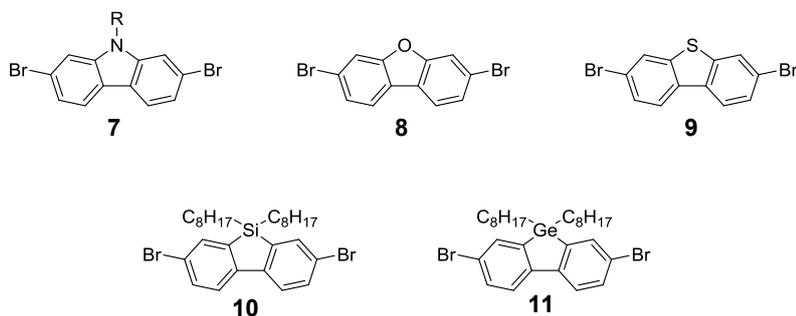
#### 2.2.1 Einführung

Polyfluorene sind, wie anfangs schon erwähnt, vielseitig verwendbare organisch-halbleitende Materialien. Fluorenbasierte Materialien haben deshalb in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen. Polyfluorene, als Homo- und als Copolymer, findet man in OLED, Laser, Solarzellen (OPV), Speichern, Feldeffekttransistoren (OFET) und Sensoren.<sup>[17]</sup> Der Grundbaustein Fluoren **2** ist kommerziell erhältlich und synthetisch leicht zugänglich, d. h. er lässt sich leicht funktionalisieren und durch verschiedene Polymerisationsmethoden zum Polymer verarbeiten. Die elektronische Struktur des Fluorens, begünstigt die Chemie an den Positionen 2,7 und 9 (Abbildung 5), an denen das Fluoren folglich bevorzugt derivatisiert wird. Eine kurze Synthesesequenz vom Fluoren **2** zum Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren) **PF-6** soll dies verdeutlichen (Schema 1). Das Homopolymer **PF-6** wird im letzten Syntheseschritt (Schema 1) durch eine Yamamoto-Polymerisation erhalten.<sup>[9]</sup>



**Schema 1.** Synthese von Poly(9,9-di-*n*-octylfluorene) PF-6, ausgehend von Fluoren **2** (Zwischenstufen: 2,7-Dibromfluoren **4** und 2,7-Dibrom-9,9-di-*n*-octylfluorene **5**).

Sehr interessant ist auch die Verwendung von Fluorenderivaten, bei denen an der C9-Position der Kohlenstoff durch ein Heteroatom substituiert ist (Abbildung 6), für Homo- und Copolymere.<sup>[17-18]</sup> Die jeweiligen heteroatomaren Fluorenderivate, können dann mit geeigneter Polymerisationsmethode (z. B. mit der Yamamoto-Polykondensation) zum Polymer umgesetzt werden. Im Kapitel 2.2.2 werden die wichtigsten Polymerisationsmethoden kurz vorgestellt.



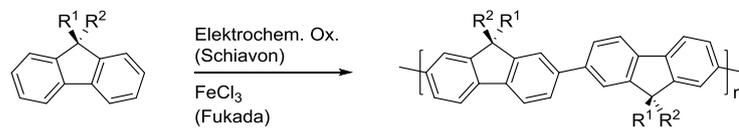
**Abbildung 6.** Übersicht heterocyclische Fluoren-verwandte Strukturen: 2,7-Dibrom-9*H*-carbazol **7**; 3,7-Dibromdibenzofuran **8**; 3,7-Dibromdibenzothiophen **9**; 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9-silafluorene **10**; 2,7-Dibrom-9,9-dioctyl-9-germafluorene **11**.<sup>[17, 19]</sup>

## 2.2.2 Synthesemethoden von Polyfluorenen

### 2.2.2.1 Polyfluorene durch oxidative und elektrochemische Kupplung

SCHIAVON *et al.* (1985)<sup>[20]</sup> beschrieben erstmalig die Synthese unsubstituierter Polyfluorene mittels Elektropolymerisation. Die Abscheidung des Polymerfilms erfolgt an der Anode. Wegen des radikalkationischen Mechanismus verläuft die Reaktion wie auch bei den Polyphenylenen nicht regioselektiv.<sup>[21]</sup> FUKADA *et al.* (1989)<sup>[22]</sup> berichteten erstmals von der Synthese löslicher Polyfluorene. Die Methode von FUKADA erwies sich jedoch als problematisch, da die Polymere durch Rückstände aus der Synthese starke

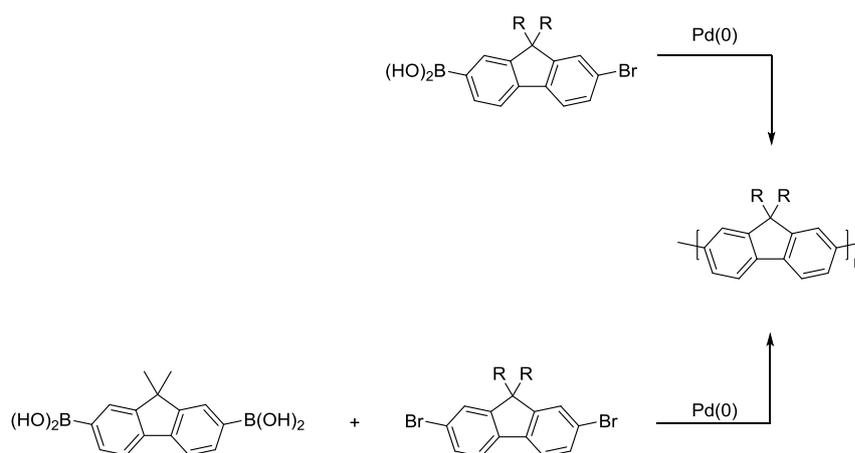
Metallverunreinigungen aufweisen. Die Polymerisation erfolgt hier oxidativ mit Eisen(III)-chlorid und die so erzeugten 9-mono- und 9,9-disubstituierten Polyfluorene weisen ein bathochrom verschobenes Emissionsmaximum auf ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ ).<sup>[21a, 23]</sup> Polyfluorene dieser Art zeigen normalerweise ein Emissionsmaximum bei  $\lambda \sim 410 \text{ nm}$ . Ein weiterer Nachteil der Methode nach FUKADA besteht darin, dass diese ebenfalls nicht regioregulär abläuft.<sup>[21a]</sup>



**Schema 2.** Darstellung von Polyfluoren über elektrochemische und oxidative Polymerisation.

### 2.2.2.2 Polyfluorendarstellung nach SUZUKI

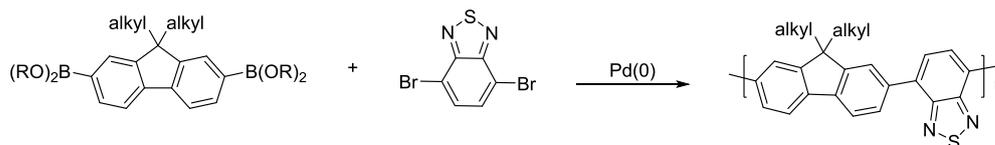
Eine viel verwendete Methode um Polyfluorene (Homopolymer und Copolymer) zu synthetisieren ist die SUZUKI-Polykondensation bzw. SUZUKI-Polymerisation. Die von SUZUKI (1981)<sup>[24]</sup> entwickelte und von MILLER (1984)<sup>[25]</sup> verbesserte palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Arylboronsäuren mit Arylhalogeniden toleriert viele funktionelle Gruppen wie Ester, Nitro-Gruppen und Ether.<sup>[26]</sup> Die SUZUKI-Polykondensation erfordert ein Monomer des Funktionalisierungstyps A/B oder zwei Monomere vom Typ-AA/BB. Das folgende Schema 3 zeigt die die Suzuki-Polykondensation vom Typ-A/B und AA/BB zum Homopolymer. Die obere Variante zeigt die Polykondensation des Monomers (Typ-A/B), an dem sich die beiden notwendigen funktionellen Gruppen, die Boronsäure und das Halogenid, befinden.



**Schema 3.** Suzuki-Polykondensation (oben: Kupplung eines Monomers Typ-A/B, unten: Kupplung zweier Monomere vom Typ-AA/BB zum Homopolymer).

## Kennntnisstand

Die zweite Variante zeigt die Polykondensation der beiden homofunktionalisierten Monomere (Typ-AA/BB) 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren und der Diboronsäure zum Homopolymer. Zu erwähnen ist hier noch, dass Monomere vom Typ-A/B synthetisch schwieriger zugänglich sind, als Monomere vom Typ-AA/BB. Mit Monomeren vom Typ-AA/BB sind alternierende Copolymere verschiedener Art synthetisch leichter zugänglich, Typ-A/B ermöglicht statistische und Block-Copolymere. Schema 4 zeigt zum Beispiel die Umsetzung eines 2,7-Diboronsäureester-9,9-dialkylfluorens mit 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol zum Fluoren-, einem Donor-Akzeptor-Polymer.



**Schema 4.** Synthese eines Fluoren-Copolymers via Suzuki (Typ-AA/BB).

Bei der Suzuki-Polykondensation handelt es sich um eine Stufenwachstumsreaktion.<sup>[27]</sup> Der Nachteil von Stufenwachstumsreaktionen ist, dass zum Erreichen eines hohen Molekulargewichts bzw. eines hohen Polymerisationsgrades ein hoher Reaktionsumsatz notwendig ist. Gleichung ( 1 ) gibt die vereinfachte Carothers-Gleichung für AB-Systeme wieder.

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - p} \quad (1)$$

Die Carothers-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Umsatz  $p$  und dem mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{X}_n$ .<sup>[27]</sup> Durch die Formel wird deutlich, dass erst bei hohen Umsätzen hohe Polymerisationsgrade erzielt werden. So wird z. B. erst bei einem Umsatz von 95 % ein mittlerer Polymerisationsgrad von  $\bar{X}_n = 20$  erreicht. Die vereinfachte Carothers-Gleichung gilt bei exaktem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 für A/B- und AA/BB-Systeme gleichermaßen, nur dass bei AA/BB-Systemen von zwei Anfangsmolekülen  $N_0$  ausgegangen werden muss.<sup>[27]</sup>

Wird ein AA/BB-System betrachtet, dann wird die Carothers-Gleichung ( 1 ) weitaus komplizierter, wenn von einem ungleichen Molverhältnis ausgegangen wird, was in der Regel der Realität entspricht. Die Gleichung ( 1 ) muss um die Beziehung ( 2 ) erweitert werden.

$$r = \frac{\text{Zahl der Molekuele AA}}{\text{Zahl der Molekuele BB}} \quad (2)$$

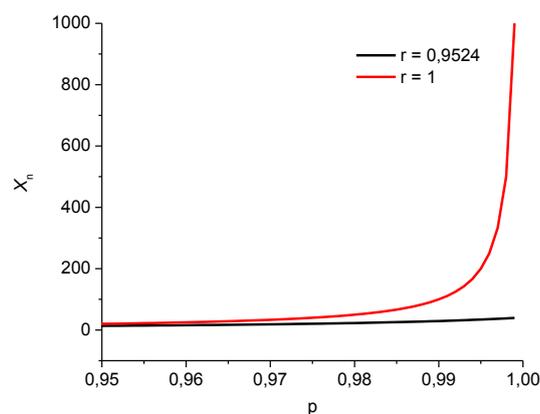
Es muss gelten, da von ungleichem Molverhältnis ausgegangen wird, muss  $r < 1$ . Die Carothers-Gleichung ( 3 ) lautet nun:

$$\bar{X}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (3)$$

Liegt beispielsweise die Boronsäure-Komponente (Schema 3) in einem Polymerisationsansatz im 5 %igen Überschuß vor, dann folgt aus Beziehung ( 2 );  $r = 0.9524$ . Tabelle 1 zeigt die mittleren Polymerisationsgrade  $\bar{X}_n$  für  $r = 0.9524$  und  $r = 1$  bei 99.9 und 100 %. Dieses Beispiel soll verdeutlichen, wie wichtig eine genaue Einwaage der beiden Komponenten AA und BB ist.<sup>[27]</sup> Abbildung 7 zeigt den Zusammenhang noch einmal graphisch.

**Tabelle 1.** Zusammenhang zwischen  $r$  beziehungsweise  $p$  und  $\bar{X}_n$ .<sup>[27]</sup>

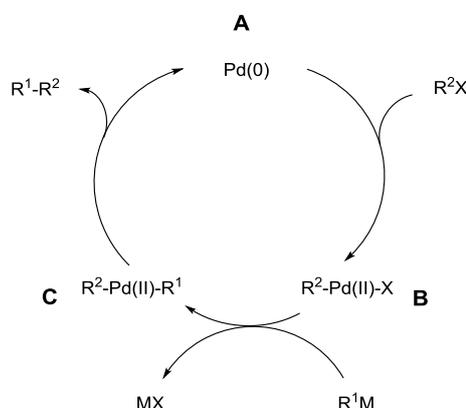
$r$	$p$	$\bar{X}_n$
0.9524	0.999	39.4
1	0.999	1000
0.9524	1	41.0



**Abbildung 7.** Graphische Darstellung: Zusammenhang zwischen  $r$  beziehungsweise  $p$  und  $\bar{X}_n$ .

## Kennntnisstand

Geringere Umsätze und somit geringere Polymerisationsgrade gehen jedoch nicht immer auf Wägefehler zurück. So sind zum Beispiel auch Nebenreaktionen, wie Deboronierungen oder Dehalogenierungen, die zu Kettenabbruchreaktionen führen, für geringe Polymergewichte verantwortlich.<sup>[28]</sup> Ebenso kann die falsche Lösemittelwahl zu geringen Molgewichten führen; beispielsweise bedingt durch unterschiedliches Löslichkeitsverhalten der jeweiligen Komponenten. Für SUZUKI-Polykondensationen wird häufig Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als Katalysator verwendet.<sup>[28]</sup> Schema 5 zeigt die vereinfachte Darstellung der übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach SUZUKI.

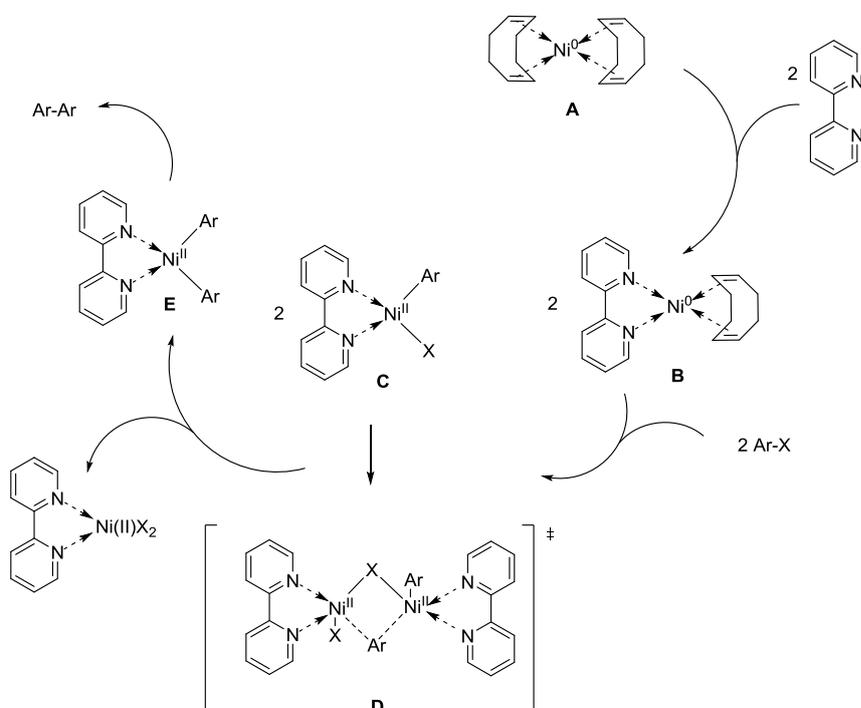


**Schema 5.** Vereinfachtes Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion nach SUZUKI (M = B(OR)<sub>2</sub>; X = Br, I; R<sup>1,2</sup> = Aryl-), ausgehend von Pd(0) **A**. Die oxidative Addition des Halogenids führt zu Spezies **B**. Es folgt die Transmetallierung zur Spezies **C**. Die reduktive Eliminierung des Aryl-Aryl-Kupplungsproduktes führt wieder zur katalytisch aktiven Pd<sup>0</sup>-Spezies **A**.<sup>[28]</sup>

### 2.2.2.3 Polyfluorendarstellung nach YAMAMOTO

Wie auch die SUZUKI-Polykondensation ist die YAMAMOTO-Kupplung eine viel verwendete Methode um Polyfluorene zu synthetisieren.<sup>[9]</sup> Aufbauend auf den Arbeiten von SEMMELHACK (1971)<sup>[29]</sup> über Ni(0)-vermittelte Homokupplungen von Halogenaromaten, und TAMAO und KUMADA über nickelkatalysierte Alkyl-Grignard-Arylhalogenid-Kupplungen, führte YAMAMOTO als Erster regioselektive Polykondensationen von *p*- und *m*-Dichlor- und Dibrombenzolen, von *p*-Dibrombiphenylen, sowie von 2,5-Dibrompyridinen zu den entsprechenden Pyridylen- und Phenylenpolymeren durch.<sup>[21a]</sup> Diese Polymere sind jedoch in gängigen Lösemitteln nur schlecht löslich. REHAHN und SCHLÜTER versuchten mittels Yamamoto-Kupplung lösliche Poly(*p*-phenylene) zu synthetisieren. Die Syntheseversuche lieferten aber nur Oligomere.<sup>[30]</sup> Durch Variationen der Liganden am Übergangsmetall konnte Yamamoto die Kupplungsreaktion verbessern.<sup>[21a, 31]</sup> PEI und YANG synthetisierten (1996)<sup>[32]</sup> via Yamamoto als Erste ein lösliches Polyfluoren, Poly[9,9-bis(3,6-dioxaheptyl)-2,7-fluoren] (BDOH-PF).

Im Gegensatz zur SUZUKI-Kupplung wird das Kupplungsreagenz  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  nicht katalytisch sondern stöchiometrisch eingesetzt. Schema 6 zeigt den von YAMAMOTO vorgeschlagenen Mechanismus. Im ersten Schritt erfolgt der Austausch eines COD-Liganden durch einen 2,2'-Bipyridin-Liganden, wobei das Gleichgewicht auf Seiten des heteroleptischen Komplexes **B** (Schema 6) liegt.<sup>[33]</sup>



**Schema 6.** C-C-Kupplungsreaktionsmechanismus nach YAMAMOTO.<sup>[31, 33b, 34]</sup>

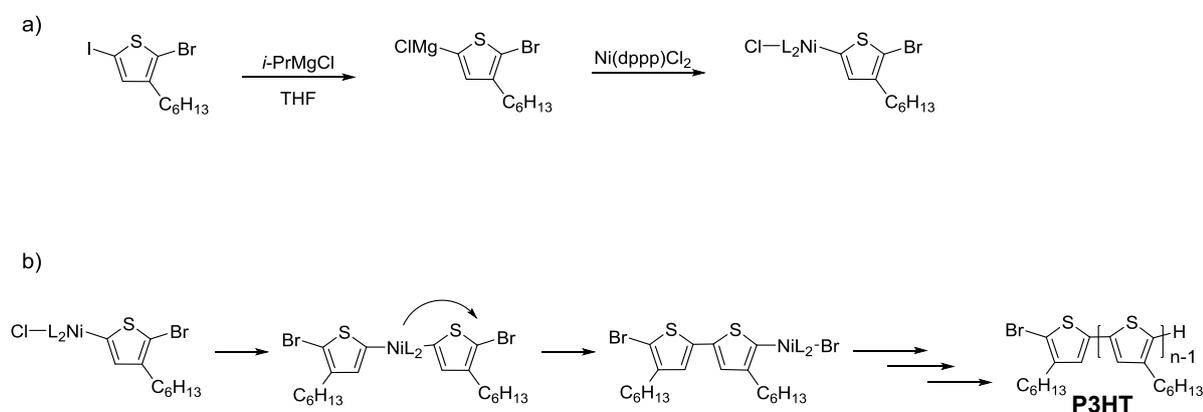
Durch anschließende oxidative Addition des Halogenaromaten wird Spezies **C** gebildet. YAMAMOTO postulierte, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kupplungsreaktion ein bimolekularer Prozess zu sein scheint, d. h. ausgehend von der Disproportionierung des Komplexes **D** (Schema 6) über **E** erfolgt die Ar-Ar-Kupplung. Eine genaue mechanistische Aufklärung der Disproportionierung gelang jedoch bisher noch nicht.<sup>[31]</sup> Die anschließende reduktive Eliminierung des Biaryls liefert das Kupplungsprodukt. Um die Yamamoto-Kupplung etwas kostengünstiger zu gestalten, kann durch die Zugabe von aktiviertem Zink, das bei der Reaktion entstehende Nickel(II) wieder zu Ni(0) reduziert werden und dem Kupplungsprozess wieder zugeführt werden.<sup>[33b, 35]</sup>

Hervorzuhebende Nachteile der YAMAMOTO-Kupplung sind: Sie ist sehr kostspielig, da das Kupplungsreagenz meist stöchiometrisch eingesetzt werden muss (sofern nicht die Variante mit aktiviertem Zink) und sie erlaubt nur die Synthese statistischer Copolymere, da nur AA-Typ-Monomere eingesetzt werden können (siehe Kapitel 2.2.2.2). Als dritter Punkt muss

noch genannt werden, dass die YAMAMOTO-Kupplung weitaus weniger funktionelle Gruppen toleriert als die SUZUKI-Kupplung.

### 2.2.2.4 Polyfluorensynthese nach KUMADA und andere Kreuzkupplungen in Kurzübersicht

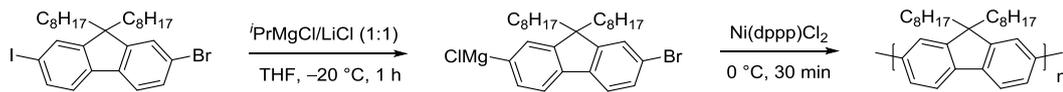
Eine weitere wichtige Synthese-Methode für Polymere stellt die KUMADA-Kupplung (Schema 9). Es wurde jahrelang angenommen, dass es sich bei der KUMADA-Polykondensation um eine Stufenwachstumsreaktion handelt. YOKOZAWA *et al.* (2004)<sup>[36]</sup> konnten anhand der Synthese von hoch regioregulärem P3HT zeigen, dass es sich bei der KUMADA-Polymerisation um eine Kettenwachstumsreaktion handelt.<sup>[36-37]</sup>



**Schema 7.** Vorgeschlagener Mechanismus der KUMADA-Kettenwachstumspolykondensation für P3HT. **a)** Erzeugung der GRIGNARD-Spezies **b)** Kettenwachstum mit intramolekularem Katalysator-Transfer.<sup>[37]</sup>

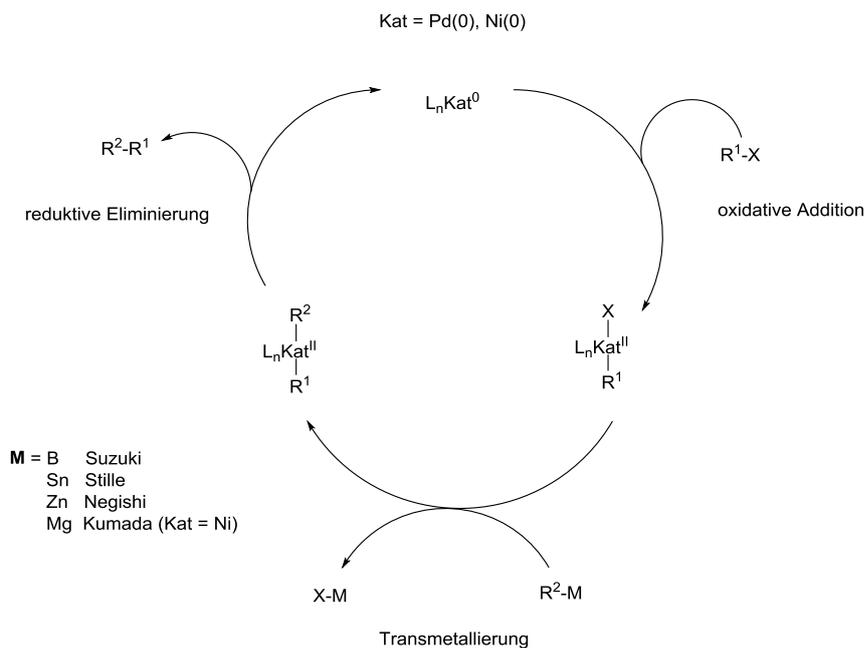
Die Arbeitsgruppe um YOKOZAWA untersuchte die Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> katalysierte KUMADA-Polymerisation von 2-Brom-5-Chloromagnesium-3-hexylthiophen und stellte dabei fest, dass die Polymerisation von „lebender Natur“ ist.<sup>[37]</sup> Seitdem wird diese Polymerisationsmethode, KUMADA-Kettenwachstumspolykondensation genannt.<sup>[37]</sup> Schema 7 zeigt einen vorgeschlagenen Mechanismus zur Synthese von P3HT.<sup>[37-38]</sup> Mit der KUMADA-Kettenwachstumspolykondensation lassen sich Polymere mit hohen Molekulargewichten und kleinen Polydispersitätsindizes synthetisieren.<sup>[27, 37]</sup>

Mit der Kettenwachstumspolykondensation nach KUMADA lassen sich nicht nur Polythiophene, sondern auch Polyfluorene synthetisieren. GENG *et al.* (2008)<sup>[39]</sup> untersuchten systematisch die Kumada-Kettenwachstumspolykondensation an Polyfluorenen, genauer an Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren). Der Magnesium-Halogen austausch verläuft bei Zugabe von *i*-PrMgCl/LiCl im gleichen stöchiometrischen Verhältnis nahezu vollständig ab (Schema 8).<sup>[39]</sup>



**Schema 8.** Kumada-Kettenwachstumspolykondensation nach GENG. (Synthese von Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren)).<sup>[39]</sup>

Nach dieser Methode lassen sich hochmolekulare 9,9-Dialkylpolyfluorene synthetisieren. Aufgrund der starken Basizität des GRIGNARD-Reagenz toleriert die Polykondensation nach KUMADA nicht viele funktionelle Gruppen, so können beispielsweise keine Monomere umgesetzt werden, die Ketone oder Nitrogruppen tragen.



**Schema 9.** Allgemeine Darstellung einer Übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.<sup>[40]</sup>

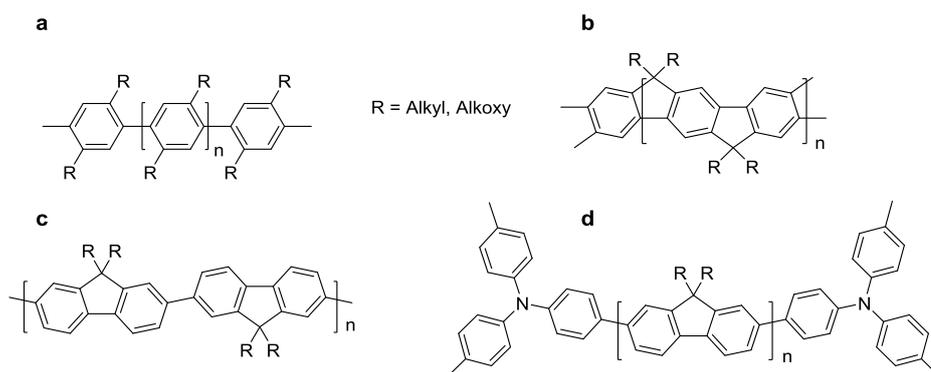
Über die bereits vorgestellten Kupplungsmethoden hinaus wurden viele weitere zur Synthese von Oligomeren und Polymeren erfolgreich eingesetzt, wie z. B. die Stille- oder die Negishi-Kreuzkupplungsreaktion (Schema 9).

### 2.2.3 Defekte in Polymeren

Ein großes Problem in der organischen Elektronik sind Defekte oder Defektstellen in lumineszierenden Polymeren (z. B. Polyfluorenen oder Poly(*p*-phenylen) PPPs). Defektstellen in Polymeren können nicht durch Aufreinigung (z. B. durch präparative GPC) entfernt werden, da sich die Defekte direkt am Polymerrückgrat befinden. Defektstellen, wenn sie über der kritischen Häufigkeit liegen, haben zur Folge, dass elektronische Bauteile (wie z. B. eine OLED) eine geringere Lebensdauer haben, oder eine defektinduzierte

## Kenntnisstand

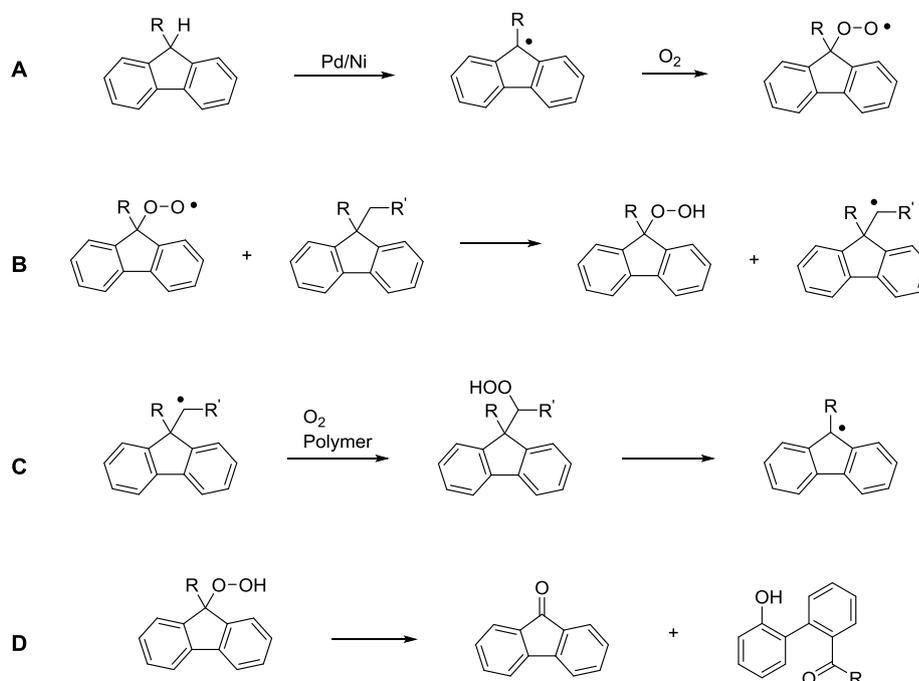
Farbinstabilität aufweisen.<sup>[21a, 41]</sup> Die ersten von MÜLLEN und SCHERF synthetisierten Leiter-Typ-PPPs wiesen eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute auf.<sup>[21a, 42]</sup> Sie konnten aber beobachten, dass je nach Behandlung des Polymers, schon nach wenigen Stunden im Festkörper, eine breite und unstrukturierte Gelb- bis Grünemission auftauchte.<sup>[21a]</sup> Dieses Phänomen, welches in Lösung (Wiederauflösen des Polymers) nicht auftritt, konnte lange Zeit nicht erklärt werden.<sup>[21a]</sup> Es wurde die Theorie aufgestellt, dass es sich bei dem Fluoreszenz-Farbverschiebung um Eximerbildung handelt und die Grünemission von Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und vom  $\pi$ -Stacking-Effekt herrührt.<sup>[42-43]</sup> Diese Theorie wurde dadurch untermauert, dass sich die Abtrennung von niedermolekularen Bestandteilen<sup>[44]</sup> oder auch das Anbringen von dendritischen Seitenketten, welche die Aggregation verhindern sollen,<sup>[45]</sup> als hilfreich erwiesen. Ebenfalls hilfreich war das Einblenden von lochleitenden Materialien wie Triarylaminen<sup>[46]</sup> sowie Endcapping mit Triarylaminen.<sup>[21a, 47]</sup> Mittlerweile ist bekannt, dass die Defektstellen durch unerwünschte Oxidationsprozesse unter UV-Bestrahlung induziert werden, sofern nicht unter Sauerstoffabschluss gearbeitet wird.<sup>[48]</sup> Bei den Oxidationsprozessen entstehen unter anderem störende Ketone (Schema 10).



**Abbildung 8.** a, PPP; b, L-PPP; c, Polyfluoren bzw. d, Polyfluoren mit Triarylamin-Endcapper.

Die kontraproduktiven Oxidationsprozesse werden verhindert, wenn die thermischen Degradationsprozesse von Polyfluorenen und PPPs bzw. LPPP unter Sauerstoffausschluss stattfinden (Abbildung 8). Die sogenannten Ketodefekte blieben bis dato lange unentdeckt. Es reichen schon geringste Keto-Konzentrationen aus, um eine bathochrome Verschiebung der Emission (Grünemission) hervorzurufen. Nach heutiger Kenntnis kann eine Grünemission erzeugt werden, indem defektfreies Polyfluoren mit Fluorenon vermischt wird.<sup>[49]</sup> Diese Ketodefekte wurden an Oligomeren und Polymeren eingehend untersucht.<sup>[50]</sup> MONTILLA *et al.* (2007)<sup>[51]</sup> postulierten radikalisch dimerisierte Aggregate mehrerer Fluorenketteneinheiten, die für die Grünemission verantwortlich sind,<sup>[51]</sup> wohingegen MA *et al.* einen Radikalkettenmechanismus zur Bildung von Fluorenoneinheiten in LPPP

vorschlugen (Schema 10).<sup>[52]</sup> Initiiert durch ein Übergangsmetall (Katalysator, Pd oder Ni) wird ein Radikal an der Position 9 einer monosubstituierten Fluoreneinheit erzeugt. Dieses erzeugte Radikal reagiert mit Sauerstoff zu einem Peroxy-Radikal. Dieses erzeugte Peroxy-Radikal ist so reaktiv, dass es auch disubstituierte Fluoreneinheiten unter Verlust einer Seitenkette angegriffen werden können (Schema 10).<sup>[21a]</sup>



**Schema 10.** Von MA vorgeschlagener Radikalkettenmechanismus zur Erklärung des Ketodefektes bei Polyfluorenen ausgehend von monosubstituierten Fluoreneinheiten. Initiierung des Radikals durch ein Übergangsmetall **A**. Kettenfortpflanzung **B** und **C**. Erzeugung des Ketodefektes **D**.<sup>[21a, 52]</sup>

Durch quantenmechanische Berechnungen konnte belegt werden, dass das störende Chromophor (Keton), welches eine Sekundäremission hervorruft, die besonders stark bei der Elektrolumineszenz auftritt, eine Ladungsträgerfalle darstellt.<sup>[48c, 53]</sup> Im Gegensatz zur photoinduzierten Anregung, wo kurzlebige Excitonen erzeugt werden, die nur sehr kleine Strecken im Film bzw. Festkörper zurücklegen können bevor sie zerfallen, werden bei der Elektrolumineszenz freie Ladungsträger (Radikalkationen bzw. Radikalanionen) erzeugt. Solche Ladungsträger werden dann partiell an solchen Ladungsträgerfallen akkumuliert, weshalb dann auch die Lichtemission vermehrt an solchen Ladungsträgerfallen stattfindet und zur unerwünschten Grünemission führt. Durch Dotierung des Polymers mit Lochleitern (z. B. Triarylamine, Abbildung 8), die z. B. durch den Endcapping-Prozess eingeführt werden, kann die grüne Sekundäremission unterdrückt werden. Es wird angenommen, dass diese Lochtransportmaterialien hierbei als nichtemissive Fallen für Löcher fungieren, d. h. es findet dort eine Rekombination zu Excitonen aus Radikalanionen statt. Der strahlende Zerfall

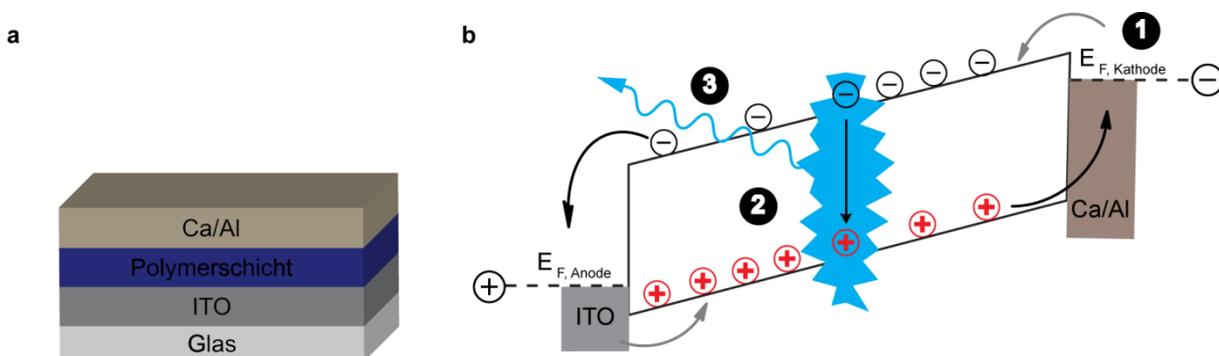
## Kennntnisstand

findet anschließend, aufgrund der geringen Beweglichkeit des gebildeten Excitons im Polymerfilm, auf den angrenzenden Polyfluorenketten statt.<sup>[21a]</sup>

## 2.2.4 Polyfluorene und Polymere in der organischen Elektronik

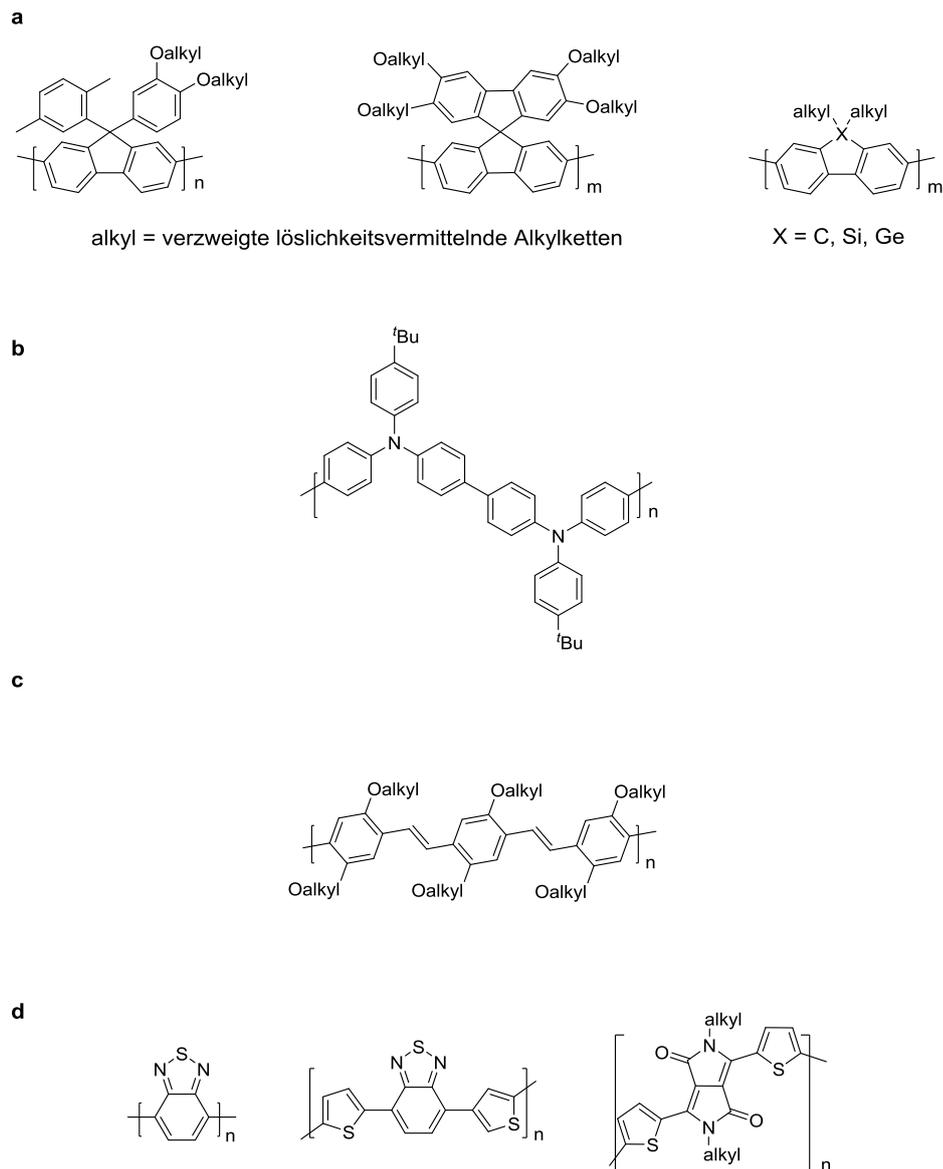
### 2.2.4.1 Polymere in OLEDs

Die ersten einfachen organischen Leuchtdioden (BURROUGHES *et al.*)<sup>[54]</sup> bestanden aus einer 100 nm dicken Schicht Poly(*p*-phenylvinylen) (PPV), aufgetragen auf einer Anode bestehend aus Indium-Zinn-Oxid (*indium tin oxide*, ITO) und einer Kathode aus Calcium, die mit Aluminium im Hochvakuum aufgedampft wird (Abbildung 9a).<sup>[3, 19]</sup>



**Abbildung 9. a:** Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED. **b:** Funktionsweise einer Einschicht-OLED in Vorwärtsrichtung (ITO positiv). 1 Injektion von Löchern (Elektronen) aus dem ITO (Metall) in das HOMO (LUMO) des Polymers. 2 Transport der Ladungsträger. 3 Rekombination der Ladungsträger unter Lichtemission.<sup>[3]</sup>

Das Poly(*p*-phenylvinylen) (PPV) fungiert in diesem einfachen Schichtaufbau der OLED als Emitter-, Lochtransport- und Elektronentransportmaterial zugleich. In diesem Schichtaufbau migrieren die injizierten Löcher und Elektronen durch die Polymerschicht und bilden Excitonen, die dann unter Lichtemission rekombinieren (Abbildung 9b).<sup>[3]</sup> Diese ersten OLEDs mit PPV als Emitterschicht zeigten eine Grünemission. Kurze Zeit später verwendeten OHMORI *et al.*, Polyfluorenderivate in OLEDs.<sup>[23]</sup> Polyfluorene bestehen wie auch LPPP aus starren Biphenyl-Einheiten und weisen dadurch einen großen HOMO-LUMO-Abstand auf, der zu einer Blauemission führt. Durch verschiedene Variationen an der C9-Position des Fluorens lassen sich verschiedene Seitengruppen anbringen, die die Löslichkeit verbessern oder das Aggregationsverhalten verändern (Abbildung 10a). Abhängig von der Struktur des Polymers lassen sich verschiedene Farben erzeugen. In Kombination der Polyfluoreneinheiten mit den in Abbildung 10 gezeigten Polymereinheiten bzw. Monomereinheiten, lassen sich unterschiedliche Copolymere darstellen, die bei verschiedenen Wellenlängen emittieren.



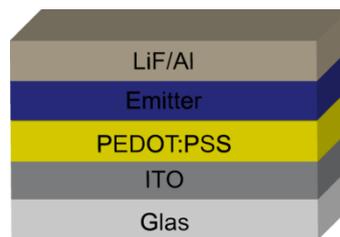
**Abbildung 10.** Beispiele für elektrolumineszierende Materialien (**a:** Polyfluorene und Polyfluoren-Heterozyklen als Blauemitter. **b:** Lochtransportmaterial bzw. Lochtransporteinheit. **c:** PPV als Grünemitter. **d:** Donor/Akzeptormaterialien bzw. Low-Band-Gap-Materialien als Rotemitter (z. B. rechts: 3,6-Bis(thiophen-5-yl)-2,5-dialkylpyrrolo[3,4-]pyrrole-1,4-dion-Polymereinheit).<sup>[3, 18]</sup>

Bei Einpolymerisation von nur ca. 10 % des Grünemitters PPV (Abbildung 10c) in ein Polyfluoren (Blauemitter) lässt sich ein Grünemittermaterial erzeugen, da der Energietransfer vom Polyfluorengrundgerüst komplett auf den Grünemitter erfolgt.<sup>[3]</sup> Stärker bathochrom verschoben emittierende Polymere, sogenannte Donor-Akzeptor-Copolymere, bestehen z. B. aus alternierenden Monomereinheiten von 9,9-Dioctylfluoren und 2,1,3-Benzothiadiazol, in der Literatur auch häufig bezeichnet als F8BT (Schema 4, Abbildung 16). Allein durch die in Abbildung 10 aufgeführten Materialien (Monomereinheiten bzw. Polymereinheiten) lassen sich durch verschiedene Kombinationen und Permutationen (z. B. statistische Copolymere

## Kenntnisstand

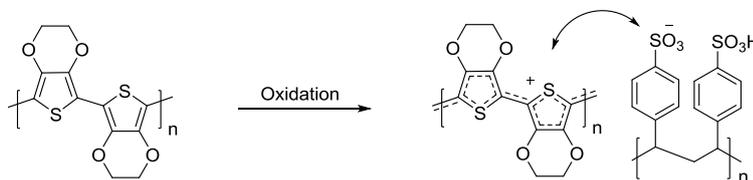
oder Block-Copolymeren) eine Vielzahl von Materialien erzeugen, die in vielen Feldern der organischen Elektronik Verwendung finden (OLED, OFET, OPV etc.).<sup>[17, 55]</sup>

Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau polymerer OLEDs zweiter Generation. Diese Bauart weist eine weitere Schicht auf. Es wird hier zusätzlich eine lochleitende Zwischenschicht aufgebracht, die sich zwischen der Emitterschicht und Anode (ITO) befindet. Ein weit verbreitetes Material ist positiv-dotiertes Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT), welches mit einem zugesetzten Polyelektrolyt (Poly(styrolsulfonsäure), PSS<sup>-</sup>) elektrostatisch kompensiert wird (Abbildung 12).<sup>[3]</sup>



**Abbildung 11.** Schematischer Aufbau einer polymeren Zweischicht-OLED: LiF/Al als Kathode, Polymerschicht als Emitter, PEDOT:PSS als lochleitende Zwischenschicht zwischen Anode (ITO) und Emitter.

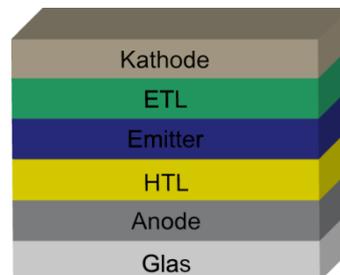
PEDOT liegt aufgrund des oxidativen Syntheseprozesses positiv-dotiert vor. Das polymere Gegenanion PSS<sup>-</sup> fungiert bei der Flüssigprozessierung in Wasser (*spin coating*) quasi als Tensid, um die Löslichkeit des PEDOTs in flüssiger Phase zu gewährleisten. Darüberhinaus wirkt sich der Zusatz von PSSH positiv auf die Filmbildungseigenschaften aus. Die zusätzliche Schicht aus der Mischung von p-dotiertem Poly(3,4-ethyldioxythiophen) und Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) dient als Lochinjektionsschicht, mit einer Austrittsarbeit von 5.2 eV. Im Vergleich dazu liegt die Austrittsarbeit von reinem ITO bei 4.7 eV, also deutlich über dem HOMO der meisten OLED-Materialien, was ohne die PEDOT:PSS-Schicht zu einer hohen Energiebarriere für die Lochinjektion führen würde.<sup>[56]</sup>



**Abbildung 12.** Die Strukturen von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) und Poly(styrolsulfonsäure) (PSSH), gezeigt ist jeweils eine Doppeleinheit des Polymeren: neutrales PEDOT, oxidiertes bzw. p-dotiertes PEDOT und das polymere Gegenanion PSSH (schwarz). Die positive Ladung ist über das Polymer delokalisiert und wird durch die teilweise als Anion (deprotoniert) vorliegende PSSH stabilisiert.<sup>[3]</sup>

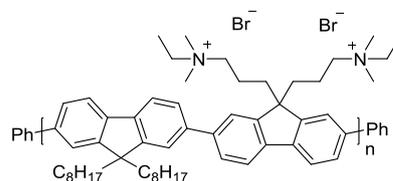
Ähnliche Probleme gibt es bei den Kathodenmaterialien. Die Fermi-Energie von herkömmlichen Kathodenmaterialien wie z. B. Calcium ( $\Delta\Phi = 3.0$  eV) liegt tiefer als das

LUMO organischer Halbleiter. Um die Elektroneninjektion zu verbessern, d. h. die Energiebarriere zu verringern, werden anorganische Materialien, wie z. B. Alkalifluoride (CsF) zwischen Halbleiter und Kathode aufgebracht. Neuerdings werden auch organische Halbleitermaterialien verbaut, die als Elektroneninjektions- und Elektronentransportschicht dienen (Abbildung 13).<sup>[11]</sup>



**Abbildung 13.** Schematischer Aufbau einer polymeren Dreischicht-OLED: LiF/Al als Kathode, ETL = Elektronentransportschicht aus organischem HL-Material, Polymerschicht als Emitter, PEDOT:PSS als lochleitende Zwischenschicht (HTL) zwischen Anode (ITO) und Emitter.

So werden beispielsweise Polyfluorene, die quaternisierte Amine entkoppelt vom Polymergrundgerüst tragen, als Schicht zwischen Kathode und Emitter eingebracht (Abbildung 14).<sup>[11]</sup> Diese OLEDs weisen eine weitere zusätzliche Schicht auf, was die schichtweise nasschemische Prozessierung (z.B. *spin coating*) dieser Bauteile deutlich erschwert.

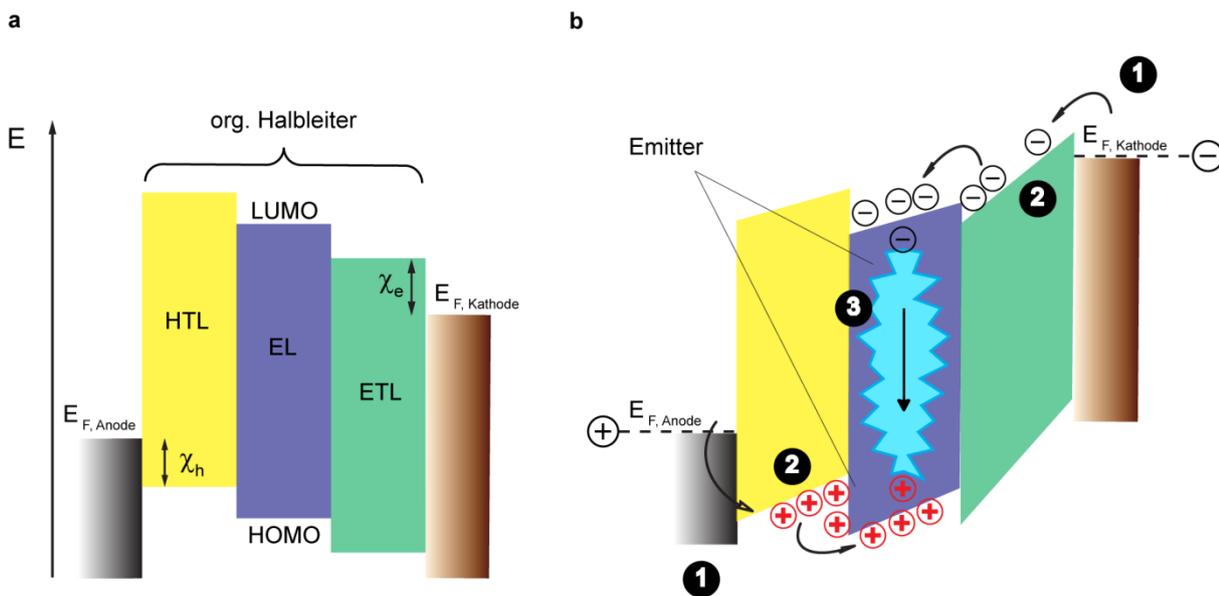


**Abbildung 14.** Quaternisiertes amino-funktionalisiertes Polyfluoren das als EIL/ETL in OLEDs verwendet wird.<sup>[11]</sup>

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern erfolgt der Ladungstransport bei organischen Halbleitern nicht über das Leitungsband, sondern stellt sich als ein Prozess von sukzessiv aufeinanderfolgenden Redoxreaktionen dar.<sup>[3, 57]</sup> Abbildung 15b zeigt schematisch etwas ausführlicher den Ladungstransport unter Betriebsbedingungen einer polymeren Mehrschicht-OLED: An den hier gezeigten internen Grenzschichten häufen sich mehr Majoritätsladungsträger (Löcher) an, was zur Folge hat, dass das Feld aufgrund der zusätzlichen positiven Raumladung innerhalb der Elektronentransportschicht forciert wird.<sup>[3]</sup> Für die Lochtransportschicht gilt der umgekehrte der Fall: Das Feld wird hier durch die positive Raumladung geschwächt.<sup>[3]</sup> In der Abbildung 15b wird dies durch die unterschiedlichen Steigungen der Schichten hervorgehoben.<sup>[3]</sup> Die Erhöhung der Feldstärke

## Kennnisstand

in der Elektronentransportschicht (*electron transport layer*, ETL) bewirkt bei gleich bleibender Gesamtspannung eine Erleichterung der Elektroneninjektion und somit die Asymmetrie der Ladungsträgerdichten verringert, was letztendlich die Effizienz der OLED erhöht.<sup>[3]</sup> In der Emitterschicht rekombinieren die Ladungsträger unter Lichtemission. Die Rekombination der Ladungsträger erfolgt aufgrund der Attraktion (Coulomb-Anziehung) der gegensätzlich geladenen Ladungsträger unter Ausbildung eines Elektronen-Loch-Paars, einem Exciton.<sup>[57]</sup> Die Emitterschicht liegt mittig im Bauteil und somit weit genug entfernt von den störenden Elektroden.<sup>[3]</sup>



**Abbildung 15. a** Energieschema einer OLED ohne angelegte Spannung:  $\chi_h$  = Energiebarriere Lochinjektion,  $\chi_e$  = Energiebarriere Elektroneninjektion.  $E_{F, Anode}$  = Fermi-Energie der Anode und  $E_{F, Kathode}$  = Fermi-Energie der Kathode. HTL = Lochtransportschicht, EL = Emitterschicht, ETL = Elektronentransportschicht. **b** Energieniveaus der OLED unter Betriebsbedingungen **1** Injektion der Ladungsträger, **2** Ladungstransport, **3** Rekombination der Ladungsträger unter Lichtemission.<sup>[3]</sup>

Die Lebensdauer und die Effizienz einer OLED sind stark abhängig von der Art des Ladungstransports. Je mehr Widerstände auftreten, verursacht durch viele Fallenzustände (z. B. ungünstige Lage der Grenzorbitale, größere Energiebarrieren), desto kürzer ist die Lebenszeit und geringer die Effizienz der OLED. Hohe Widerstände im Bauteil verursachen u. a., dass sich das Bauteil stärker erhitzt. Gemäß dem ohmschen Gesetz sind höhere Betriebsspannungen notwendig. Die in modernen OLEDs eingebrachten Ladungstransportschichten (Abbildung 15) minimieren die Energiedifferenzen zwischen den Fermi-Energien der Elektroden-Materialien und den Grenzorbitalen der organischen Halbleiter, folglich werden niedrigere Betriebsspannungen benötigt. Wichtige Kenngrößen von OLEDs sind die Quanteneffizienz oder auch Stromeffizienz  $\eta_L$  in Candela pro Ampere (cd/A), die Leistungseffizienz (Lichtausbeute)  $\eta_P$  in Lumen pro Watt (lm/W) und die Leuchtdichte in Candela pro Fläche ( $\text{cd/m}^2$ ). Es gelten folgenden Beziehungen:<sup>[58]</sup>

$$\eta_{ext} = \eta_r \Phi_f \chi \eta_{out} = \eta_{int} \eta_{out} \quad (4)$$

Für die Quanteneffizienz müssen zwei Parameter berücksichtigt werden: die externe ( $\eta_{ext}$ ) und die interne Quanteneffizienz ( $\eta_{int}$ ), wobei  $\eta_{ext}$  definiert ist, durch das Verhältnis von emittierten Photonen zu injizierten Elektronen (Gleichung ( 4 )).  $\eta_r$  ist die Ladungsträgerbalance von Elektronen und Löchern bzw. die Wahrscheinlichkeit der Exciton-Bildung.<sup>[58]</sup> Die Wahrscheinlichkeit liegt in organischen Materialien bei eins.  $\Phi_f$  ist die Fluoreszenzquantenausbeute. Diese kann maximal 100 % erreichen.  $\chi$  gibt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Excitonen an, die strahlend zerfallen können.  $\chi$  ist also 0,25 für Singulett-Emitter und bis zu 1 für Triplett-Emitter / TADF-Emitter (*thermally activated delayed fluorescence*, TADF).<sup>[58-59]</sup>

$$\eta_P = \eta_L \frac{\pi}{V} \quad (5)$$

Gleichung( 5 ) gibt die Beziehung von Lichtausbeute  $\eta_P$  und Stromeffizienz  $\eta_L$  für den Fall eines Lambert'schen Strahlers wieder. Wobei  $V$  die Betriebsspannung ist. Die Gleichung besagt: um OLEDs mit hohen Lichtausbeuten zu erhalten, muss eine hohe Stromeffizienz bei niedriger Betriebsspannung erzielt werden. Es ist noch zu beachten, dass  $\eta_P$  und  $\eta_L$  Funktionen der Augenempfindlichkeit (photooptische Reaktion) sind. Das Maximum der Empfindlichkeit des menschlichen Auges liegt im grünen Bereich und die Minima jeweils im blauen und im roten Teil des Spektrums.<sup>[58]</sup>

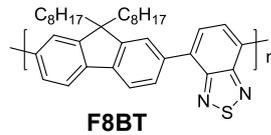
Die meisten heutigen OLEDs haben eine Leistungseffizienz um 70 lm/W und Stromeffizienzen von ca. 50 cd/A bei einer Leuchtdichte bei 1000 cd/m<sup>2</sup>. Ausreißer gibt es aber immer wieder - Weltrekordhalter sind momentan, was Leistungseffizienz und Leuchtdichte anbelangt, die TU Dresden bzw. die Novaled AG aus Dresden. Sie haben WOLEDs gebaut und gezeigt (*white organic light emitting diodes*) mit über 90 lm/W bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>.<sup>[60]</sup>

#### 2.2.4.2 Polymere Halbleiter in OFETs

Polyfluorene<sup>[61]</sup> bzw. Fluoren-Copolymere z. B. F8BT werden auch als Material für organische Feldeffekttransistoren (OFET) verwendet.<sup>[62]</sup> So verwenden OHMORI *et al.* (2011)<sup>[63]</sup> das Donor-Akzeptor-Polymer F8BT als Material in OFETs (Abbildung 16). Bei dem Material handelt es sich um einen p-Typ-Halbleitermaterial. Bei einem Transistor handelt es sich einen elektronischen Schalter (Relais), so handelt es sich bei einem OFET als ein

## Kennnisstand

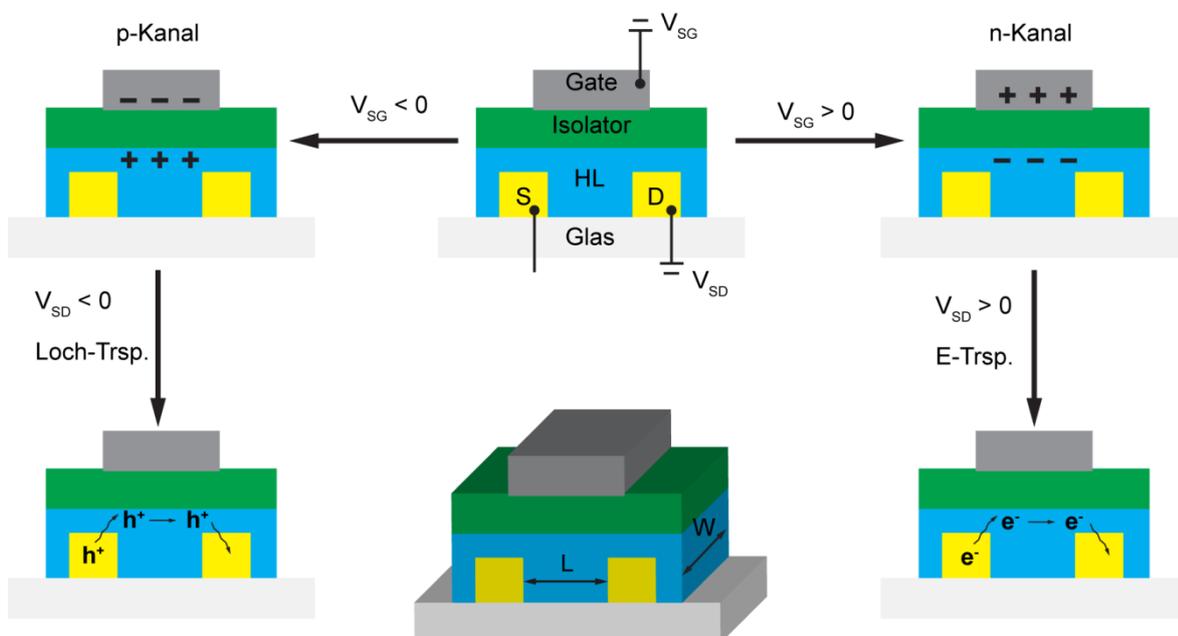
spannungsgesteuertes Bauteil. Der Vorteil ist, dass dieser schon bei sehr geringen Betriebsspannungen funktioniert und keinen Ruhestrom (Kollektorstrom) erfordert.



**Abbildung 16.** Poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazol) (F8BT).

Wie auch bei den OLEDs werden Metalle oder Metalloxide als Elektrodenmaterialien verwendet, deren Austrittsarbeit nahe der Austrittsarbeit von den verwendeten organischen Halbleitern liegen. Als Isolatoren werden nicht-leitende Polymere verwendet, wie z. B. Polymethylmethacrylat (PMMA). Die organische Halbleiterschicht ist in einem OFET nur ca. 100 nm dick, da die Ladungsträgerdichte im Halbleiter mit der Entfernung zur Isolator-Grenzfläche abnimmt.<sup>[64]</sup>

Abbildung 17 zeigt für einen p-Kanal- (links) und n-Kanal-Feldeffekt-Transistor den Ladungstransport schematisch. Für den Fall, dass  $V_{SG} < 0$  ( $V_{SG} > 0$ , Aus-Zustand p-Kanal-Transistor), dann gilt für den p-Kanal-Transistor, dass zunächst Löcher an der Isolator-Grenzfläche akkumuliert werden.



**Abbildung 17.** Schematische Darstellung eines OFET. Links: p-Kanal-Transistor, rechts n-Kanal-Transistor (S = Source, D = Drain, HL = organischer Halbleiter, L = Kanallänge, W = Kanabreite,  $V_{SG}$  = Source-Gate-Spannung,  $V_{SD}$  = Source-Drain-Spannung.<sup>[65]</sup>

Es entsteht somit eine leitfähige Schicht. Durch das entstandene Potentialgefälle ( $V_{SD} < 0$ ) können nun Löcher von Source (Quelle) zu Drain (Abfluss) transportiert werden. Für den Fall:  $V_{SG} > 0$  ( $V_{SG} < 0$ , Aus-Zustand n-Kanal-Transistor), dann gilt für den n-Kanal-Transistor, dass zunächst Elektronen an der Isolator-grenzfläche akkumuliert werden. Es entsteht somit wieder eine leitfähige Schicht. Durch das entstandene Potentialgefälle ( $V_{SD} > 0$ ) können nun Elektronen von Source zu Drain transportiert fließen.<sup>[65]</sup> Der Widerstand und somit der Strom der Drain-Source-Strecke wird durch die Spannung zwischen Gate und Source und das dadurch entstehende elektrische Feld gesteuert. Die folgenden Beziehungen ( 6 ) und ( 7 ) (Shockley-Gleichung) beschreiben den Stromfluss in einem OFET.<sup>[65]</sup> Wobei  $\mu$  die Feldeffekt-Ladungsträgerbeweglichkeit des Halbleiters ist,  $W$  die Kanalbreite,  $L$  die Kanallänge,  $C_i$  Kapazität des Gate-Dielektrikum,  $V_T$  die Schwellenspannung,  $V_{SD}$  die Source-Drain-Spannung und  $V_{SG}$  die Source-Gate-Spannung (Abbildung 17).

$$(I_{SD})_{lin} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_{SG} - V_T - \frac{V_{SD}}{2}) V_{SD} \quad (6)$$

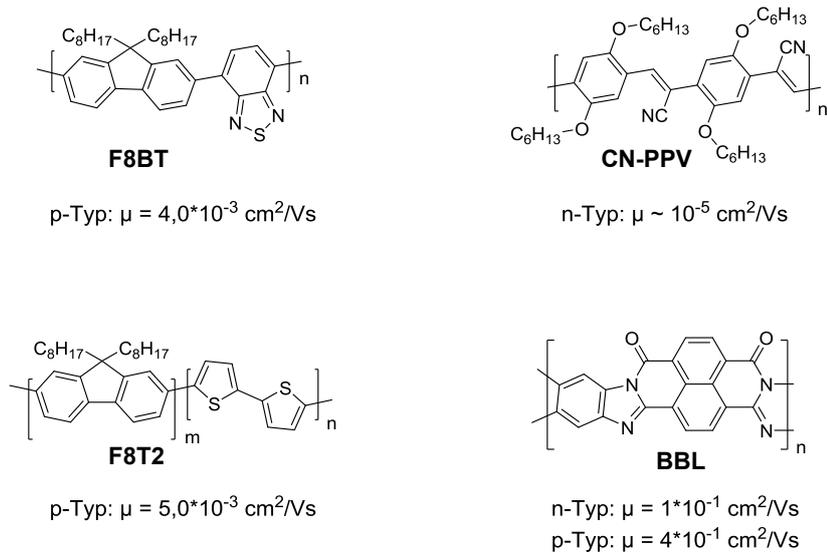
Wie aus den Gleichungen ersichtlich wird, ist der Stromfluss abhängig von der Kanalbreite  $W$ , der Kanallänge  $L$ , von der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  und der Kapazität des Halbleiters  $C_i$ . Da aber unter Realbedingungen im Transistor nicht alle Ladungsträger, durch Materialinhomogenitäten oder Fallenzustände an der Isolator/Halbleiter-Grenzfläche bzw. im Kanal, zum Ladungstransport beitragen, ist die effektive Gate-Spannung geringer als  $V_G$ .

$$(I_{SD})_{sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_{SG} - V_T)^2 \quad (7)$$

Diese Abweichung vom idealen Verhalten und Dotierungsphänomene, sowie Fallenzustände berücksichtigt die Schwellenspannung  $V_T$ , so dass im Kanal effektiv nur die Spannung ( $V_{SG}-V_T$ ) anliegt.<sup>[64a, 65]</sup>

Damit ein Transistor in der heutigen Elektronik Verwendung finden kann, muss er ein großes An/Aus-Verhältnis (*On/Off ratio*) aufweisen. Im An-Zustand muss die Leitfähigkeit im Kanal des Transistors hoch sein und im Aus-Zustand der umgekehrte Fall. Es müssen daher Materialien verbaut werden, die eine sehr gute Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen. Eine gute Beweglichkeit der Ladungsträger sowie kurze Kanallängen  $L$  im Bauteil sind erforderlich, um hohe Schaltfrequenzen erzeugen zu können.<sup>[62, 64a]</sup> In Abbildung 18 sind Beispiele polymerer p- und n-Halbleiter mit Angabe der Ladungsträgerbeweglichkeiten aufgeführt.

## Kennnisstand



**Abbildung 18.** Polymere Halbleitermaterialien für OFETs mit Angabe der Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu$  (links: p-Typ, rechts: n-Typ und p/n-Typ).

Wie auch OLEDs sind OFETs bzw. FET aus mehreren Schichten aufgebaut. Auch hier können bei der nasschemischen Prozessierung der einzelnen Schichten Morphologie-Probleme auftreten. Das folgende Kapitel befasst sich mit der photoinduzierten schaltbaren Löslichkeitserniedrigung.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

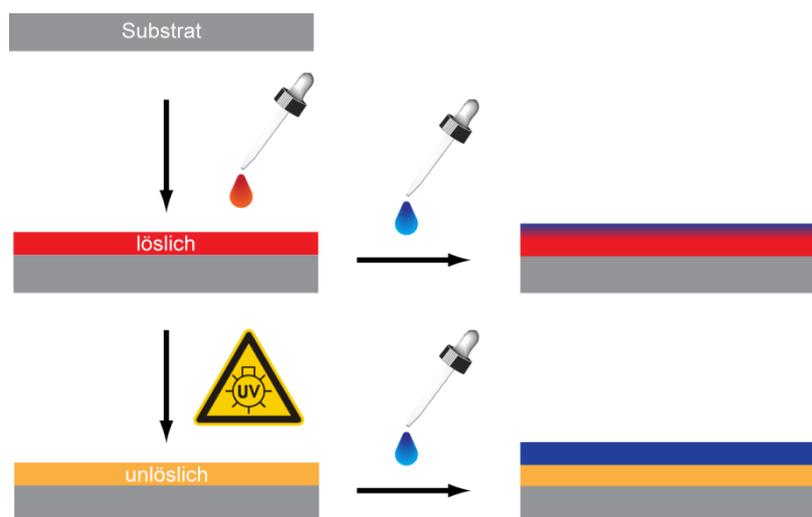
#### 3.1 Lichtinduzierte Löslichkeitserniedrigung von $\pi$ -konjugierten Polymeren

##### 3.1.1 Einleitung und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung und Synthese photochemisch abspaltbarer, löslichkeitsvermittelnder Gruppen (PhoSol). Ziel ist es diese durch Bestrahlung mit Licht von einem organischen Halbleitermaterial, z. B. einem konjugiertem Polymer, abzuspalten (Abbildung 19). Durch die so entfernten löslichkeitsvermittelnden Seitenketten erniedrigt sich die Löslichkeit des Halbleitermaterials erheblich.



**Abbildung 19.** Schematische Darstellung: Abspaltung der photolabilen Schutzgruppe (blau) mit verzweigten Alkylketten (schwarz) vom organischen Halbleitermaterial (grau, Polymer).



**Abbildung 20.** Schematische Darstellung des Prozessierungsvorgangs (Vergleich mit und ohne Bestrahlung).

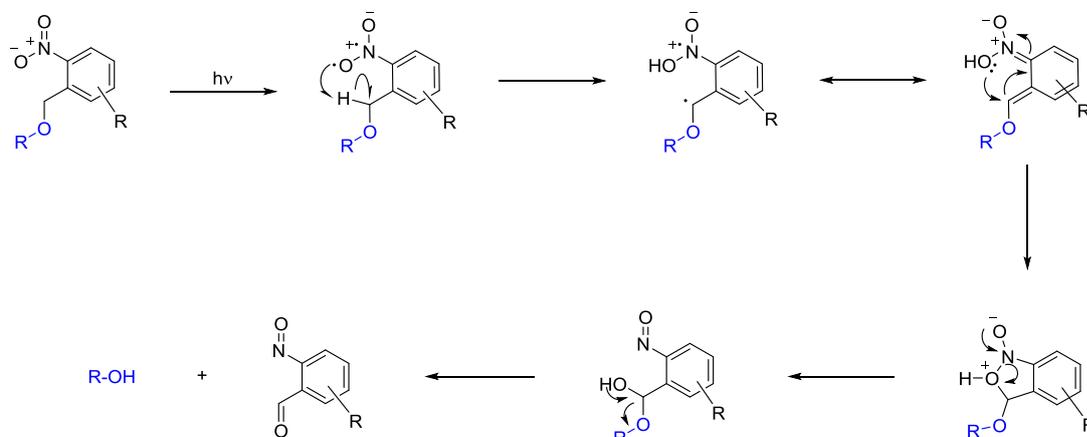
## Ergebnisse und Diskussion

Die somit erzeugbare schaltbare Löslichkeit soll Einsatz bei der Prozessierung von Bauteilen in der organischen Elektronik finden. Abbildung 20 zeigt den Vorgang schematisch.

SMITH *et al.* haben erst kürzlich an Polythiophenen, die *o*-Nitrobenzyl-Schutzgruppen mit Löslichkeitsvermittelnden Seitenketten tragen, die Machbarkeit der Löslichkeitserniedrigung nach UV-Bestrahlung gezeigt.<sup>[10a, 66]</sup> Als Herausforderung bleibt die Entwicklung geeigneter Schutzgruppen bzw. Schutzgruppen-Linker-Systeme, die auch an Halbleitermaterialien verwendet werden können, die fast im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren wie die Schutzgruppe selbst (z. B. Polyfluorene). Das in der Arbeit von SMITH *et al.* (2012)<sup>[10a]</sup> präsentierte Polythiophen zeigt ein Absorptionsmaximum bei > 400 nm, wohingegen die *o*-Nitrobenzyl-Schutzgruppe bei ~350 nm ihr Absorptionsmaximum hat.

### 3.1.2 Auswahlkriterien der Schutzgruppe(n)

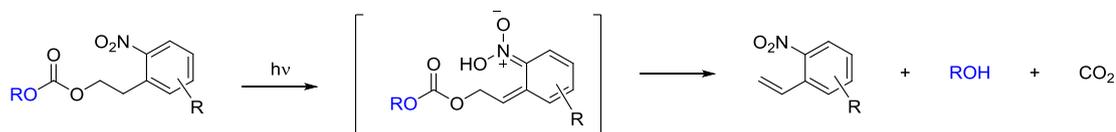
Bei der Auswahl der Schutzgruppe sind folgende Dinge zu beachten: Der Abspaltmechanismus der photolabilen Schutzgruppe muss bekannt sein, bzw. sollte schon vorher gut untersucht worden sein. Schema 11 und Schema 12 zeigen die Abspaltmechanismen der am häufigsten verwendeten photolabilen Schutzgruppen in der organischen Chemie, die *o*-Nitrobenzyl- und die *o*-Nitrophenethylschutzgruppe.<sup>[67]</sup>



**Schema 11.** Abspaltmechanismus (Norrish-Typ II) der *o*-Nitrobenzyl-Schutzgruppe: Photochemische Anregung  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Schutzgruppe (angeregter Singulett-Zustand), Übergang zum Triplett-Zustand, Reaktion unter intramolekularem Wasserstoff-Transfer zur Acinitroverbindung, Freisetzung des Alkohols und des Nitrosobenzaldehyds. Typische Reaktionsquantenausbeuten  $\Phi_R$  liegen, je nach aromatischem Rest der Schutzgruppe im Bereich von ~1-60 %.<sup>[67a, 68]</sup>

Das nächste Kriterium zur Auswahl der Schutzgruppe: die Schutzgruppe sollte bei Wellenlängen größer 300 nm absorbieren bzw. abspalten. Bei größeren Energien würde das zu prozessierende Material bei längerer Exposition beschädigt werden. Weitere und wichtige Kriterien sind, dass die Abspaltung ohne Additive erfolgt und dass die Schutzgruppe

synthetisch relativ leicht zugänglich ist. Als geeignete Kandidaten wurden für diese Arbeit, die *o*-Nitrobenzyl-Schutzgruppe (Derivate der *o*-Nitrobenzylalkohole) und die *o*-Nitrophenethyl-Schutzgruppe (Derivate der *o*-Nitrophenethylalkohole) gewählt, da die Abspaltmechanismen gut untersucht worden sind und die Schutzgruppen synthetisch leicht zugänglich sind.<sup>[67b, 69]</sup>



**Schema 12.** Abspaltungmechanismus der *o*-Nitrophenethyl-Schutzgruppe über die Zwischenstufe der Acinitro-Form.<sup>[69]</sup>

Die folgenden Unterabschnitte zeigen die Synthese von Monomeren und Polymeren mit den verschiedenen photolabilen Schutzgruppen auf Basis von *o*-Nitrobenzyl- und *o*-Nitrophenethylalkoholderivaten.

### 3.1.3 Synthese von Polymeren mit photolabiler Schutzgruppe

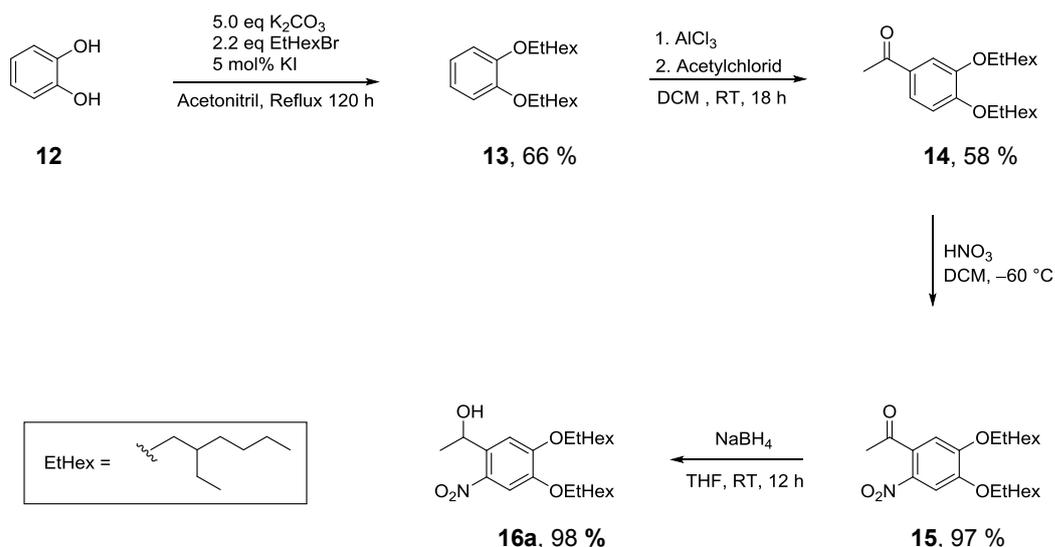
#### 3.1.3.1 Synthese der Monomere mit *o*-Nitrobenzyl-Schutzgruppe

Die Monomersynthese stellt einen weiteren Schritt in Richtung Halbleitermaterial (Polymer), dar. Als Monomerbasis wird hier 2,7-Dibromfluoren **20** verwendet. Das Molekül ist wie bereits erwähnt synthetisch leicht zugänglich. Die Vorfunktionalisierung mit Brom an Position 2 und 7 ermöglicht Polymerisationen (z. B. SUZUKI-Polymerisation).

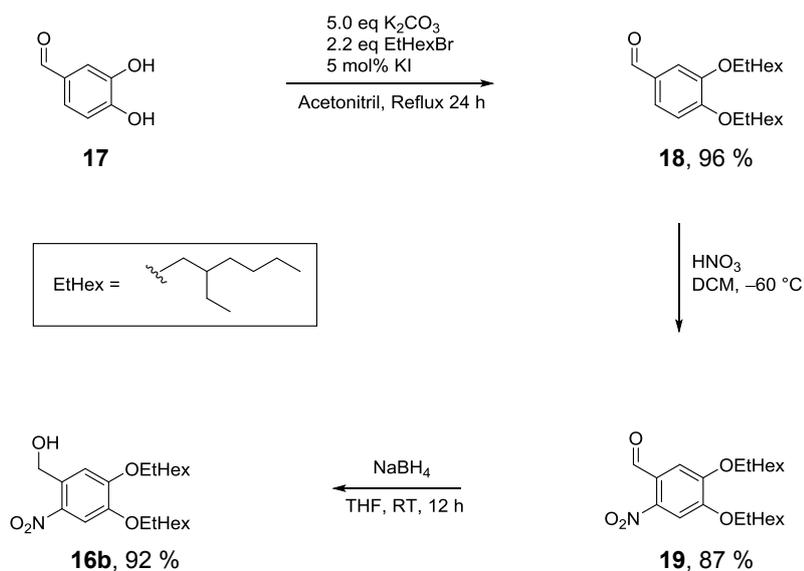
##### 3.1.3.1.1 Synthese der *o*-Nitrobenzyl-Schutzgruppen

Die Synthese der *o*-Nitrobenzylalkohol-Derivate erfolgte wie in Schema 13 und Schema 14 dargestellt. 1-(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol **16a** wurde ausgehend von Catechol **12** synthetisiert. Im ersten Schritt wurden die Löslichkeitsvermittelnden 2-Ethylhexyl-Seitenketten eingebracht. Die Synthese von 1,2-Bis((2-ethylhexyl)oxy)benzol **13** erfolgte nach einer Vorschrift von ROSE *et al.* in leicht abgewandelter Form.<sup>[70]</sup> Eine anschließende Friedel-Crafts-Acylierung nach einer Organikum-Vorschrift,<sup>[71]</sup> eine Nitrierung nach MURPHY *et al.* (1985)<sup>[72]</sup> und der abschließenden Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> führten zum gewünschten Produkt **16a** (Schema 13).<sup>[67b]</sup>

## Ergebnisse und Diskussion



**Schema 13.** Synthese des *o*-Nitrobenzylalkohols **16a**.



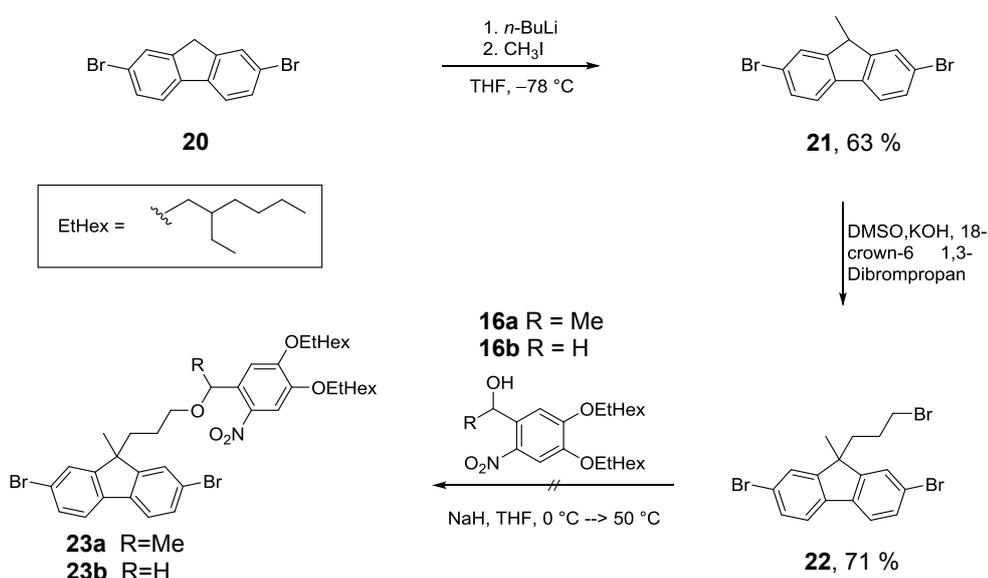
**Schema 14.** Synthese des *o*-Nitrobenzylalkohols **16b**.

(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)methanol **16b** wurde ausgehend von 3,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)benzaldehyd **17** synthetisiert. Es wurden zur Synthese von **16b**, im Gegensatz zu **16a**, nur drei Syntheseschritte benötigt. Die löslichkeitsvermittelnden Alkylketten (2-Ethylhexyl) wurden ebenfalls mittels einer  $S_N$ -Reaktion eingeführt. Die Synthese von **18** erfolgte nach einer abgewandelten, literaturbekannten Synthesevorschrift.<sup>[73]</sup> Die anschließende Nitrierung und abschließende Reduktion mit  $NaBH_4$  erfolgte nach den gleichen Synthesevorschriften wie im Absatz zuvor beschrieben.<sup>[67b, 72]</sup>

Die Synthese der Alkohole **16a** und **16b** erfolgte im großen Maßstab, da für die nachfolgenden Untersuchungen genügend Material zur Verfügung stehen soll.

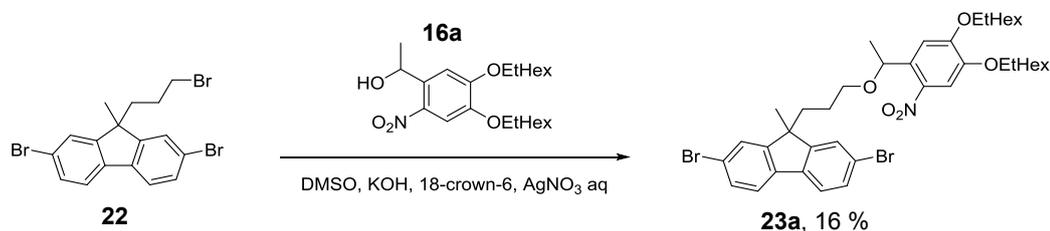
## 3.1.3.1.2 Synthese der Monomere mit Propyllinker

Eine Synthesevariante wird in Schema 15 gezeigt. Ausgehend vom 2,7-Dibromfluoren wird zuerst eine Methyl-Gruppe, anschließend die Brom-propyl-Linkereinheit, nach einer Synthesevorschrift von HREHA *et al.* (2004),<sup>[74]</sup> eingeführt. Das so erhaltene 2,7-Dibromo-9-(3-brompropyl)-9-methylfluoren **22** sollte nun für  $S_N$ -Reaktionen leicht zugänglich sein. Die Kupplung von den *o*-Nitrobenzyl-Alkoholen **16a** und **16b** mit 2,7-Dibromo-9-(3-brompropyl)-9-methylfluoren **22**, konnte mit Natriumhydrid in THF oder DMF nicht erfolgreich durchgeführt werden, obwohl PIRRUNG *et al.* über eine erfolgreiche Ethersynthese unter diesen Bedingungen berichteten.<sup>[75]</sup>



Schema 15. Syntheseversuche der Monomere **23a** und **23b**.

Weitere Syntheseversuche (Schema 16) lieferten zwar eins der gewünschten Monomere **23a**, allerdings mit schlechten Ausbeuten. Diese Syntheseroute wurde nicht weiterverfolgt, da sie zudem schlecht reproduzierbare Ergebnisse lieferte.

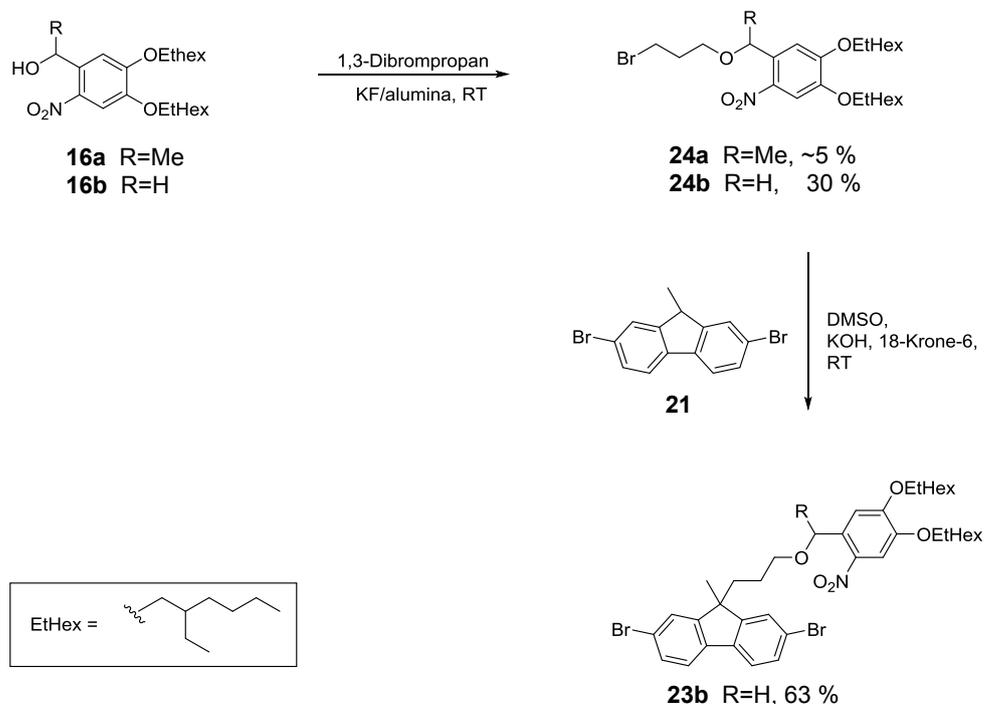


Schema 16. Synthese von **23a**.

Die Synthesestrategie musste insofern geändert werden, dass zuerst die Linkereinheit an die jeweiligen Schutzgruppen **16a** und **16b** gebracht wird (Schema 17). PIRRUNG *et al.* berichten von Synthesen mit KF auf Aluminiumoxid als Base, um photolabile Schutzgruppen mit Alkyl-

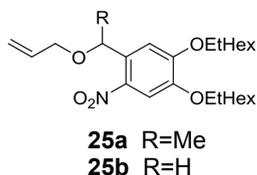
## Ergebnisse und Diskussion

Halogeniden zu Ethern zu verknüpfen.<sup>[75]</sup> Die Synthese von **24a** und **24b** (Schema 17) erfolgte in leicht abgewandelter Form, sodass 1,3-Dibrompropan als Lösemittel und Edukt fungiert. Die gewünschten Zwischenprodukte **24a** und **24b** konnten in schlechten bis mäßigen Ausbeuten erhalten werden (Schema 17). Der letzte Syntheseschritt zum Monomer mit Propyl-Linker **23b** (Etherderivat) lieferte relativ gute Ausbeuten.



**Schema 17.** Synthese des Monomers **23b**.

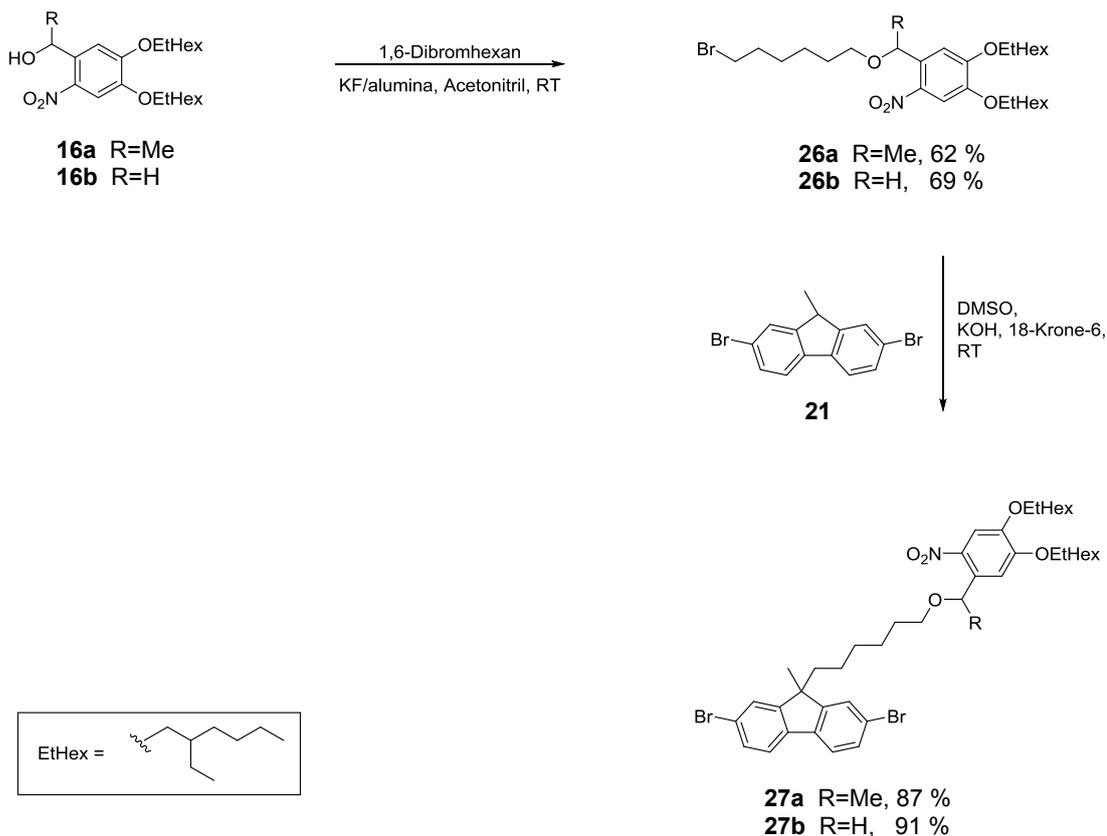
Die Synthese von **23a** wurde nicht weiterverfolgt, da die Synthese von **24a** nur schlechte bis sehr schlechte Ausbeuten lieferte. Zudem die säulenchromatographische Aufreinigung von **24a** und **24b** generell ein Problem darstellt, weil die bei der Synthese als Nebenprodukt entstehenden Allylether **25a** und **25b** (Abbildung 21) fast gleiche  $R_f$ -Werte aufweisen wie die Zwischenprodukte **24a/b**. Die schlechten bis sehr schlechten Ausbeuten der Zwischenprodukte **24a/b** sind auf sterische Probleme zurückzuführen.



**Abbildung 21.** Das bei der Synthese von **24a** und **24b** entstehende Nebenprodukt (*o*-Nitro-Allylether **25a/b**).

## 3.1.3.1.3 Synthese der Monomere mit Hexyl-Linker

Da die Monomere mit Propyl-Linker keine zufriedenstellenden Ausbeuten lieferten, wurden alternative Zielstrukturen gesucht. Mit 1,6-Dibromhexan als dem deutlich reaktiveren Edukt konnten deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden. Es muss aber beachtet werden, dass nicht zu lange Linkereinheiten verwendet werden können, die nach Lichtstimulus am Halbleitermaterial verbleiben, die die Löslichkeit positiv beeinflussen und der Löslichkeitserniedrigung entgegenwirken.



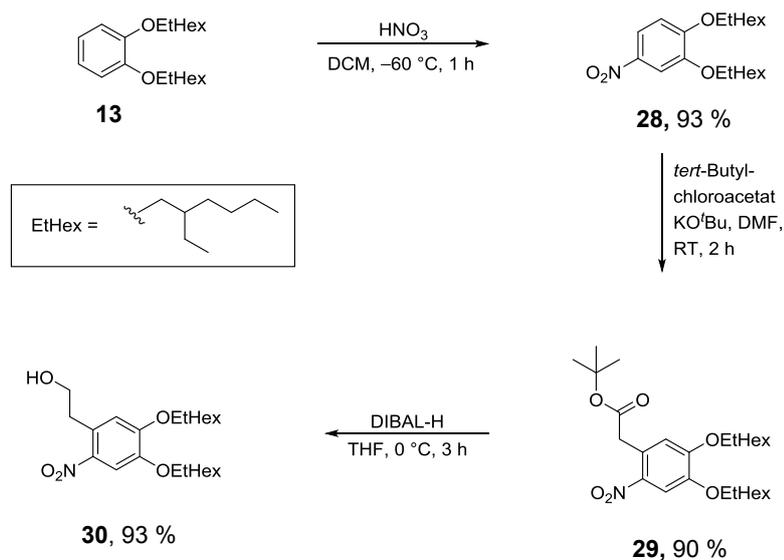
**Schema 18.** Synthese der Monomere **27a/b**.

Die Synthese der Monomere **27a** und **27b** erfolgte auf ähnliche Weise, wie die Monomere mit Propyl-Linker (Schema 17), mit dem Unterschied, dass 1,6-Dibromhexan als Edukt und Acetonitril als Lösemittel in der ersten Synthesesequenz (Schema 18) verwendet wurden. Mit Acetonitril als Lösemittel konnten bessere Ausbeuten erzielt werden. Die Zwischenprodukte **26a** und **26b** konnten mit deutlich höheren Ausbeute 62 bzw. 69 % synthetisiert werden. Damit lieferte die Synthese der hexyl-verbrückten Monomere gegenüber der propyl-verknüpften deutlich höhere Ausbeuten, zu klären bleibt allerdings, ob nach stimulierten Bindungsbruch die Löslichkeit ausreichend gesenkt wird.

### 3.1.3.2 Synthese des Monomers mit *o*-Nitrophenethyl-Schutzgruppe

#### 3.1.3.2.1 Synthese der *o*-Nitrophenethyl-Schutzgruppe

Der *o*-Nitrophenethylalkohol **30** wurde ausgehend von 1,2-Bis((2-ethylhexyl)oxy)benzol **13** in einer dreistufigen Synthese erhalten. Im ersten Schritt erfolgt die Nitrierung von **13** zu 1,2-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-nitrobenzol **28** nach einer Vorschrift von MURPHY *et al.* (1981).<sup>[72]</sup>

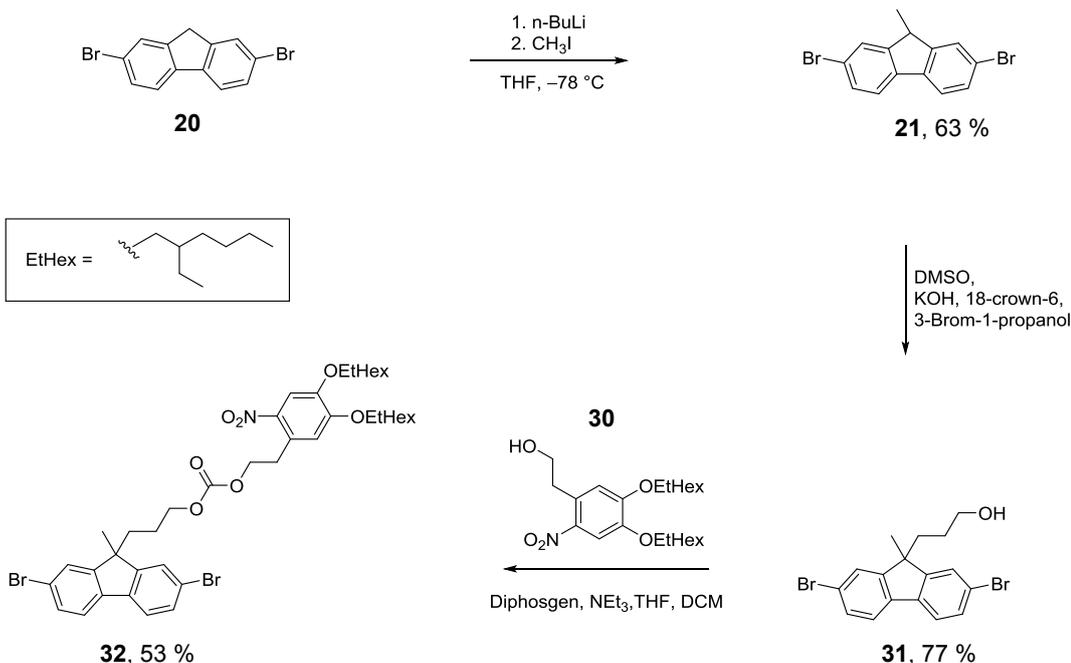


Schema 19. Synthese des *o*-Nitrophenethylalkohols **30**.

Die anschließende Umsetzung von Bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-nitrobenzol **28** mit *t*-Butylchloracetat im Basischen und die abschließende Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) in THF, nach einer Vorschrift von BUHLER (2004)<sup>[76]</sup> liefern den *o*-Nitrophenethylalkohol **30** in sehr guter Ausbeute (Schema 19).

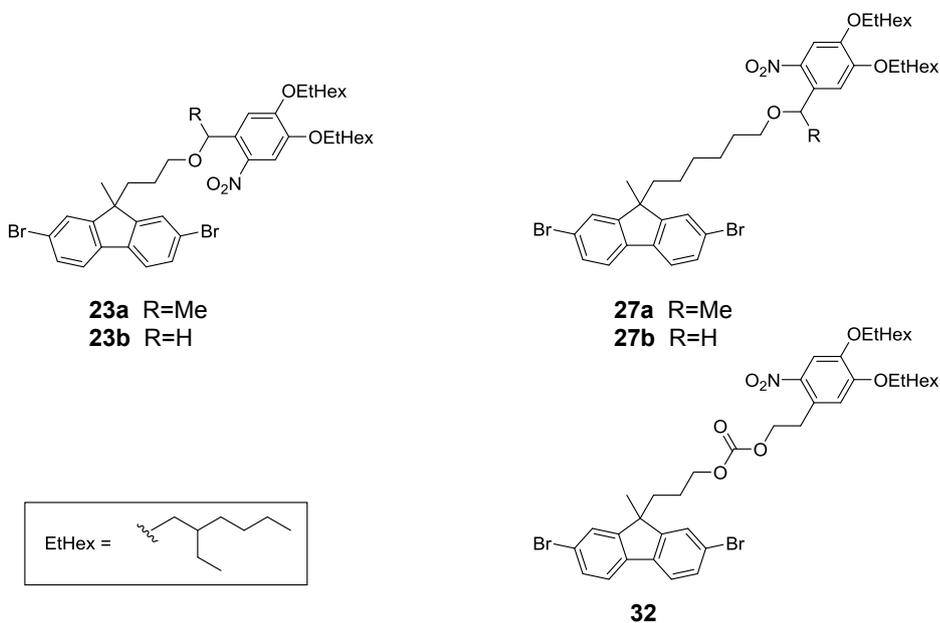
#### 3.1.3.2.2 Synthese des Monomers

Die Synthese des Monomers **32** erfolgt auch hier, wie bei den Ethern (Schema 17, Schema 18), ausgehend vom 2,7-Dibromfluoren **20**. Nach einer Vorschrift von HREHA *et al.* (2004)<sup>[74]</sup> wird zunächst 2,7-Dibrom-9-(3-hydroxypropyl)-9-methylfluoren **31** synthetisiert. Dieser Alkohol **31** wird dann nach einer Vorschrift von BUHLER (2004)<sup>[76]</sup> mit Diphosgen und der Schutzgruppe **30** zum Monomer **32** umgesetzt.



**Schema 20.** Synthese des Monomers **32** mit *o*-Nitrophenethyl-Schutzgruppe.

Im Unterschied zu den zuvor gezeigten Monomeren (Ethern) weist dieses Monomer eine Carbonat-Verknüpfungseinheit auf, da der Abspaltmechanismus eine Abgangsgruppe an dieser Stelle erfordert (Schema 12). Abbildung 24 zeigt noch einmal in einer Übersicht die synthetisierten Monomere.



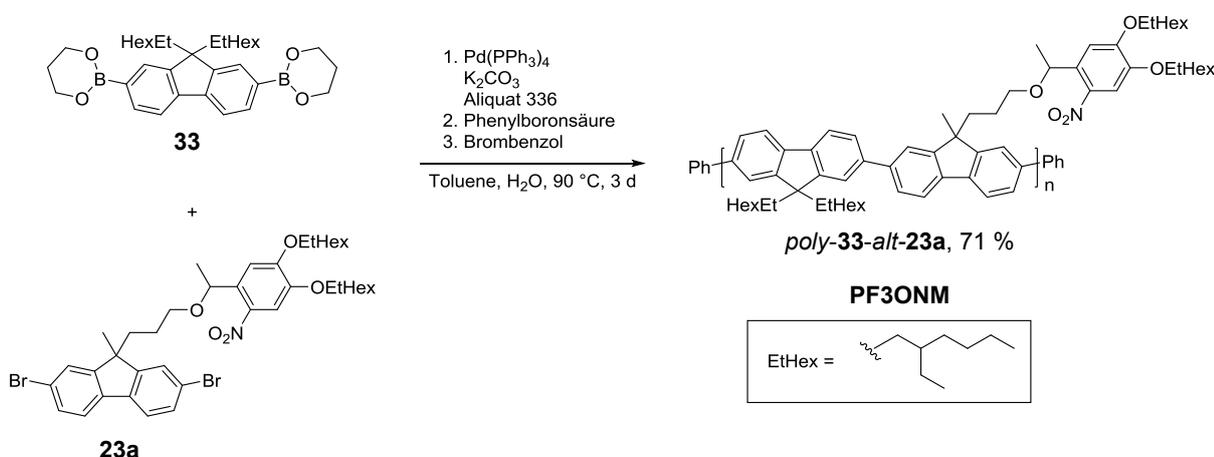
**Abbildung 22.** Übersicht der synthetisierten Monomere mit *o*-Nitrobenzyl- und *o*-Nitrophenethylschutzgruppe (unten).

### 3.1.3.3 Synthese der Polymere mit photolabilen Schutzgruppen

Alle Monomere mit photolabilen Schutzgruppen wurden mittels SUZUKI-Polymerisation zu alternierenden Copolymeren umgesetzt. Polymerisationen nach KUMADA und YAMAMOTO kamen nicht in Frage, da deren Synthesebedingungen zur Reduktion der Nitroaromaten führen bzw. andere unerwünschte Nebenreaktionen hervorrufen.

#### 3.1.3.3.1 Synthese der Polyfluorene mit *o*-Nitrobenzylschutzgruppe und Propyllinker

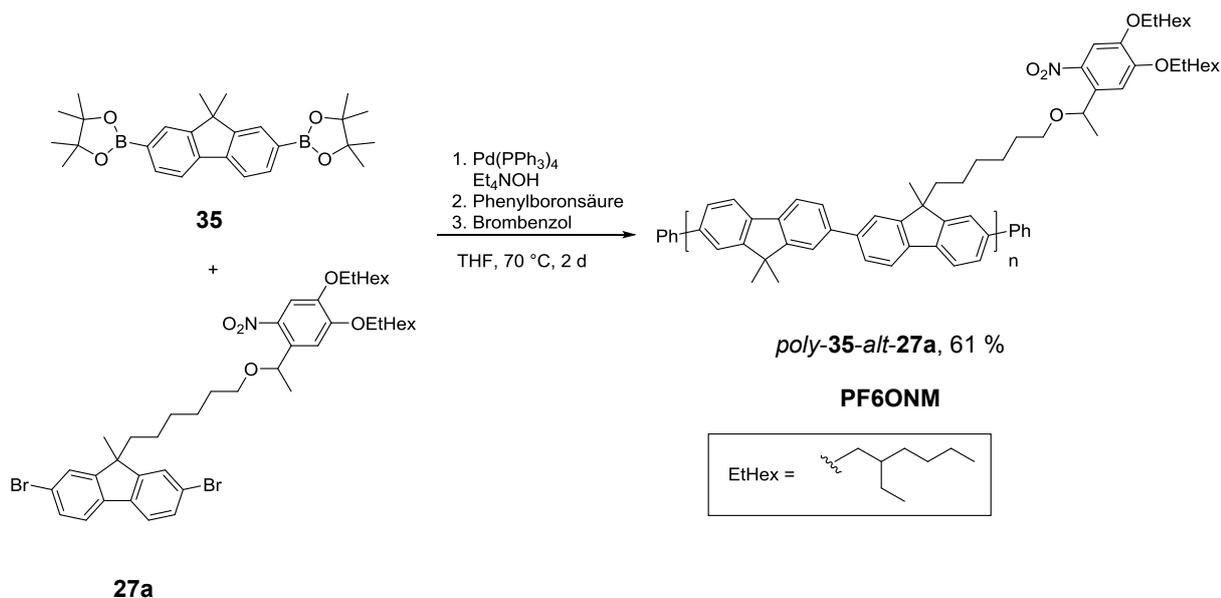
Die Synthese der Polyfluorene mit *o*-Nitrobenzylschutzgruppe und Propyllinker (*poly-33-alt-23a* und *poly-34-alt-23b*) erfolgte via SUZUKI-Polymerisation. In Schema 21 sind die Reaktionsbedingungen der SUZUKI-Polymerisation nach einer Vorschrift von HUANG *et al.* (2004) dargestellt.<sup>[77]</sup> Es werden die Monomere **23a** und **33** nach der herkömmlichen Variante mit 2 M wässriger Natrium- bzw. Kaliumcarbonatlösung als Base in Toluol bei 90 °C zu *poly-33-alt-23a* (**PF3ONM**) umgesetzt. Das Monomer **33** wurde kommerziell erworben und wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Methanol aufgereinigt und Kleinstpartikel über ein PTFE-Spritzenfilter (0.45 µm) abgetrennt. Durch GPC-Analytik (Gel-Permeations-Chromatographie gegen Polystyrol-Standards in Chloroform) konnten für *poly-33-alt-23a* folgende Molmassen ermittelt werden:  $M_n = 2200$  g/mol und  $M_w = 3100$  g/mol. Der Polydispersitätsindex (PDI) liegt bei 1.41. Dieser recht kleine PDI zeugt von einer geringen Breite der Verteilung der Molmassen. Der PDI bei Stufenwachstumsreaktionen, wie der SUZUKI-Polymerisation, liegt theoretisch bei 2. Die die nicht sehr großen Molmassen lassen eher auf ein Oligomer (Pentamer) schließen. Weitere Polymerisationsversuche nach dieser Variante lieferten nur Dimere.



Schema 21. Synthese von *poly-33-alt-23a* (**PF3ONM**) mittels SUZUKI-Polymerisation.

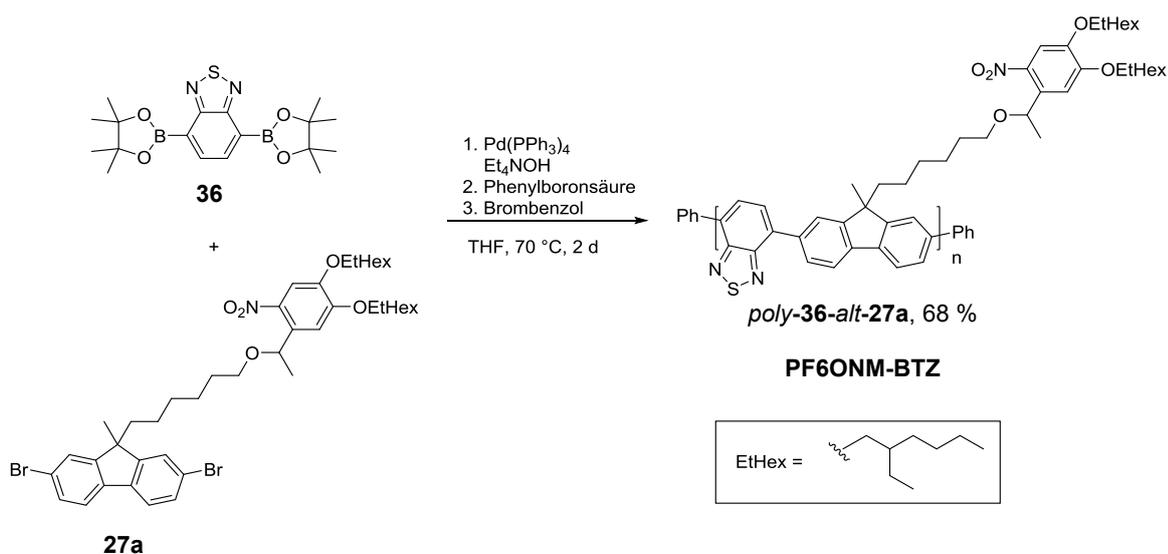


## Ergebnisse und Diskussion



**Schema 23.** Synthese von *poly-35-alt-27a* (**PF6ONM**) mittels SUZUKI-Polymerisation.

Das Problem was diese Synthesevariante u. a. mit sich bringt – es werden relativ schnell große Molmassen erzeugt, so dass das Polymer trotz löslichkeitsvermittelnder Seitenketten nicht mehr oder sehr schlecht löslich ist. So lieferten die ersten Polymerisationsansätze nach Schema 23 unlösliche Polymere. Die Kontrollfällungen aus Methanol, Essigester und THF bzw. die Reaktionsverfolgung mittels analytischer GPC müssen in kürzeren Zeitintervallen erfolgen. Niedrigere Reaktionstemperaturen kamen hier nicht in Frage, da das Monomer **35** bei Temperaturen unterhalb von 70 °C bedeutend schlechter löslich ist als das Monomer **27a**. Diese Löslichkeitsunterschiede würden zu geringeren Polymerisationsgraden führen (Kapitel 2.2.2.2).



**Schema 24.** Synthese von *poly-36-alt-27a* (**PF6ONM-BTZ**) mittels SUZUKI-Polymerisation.

Die Reaktionszeiten variierten im Bereich von zwei bis zwölf Stunden. Die Angabe der Reaktionszeit im Reaktionsschema (Schema 23) beinhaltet die Reaktionszeit mit Endcapping-Prozedur. Schema 24 zeigt die Synthese des Copolymers *poly-36-alt-27a* (PF6ONM-BTZ). Das borylierte Benzothiadiazol **36** wurde nach einer Synthese-Vorschrift von ZHANG *et al.* (2007)<sup>[80]</sup> dargestellt. Die beiden Monomere **36** und **27a** wurden mittels Suzuki-Polymerisation umgesetzt. Das Rohpolymer wurde mehrmahlig aus Methanol ausgefällt in Chloroform gelöst, durch einen PTFE-Spritzenfilter (0.45 µm) von Partikeln befreit, aufkonzentriert und erneut aus Methanol ausgefällt. Es konnten mittels analytischer GPC folgende Molmasse bestimmt werden:  $M_n = 10600$  g/mol und  $M_w = 18500$  g/mol. Der Polydispersitätsindex liegt bei 1.74. Die Synthese von alternierenden Fluoren-Copolymeren (Donor-Akzeptor-Copolymer) mit Benzothiadiazol lieferten bei weitem nicht die Molmassen, wie die Fluoren-Homopolymere. Der Grund hierfür ist, dass das Monomer **36** schlechter löslich ist als das Monomer **27a**. Beide Komponenten zeigen somit ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten, was zu geringeren Molmassen führt (Kapitel 2.2.2.2).

### 3.1.3.4 Übersicht der synthetisierten Polymere mit photolabilen Schutzgruppen

Die SUZUKI-Polymerisationen mit Tetraethylammoniumhydroxid als Base und THF als Lösemittel lieferten Polymere mit relativ großen Molekulargewichten. Abbildung 23 zeigt die synthetisierten Polymere mit photolabiler Schutzgruppe noch einmal in einer Übersicht.

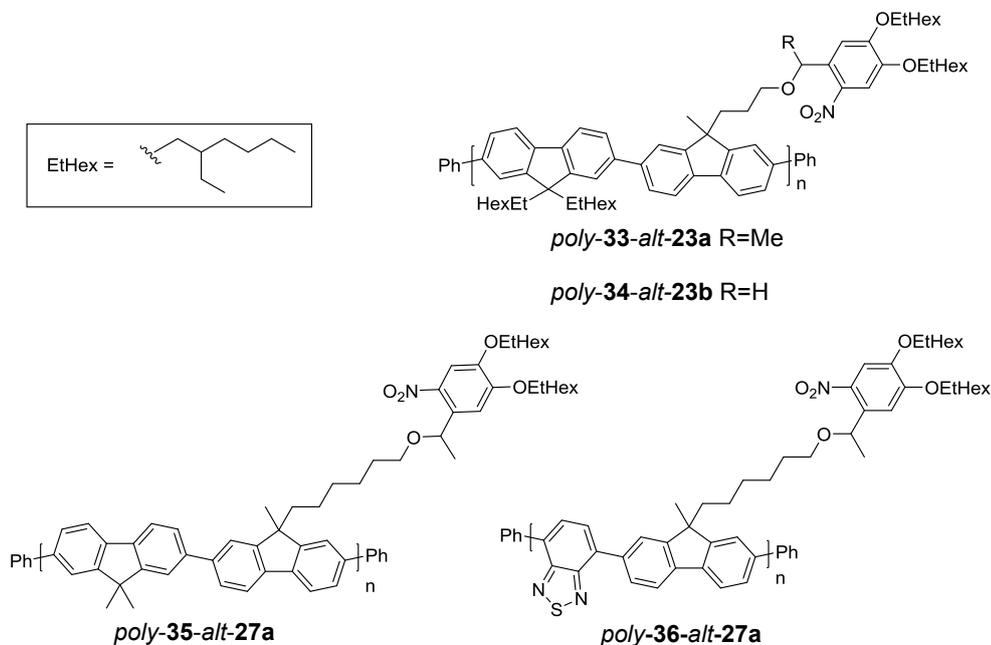


Abbildung 23. Übersicht der synthetisierten PhoSol-Polymere.

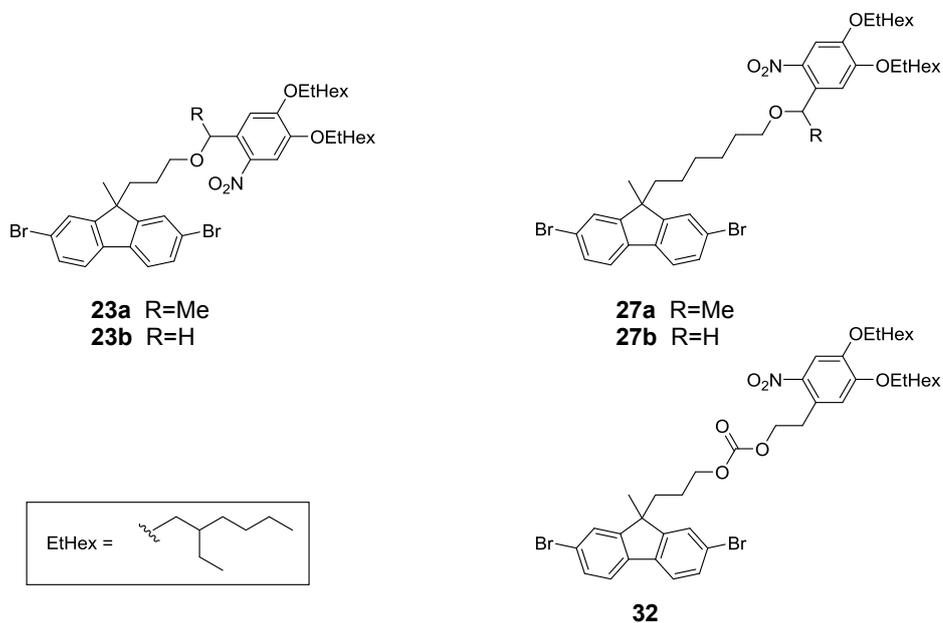
## Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 2 sind alle Daten zu den synthetisierten Polymeren (Abbildung 23) noch einmal zusammengefasst. Die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften werden im folgenden Kapitel untersucht.

**Tabelle 2.** Daten-Übersicht der synthetisierten Polymere mit photolabiler Schutzgruppe (PhoSol).

Verbindung	Ausbeute [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI
<i>poly-33-alt-23a</i> <b>PF3ONM</b>	71	2200	3100	1.41
<i>poly-34-alt-23b</i> <b>PF3ONB</b>	63	15700	41000	2.61
<i>poly-35-alt-27a</i> <b>PF6ONM</b>	61	67400	218000	3.23
<i>Poly-36-alt-27a</i> <b>PF6ONM-BTZ</b>	68	10600	18500	1.74

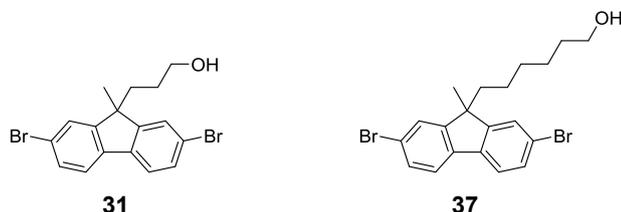
### 3.1.4 Photophysikalische und photochemische Untersuchungen der Monomere/Polymer



**Abbildung 24.** Übersicht der synthetisierten Monomere mit *o*-Nitrobenzyl- und *o*-Nitrophenethylschutzgruppe (unten).

Im folgenden Abschnitt werden die synthetisierten Monomere auf ihre photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 24 zeigt noch einmal die synthetisierten Monomere mit photolabiler und löslichkeitsvermittelnder Schutzgruppe

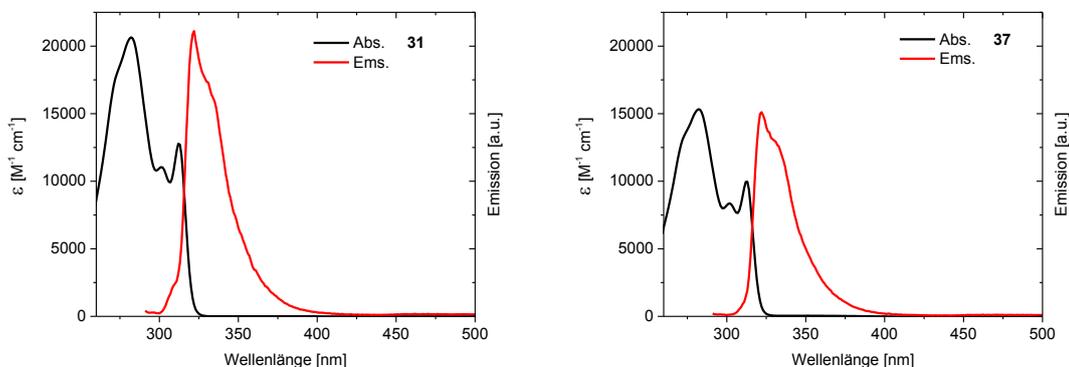
(PhoSol) in Übersicht. Die Monomere werden in Lösung photochemisch auf ihre Eignung in Halbleitermaterialien (Polymeren) untersucht. Abbildung 25 zeigt die Fluorenalkohole 2,7-Dibrom-9-(3-hydroxypropyl)-9-methyl-fluoren **31** und 2,7-Dibromo-9-(3-hydroxyhexyl)-9-methyl-fluoren **37** (Monomere in entschützter Form).



**Abbildung 25.** Übersicht der Fluorenalkohole 2,7-Dibrom-9-(3-hydroxypropyl)-9-methyl-fluoren **31** und 2,7-Dibromo-9-(3-hydroxyhexyl)-9-methyl-fluoren **37**.

### 3.1.4.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie der Monomere mit PhoSol

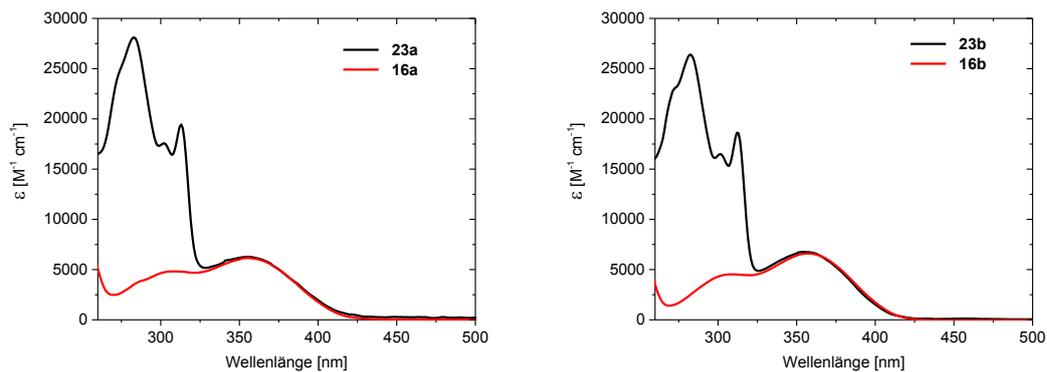
Abbildung 26 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der Fluorenalkohole **31** und **37** in Dichlormethan (DCM). Die Alkohole stellen die Monomere in ihrer jeweiligen entschützten Form dar. Im Gegensatz zu den Monomeren mit photolabiler Schutzgruppe sind die freien Alkohole fluoreszent. Sie haben ein Emissionsmaximum bei  $\lambda \sim 320$  nm.



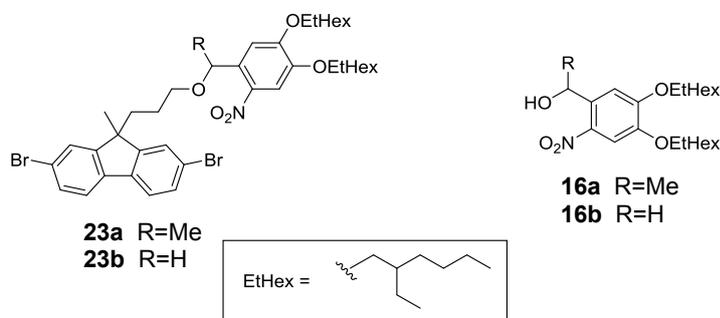
**Abbildung 26.** Links: Absorptions- und Emissionsspektrum des Fluorenalkohols **31**. Rechts: Absorptions- und Emissionsspektrum des Fluorenalkohols **37** (Die Spektren wurden in DCM aufgenommen).

In Abbildung 27 sind die Absorptionsspektren der Monomere mit Propyllinker **23a** und **23b**, und der Schutzgruppen **16a** und **16b** (rot) dargestellt (in DCM). Die Monomere sind die Linearkombinationen aus Fluorenalkohol **31** und des jeweiligen *o*-Nitrobenzylalkoholderivats **16a** und **16b**. Der molare Extinktionskoeffizient bei  $\lambda \sim 350$  nm ist von den Monomeren und der jeweiligen Schutzgruppe nahezu identisch. Eine Emissionsbande ist hier nicht zu verzeichnen. Die intramolekulare Nitrogruppe löscht die Fluoreszenz.

## Ergebnisse und Diskussion

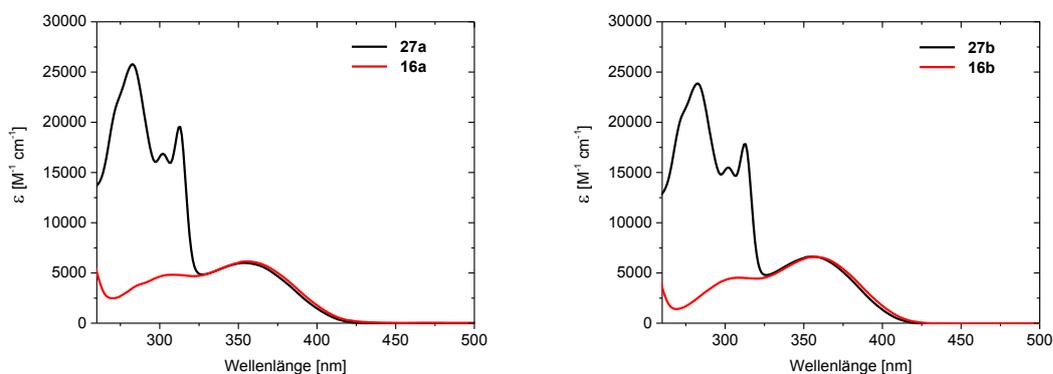


**Abbildung 27.** Links: Absorptionsspektren von Monomer **23a** und Schutzgruppe **16a**. Rechts: Absorptionsspektren von Monomer **23b** und Schutzgruppe **16b** (Die Spektren wurden in DCM aufgenommen).

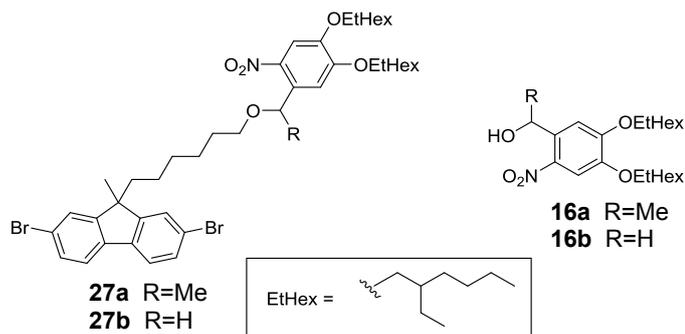


**Abbildung 28.** Monomere **23a/b** mit Propyllinker und der *o*-Nitrobenzylschutzgruppen **16a/b**.

Abbildung 29 zeigt die Absorptionsspektren der Monomere mit Hexyllinker **27a** und **27b**, sowie der Schutzgruppen **16a** und **16b** (rot) in DCM. Die Absorptionsspektren der Monomere geben ebenfalls eine Linearkombination vom Fluorengrundgerüst und Schutzgruppe wieder.



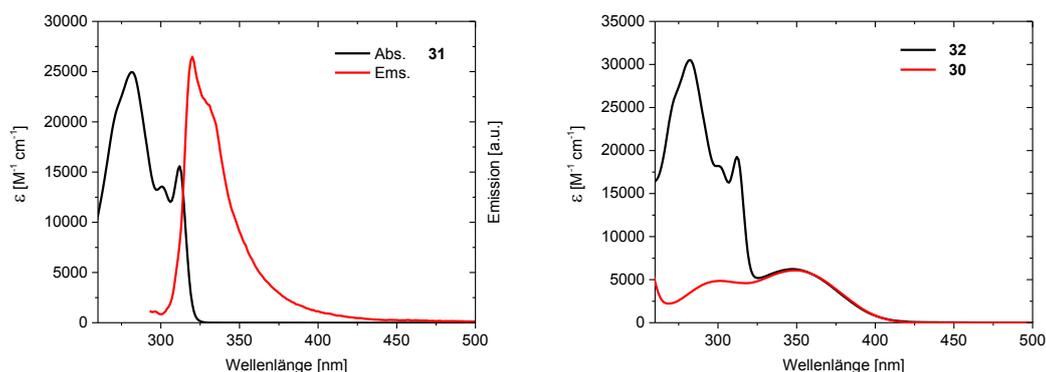
**Abbildung 29.** Links: Absorptionsspektren von Monomer **27a** und Schutzgruppe **16a**. Rechts: Absorptionsspektren von Monomer **27b** und Schutzgruppe **16b** (Die Spektren wurden in DCM aufgenommen).



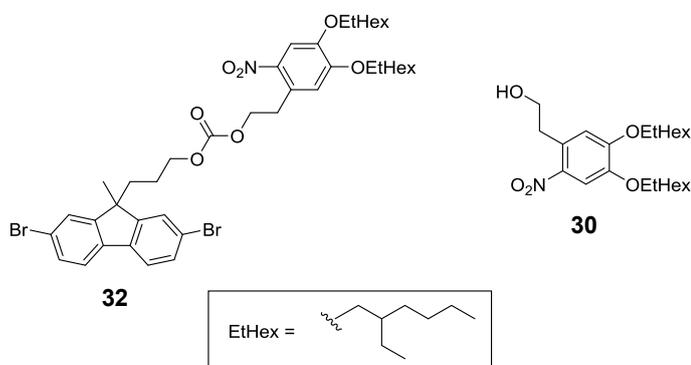
**Abbildung 30.** Monomere **27a/b** mit Hexyllinker und der *o*-Nitrobenzylschutzgruppen**16a/b**.

Der molare Extinktionskoeffizient bei  $\lambda \sim 350$  nm ist vom Monomer und der Schutzgruppe auch hier nahe zu identisch. Eine Emissionsbande ist hier nicht zu verzeichnen, was ebenfalls auf Fluoreszenzlöschung durch die Schutzgruppe zurückzuführen ist.

Abbildung 31 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum des Fluorenalkohols **31**, sowie des Monomers **32** mit Carbonatlinkereinheit und der *o*-Nitrophenethylschutzgruppe **30**.



**Abbildung 31.** Links: Absorptions- und Emissionsspektrum des Fluorenalkohols **31** Rechts: Absorptionsspektren von Monomer **32** und Schutzgruppe **30** (Spektren wurden in THF/MeOH 9:1 Vol.% aufgenommen).



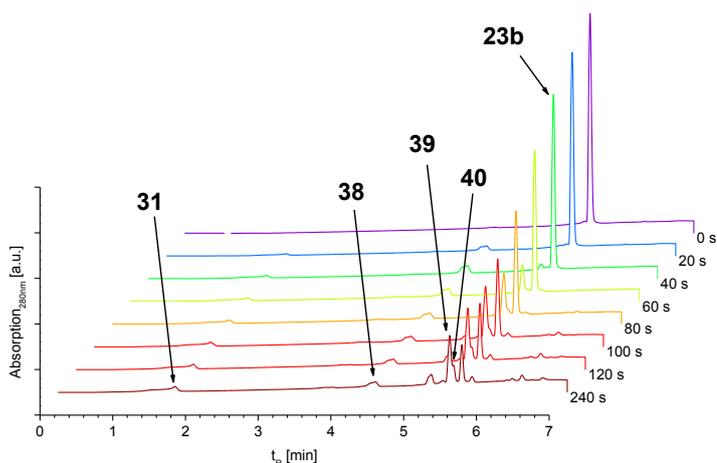
**Abbildung 32.** Monomer mit Carbonatlinkereinheit **32** und *o*-Nitrophenethylalkohol **30**.

Wie auch bei den Monomeren zuvor gezeigt, entspricht das Absorptionsspektrum des Monomers wieder der Linearkombination aus Fluoreneinheit und Schutzgruppe, was der molare Extinktionskoeffizient bei  $\lambda \sim 350$  nm wieder gibt. Die Spektren wurden im Gegensatz zu den zuvor gezeigten, in einem Gemisch aus THF und Methanol (9:1 Vol.%) aufgenommen.

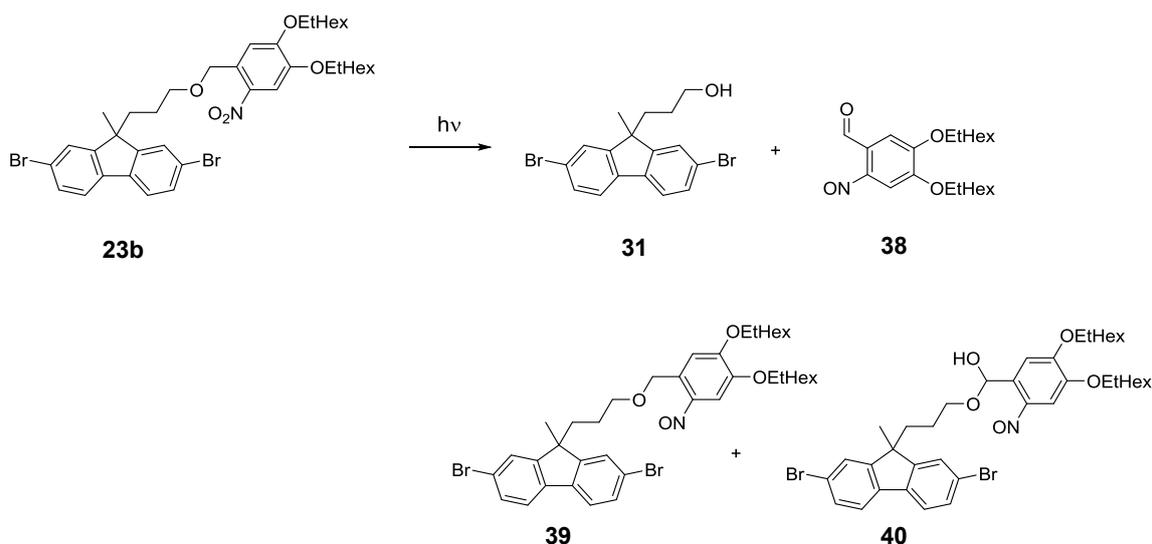
### 3.1.4.2 Photochemische Untersuchungen in Lösung

In diesem Abschnitt wird das Abspaltverhalten der photolabilen Schutzgruppen in Lösung untersucht. Es wurden  $\sim 80$   $\mu$ M Lösungen der jeweiligen Monomere in DCM bzw. THF/MeOH (9:1 Vol.%) bei 350 nm (Absorptionsbereich der Schutzgruppe) in einem Quarzzyylinder in bestimmten Zeitintervallen bestrahlt. Anschließend wurde ein aliquoter Teil der Lösung mittels UHPLC-MS (linearer Gradient in Acetonitril-Wasser 10-100%, 0.6 ml/min) untersucht. Die Halbwertszeiten bzw. Reaktionsquantenausbeuten wurden durch Integration der abnehmenden Peaks der Ausgangsmaterialien (Monomere) bestimmt (5.1).<sup>[81]</sup> Die Quantifizierung der Integrale erfolgte zuvor mittels Kalibriergerade.

Abbildung 33 zeigt die UHPLC-Chromatogramme zu verschiedenen Bestrahlzeiten des Monomer **23b** mit Propyllinker in wasserfreiem DCM bei 350 nm. Das Experiment zeigt, dass die Abspaltung nicht quantitativ erfolgt. Mittels UHPLC-MS Analytik konnten Nebenprodukte nachgewiesen werden. In der Arbeit von WÖLL (2006)<sup>[82]</sup> werden ebenfalls Nebenprodukte diskutiert, die bei der Entschützung von Thioxanthon-Chromophoren entstehen. Schema 25 zeigt die Photolysereaktion von Monomer **23b** schematisch. Zu sehen sind die eigentlichen Hauptprodukte der Fluorenalkohol **31** und der Nitrosobenzaldehyd **38**. Bei den Nebenprodukten handelt es sich um einen Nitrosoether **39** und ein Nitrosohalbacetal **40** (Schema 25). Bei längerer UV-Exposition sind vermehrt nicht identifizierbare Nebenprodukte zu verzeichnen und eine weitere Zunahme der Nitrosoether-Spezies **39**. Die Schutzgruppe **16b** zeigt in Lösung ein schlechtes Abspaltverhalten. Eine spätere Anwendung an einem Halbleitermaterial könnte zu Problemen führen. Die hohe Reaktivität des Nitrosobenzaldehyds stellt ein weiteres Problem dar. Es ist bekannt, dass Nitroso-Spezies mit Dienen bzw. konjugierten  $\pi$ -Systemen Hetero-Diels-Alder-Reaktionen eingehen und somit Polymerdefekte erzeugen.<sup>[75, 83]</sup>

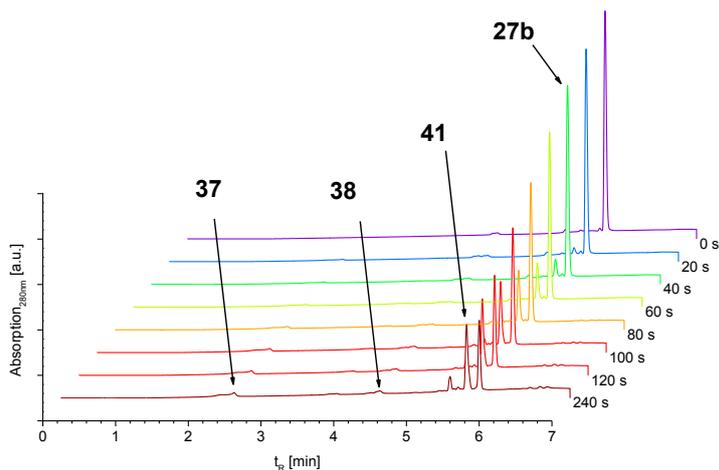


**Abbildung 33.** UHPLC von Monomer **23b** in wasserfreiem DCM nach unterschiedlichen Bestrahlungsdauern bei mit 350 nm ( $I = 3.36 \text{ W/m}^2$ ).



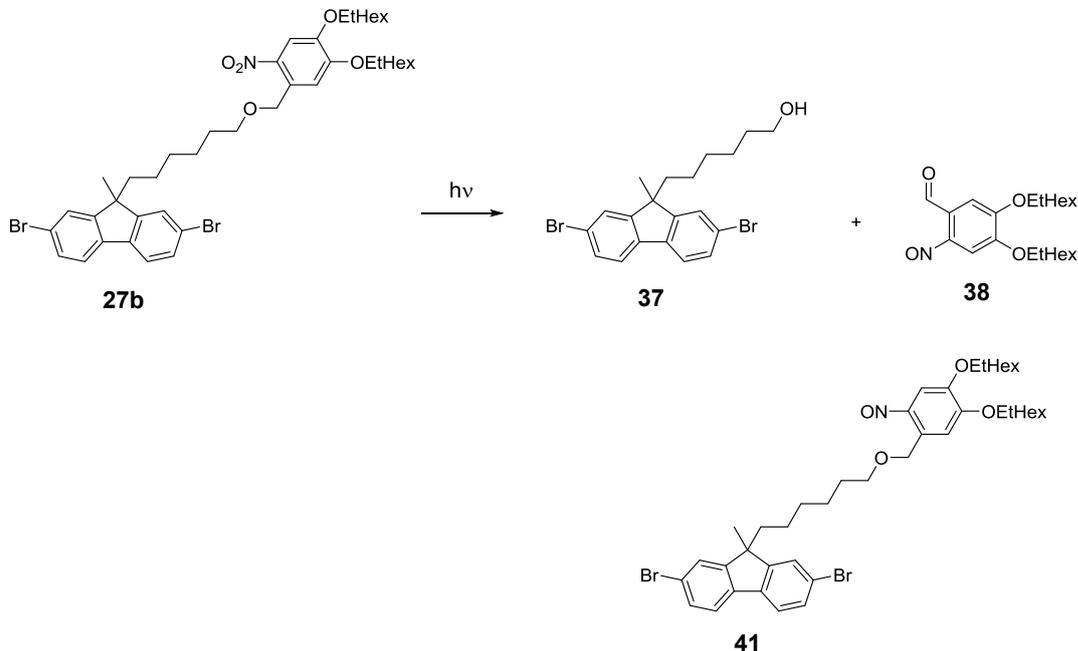
**Schema 25.** Schematische Darstellung der Photolysereaktion von Monomer **23b** mit Nebenprodukten **39** und **40**.

Abbildung 34 zeigt die UHPLC-Chromatogramme zu verschiedenen Bestrahlzeiten von Monomer **27b** mit Hexyllinker in wasserfreiem DCM bei 350 nm in bestimmten Zeitintervallen. Auch hier erfolgt die Abspaltung nicht quantitativ. Mittels UHPLC-MS Analytik konnte hier ein Nebenprodukt nachgewiesen werden. Anders als beim Monomer **23b** entsteht als Nebenprodukt hier nur die Nitrosoetherspezies **41** (Schema 26).



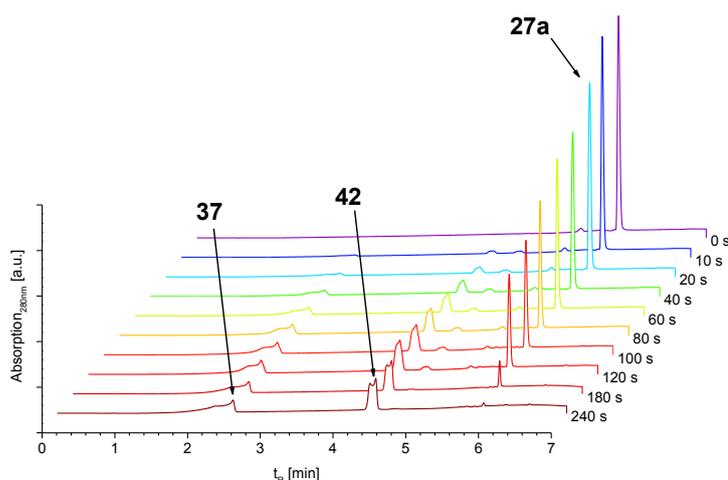
**Abbildung 34.** UHPLC von Monomer **27b** in wasserfreiem DCM nach unterschiedlichen Bestrahlungsdauern mit 350 nm ( $I = 3.36 \text{ W/m}^2$ ).

Der entsprechende Fluorenalkohol **37** und der Nitrosobenzaldehyd **38** entstehen hier nur in geringen Mengen. Auch an dem Monomer **27b** mit Hexyllinker erweist sich die Schutzgruppe **16b** in Lösung als nicht sonderlich geeignet.



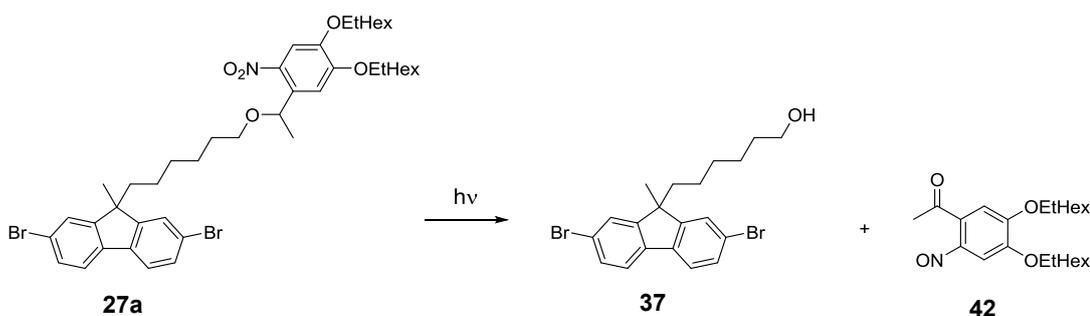
**Schema 26.** Schematische Darstellung der Photolysereaktion von Monomer **27b** mit Nebenprodukt **41**.

Die folgende Abbildung 35 zeigt die UHPLC-Chromatogramme zu verschiedenen Bestrahlzeiten von Monomer **27a**. Die Abspaltung der photolabilen Schutzgruppe **16a** verläuft hier im Gegensatz zu den beiden vorherigen vollständig ab.



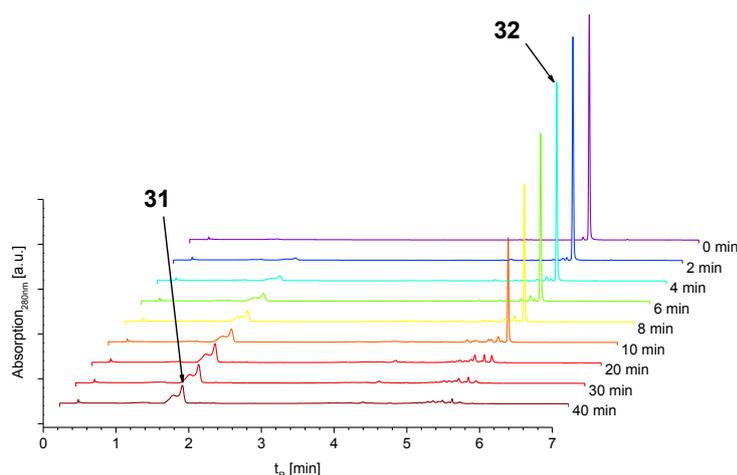
**Abbildung 35.** UHPLC von Monomer **27a** in wasserfreiem DCM nach unterschiedlichen Bestrahlungsdauern mit 350 nm ( $I = 3.36 \text{ W/m}^2$ ).

Die Abspaltung der photolabilen Schutzgruppe **16a** liefert den Fluorenalkohol **37** und den Nitrosoacetophenon **42**. Es konnte eine Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  von 55 s ermittelt werden. Die Reaktionsquantenausbeute liegt bei  $\Phi_R = 0.16$ . Die Schutzgruppe **16a** erweist sich somit als aussichtsreicher Kandidat für die Verwendung an einem Halbleitermaterial, zumal das Nitrosoacetophenon **42** eine weitaus geringere Reaktivität aufweist, als der Nitrosobenzaldehyd **38**.



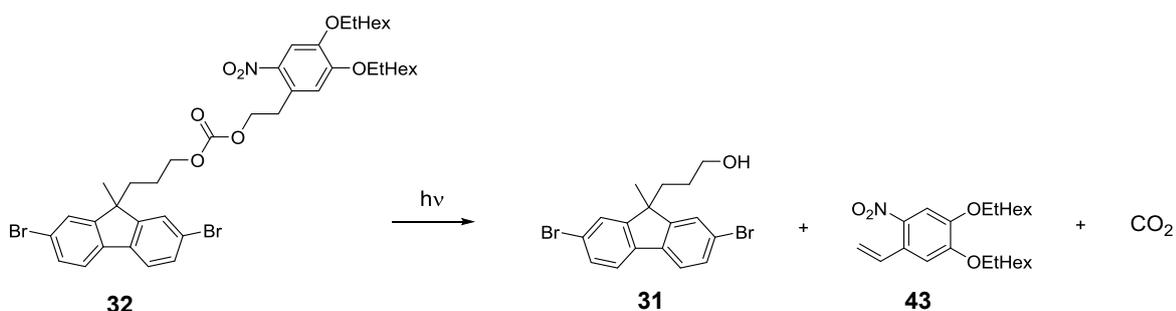
**Schema 27.** Schematische Darstellung der Photolysereaktion von Monomer **27a**.

Abbildung 36 zeigt zeigt die UHPLC-Chromatogramme zu verschiedenen Bestrahlzeiten des Monomers **32** mit Carbonatlinker in einem Gemisch aus THF/MeOH (9:1 Vol.%). Zu sehen ist hier die Zunahme des Fluorenalkohols **31** (Schema 28). Die Nitrostyrolbenzol-Spezies **43** konnte mit der verwendeten UHPLC-Methode nicht nachgewiesen werden. Die Abspaltung verläuft auch hier quantitativ ab. Die Abspaltung verläuft hier deutlich langsamer ab und es sind Additive in Form von protischen Lösemitteln notwendig. Eine Abspaltung in trockenen aprotischen Lösemitteln konnte nicht nachgewiesen werden.



**Abbildung 36.** UHPLC von Monomer **32** in THF/MeOH (9:1 Vol.%) nach unterschiedlichen Bestrahlungsdauern mit 350 nm ( $I = 3.36 \text{ W/m}^2$ ).

Ein wichtiges Kriterium für die spätere Verwendung in ein Halbleitermaterial konnte somit nicht erfüllt werden. Die *o*-Nitrophenethylschutzgruppe eignet sich somit nicht für die Verwendung an Halbleitermaterialien für die organische Elektronik. Es konnte eine Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  von 180 s und eine Reaktionsquantenausbeute von  $\Phi_R = 0.02$  ermittelt werden. In der Publikation von SCHEKLE *et al.* (2014)<sup>[84]</sup> wird für eine ähnliche Struktur eine annähernd gleiche Halbwertszeit und Reaktionsquantenausbeute ermittelt.



**Schema 28.** Schematische Darstellung der Photolysereaktion von Monomer **32** in THF/MeOH (9:1 Vol.%).

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Halbwertszeiten und Reaktionsquantenausbeuten der Monomere, bei denen die Abspaltung nach Reaktion erster Ordnung verläuft. Abbildung 37 zeigt die Konzentrations-Zeit-Diagramme der Monomere **27a** und **32**. Die jeweiligen Konzentrationen wurden mittels Integration der Peak-Flächen bestimmt. Geeignet erweist sich nach den genannten Kriterien (Kapitel 3.1.2) aber nur das Monomer **27a** bzw. die Schutzgruppe **16a** mit der Methylgruppe in benzyli-scher-Position.

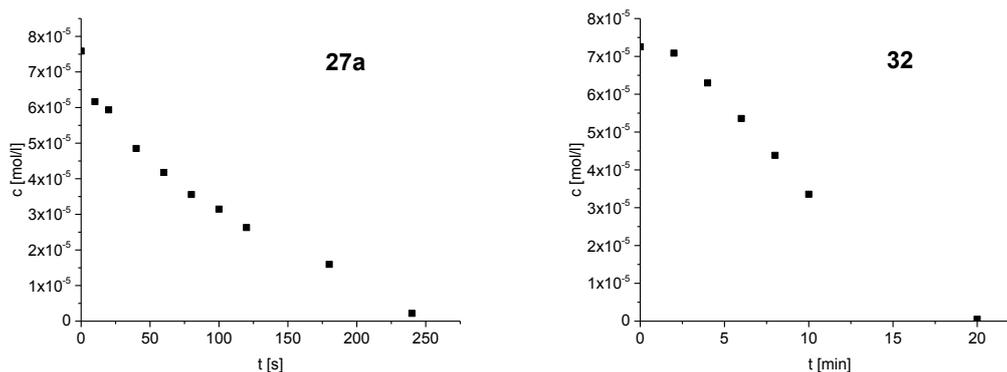


Abbildung 37. Konzentrations-Zeit-Diagramme. Links: Monomer **27a**. Rechts: Monomer **32**.

Tabelle 3. Übersicht der Halbwertszeiten und Reaktionsquantenausbeuten von Monomer **27a** (DCM) und **32** (THF/MeOH, 9:1 Vol.%).

Verbindung	$\epsilon_{350\text{nm}}$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	$\tau_{1/2}$ [s]	$\Phi_R$ [%]
<b>27a</b>	6400	55	16
<b>32</b>	6300	180	2

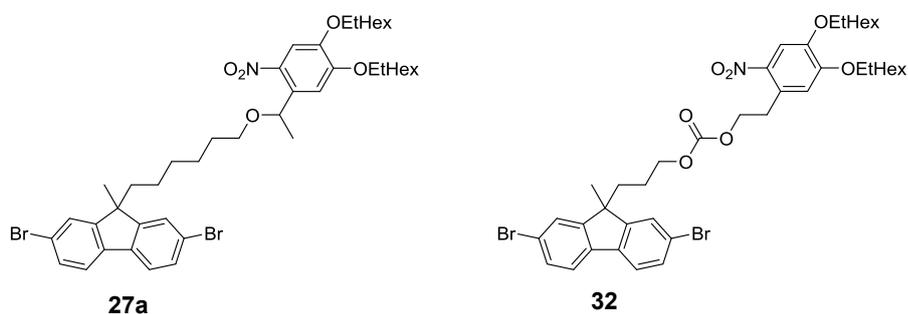
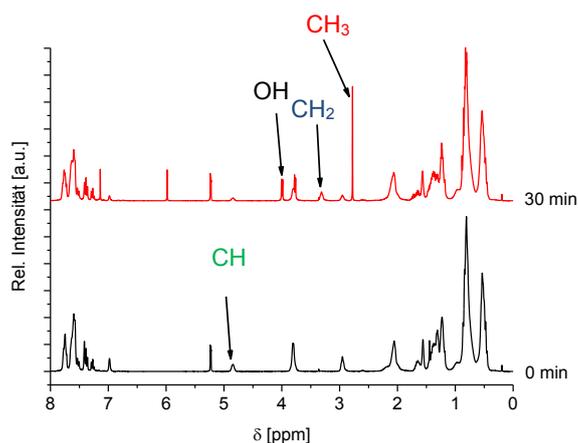
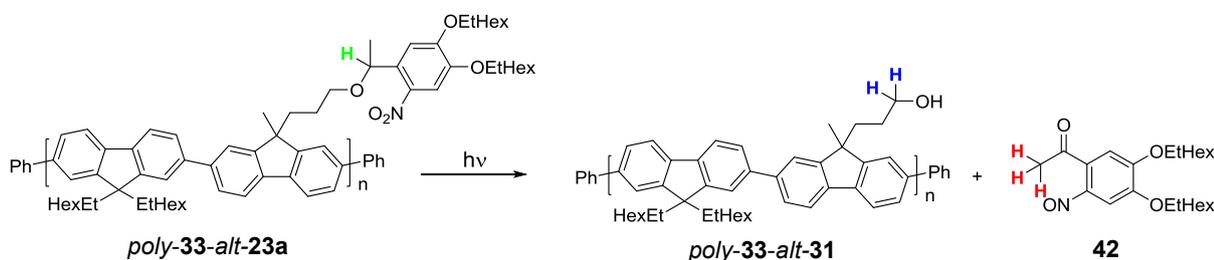


Abbildung 38. Übersicht der Monomere (links: Monomer mit *o*-Nitrobenzyl-Schutzgruppe **27a**, rechts: Monomer **32** mit *o*-Nitrophenethylschutzgruppe und Carbonatlinkereinheit) bei denen die Abspaltung der Schutzgruppe nach Reaktion erster Ordnung verläuft.

Das synthetisch schwer zugängliche Monomer **23a** wurde photochemisch in Lösung nicht untersucht. Es wurde direkt als Polymer in Lösung in hoher Konzentration bei 350 nm bestrahlt ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 50 mg/1.0 ml). Die NMR-Spektren nach unterschiedlichen Bestrahlzeiten (Abbildung 39) in deuteriertem DCM zeigen, dass die Abspaltung hier ebenfalls erfolgreich verläuft. Die jeweiligen relevanten Protonen (Schema 29) sind in Abbildung 39 farblich hervorgehoben.



**Abbildung 39.** NMR-Spektren der Photolysereaktion bei 0 min und nach 30 min von Polymer (*poly-33-alt-23a*) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Schema 29.** Photolyseexperiment vom Polyfluoren (*poly-33-alt-23a*) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Als nächster Schritt (Kap. 3.1.5) folgt die Untersuchung des Abspaltverhaltens der Schutzgruppen am Polymer im Film. Das Monomer **32** wurde aus den oben beschriebenen Gründen nicht zu einem Polymer umgesetzt (Kap. 3.1.2).

### 3.1.5 Untersuchung des Abspaltverhaltens der photolabilen Schutzgruppen am Polymer im Film

Die Polymere mit photolabiler und löslichkeitsvermittelnder Schutzgruppe wurden unter Luftsauerstoff und unter Schutzgasbedingungen auf das Abspaltverhalten der photolabilen Schutzgruppe im Festkörper untersucht. Die Polymere wurden mittels Rotationsbeschichtung (*spin coating*) aus Chloroform-Lösung (9 mg/ml) auf einen Glas-Objekträger aufgetragen. Die Schichtdicke wurde vor und nach der Bestrahlung (inkl. Waschung) bestimmt.

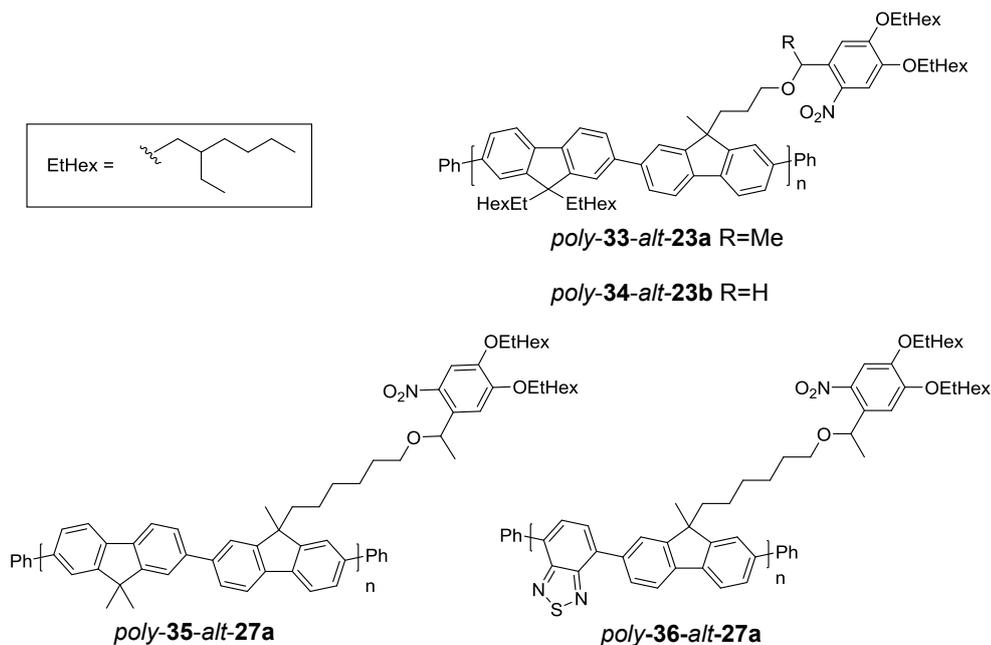


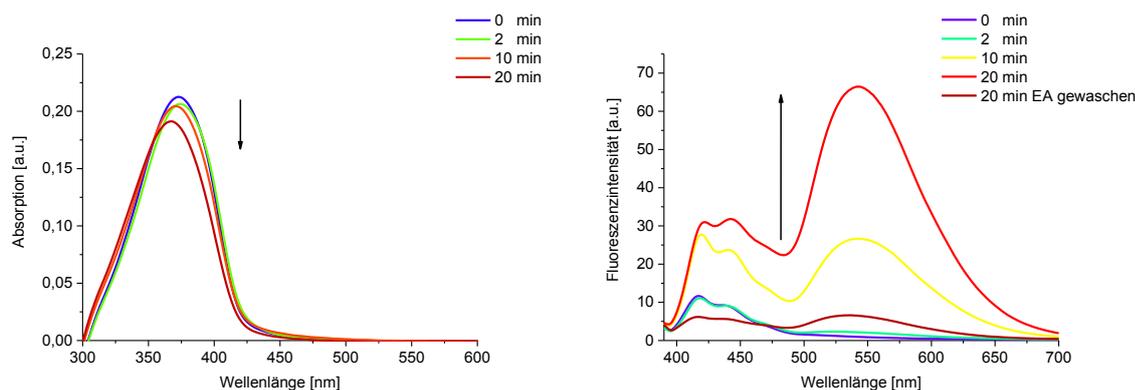
Abbildung 40. Übersicht der synthetisierten PhoSol-Polymere.

Das Abspaltverhalten im Film wurde UV-spektroskopisch und die Waschlösung mittels UHPLC-MS Analytik untersucht. Abbildung 40 zeigt die untersuchten Polymere mit photolabiler Schutzgruppe in einer Übersicht.

### 3.1.5.1 Abspaltung im Film unter Anwesenheit von Sauerstoff

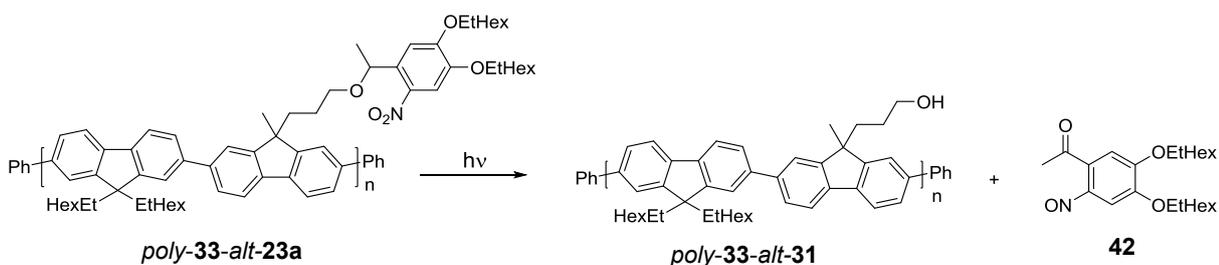
Abbildung 41 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von *poly-33-alt-23a* im Film nach den jeweiligen Bestrahlungszeiten an Luftsauerstoff. Die Schichtdickenbestimmung ergab vor der Bestrahlung 95 nm und nach 20 min Bestrahlzeit und anschließendem Waschen mit Ethylacetat 35 nm. Das synthetisierte Polyfluoren *poly-33-alt-23a* weist nur einen sehr geringen Polymerisationsgrad auf. Die Löslichkeitserniedrigung zeigt hier deswegen nur einen sehr geringen Effekt. Beim Waschen wurde hier ein Teil vom entschützten Polymer (*poly-33-alt-31*) mit abgewaschen, was auch die geringe Intensität im Emissionsspektrum (Abbildung 41) nach 20 min (Ethylacetat-Waschung) und die relativ geringe Schichtdicke nach der Waschung erklärt. Das nicht bestrahlte Polymer konnte mit Ethylacetat vollständig entfernt werden. Die Emissionsspektren nach verschiedenen Photolysezeiten von *poly-33-alt-23a* (Abbildung 41, rechts) zeigen eine allgemeine Zunahme der Fluoreszenzintensität, sowie eine zusätzlich auftretende Bande bei  $\lambda = 540$  nm.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 41.** Absorptions- und Emissionsspektren von *poly-33-alt-23a* zu den jeweiligen Bestrahlungszeiten.

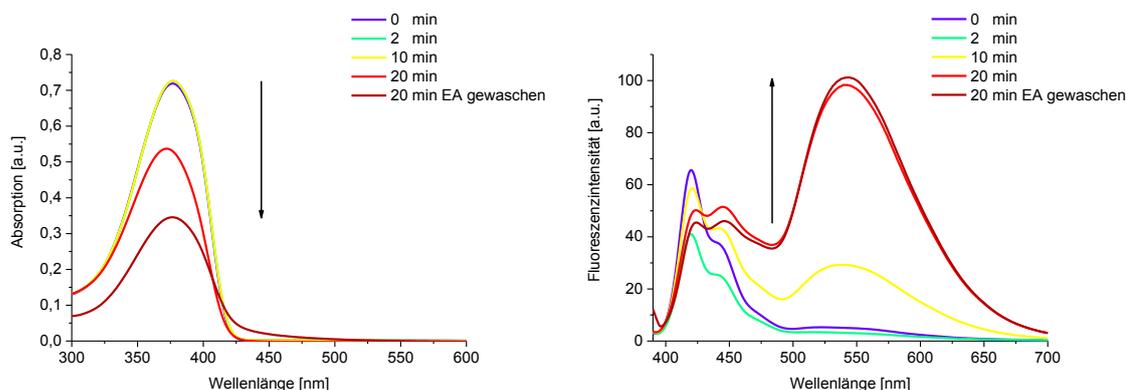
Die Zunahme der Fluoreszenzintensität bei  $\lambda \sim 420$  nm lässt Rückschlüsse auf die Abspaltung der photolabilen Schutzgruppe **16a** zu, da das Polymer mit Schutzgruppe bzw. das Monomer (siehe Kap. 3.1.4.1) mit photolabiler Schutzgruppe eine geringere Fluoreszenzintensität aufweist. Die Photolysereaktion (Schema 30) verläuft unter Anwesenheit von Sauerstoff mit auftretenden Nebenreaktionen ab. Die zusätzliche Fluoreszenzbande bei  $\lambda = 540$  nm bestätigt die in Kapitel 2.2.3 diskutierten UV-induzierten Ketodefekte an Polyfluoren. Der unter UV-Bestrahlung entstehende reaktive Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) und das entstehende Ozon führen u. a. zu den genannten Defekten am Polymer. Die Ergebnisse dieses Experiments decken sich mit denen von BLIZNYUK *et al.* (1998)<sup>[48a]</sup> publizierten. Die dort gezeigten UV-Spektren der Polyfluorene zeigen ebenfalls eine Emissionsbande bei  $\lambda \sim 540$  nm.



**Schema 30.** Schematische Darstellung der Photolysereaktion von *poly-33-alt-23a*.

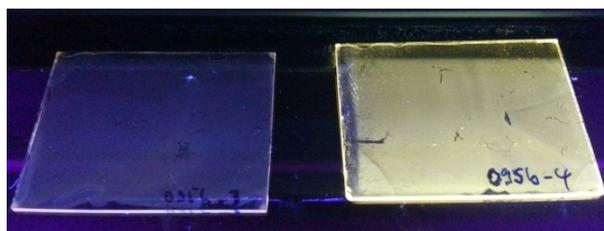
Die Nitrosospezies **42** konnte in der Waschlösung mittels UHPLC-MS Analytik nicht nachgewiesen werden. Unter diesen harschen Bedingungen sind schnelle Nebenreaktionen begünstigt, so dass die Nitrosospezies **42** Folgereaktionen (z. B. [2+2]-Cycloadditionen) eingehen kann.

Abbildung 42 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von Polyfluoren *poly-34-alt-23b* im Film nach den jeweiligen Bestrahlungszeiten an Luftsauerstoff. Die Schichtdicke des Films vor der Bestrahlung konnte mit 105 nm ermittelt werden. Nach 20-minütiger UV-Bestrahlung und anschließender Waschung mit Ethylacetat lag die Schichtdicke bei 65 nm. Wie auch beim vorherigen Experiment ist hier eine Zunahme der Fluoreszenzintensität und eine Bande bei  $\lambda \sim 540$  nm zu verzeichnen.



**Abbildung 42.** Absorptions- und Emissionsspektren von *poly-34-alt-23b* zu den jeweiligen Bestrahlungszeiten.

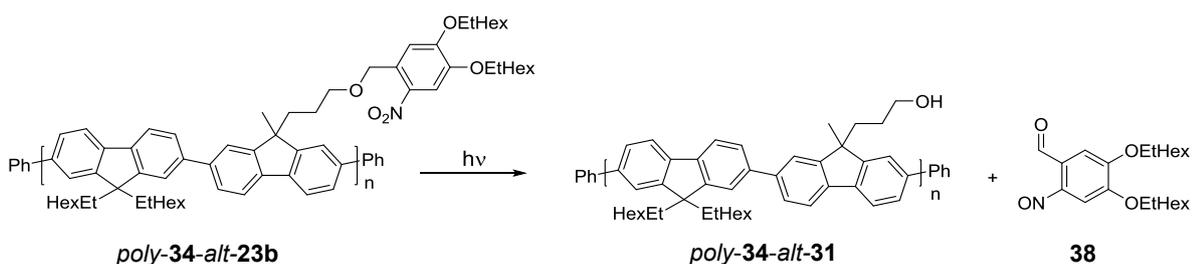
Erwartungsgemäß treten die Polymerdefekte unter Sauerstoffatmosphäre auch hier auf. Der weitaus reaktivere Nitrosobenzaldehyd **38** konnte im Waschrückstand nicht nachgewiesen werden. Das unbestrahlte Polymer konnte mit Ethylacetat vollständig vom Objektträger abgespült werden. Es wurde hier Ethylacetat verwendet, weil das Polyfluoren/Oligofluoren nur einen geringen Polymerisationsgrad aufweist (Tabelle 2, Seite 38). Auch hier wurden Nebenreaktionen postuliert, so dass die Detektion des Nitrosobenzaldehyd weitaus schwieriger ist, als in den zuvor gezeigten Experimenten in Lösung (Kap. 3.1.4.2), da der Nitrosobenzaldehyd **38** längerer und direkter Sauerstoff-Exposition ausgesetzt ist. Abbildung 43 zeigt ein Foto mit zwei polyfluorenbeschichteten Objektträgern vor und nach UV-Exposition an Luftsauerstoff. Der rechte Objektträger zeigt deutlich den Ketodefekt, anstatt einer blauen Fluoreszenz ist hier eine grün-gelbe Fluoreszenz zu verzeichnen.



**Abbildung 43.** Objektträger mit Polyfluoren *poly-34-alt-23b* (links: Ohne UV-Bestrahlung zeigt das Material eine schwache blaue Fluoreszenz, rechts: nach 20 min UV-Bestrahlung und Waschung mit Ethylacetat).

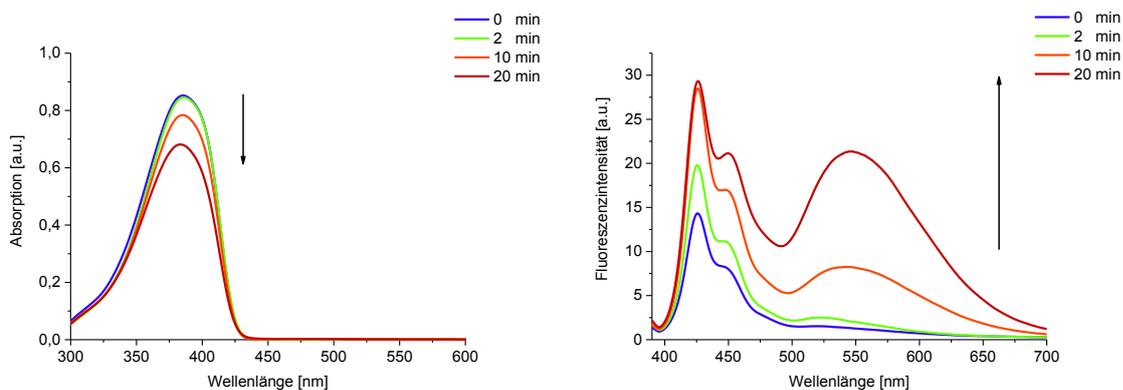
## Ergebnisse und Diskussion

Die gezeigte Abspaltung der Schutzgruppe **16b** von Monomer **23b** (Schema 25) läuft in Lösung nicht vollständig ab. Es können somit folgende Rückschlüsse gezogen werden: Die Abspaltung läuft hier ebenfalls nicht vollständig ab und dadurch geringere Stoffmengen des Nitrosobenzaldehyds **34** entstehen und eine Detektion erschweren. Die UV-Bestrahlung des Films weist zusätzlich das generelle Problem auf, dass Schutzgruppen im unteren Bereich des Films nicht quantitativ abgespalten werden können. Die Nitrosospezies können dort weitere Festphasen-Reaktionen eingehen und zusätzliche Defekte am Polymergrundgerüst erzeugen.

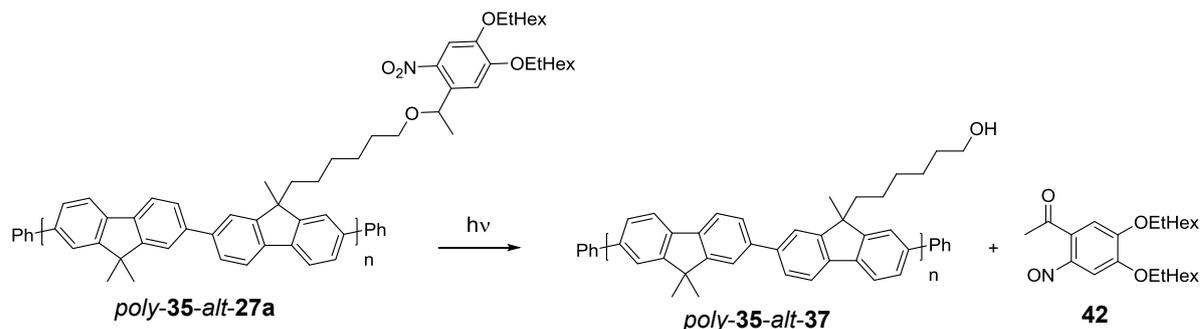


**Schema 31.** Schematische Darstellung der Photolysereaktion von *poly-34-alt-23b*.

Abbildung 44 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von Polyfluoren *poly-35-alt-27a* im Film nach den jeweiligen Bestrahlungszeiten an Luftsauerstoff. Die Schichtdicke vor der Bestrahlung wurde mit 103 nm und nach der Bestrahlung und Waschung mit Chloroform mit 85 nm bestimmt. Auch hier ist eine Fluoreszenzbande bei  $\lambda \sim 540$  nm zu verzeichnen, was auf die zuvor genannten Polymerdefekt an Luftsauerstoff schließen lässt.



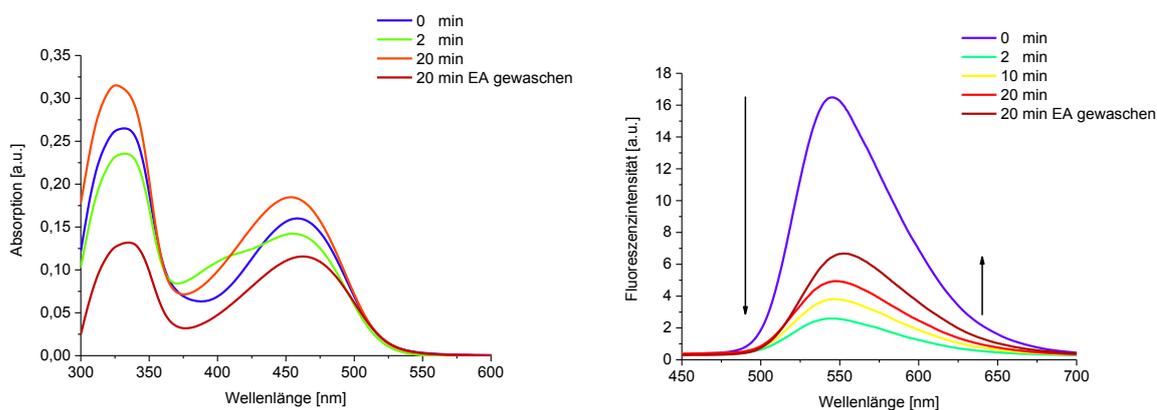
**Abbildung 44.** Absorptions- und Emissionsspektren von *poly-35-alt-27a* zu den jeweiligen Bestrahlungszeiten.



**Schema 32.** Schematische Darstellung der Photolysereaktion von *poly-35-alt-27a*.

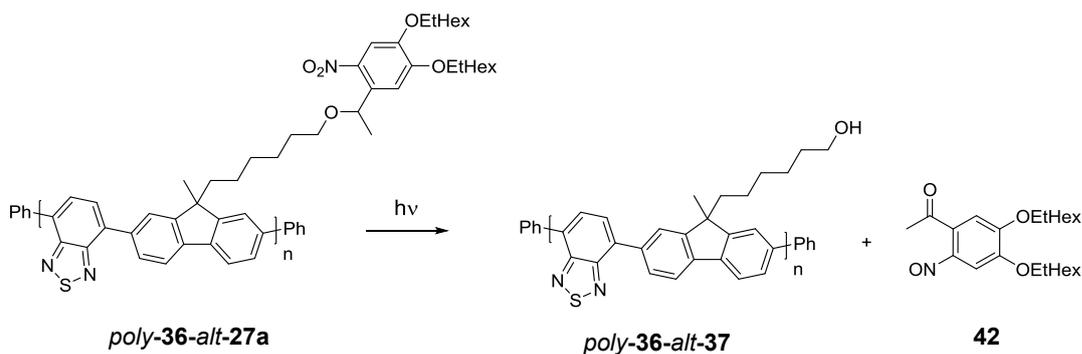
Die Nitrosoacetophenon-Spezies **42** konnte neben vielen anderen Nebenprodukten im Waschrückstand nachgewiesen werden (Schema 32). Die Schutzgruppe **16a** bzw. das Monomer mit Hexyllinker **27a** zeigen unter diesen harschen Bedingungen ein besseres Abspaltverhalten.

Abbildung 45 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von *poly-36-alt-27a* im Film nach den jeweiligen Bestrahlungszeiten an Luftsauerstoff. Die Schichtdicke vor der Bestrahlung wurde mit 99 nm und nach der Bestrahlung und Waschung mit Ethylacetat mit 66 nm bestimmt. Ohne UV-Bestrahlung konnte das Polymer *poly-36-alt-27a* vom Objekträger mit Ethylacetat herunter gewaschen werden. Die Löslichkeiterniedrigung konnte auch hier gezeigt werden. Es wurde hier ebenfalls Ethylacetat als Lösemittel verwendet, weil das Copolymer einen relativ geringen Polymerisationsgrad aufweist. Die UV-Exposition erfolgte hier ebenfalls unter Sauerstoffbedingungen. Ob die Polymerdefekte auch hier auftreten, kann durch die Bande bei 540 nm nicht explizit nachgewiesen werden, weil diese im Bereich der Fluoreszenz des Polymers *poly-36-alt-27a* selbst liegt.



**Abbildung 45.** Absorptions- und Emissionsspektren von *poly-36-alt-27a* zu den jeweiligen Bestrahlungszeiten.

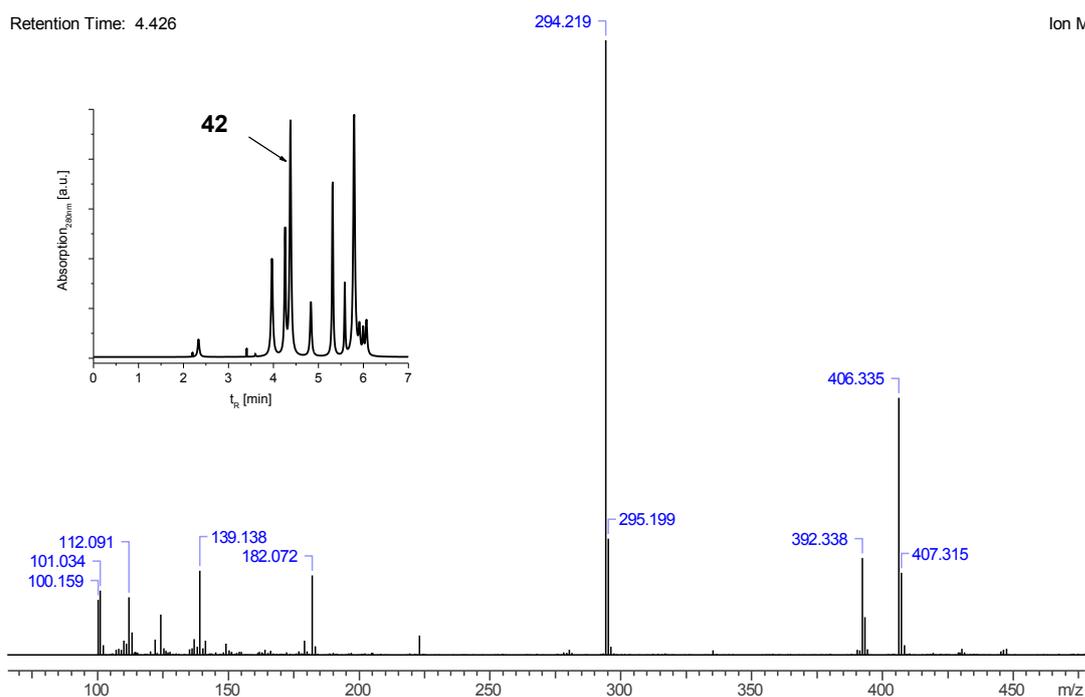
## Ergebnisse und Diskussion



**Schema 33.** Schematische Darstellung der Photolysereaktion von *poly-36-alt-27a*.

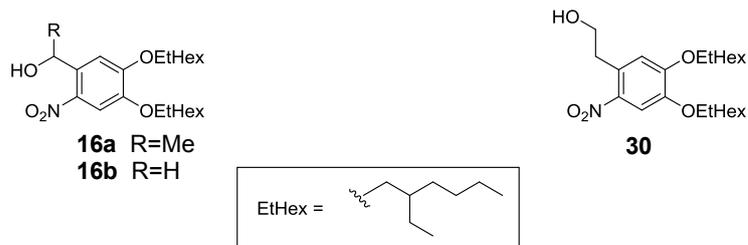
Der Waschrückstand wurde hier ebenfalls per UHPLC-MS Analytik untersucht. Das Nitrosoacetophenon **42** konnte auch hier nachgewiesen werden.

Abbildung 46 zeigt das Chromatogramm der UHPLC-MS-Analytik der Waschlösung vom Fluoren-Copolymer *poly-36-alt-27a* und das Massenspektrum des Acetophenons **42**. Neben dem Nitrosoacetophenon **42** ( $t_R = 4.4$  min) konnten eine Reihe von Nebenprodukten detektiert werden.



**Abbildung 46.** Massenspektrum (APCI,  $[M+H]^+$ ) des Nitrosoacetophenons **42** und Basislinienkorrigiertes Chromatogramm der UHPLC-Analytik der Waschlösung vom bestrahlten Copolymer *poly-36-alt-27a*.

Bei allen Polymeren konnte unter Anwesenheit von Sauerstoff eine Löslichkeiterniedrigung gezeigt werden. Unter diesen Bedingungen treten, wie auch zu erwarten, Defekte am Polymergerüst auf, die bei den Blauemittermaterialien nach der UV-Exposition eine Änderung der Fluoreszenz hervorrufen.



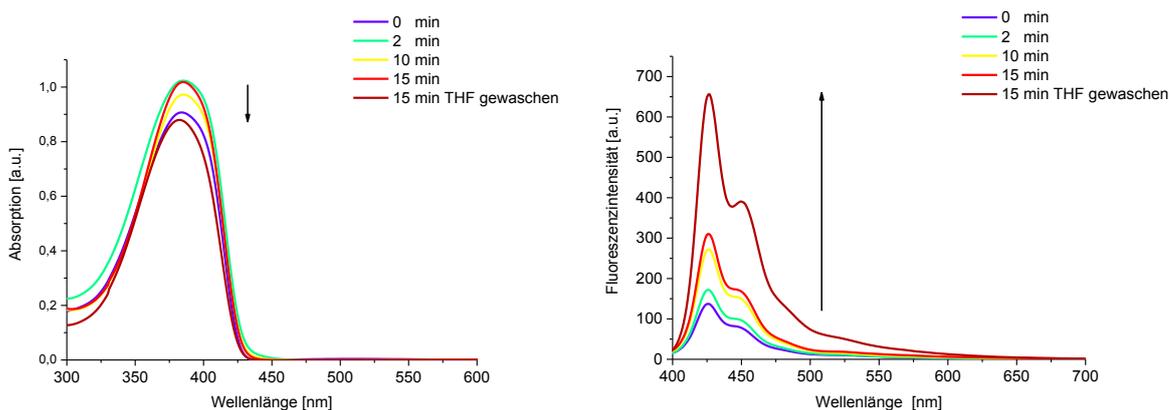
**Abbildung 47.** Übersicht der synthetisierten und untersuchten photolabilen Schutzgruppen mit Löslichkeitsvermittelnden Alkylresten.

Bei Materialien die im gleichen Bereich eine Fluoreszenz (Gelbemitter) zeigen, konnte der Ketodefekt nicht explizit nachgewiesen werden. Es hat sich gezeigt, dass von den untersuchten Schutzgruppen auf *o*-Nitrobenzyl- bzw. *o*-Nitrophenethylbasis **30** nur die Schutzgruppe **16a** für eine weitere Verwendung an einem Halbleitermaterial über eine Hexyllinkereinheit verknüpft in Frage kommt.

### 3.1.5.2 Abspaltung im Film unter Inertgasbedingungen

Das Abspaltverhalten der photolabilen Schutzgruppe wird abschließend noch unter Inertgasbedingungen ( $\text{N}_2$ ) untersucht. Die Bestrahlung erfolgte mit einer 365 nm UV-LED in der Glovebox. Die UV-spektroskopischen Untersuchungen und die Waschung mit THF erfolgten unter Luftsauerstoff.

Abbildung 48 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren des Bestrahlungsexperiments unter Stickstoff von Polyfluoren *poly-35-alt-27a* unter Zunahme der Fluoreszenzintensität.

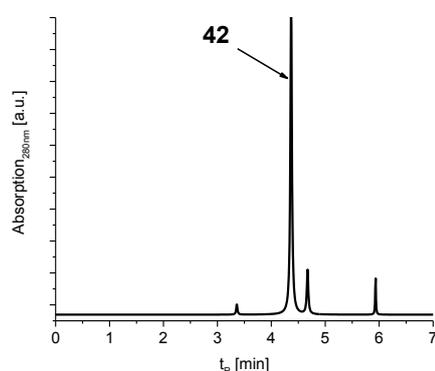


**Abbildung 48.** Absorptions- und Emissionsspektren von *poly-35-alt-27a* zu den jeweiligen Bestrahlungszeiten unter Inertgasbedingungen.

Die Photolysereaktion verläuft nach dem gezeigten Schema 32 (Seite 53). Die zuvor beschriebene UV-Bande im Fluoreszenzspektrum bei  $\lambda \sim 540$  nm ist hier im Gegensatz zu

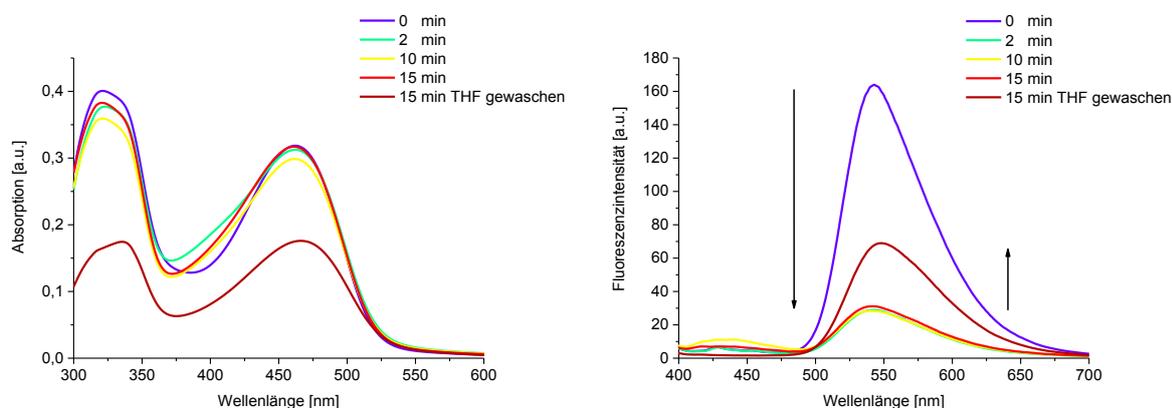
## Ergebnisse und Diskussion

dem UV-Bestrahlungsexperiment (Abbildung 44, Seite 52) unter Luftsauerstoff nicht zu beobachten. Gestützt auf die UV-Daten kann hier ein Ketodefekt ausgeschlossen werden. Die Schichtdicke des Polymerfilms wurde vor der UV-Exposition mit 106 nm und nach der Bestrahlung (15 min) und Waschung (THF) mit 86 nm bestimmt. Die Waschlösung wurde mittels UHPLC-MS-Analytik untersucht. Das Nitrosoacetophenon **42** konnte als Hauptprodukt und mit wenigen Nebenprodukten nachgewiesen werden. Abbildung 49 zeigt das Chromatogramm der UHPLC-Analytik. Bei einer Retentionszeit von  $t_R = 4.4$  min ist der Produktpeak von **42** zu sehen. Die wenigen Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden.



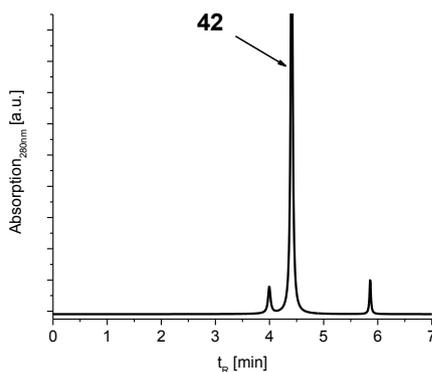
**Abbildung 49.** Basislinienkorrigiertes Chromatogramm der UHPLC-Analytik der Waschlösung vom bestrahlten Polyfluoren *poly-35-alt-27a*.

Abbildung 50 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren des Bestrahlungsexperiments unter Stickstoff vom Fluoren-Copolymer *poly-36-alt-27a*. Die Photolysereaktion verläuft analog zu dem gezeigten Schema 33 (Seite 54).



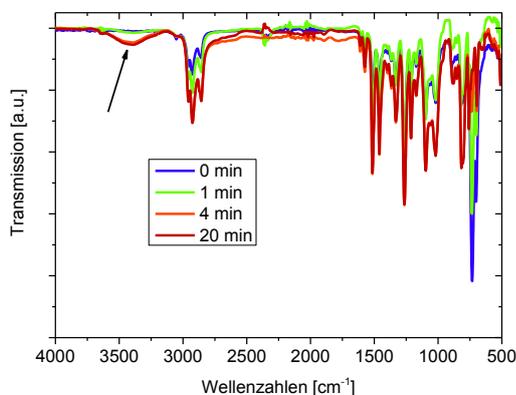
**Abbildung 50.** Absorptions- und Emissionsspektren von *poly-36-alt-27a* zu den jeweiligen Bestrahlungszeiten unter Inertgasbedingungen.

Die Schichtdicke des Polymerfilms wurde vor der UV-Exposition mit 75 nm und nach der Bestrahlung (15 min) und Waschung (THF) mit 51 nm bestimmt. Die Waschlösung wurde mittels UHPLC-MS-Analytik untersucht. Das Nitrosoacetophenon **42** konnte hier ebenfalls als Hauptprodukt und mit wenigen nicht identifizierbaren Nebenprodukten nachgewiesen werden. Abbildung 51 zeigt das entsprechende Chromatogramm der UHPLC-Analytik. Bei einer Retentionszeit von  $t_R = 4.4$  min ist der Produktpeak von **42** eindeutig zu sehen.



**Abbildung 51.** Basislinienkorrigiertes Chromatogramm der UHPLC-Analytik der Waschlösung vom bestrahlten Copolymer *poly-36-alt-27a*.

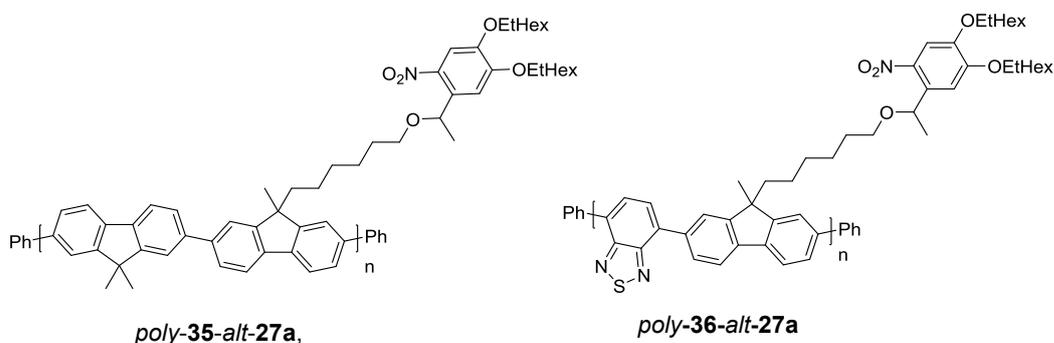
Um die gezeigten Ergebnisse unter Schutzgas zu untermauern wurde exemplarisch das Copolymer *poly-36-alt-27a* noch einmal einem Bestrahlungsexperiment in bestimmten Zeitintervallen unterworfen. Abbildung 52 zeigt die aufgenommenen FTIR-Spektren in den jeweiligen Zeitintervallen. Es ist deutlich die Zunahme der OH-Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, was ebenfalls auf eine Abspaltung der *o*-Nitrobenzylschutzgruppe **16a** hindeutet (Schema 33, Seite 54).



**Abbildung 52.** In Zeitintervallen aufgenommene FTIR-Spektren vom bestrahlten Copolymer *poly-36-alt-27a*.

### 3.1.6 Polymere mit photolabilen Schutzgruppen und Löslichkeitsvermittelnden Resten in einer OLED

Die Anwendung der schaltbaren Löslichkeitserniedrigung wurde im Folgenden in einem emittierenden Bauteil (OLED) untersucht. Abbildung 53 zeigt die Polymere die in OLEDs als Emmitter verbaut wurden.



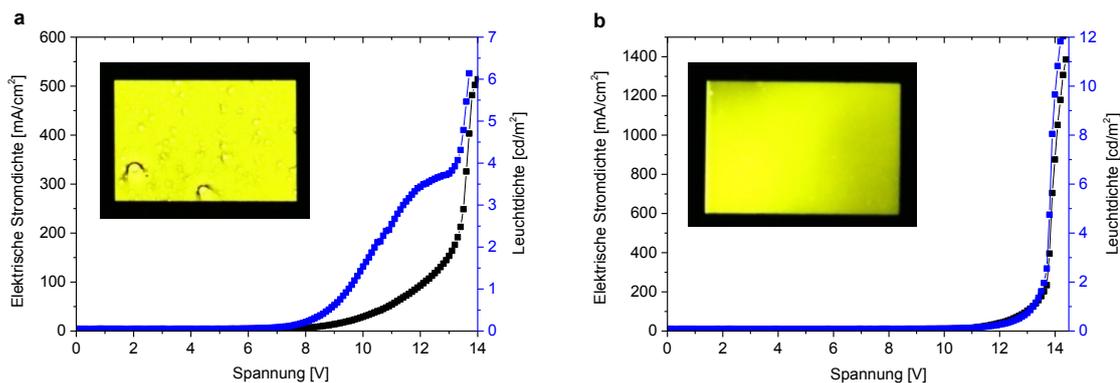
**Abbildung 53.** Übersicht der verbauten Copolymere mit photolabiler Schutzgruppe *poly-35-alt-27a* (als Blauemitter) und *poly-36-alt-27a* (als Gelbemitter).

Abbildung 54 zeigt die Bauteilarchitektur der OLED mit dem Copolymer *poly-36-alt-27a* als Emmitter, vor und nach der UV-Behandlung und Waschung mit Ethylacetat. Die Emitterschicht wurde mittels Rotationsbeschichtung aus Chloroform (10 mg/ml) aufgetragen.



**Abbildung 54.** Schematischer Aufbau der OLED mit dem Copolymer *poly-36-alt-27a* als Emitterschicht (Gelbemitter) vor und nach der UV-Exposition (**Hinweis:** die OLEDs wurden ohne Kathode bestrahlt). Ergebnisse von SERPIL TEKOGU, *laufende Dissertation*, KIT.

Die aufgetragene Emitterschicht wurde nicht ausgeheizt, sondern bei Raumtemperatur unter Schutzgas getrocknet. Die Dicke der Emitterschicht wurde vor der UV-Bestrahlung mit 105 nm und nach der UV-Bestrahlungsdauer von 20 min und Waschvorgang in Ethylacetat von 90 s mit 65 nm ermittelt. Die Bauteilprozessierung und die Abspaltung der photolabilen Schutzgruppe mit löslichkeitsvermittelnden Alkylresten erfolgten unter Inertgasbedingungen. Es wurden die Kennlinien der prozessierten OLEDs vor und nach der Bestrahlung aufgezeichnet. Abbildung 55 zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie und die Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie der OLED mit dem Gelbemitter *poly-36-alt-27a* vor (links) und nach dem Abspaltungsvorgang (rechts).

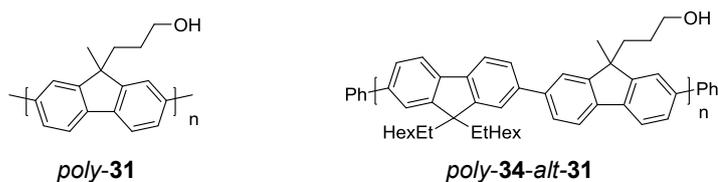


**Abbildung 55.** Fotos und Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien der OLEDs mit dem Gelbemitter *poly-36-alt-27a* vor (a) und nach dem Abspaltungsvorgang (b). Ergebnisse von SERPIL TEKOGU, *laufende Dissertation*, KIT.

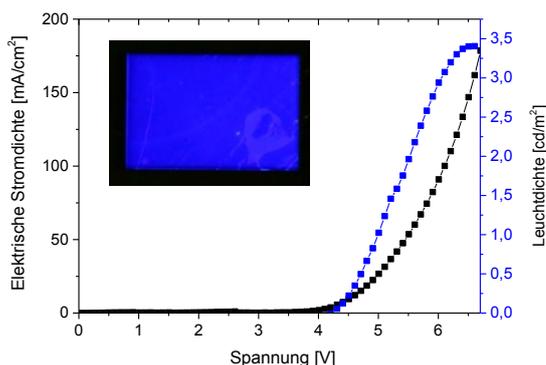
Es ist zu erkennen, dass die Werte der Leuchtdichte bzw. die elektrische Stromdichte nach der Abspaltung (Abbildung 55b) höher sind als vor dem Abspaltvorgang. Eindeutig ist, dass die schaltbare Löslichkeitserniedrigung auch in einem Bauteil mit dieser Schutzgruppe und Copolymer erfolgreich verläuft. Die bisher gezeigten OLEDs mit diesem Gelbemitter *poly-36-alt-27a* zeigen allerdings noch keine guten absoluten Ergebnisse.

Mit dem Blauemitter *poly-35-alt-27a* konnten bisher keine funktionierenden OLEDs erzeugt werden. Eine andere Bauteilarchitektur bzw. die Verwendung von anderen Elektrodenmaterialien wird zurzeit noch untersucht.

Zu Testzwecken wurde eine OLED mit dem entschützten Emittermaterial *poly-34-alt-31* (Abbildung 56) als Referenzmaterial gebaut. Dazu wurde das Polyfluoren eigens dazu synthetisiert (Synthese und spektroskopische Daten siehe Anhang). Das Polymer wurde aus Chloroform (5 mg/ml) mittels Rotationsbeschichtung prozessiert. Die Schichtdicke des Emittermaterials wurde mit 70 nm bestimmt. Als Kathodenmaterial wurde eine Schicht aus LiF/Al (1/100 nm) aufgebracht. Als Lochleiter wurde PEDOT:PSS mit einer Schichtdicke von 40 nm verwendet.



**Abbildung 56.** Polyfluorene: *poly-31* (Homopolymer) und *poly-34-alt-31*.



**Abbildung 57.** Foto und Stromdichte-Spannungs-Kennlinie und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie der OLED mit dem Polyfluoren *poly-34-alt-31*. Ergebnisse von SERPIL Tekoglu, *laufende Dissertation*, KIT.

Abbildung 57 zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie der OLED mit dem Blauemitter *poly-34-alt-31*. Die Kennlinien zeigen, dass bei einer Spannung von 6.6 V eine Stromdichte von  $160 \text{ mA/cm}^2$  und eine Leuchtdichte von  $3.5 \text{ cd/m}^2$  maximal erreicht werden können.

KUHN<sup>[6]</sup> synthetisierte ein Polyfluoren mit thermisch labilen Schutzgruppen, welche nach Abspaltung das Homopolymer *poly-31* (Abbildung 56) in einer OLED ergeben. Die dort beschriebene OLED weist die gleiche Bauteilarchitektur auf, wie jene OLED mit dem alternierenden Copolymer *poly-34-alt-31* (Abbildung 56). Die in der Arbeit von KUHN<sup>[6]</sup> entwickelte OLED erreichte eine Stromdichte von  $60 \text{ mA/cm}^2$  bei 7.5 V und eine Leuchtdichte von  $1400 \text{ cd/m}^2$ . Sie weist nach der Abspaltung der thermisch labilen Schutzgruppen sowohl deutlich bessere Werte auf, als vor der thermischen Behandlung, als auch im Vergleich zur gezeigten OLED mit dem Polymer *poly-34-alt-31* (Abbildung 57).

### 3.1.7 Fazit

Erstmals konnten OLEDs auf Basis photochemisch abspaltbarer löslichkeitsvermittelnder *o*-Nitrobenzylschutzgruppen erfolgreich hergestellt werden. Die dazu notwendigen Monomere und Polymere wurden synthetisiert - in Lösung und im Film charakterisiert. Mit dem Polymer *poly-36-alt-27a* konnten OLEDs gebaut und das Konzept der lichtinduzierten Löslichkeitserniedrigung im Bauteil demonstriert werden. Die Kennlinien dieser OLEDs weisen noch keine optimalen Werte auf. Mit dem Blauemitter *poly-35-alt-27a* konnten bisher keine funktionierenden OLEDs produziert werden. Um das zu erreichen muss eine andere Bauteilarchitektur bzw. die Verwendung von anderen Elektrodenmaterialien gefunden werden.

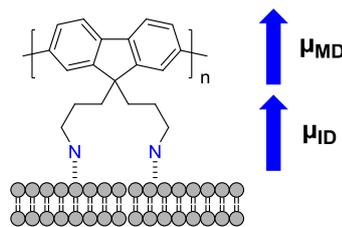
Der Vergleich der Polymere *poly-34-alt-31* und *poly-36-alt-27a* in einer OLED soll zeigen, dass die Bauteilarchitektur uneffektiv ist und die daraus resultierenden, unzureichenden Werte nicht auf die synthetisierten Emittermaterialien mit photolabiler Schutzgruppe zurückzuführen sind. Folglich sind Morphologie-Probleme in organischen Halbleitermaterialien<sup>[85]</sup> sogenannte Materialinhomogenitäten (z. B. Risse im aufgetragenen Emittermaterial) zu diskutieren. Diese beeinträchtigen den Ladungstransport, einhergehend mit einem drastischen Leistungsverlust, im Bauteil erheblich. Änderungen an der Bauteilarchitektur, wie durch lösemitteloptimierte Beschichtungsverfahren und durch Implementierung einer zusätzlichen Schicht, die die Elektronenaustrittsarbeit verbessert, können Leistungssteigerungen erzielt werden. Das folgende Kapitel 3.2 zeigt die Synthese und Verwendung solcher Materialien in Bauteilen der organischen Elektronik.

## 3.2 Polyfluorene mit polaren und ionischen Seitengruppen

### 3.2.1 Einleitung und Zielsetzung

Ein häufig in OLEDs auftretendes Problem ist die schlechte Injektion von Elektronen und damit eine aus mangelnder Ladungsträgerbalance resultierende geringe Effizienz. Ein Weg diesem Problem zu begegnen sind Elektroneninjektionsschichten. In der Literatur gibt es bereits Ansätze dies durch Amin-funktionalisierte Polyfluorene zu tun.<sup>[11, 86]</sup>

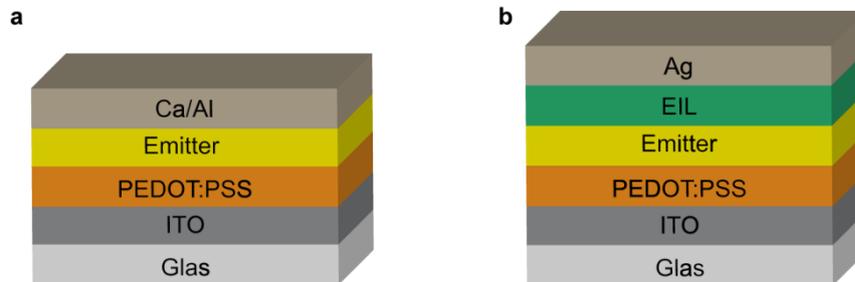
Die polaren Endgruppen, wie z. B. Amine, binden über das freie Elektronenpaar (koordinative Bindung) an das anorganische Elektrodenmaterial (Abbildung 58). In der Publikation von ZHOU *et al.* (2012)<sup>[87]</sup> wird postuliert, dass durch einen molekular induziertes ( $\mu_M$ ) und oberflächeninduziertes Dipolmoment ( $\mu_{ID}$ ) die Austrittsarbeit der Elektronen am Kathodenmaterial reduziert wird. Dieses Postulat konnte jedoch bislang nicht zweifelsfrei belegt werden.



**Abbildung 58.** Schematische Darstellung der dativen Bindung einer polaren Endgruppe (hier Amin), entkoppelt vom Halbleitermaterial, an ein Metalloberfläche oder Metalloxid (grau) und die dadurch resultierenden Dipolmomente ( $\mu_{ID}$  = induziertes und  $\mu_M$  = molekulares Dipolmoment) die nach ZHOU *et al.* (2012) den Effekt der Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit herbeiführen.<sup>[86-87]</sup>

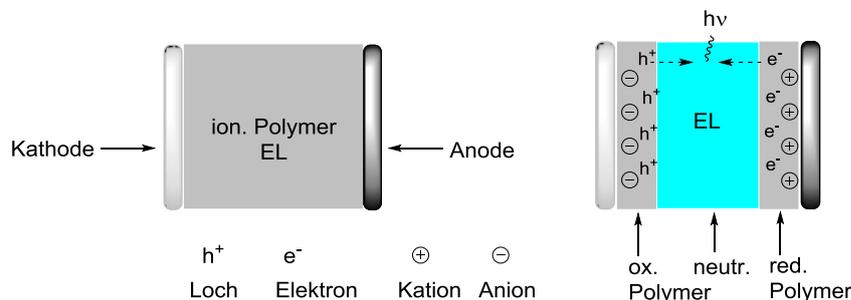
Ein weiterer Lösungsansatz nutzt quaternisierte Ammonium-funktionalisierte Polyfluorene, die ebenfalls durch einen ungeklärten Mechanismus die Injektion von Elektronen in OLEDs oder in OPVs (*organic photovoltaics*) verbessern.<sup>[11, 77, 88]</sup> Auf den ersten Blick stellt sich die Frage: warum wird überhaupt eine zusätzliche Elektroneninjektionsschicht (*electron injection layer*, EIL) benötigt? Die Antwort auf diese Frage ist, dass man zukünftig alle Materialien durch das kostengünstigere Tinten-Druck-Verfahren aufbringen möchte. Heute gängige Kathodenmaterialien wie z.B. Ca oder LiF/Al lassen sich jedoch nicht drucken, sondern müssen in Hochvakuumanlagen aufgedampft werden (*physical vapor deposition*, PVD). Zudem ist Calcium an Luft nicht oxidationsstabil. Die dadurch notwendige Verkapselung des Bauteils durch Aluminium bedeutet einen zusätzlichen Arbeitsschritt. Ein weiterer Grund, warum von Calcium als Kathodenmaterial Abstand genommen wird ist, dass bereits dünne Schichten die Fluoreszenz von OLEDs sehr stark löschen.<sup>[89]</sup> Im Gegensatz hierzu lässt sich Silber verdrucken. Der Nachteil von Silber: Im Vergleich zu Calcium (3.0 eV) weist Silber

(4.2 eV) eine höhere Austrittsarbeit auf. Um mit Silber als Kathodenmaterial effiziente Bauteile erzeugen zu können wird diese zusätzliche Elektroneninjectionsschicht (EIL) benötigt. Abbildung 59 zeigt die OLED-Architekturen einer herkömmlichen OLED mit Calcium als Kathodenmaterial und einer OLED mit Silber als Kathodenmaterial und der zusätzlichen EIL.



**Abbildung 59.** OLED-Architekturen: **a**, mit Calcium als Kathodenmaterial und **b**, Silber als Kathodenmaterial und der zusätzlichen EIL.

Die Materialklasse der quaternisierten Ammonium-funktionalisierten Polyfluorene bietet neben der leichten Zugänglichkeit ausgehend von den zuvor beschriebenen Amin-funktionalisierten Polyfluorenen den Vorteil, sie als Elektrolyt in polymeren lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (*polymeric electrochemical cells*, PLECs) einsetzen zu können.



**Abbildung 60.** Bildung eines p-i-n Übergangs in einer polymeren lichtemittierenden elektrochemischen Zelle (*polymeric light-emitting electrochemical cell*, PLEC) unter Betriebsbedingungen (rechts).<sup>[90]</sup>

Abbildung 60 zeigt schematisch den Aufbau einer lichtemittierenden elektrochemischen Zelle (*light-emitting electrochemical cell*, LEC) ohne angelegte Spannung (links) und die Funktionsweise der LEC bei angelegter Spannung (rechts). Eine LEC bzw. PLEC besteht aus drei Lagen (Abbildung 61): der Kathode (Graphen oder Silber);<sup>[91]</sup> einer aktiven Emitter-Schicht (*emitting layer*, EL), bestehend aus einem konjugiertem Polymer, dem ein polymerer Ionenleiter dotiert mit Leitsalzen versetzt hinzugefügt wurde, und der Anode (ITO oder PDOT:PSS-Anode).<sup>[90, 92]</sup> Die ionischen Spezies dienen hier als Leitsalz analog einer elektrochemischen Zelle, mit dem Unterschied, dass die Ladungsträger nicht in Lösung

## Ergebnisse und Diskussion

sondern in Festphase transportiert werden. Wird nun ausreichend Spannung an eine LEC angelegt, beginnt der elektrochemische Prozess: An der Anode wird das Polymer oxidiert, also p-dotiert. Gleichzeitig verläuft an der Kathode der Reduktionsprozess, das Halbleitermaterial wird dort n-dotiert. Die Dotierung erfolgt aus den ionischen Spezies. Der undotierte Teil des Polymers in der Mitte (intrinsische Schicht) ist weiterhin lumineszent und liefert unter angelegter Spannung die Photonen (p-i-n-Übergang, Abbildung 60).<sup>[91]</sup> Im Vergleich zu heutigen OLEDs, die zumeist mehr als drei Lagen aufweisen, sind LECs robuster und sie können vollständig aus Lösung prozessiert werden.<sup>[90-91]</sup>



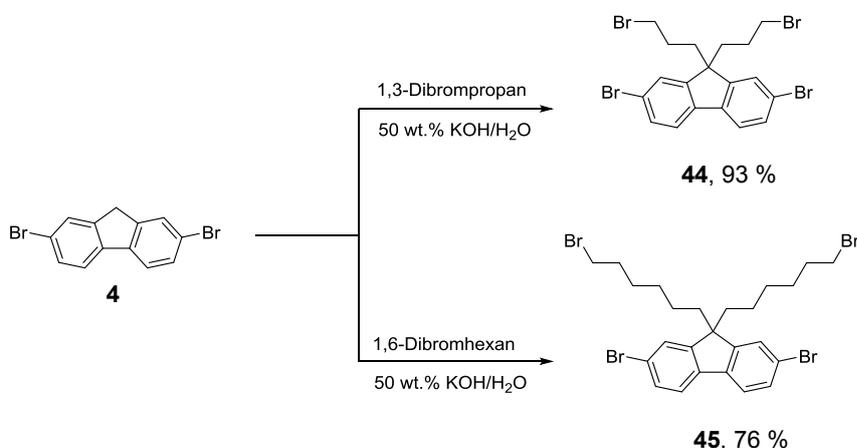
**Abbildung 61.** Schematischer Aufbau der PLEC.

Weitere Vorteile sind, dass Elektrodenmaterialien mit großer Austrittsarbeit verbaut werden können und die Schichtdicke des Emittermaterials im Gegensatz zu OLEDs nicht optimiert werden muss. Ein erheblicher Nachteil von LECs gegenüber OLEDs besteht darin, dass diese erst einige Zeit nach Einschalten die volle Leuchtstärke erreichen; vergleichbar mit Energiesparlampen.

Dieses Kapitel umfasst die Synthese und Anwendung von Polymeren, die die Austrittsarbeit der Kathode in einer OLED reduzieren sollen sowie in einer lichtemittierenden elektrochemischen Zelle (Abbildung 60) als Emitter und Ionen-Leiter fungieren. Es werden Polyfluorene gezeigt, die polare oder ionische funktionalisierte Endgruppen entkoppelt vom Halbleitermaterial tragen.

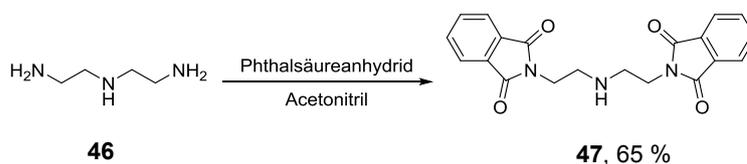
### 3.2.2 Synthese der Halbleitermaterialien

#### 3.2.2.1 Synthese der Monomere



**Schema 34.** Synthese bisbromalkylierter 2,7-Dibromfluorene **44** und **45**.

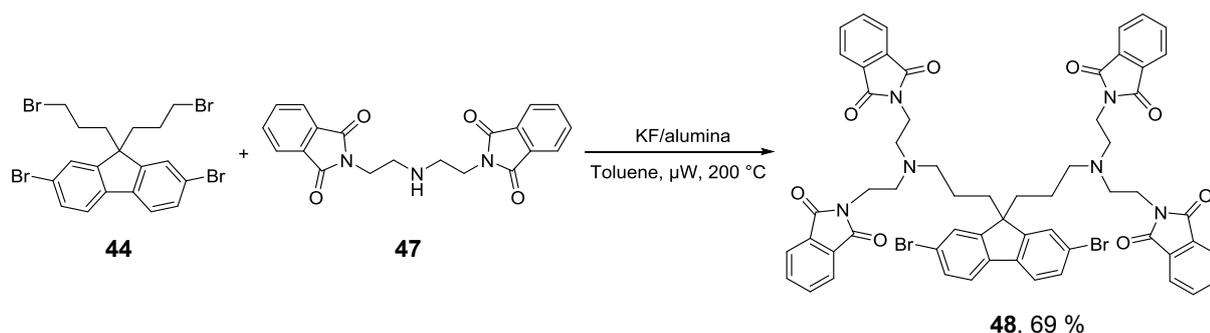
Schema 34 zeigt die Synthese der Monomergrundbausteine **44** und **45**. Es wurde 2,7-Dibromfluoren in 50 Gew.% wässriger Kaliumhydroxid-Lösung mit dem jeweiligen Dibromalkan umgesetzt. Als Phasentransferkatalysator diente Tetrabutylammoniumbromid. Die Synthesen erfolgten nach literaturbekannten Synthesevorschriften.<sup>[93]</sup> Die Monomergrundbausteine **44** und **45** konnten mit Ausbeuten von 93 % bzw. 76 % hergestellt werden.



**Schema 35.** Schützung des Diethylentriamins **46** mit Phthalsäureanhydrid zum Bis(phthalimidylethyl)amin **47**.

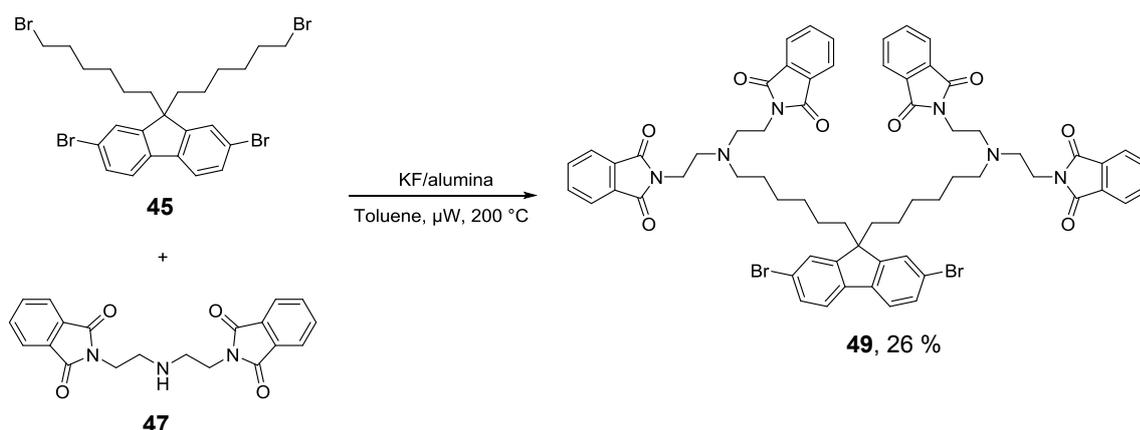
Schema 35 zeigt die Schützung des Diethylentriamins **46** mit Phthalsäureanhydrid in Acetonitril. Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift von KANG *et al.* (2010).<sup>[94]</sup> Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol. Das Kondensationsprodukt Bis(phthalimidylethyl)amin **47** konnte mit einer Ausbeute von 65 % hergestellt werden.

## Ergebnisse und Diskussion



**Schema 36.** Synthese des Monomers **48**.

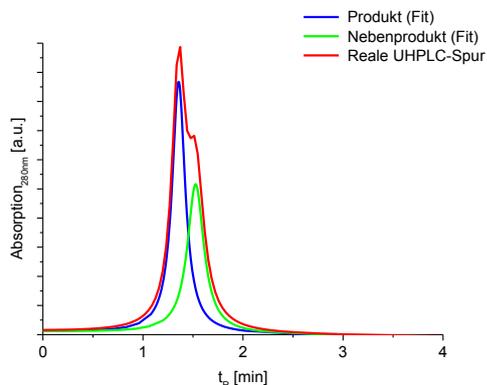
Als nächster Schritt folgte die Umsetzung von **44** und **47** zum Monomer **48** (Schema 36). Es mussten hier recht harsche Reaktionsbedingungen angewandt werden um das Monomer **48** in moderaten Ausbeuten zu erhalten. Die beiden Ausgangssubstanzen **44** und **47** wurden in einer Suspension aus Toluol und KF/Aluminiumoxid bei 200 °C für 4 h in der Mikrowelle erhitzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Kieselgel mit Dichlormethan und Methanol (Gradient: 1:0 → 99:1, +5 %  $\text{NEt}_3$ ) als Laufmittelgemisch aufgereinigt. Das Monomer **48** konnte mit einer Ausbeute von 69 % isoliert werden.



**Schema 37.** Synthese des Monomers **49**

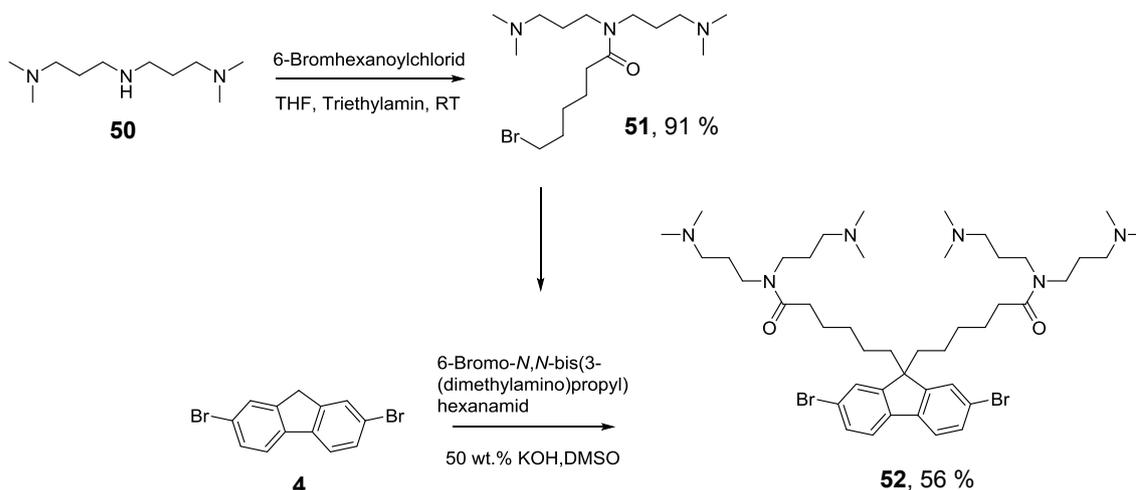
Die Umsetzung von **45** und **47** zum Monomer **49** (Schema 37) erfolgte analog nach den zuvor beschriebenen Synthesebedingungen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Kieselgel mit Dichlormethan und Methanol (Gradient: 1:0 → 99:1, +5 %  $\text{NEt}_3$ ) als Laufmittelgemisch aufgereinigt. Das Monomer **49** konnte mit einer Ausbeute von 26 % isoliert werden. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Monomers **49** war deutlich schwieriger, als die des Monomers **48** mit Propyl-Linker. Abbildung 62 zeigt das basislinienkorrigierte UHPLC-Chromatogramm des Produktgemisches aus Monomer **49** und eines nicht identifizierten Nebenprodukts. Es zeigt eine nicht identifizierte Verunreinigung, die sich nicht vollständig abtrennen ließ. Es konnte nur relativ wenig reines Produkt isoliert

werden. Dies erklärt auch die relativ hohen Ausbeuteverluste. Die Synthese des Monomers **49** mit Hexyl-Linker wurde aufgrund dessen nicht weiter verfolgt.



**Abbildung 62.** Basislinienkorrigiertes Chromatogramm (UHPLC). Peak-Analyse mittels Lorentz-Näherung.

Schema 38 zeigt die Synthese des Monomers **52**. Im ersten Schritt wurde das Triamin **50** mit 6-Bromhexanoylchlorid zum Amid **51** umgesetzt. Diese Synthesesequenz erfolgte nach einer Vorschrift von BUYSE *et al.* (Patent 2012).<sup>[95]</sup> Das Amid **51** wurde als Hydrochlorid in einer Ausbeute von 91 % erhalten. Die Umsetzung des Amids **51** mit dem 2,7-Dibromfluoren **4** erfolgte in 50 Gew.% wässriger Kaliumhydroxid-Lösung und DMSO, nach einer Vorschrift von GAO *et al.* (2012).<sup>[96]</sup> Das Produkt **52** konnte mit einer Ausbeute von 56 % hergestellt werden.

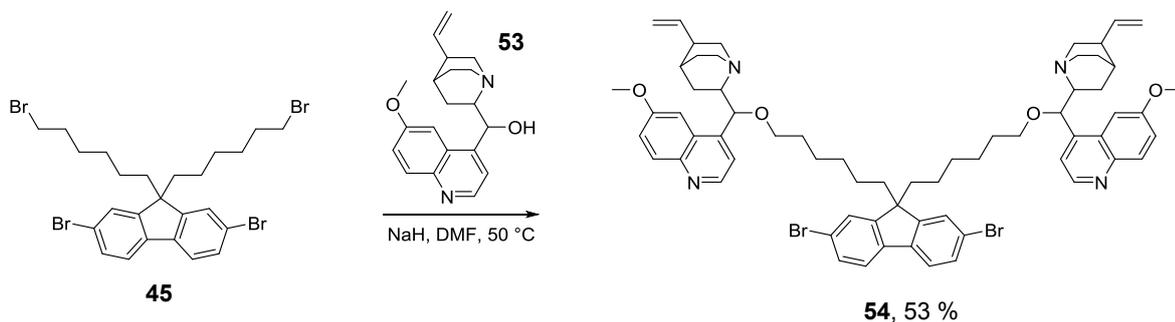


**Schema 38.** Synthese des Monomers **52**.

Schema 39 zeigte die Synthese des Monomers **54**. Die Synthese erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von XIAO *et al.* (2011).<sup>[97]</sup> Es wurde hier der Naturstoff Chinin **53** in Dimethylformamid (DMF) mit Natriumhydrid bei Raumtemperatur deprotoniert und anschließend nach Zugabe von **45** bei 50 °C über Nacht gerührt. Das Monomer **54** konnte

## Ergebnisse und Diskussion

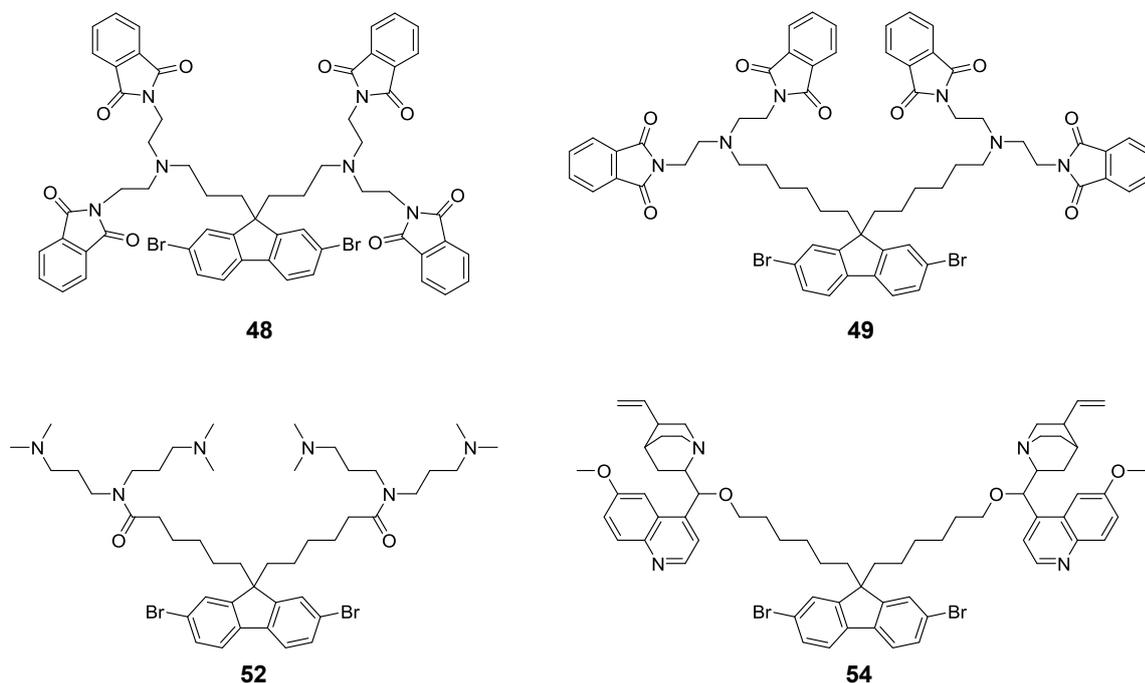
mit einer Ausbeute von 53 %, nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (DCM/MeOH 20:1 +5 %  $\text{NEt}_3$ ), isoliert werden.



**Schema 39.** Synthese des Monomers **54**.

### 3.2.2.2 Synthese der Polymere

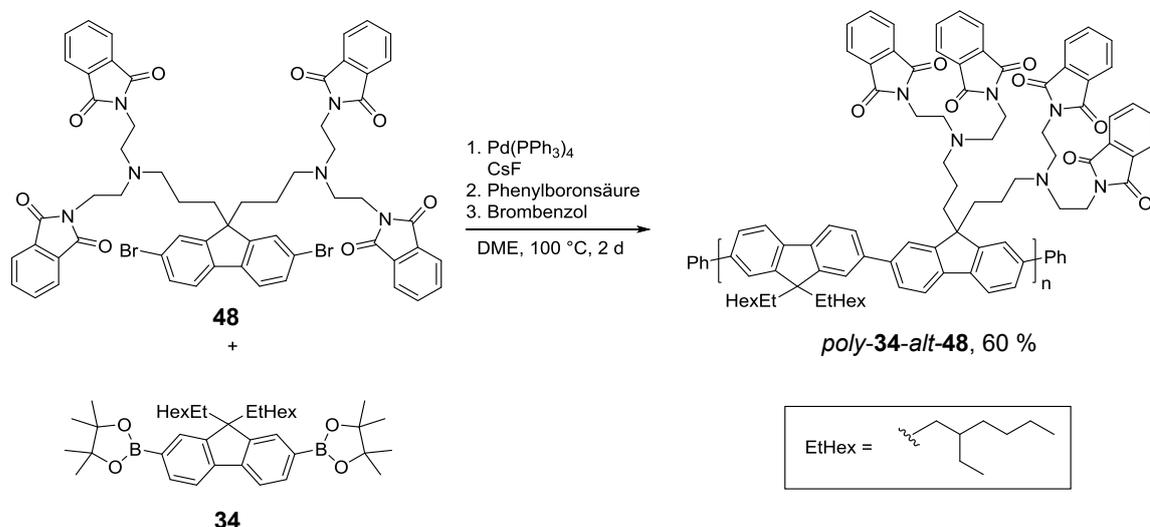
Abbildung 63 zeigt die zuvor synthetisierten Monomere in einer Übersicht. Die Monomere wurden im Folgenden zu Materialien polymerisiert, die als Elektroneninjektionsschicht in OLEDs und als polymerer Ionenleiter und Emitterschicht in lichtemittierenden elektrochemischen Zellen Verwendung finden.



**Abbildung 63.** Übersicht der synthetisierten Monomere.

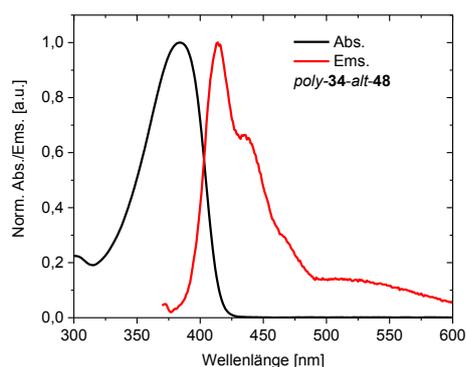
Schema 40 zeigt die Synthese des Fluoren-Copolymers *poly-34-alt-48*. Die SUZUKI-Polymerisation erfolgte hier mit  $\text{CsF}$  als Lewis-Base. Tetraethylammoniumhydroxid als Base konnte hier nicht verwendet werden, da die Aminfunktionen geschützt bzw. der Heterozyklus vorzeitig zum Carbamoyl-Benzolat geöffnet werden würde.<sup>[98]</sup> Die Polymerisation erfolgte

nach einer Vorschrift von BROOKINS *et al.* (2007).<sup>[99]</sup> Die beiden Monomere **34** und **48** wurden in trockenem und sauerstofffreiem Dimethoxyethan (DME), CsF und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator zum Polymer *poly-34-alt-48* umgesetzt.



**Schema 40.** Synthese von *poly-34-alt-48*.

Das Rohpolymer wurde aus Methanol ausgefällt, in Chloroform gelöst und durch einen PTFE-Spritzenfilter (0.45 µm) von Partikeln befreit und aus Aceton erneut ausgefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet. Mittels analytischer GPC (Chloroform) konnten folgende Molmassen bestimmt werden:  $M_n = 16500$  g/mol und  $M_w = 58400$  g/mol. Der Polydispersitätsindex liegt bei 3.54, was auf eine recht breite Verteilung der Molmassen deutet. Das Polymer zeigt in Lösung (Chloroform) eine relativ schwache Fluoreszenz.

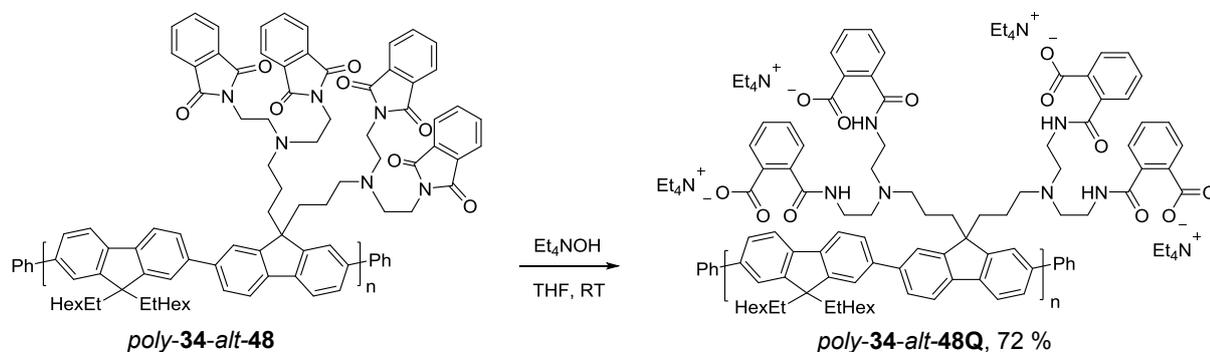


**Abbildung 64.** Absorptions- und Emissionsspektrum von *poly-34-alt-48* in CHCl<sub>3</sub>.

Schema 41 zeigt die Ringöffnungsreaktion mit Tetraethylammoniumhydroxid zum Carbamoyl-Carbamat. Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift von DEKAMIN *et al.* (2009).<sup>[98]</sup> Das Polymer *poly-34-alt-48* wurde in THF gelöst und bei

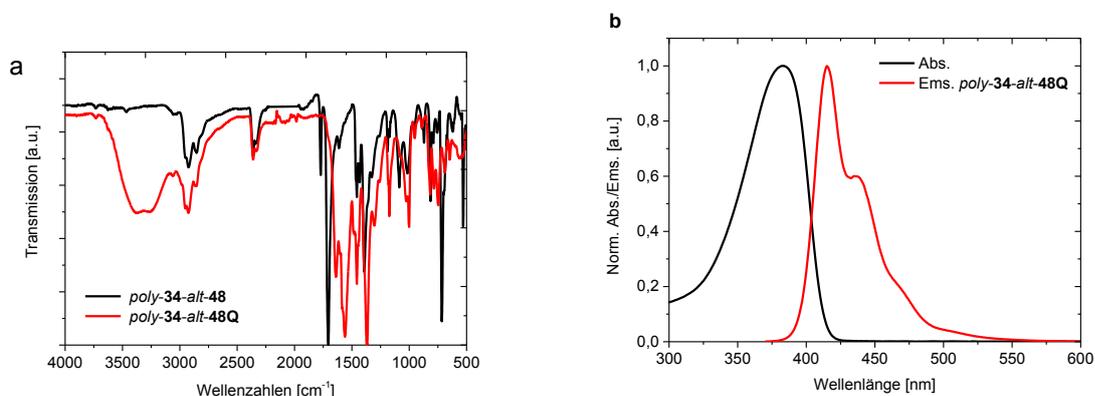
## Ergebnisse und Diskussion

Raumtemperatur mit geringem Überschuss an  $\text{Et}_4\text{NOH}$  über Nacht gerührt. Das ionische Polymer wurde über einen PTFE-Spritzenfilter ( $0.45\ \mu\text{m}$ ) aus Methanol aufgereinigt und aus Ethylacetat ausgefällt. Das ionische Polymer *poly-34-alt-48Q* konnte als gelb-brauner Niederschlag mit einer Ausbeute von 72 % isoliert werden.



**Schema 41.** Transformation des Polymers *poly-34-alt-48* zum ionischen Polymer *poly-34-alt-48Q*.

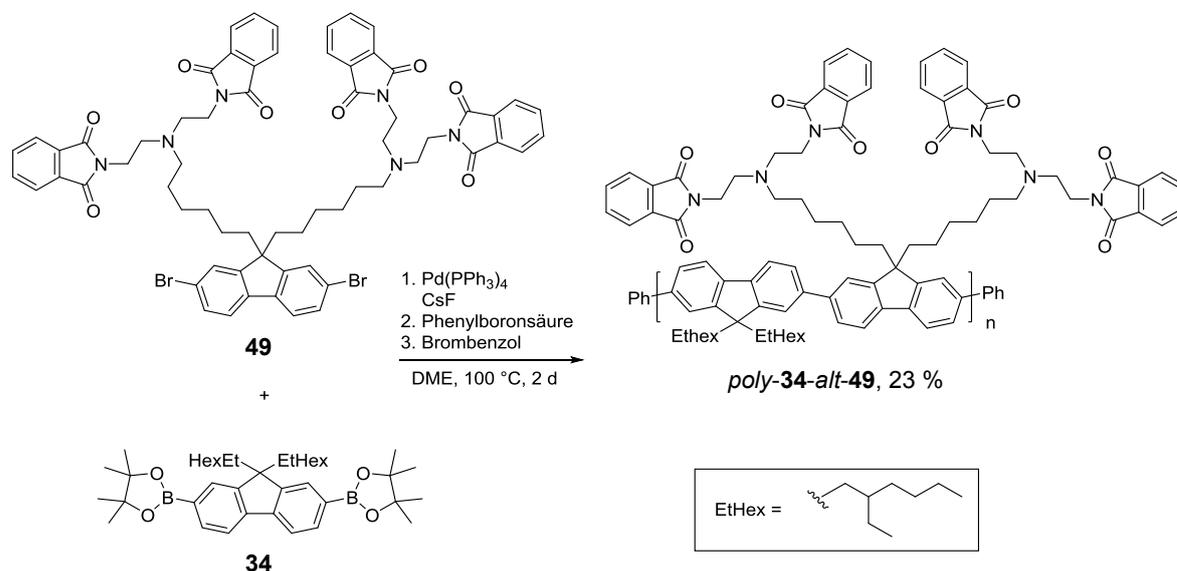
Abbildung 65 zeigt die FTIR-Spektren von *poly-34-alt-48* und *poly-34-alt-48Q*. Es ist hier deutlich die NH-Streckschwingungsbande ( $\nu \sim 3300\ \text{cm}^{-1}$ ) des ionischen Polymers *poly-34-alt-48Q* zu sehen. Die Imid-Bande bei  $\nu \sim 1700\ \text{cm}^{-1}$  ist beim Polymer *poly-34-alt-48Q* nicht mehr zu verzeichnen. Durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie konnte die in Schema 41 gezeigte Struktur von *poly-34-alt-48Q* bestätigt werden (NMR-spektroskopische Daten siehe Anhang).



**Abbildung 65.** a, FTIR-Spektren von *poly-34-alt-48* (schwarz) und *poly-34-alt-48Q* (rot). b, Absorptions- und Emissionsspektrum von *poly-34-alt-48Q* in MeOH.

Dieses ionische Polymer weist im Gegensatz zu den meisten ionischen Polymeren, die in Elektroneninjektionsschichten (*electron injection layer*, EIL) verwendet werden, das Anion am Polymerrückgrat auf. Das Kation liegt hier freibeweglich vor. Das gezeigte Polymer *poly-34-alt-48Q* ist in polaren protischen Lösemitteln, wie z. B. Methanol, löslich. Im Vergleich zum Polyfluoren *poly-34-alt-48* mit geschützten Amin-Funktionen zeigt die

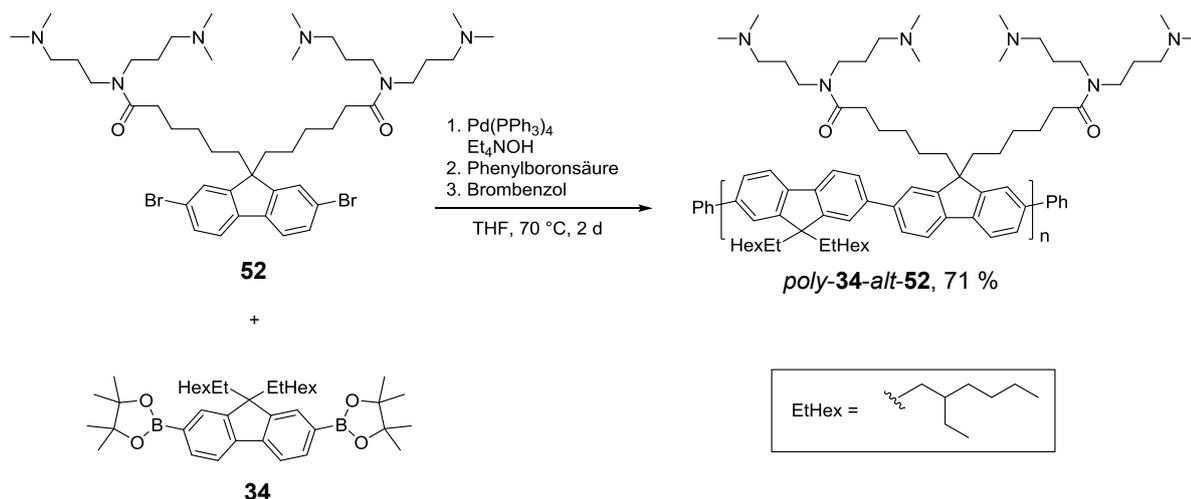
Fluoreszenz des ionischen Polyfluorens *poly-34-alt-48Q* eine in Lösung eine intensivere Fluoreszenz. Die relativen Intensitäten der beiden Spezies werden hier nicht gezeigt, da diese nur in unterschiedlichen Lösemitteln (orthogonal) vermessen werden konnten.



**Schema 42.** Synthese von *poly-34-alt-49*.

Schema 42 zeigt die Umsetzung von Monomer **34** und **49** mittels SUZUKI-Polymerisation zum Polyfluoren *poly-34-alt-49*. Die Polymerisation erfolgte ebenfalls nach einer Vorschrift von BROOKINS *et al.* (2007).<sup>[99]</sup> Die Synthese erfolgte in trockenem und sauerstofffreiem Dimethoxyethan (DME) und mit CsF als Lewis-Base. Das Polymer *poly-34-alt-49* wurde aus Methanol ausgefällt, in Chloroform gelöst und durch einen PTFE-Spritzenfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) von Partikeln befreit und aus Aceton erneut ausgefällt. Der hellgelbe Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet. Mittels analytischer GPC (Chloroform) konnten folgende Molmassen bestimmt werden:  $M_n = 12500 \text{ g/mol}$  und  $M_w = 39500 \text{ g/mol}$ . Der Polydispersitätsindex liegt bei 3.16.

## Ergebnisse und Diskussion



Schema 43. Synthese von *poly-34-alt-52*.

Schema 43 zeigt die Synthese des Copolymers *poly-34-alt-52*. Die Synthese erfolgte über eine SUZUKI-Polymerisation. Als Base fungierte hier  $\text{Et}_4\text{NOH}$  und als Lösmittel THF. Das Polymer wurde mehrmalig aus MeOH/Wasser (4:1) umgefällt und über einen PTFE-Spritzenfilter aus Methanol ( $0.45 \mu\text{m}$ ) aufgereinigt und im Vakuum getrocknet. Das Polymer konnte mit einer Ausbeute von 71 % dargestellt werden. Eine GPC-Analytik konnte mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht durchgeführt werden. Die Struktur konnte per NMR-Spektroskopie (NMR-Daten siehe Anhang), IR- und UV-Spektroskopie verifiziert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Singulets der  $\text{CH}_3$ -Protonen der tertiären Amine ( $\delta = 2.19$  und  $2.14$  ppm) deutlich zu sehen und im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der quaternäre Kohlenstoff der Amidfunktion bei  $\delta = 172.69$  ppm (NMR-Daten siehe Anhang). Abbildung 66 zeigt das FTIR-Spektrum und die Absorptions- und Emissionsspektren des Copolymers *poly-34-alt-52*. Es ist hier deutlich eine starke Absorptionsbande (Abbildung 66a) bei  $\nu \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen, die hauptsächlich der  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist.<sup>[100]</sup>

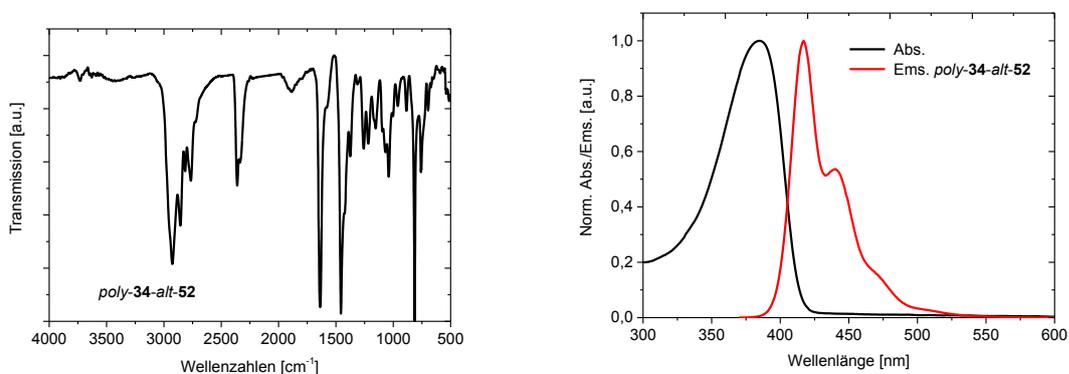
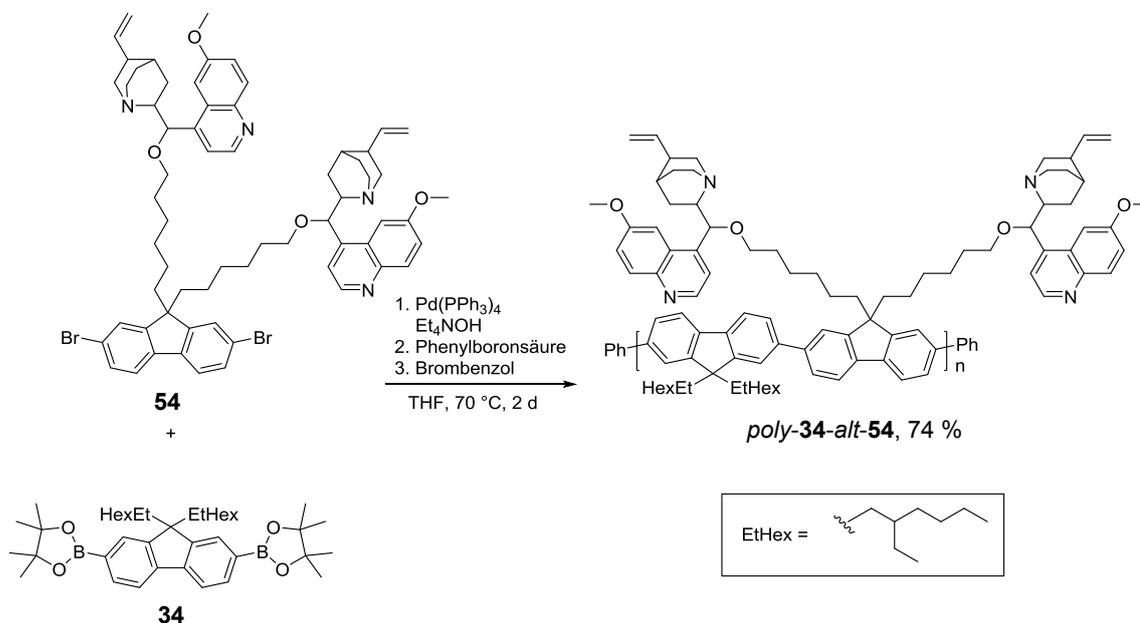


Abbildung 66. a. FTIR-Spektrum. b. Absorptions- und Emissionsspektrum von von *poly-34-alt-52* in DCM.

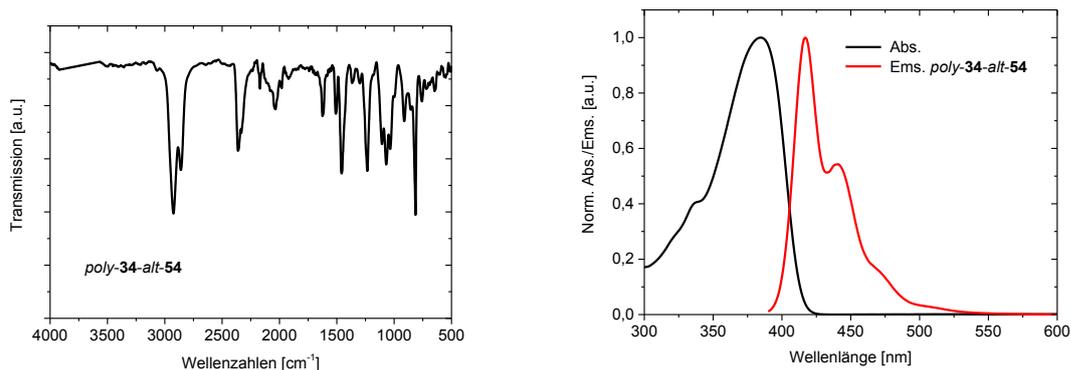
Die Absorptions- und Emissionsspektren zeigen die typischen Banden von Polyfluorenen (Abbildung 66c). Das Polymer *poly-34-alt-52* ist, wie auch erwartet, in polar protischen und aprotisch unpolaren Lösemitteln löslich. Es kann aus Methanol als Schicht im organischen Bauteil prozessiert werden.

Schema 44 zeigt die Synthese von *poly-34-alt-54*. Die Monomere **34** und **54** wurden hier ebenfalls mittels SUZUKI-Polymerisation zum Polyfluoren umgesetzt. Die Synthese erfolgte ähnlich einer Vorschrift von GUAN *et al.* (2012).<sup>[78]</sup> Anstatt Toluol wurde hier THF als Lösemittel verwendet. Das Rohpolymer wurde aus Ethylacetat ausgefällt in Chloroform gelöst, durch einen PTFE-Spritzenfilter (0.45 µm) von Partikeln befreit, aufkonzentriert und erneut aus Ethylacetat ausgefällt. Das Copolymer *poly-34-alt-54* konnte mit einer Ausbeute von 74 % hergestellt werden.



**Schema 44.** Synthese von *poly-34-alt-54*.

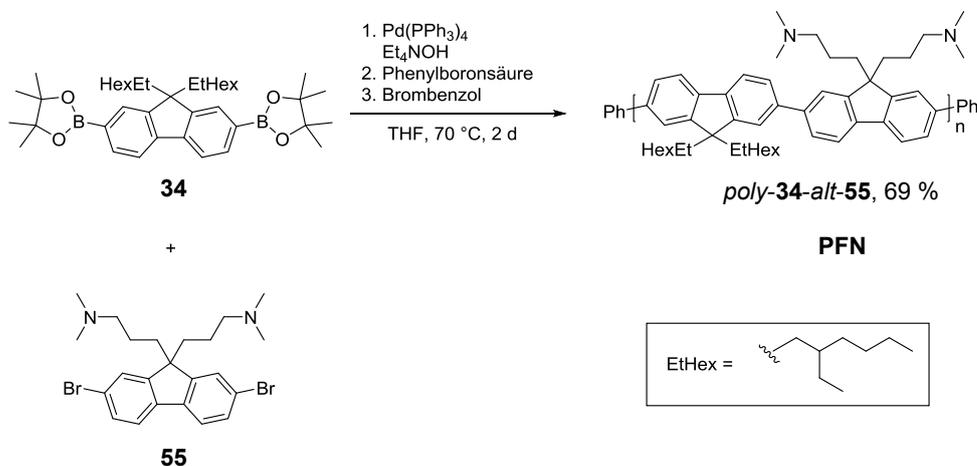
Eine GPC-Analytik mit den zur Verfügung stehenden Methoden war hier ebenfalls nicht möglich. Die verwendeten GPC-Säulen wurden ausschließlich mit Chloroform betrieben. Es wird vermutet, dass das tertiäre Amin am Chinin-Gerüst vom aciden Proton des Chloroforms protoniert wird und die quaternisierte Spezies nicht auf dem Säulenmaterial transportiert werden kann. Es konnten somit keine Molmassen bestimmt werden. Die Struktur konnte per NMR-Spektroskopie (siehe Anhang), IR- und UV-Spektroskopie verifiziert werden. Die olefinischen Signale ( $\delta = 5.80 - 5.73$  und  $5.0 - 4.78$  ppm) und die der Methoxy-Gruppen ( $\delta = 3.87$  ppm) vom Chinin-Gerüst sind im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum deutlich zu sehen.



**Abbildung 67.** a, FTIR-Spektrum. b, Absorptions- und Emissionsspektrum von *poly-34-alt-54* in  $\text{CHCl}_3$ .

Abbildung 67 zeigt das FTIR-Spektrum sowie das Absorptions- und Emissionsspektrum (Anregung bei 380 nm) von *poly-34-alt-54*. Die Absorptions- und Emissionsspektren zeigen die typischen Banden von Polyfluorenen (Blauemitter). Die NMR-spektroskopischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

Schema 45 zeigt die Synthese des literaturbekannten Referenzpolymers *poly-34-alt-55* (PFN).<sup>[11]</sup> Die Synthese erfolgte ebenfalls nach einer Vorschrift von GUAN *et al.* (2012).<sup>[78]</sup> Die Monomere **34** und **55** wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt.<sup>[77, 79]</sup>

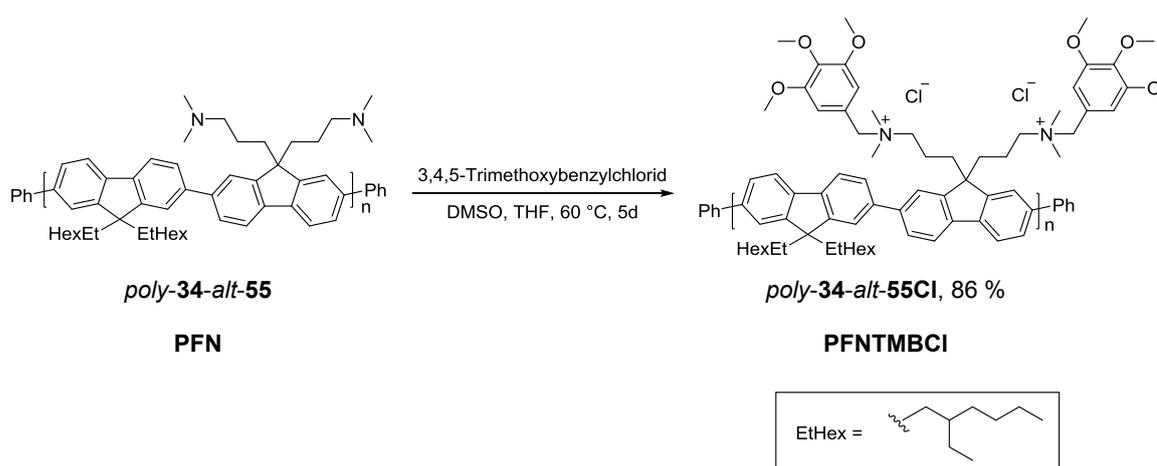


**Schema 45.** Synthese von *poly-34-alt-55*.

Das Polyfluoren *poly-34-alt-55* wurde mit einer Ausbeute von 69 % hergestellt. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Polymeren, konnte hier eine GPC-Analytik durchgeführt werden (relativ schwaches Signal, GPC-Spektrum siehe Anhang). Es konnten folgende Molmassen zum synthetisierten Polymer *poly-34-alt-55* bestimmt werden:  $M_n = 120000 \text{ g/mol}$  und  $M_w = 404000 \text{ g/mol}$ . Der PDI liegt bei 3.37. Dieses Polymer *poly-34-alt-55* dient in den später

gezeigten OLED-Kennlinien als Referenzmaterial und als Basis für ein weiteres ionisches Polyfluoren, das in einer LEC Verwendung findet.

Schema 46 zeigt die Quaternisierung des Polyfluorens **PFN** mit 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid in THF mit 4 Vol.% DMSO nach einer gängigen Methode.<sup>[77]</sup> DMSO wurde hinzugefügt um das ionische Polymer *poly-34-alt-55Cl* (**PFNTMBCl**) später besser verarbeiten zu können. Die Struktur des ionischen Polyfluorens wurde per NMR (siehe SI), IR-, UV-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht. Das Polymer wurde mit einer Ausbeute von 86 % hergestellt. Es konnte eine Ionische Verunreinigung **56** im Polymer **PFNTMBCl** festgestellt werden, die auch durch mehrmaliges Umfällen aus Ethylacetat und Auswaschen mit Methanol/Wasser nicht entfernt werden konnte. Bei dem Polymer **PFNTMBCl** handelt es sich um ein sprödes Material. Die Elementaranalytik wurde auf Schwefel hin durchgeführt. Es konnten ~2,5 % Schwefel in der Polymer-Probe nachgewiesen werden.

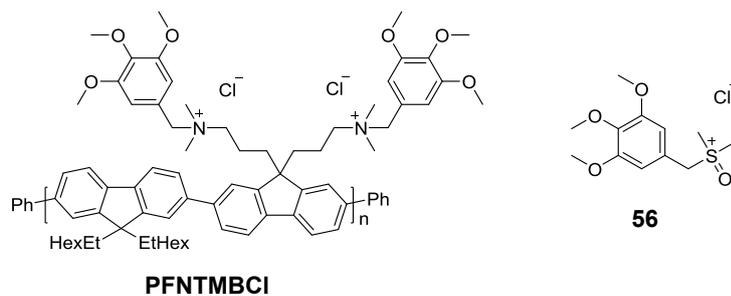


**Schema 46.** Synthese von *poly-34-alt-55Cl* (**PFNTMBCl**).

Eine genauere Aussage kann jedoch nicht getroffen werden, da es mit den zur Verfügung stehenden Methoden keine Molmassenbestimmung des Polymers mittels Elementaranalyse erfolgen konnte. Die NMR-Analytik untermauert diese Vermutung, dass die Spezies **56** in Spuren entstanden ist. Da bekannt ist, dass DMSO mit Methyljodid bei langer Reaktionsdauer zu Trimethyloxosulfonium-iodid reagiert,<sup>[101]</sup> kann das Entstehen von **56** auf eine nukleophile Addition von 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid an DMSO zurückgeführt werden.

Eine erneute Quaternisierung des Polyfluorens **PFN** mit 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid erfolgte in THF ohne die Addition von DMSO. Die NMR-Analytik dieses isolierten Polymers zeigt das gewünschte Polymer ohne die ionische Verunreinigung.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 68.** PFNTMBCl mit Verunreinigung **56**.

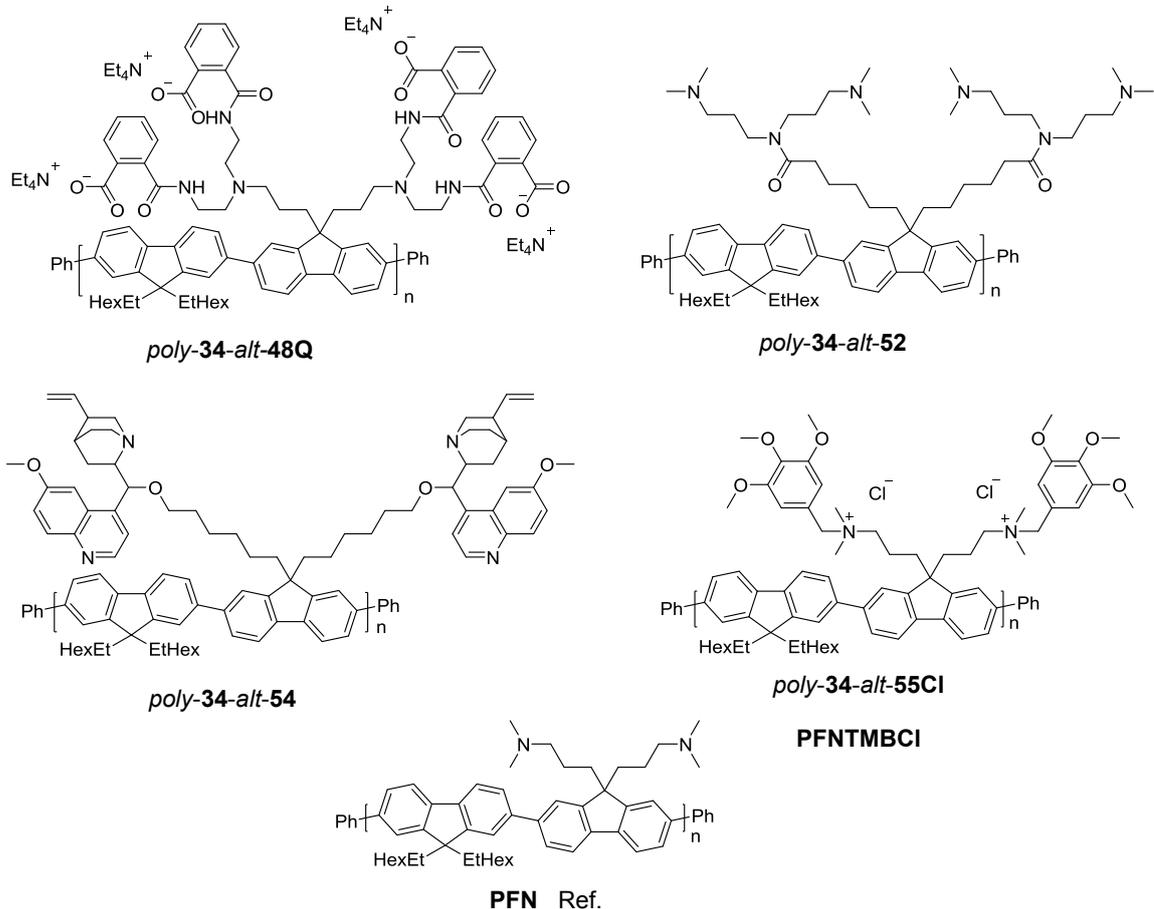
In Tabelle 4 sind die Aubeuten und GPC-Daten der synthetisierten Polymere zusammengefasst. Wie bereits erwähnt, konnten nicht alle Molmassen der synthetisierten Polymere bestimmt werden. Das Polymer *poly-34-alt-49* wurde bislang noch nicht zum ionischen Polymer umgesetzt und in ein Bauteil integriert und getestet.

**Tabelle 4.** Ausbeuten und GPC-Daten der synthetisierten Polymere.

Verbindung	Ausbeute [%]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI
<i>poly-34-alt-48</i>	60	16500	58400	3.54
<i>poly-34-alt-48Q</i>	72	-	-	-
<i>poly-34-alt-49</i>	23	12500	39500	3.16
<i>poly-34-alt-52</i>	71	-	-	-
<i>poly-34-alt-54</i>	74	-	-	-
<b>PFN</b>	69	120000	404000	3.37
<b>PFNTMBCl</b>	86	-	-	-

### 3.2.3 Anwendung von Polyfluorenen mit polaren und ionischen Seitengruppen in emittierenden Bauteilen (OLED und PLEC)

Abbildung 69 zeigt die synthetisierten Polymere, die im Folgenden als Material in einer OLED bzw. in einer LEC (*light-emitting electrochemical cell*) verbaut wurden, in einer Übersicht.



**Abbildung 69.** Übersicht der Polymere die in emittierenden organischen Bauteilen untersucht wurden.

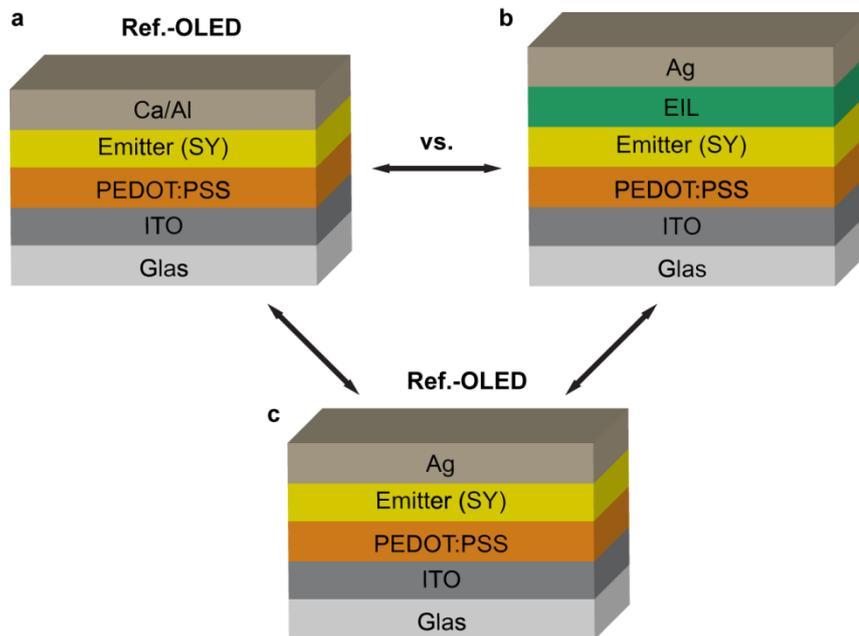
Die Polymere wurden am InnovationLab (iL) in Heidelberg in OLEDs und PLECs verbaut und getestet (Ergebnisse der OLEDs und PLECs von SEBASTIAN STOLZ und SERPIL TEKOLU, *laufende Dissertationen*, KIT). Die gezeigten OLED und PLEC sind noch nicht bauteiloptimiert, d. h. es können z. B. durch Verwendung anderer Elektroden-Materialien oder durch Schichtdickenoptimierung noch bessere Leistungen erzielt werden.

#### 3.2.3.1 Verwendung der Materialien als EIL in einer OLED

Abbildung 70 zeigt den schematischen Aufbau der beiden Referenz-OLEDs mit Calcium und Silber als Kathoden-Material, sowie den Aufbau der OLED mit Silber als Kathodenmaterial

## Ergebnisse und Diskussion

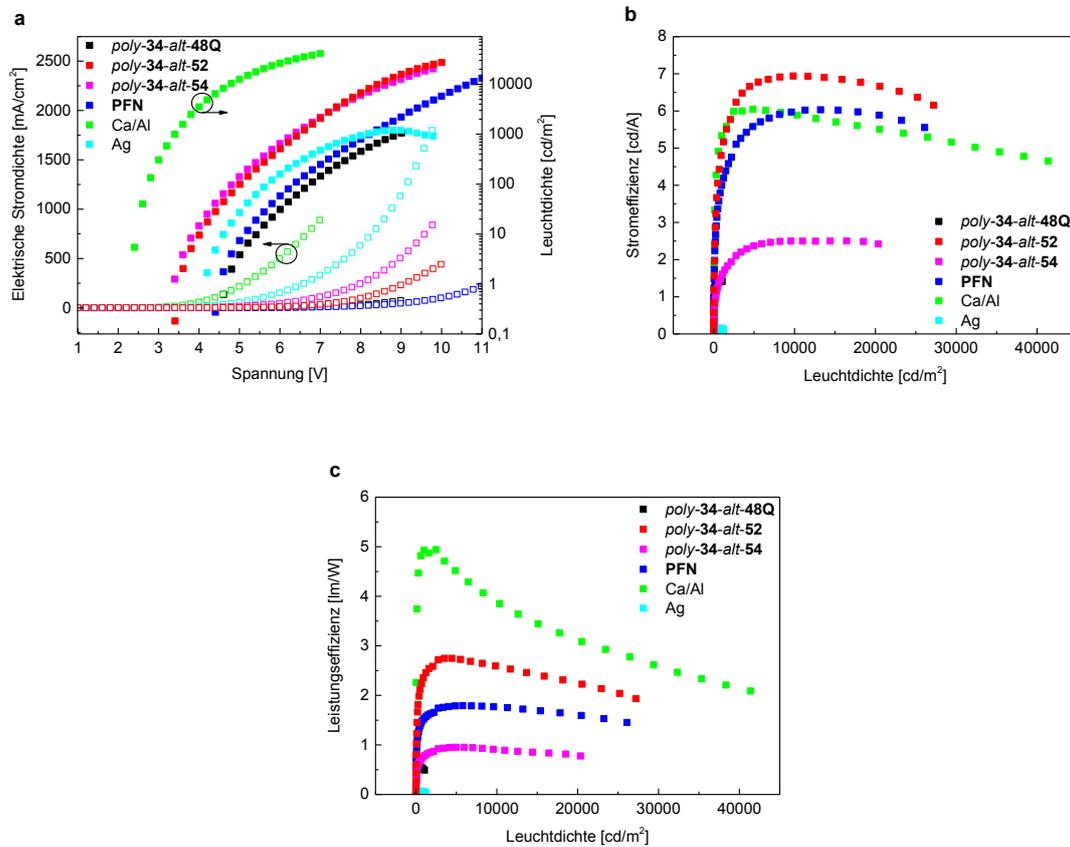
und der zusätzlichen Halbleiterschicht (*electron injection layer*, EIL), die die Elektrodenaustrittsarbeit senken bzw. die Elektronen-Injektion erleichtern soll.



**Abbildung 70.** Schematischer Aufbau einer OLED: **a**, Referenz-OLED mit Ca(Al) als Kathode. **b**, OLED mit Ag als Kathode+EIL. **c**, Referenz-OLED mit Ag als Kathoden-Material.

Die EIL wurde mit 20 nm Schichtdicke aufgetragen. Als Emitterschicht (55 nm) wurde bei allen OLEDs Super-Yellow (SY) verwendet. Indium-Zinn-Oxid (*indium tin oxide*, ITO) mit einer Schichtdicke von 180 nm dient bei allen gezeigten OLED als Anoden-Material und als Lochinjektionsschicht wurde PEDOT:PSS (45 nm) verwendet. Abbildung 71 zeigt die wichtigsten Kennlinien, die eine OLED charakterisieren. Abbildung 71a zeigt die Stromdichte-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungskennlinien (LIV-Charakteristik) der Referenz-OLEDs (Abbildung 70) und der OLEDs mit EIL, mit den synthetisierten Halbleitermaterialien (Abbildung 69). Die Referenz-OLED mit Calcium als Kathoden-Material weist hier die besten Eigenschaften aller OLEDs auf. Wie in der LIV-Charakteristik in Abbildung 71 ersichtlich, beträgt die Einschaltspannung der Ca-Referenz-OLED ca. 2.2 V, was der optischen Bandlücke von SY entspricht. Weiterhin ist die Betriebsspannung gering. Dies deutet auf eine gute Ladungsträgerinjektion von Elektronen und Löchern hin. Aufgrund dessen weist diese OLED in Abbildung 71b eine hohe Stromeffizienz und insbesondere in Abbildung 71c die höchste Leistungseffizienz (Lichtausbeute) aller OLEDs auf. Demgegenüber ist die Einschaltspannung der Ag-Referenz-OLED deutlich höher und liegt bei ca. 4.0 V (Abbildung 71a). Gleichzeitig sind bei gleicher Leuchtdichte deutlich höhere Betriebsspannungen nötig als für die Ca-Referenz-OLED. Dies lässt sich durch die deutlich größere Austrittsarbeit der Ag-Elektrode erklären, was zu einer schlechten

Elektroneninjektion führt. Aufgrund dessen ist die Ladungsträgerbalance dieser OLED sehr schlecht und die Strom- und Leistungseffizienz ist von allen OLEDs am geringsten (Abbildung 71b und c).



**Abbildung 71.** Kennlinien der OLEDs. **a**, Stromdichte-Spannungs-Leuchtdichtekennlinie. **b**, Stromeffizienz-Leuchtdichte-Kennlinie. **c**, Leistungseffizienz-Leuchtdichte-Kennlinie. (Ergebnisse von SEBASTIAN STOLZ, *laufende Dissertation*, KIT).

Im Vergleich zur reinen Ag-Referenz-OLED weisen die OLEDs, die die drei Polyfluorene mit polaren Endgruppen (**PFN**, **poly-34-alt-52**, **poly-34-alt-54**) in Kombination mit Silber als Kathode nutzen, eine deutlich höhere Strom- und Leistungseffizienz auf. Die Polyfluorene fungieren also wie erhofft als Elektroneninjektionsschicht, wobei das Material **poly-34-alt-52** insgesamt am besten funktioniert. Verglichen mit der Ca-Referenz-OLED besitzen diese drei OLEDs jedoch trotz EIL hohe Betriebsspannungen.

Demgegenüber führt das ionisch funktionalisierte Polyfluoren (**poly-34-alt-48Q**) nur zu einer geringfügigen Steigerung der Leistungseffizienz im Vergleich zur Ag-Referenz-OLED. Ein möglicher Grund hierfür könnte in einer suboptimalen Morphologie der Schicht liegen, was in Zukunft durch eine Anpassung der Prozessierungsbedingungen bei der Herstellung der Schicht verbessert werden könnte.

### 3.2.3.2 Verwendung eines ionisch funktionalisierten Polyfluorens in einer PLEC

Im Folgenden wird die Verwendung eines ionisch funktionalisierten Polyfluorens als blauemittierender Feststoffelektrolyt in einer PLEC untersucht. Die PLEC ist wie in Abbildung 61 gezeigt aufgebaut. Als Kathode diente Silber. Als Emitterschicht wurde das Polyfluoren **PFNTMBCI** (Abbildung 72) eingesetzt. Als Anodenmaterial diente ITO. Die LEC wurde am InnovationLab (iL) in Heidelberg von SERPIL TEKOGU gebaut und charakterisiert.

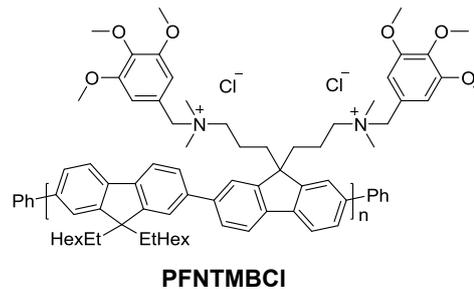


Abbildung 72. Struktur des Polyfluorens **PFNTMBCI**.

Das Polyfluoren **PFNTMBCI** wurde aus Methoxyethanol auf ein ITO-basiertes Trägermaterial prozessiert und getrocknet. Die Schichtdicke der Emitterschicht konnte mit 65 nm bestimmt werden. Die Schichtdicke der Silber-Kathode betrug 100 nm.

Abbildung 73 zeigt die Stromdichte- und Leuchtdichte-Spannungskennlinie der LEC mit dem ionisch funktionalisierten Polyfluoren **PFNTMBCI**. Wie in der LIV-Charakteristik in Abbildung 73 zusehen, wird bei einer Spannung von  $\sim 11$  V eine Leuchtdichte von  $150 \text{ cd/m}^2$  und eine elektrische Stromdichte von  $120 \text{ mA/cm}^2$  erreicht. Diese PLEC zeigt eine tiefblaue Fluoreszenz.

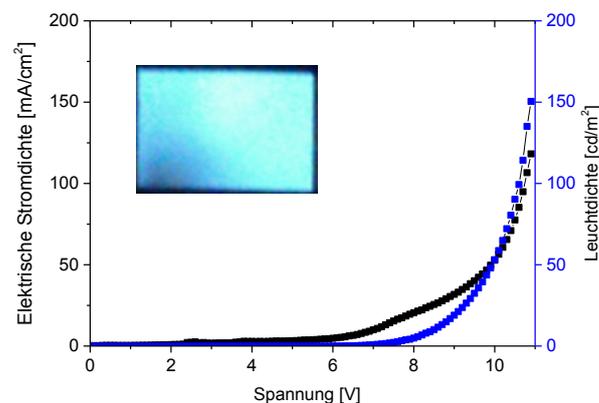
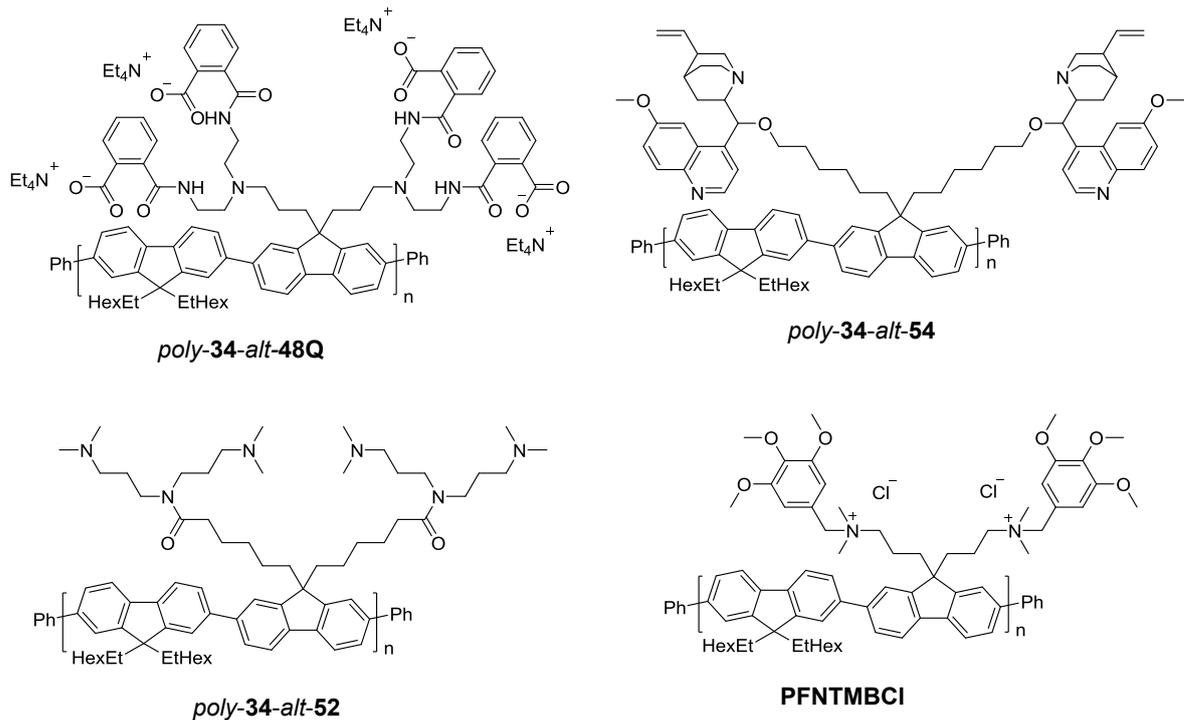


Abbildung 73. Foto, sowie Stromdichte- und Leuchtdichte-Spannungskennlinie der LEC mit dem ionisch funktionalisierten Polyfluoren **PFNTMBCI** und Foto der LEC im Betrieb (Ergebnisse von SERPIL TEKOGU, *laufende Dissertation*, KIT).

Die PLEC wurde noch nicht in ihrer Bauteilarchitektur optimiert. Verbesserungen an der Bauteilarchitektur und Morphologie der Emitterschicht können noch erhebliche Effizienz- und Leuchtdichtensteigerungen hervorbringen. Vergleichbare PLEC ähnlicher Bauart zeigen Leuchtdichten von  $> 200 \text{ cd/m}^2$ , allerdings zeigen diese PLEC grünemittierende Feststoffelektrolyte.<sup>[102]</sup>

### 3.2.4 Fazit

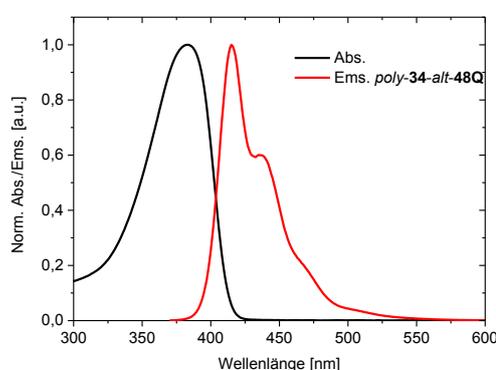


**Abbildung 74.** Übersicht der Polymere, ohne das Referenz-Polymer **PFN**, die in emittierenden organischen Bauteilen untersucht wurden.

Abbildung 74 zeigt wiederholt in einer Übersicht die synthetisierten ionisch funktionalisierten bzw. mit polaren Endgruppen (ohne das Referenz-Polymer **PFN**) funktionalisierten Polyfluorene (*poly-34-alt-48Q*, *poly-34-alt-52* und *poly-34-alt-54*) die als Elektroneninjektionsmaterialien in einer OLED, sowie das Polyfluoren **PFNTMBCI**, als blauemittierender Feststoffelektrolyt in einer PLEC zum Einsatz kamen. Die gezeigten OLEDs und die PLEC sind noch nicht bauteiloptimiert, d. h. es können z. B. durch Verwendung anderer Elektroden-Materialien oder durch Schichtdickenoptimierung noch bessere Leistungen erzielt werden. Das EIL-Material mit den besten Eigenschaften in Hinsicht auf die Erniedrigung der Austrittsarbeit zeigt das Polyfluoren *poly-34-alt-52*. Mit diesem vielversprechenden Material *poly-34-alt-52* konnte eine deutliche Steigerung der Strom- und Leistungseffizienz im Vergleich zum Referenzmaterial **PFN** erzielt werden. Durch

## Ergebnisse und Diskussion

Optimierung der Bauteilarchitektur und des Flüssig-Prozessierungsvorgangs könnten noch bessere Werte erzielt werden. Aufgezeigt wird, dass das Polyfluoren *poly-34-alt-54* mit dem Naturstoff Chinin verknüpft als Ether, ebenfalls die Elektronenaustrittsarbeit verringern kann. Dieses System weist ebenfalls noch ein entkoppeltes Donor-Akzeptor-System auf. Dieses Polymer könnte vielseitig Verwendung finden, z. B. zur Metallionen-Detektion.<sup>[103]</sup> Das ionisch funktionalisierte Polyfluoren *poly-34-alt-48Q* führt hingegen nur zu einer geringfügigen Steigerung der Leistungseffizienz im Vergleich zu Ag-Referenz-OLED. Nach entsprechender Bauteiloptimierung und damit verbundener Leistungssteigerung könnte das Material in einer LEC als Halbleitermaterial Verwendung finden. Abbildung 75 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum des Polymers *poly-34-alt-48Q*.



**Abbildung 75.** Absorptions- und Emissionsspektrum des ionisch funktionalisierten Polyfluorens *poly-34-alt-48Q* in Methanol.

Mit dem ionisch funktionalisierten Polyfluoren **PFNTMBCI** als blau emittierender Feststoffelektrolyt konnte eine tiefblau fluoreszierende PLEC konstruiert werden. Im Vergleich zu herkömmlichen LECs bzw. PLECs bei denen die Emitterschicht aus einer Mischung von konjugiertem Polymer, polymeren Ionenleiter, der mit Leitsalzen dotiert ist, benötigt das gezeigte Material **PFNTMBCI** keine weiteren Additive. Mit einer optimierten Bauteilarchitektur können noch Leistungssteigerungen erzielt werden.

### 3.3 2-Phasen-Sensor-Polymer: Hg<sup>2+</sup>-Sensor im Mikrofluidik-Setup

#### 3.3.1 Einleitung und Zielsetzung

Der Teil dieser Arbeit beinhaltet die Synthese und Anwendung eines nicht wasserlöslichen 2-Phasensensor-Polymer für Hg<sup>2+</sup>-Kationen in Wasser. Die Detektion erfolgt in einem Mikrofluidik-Aufbau. Das Sensorpolymer befindet sich dabei in der organischen Phase, gelöst in 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF), der Analyt in der wässrigen Phase. 2-MeTHF weist eine sehr viel geringere Mischbarkeit mit Wasser auf als THF.<sup>[104]</sup>

Der Nachweis von schädlichen Umweltgiften stellt nach wie vor eine wichtige Aufgabe dar - vor allem der Nachweis von Quecksilber in all seinen Oxidationsstufen. Quecksilber wirkt im menschlichen Organismus toxisch auf Leber, Nieren und Gehirn.<sup>[105]</sup> Die Schäden sind bei längerer Quecksilber-Exposition irreversibel. Quecksilber wird durch die Verbrennung von Braunkohle, durch Bergbauabwässer (Goldgewinnung Amazonasgebiet) und durch industrielle Prozesse (Chloralkaliprozess) freigesetzt und gelangt somit in die Nahrungskette. So ist z. B. Seefisch stark mit Quecksilber belastet (>1.0 mg/kg).<sup>[106]</sup>

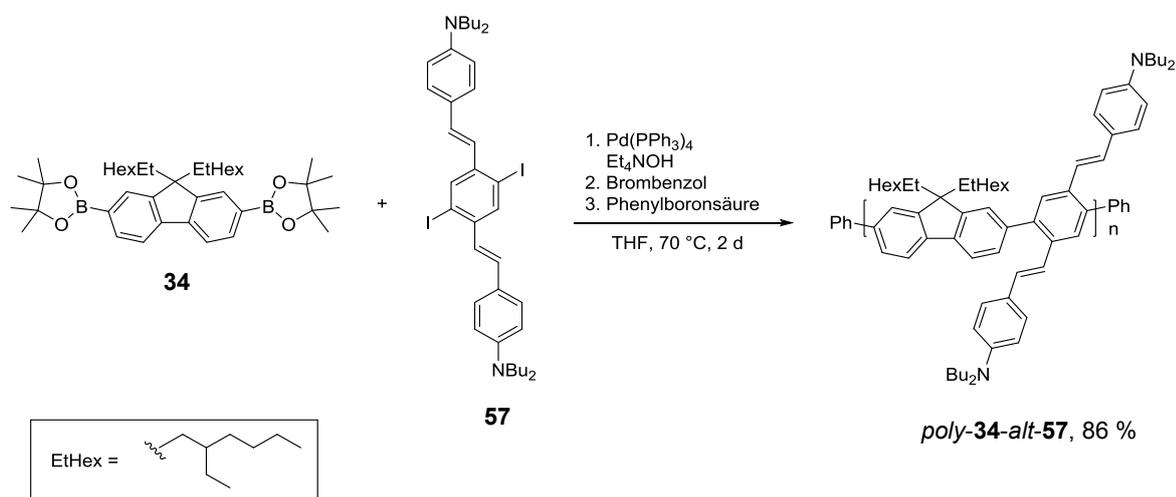
In der Literatur werden zahlreiche Quecksilber-Sensoren beschrieben, z. B. konjugierte Polymer-Protein-Komplexe,<sup>[107]</sup> Oligonukleotide, Oligopeptide, sowie kleine Moleküle (*small molecules*)<sup>[108]</sup> und Nanopartikel.<sup>[109]</sup> All diese Sensoren funktionieren nur im wässrigen Medium bzw. in der selbigen Matrix, in der die Hg<sup>2+</sup>-Kationen vorliegen. Sensoren die im wässrigen Medium funktionieren haben mit dem Problem zu kämpfen, dass Wasser als kompetitiver Ligand eine große Rolle spielt. Wasser hat zwar bei Weitem nicht die Bindungsstärke wie Quecksilber-Ionen, es liegt aber in hoher Konzentration vor und wird deshalb zum intrinsischen Problem. Ein weiterer Nachteil der im wässrigen Medium arbeitenden Sensoren ist, dass bei der ratiometrischen Fluoreszenzmessung die Quantenausbeute in Wasser relativ gering ist. Es gilt daher neue Detektionsmethoden zu entwickeln, die billig, einfach und mit wenig Materialaufwand zu betreiben sind. So kann die Kombination aus Mikrofluidik und Hg-Fluoreszenzfarbstoff einen leistungsstarken Sensor liefern. BUNZ *et al.* haben kreuzförmige Fluorophore als metallreaktive Sensoren entwickelt.<sup>[110]</sup> So tragen diese kreuzförmigen Fluorophore u. a. Anilinderivate an denen das Metall-Kation durch eine dative Bindung koordiniert und einen bathochromen oder hypsochromen Fluoreszenzshift hervorrufen. Diese Metallsensoren funktionieren ausgezeichnet in organischen Lösemitteln. Im Wässrigen versagen diese jedoch weitestgehend. Diese Arbeit liefert ein fluorenbasiertes Copolymer, was die von BUNZ entwickelten kreuzförmigen Fluorophore alternierend trägt und die Detektion von Hg<sup>2+</sup>-Kationen sowohl im Organischen als auch im Wässrigen möglich macht. Andere

Schwermetallionen können in höherer Konzentration ebenso detektiert werden. Die Detektionsgrenze in der organischen Phase liegt für  $\text{Hg}^{2+}$  bei 60.0 nmol/l und im Wässrigen bei 500  $\mu\text{mol/l}$ .

### 3.3.2 Synthese des Sensor-Copolymers (XFPF) und der Modell-Verbindung

#### 3.3.2.1 Synthese des Sensor-Copolymers

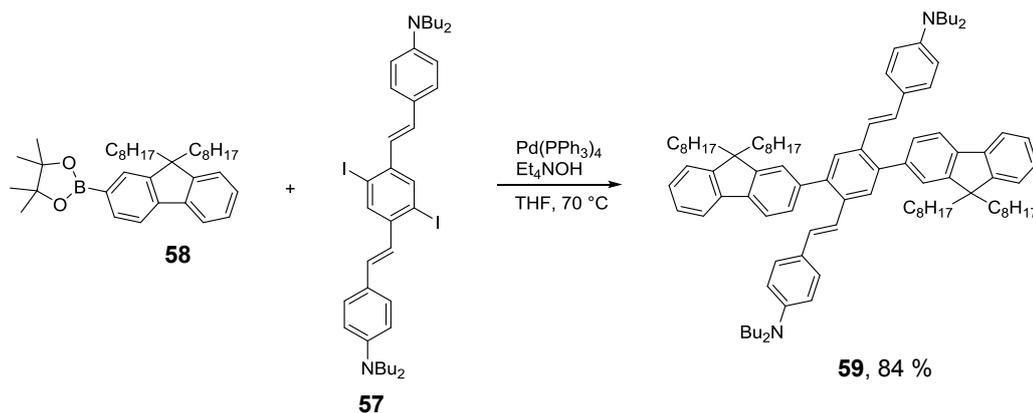
Schema 47 zeigt die Darstellung des Copolymers *poly-34-alt-57* schematisch. Das Monomer **34** wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift von JO *et al.* synthetisiert.<sup>[79]</sup> Die diiodierte Bis(aminostyryl)-Einheit **57** wurde nach einer von BUNZ (2003)<sup>[111]</sup> entwickelten Syntheseroute dargestellt. Die beiden Monomere **34** und **57** wurden anschließend via Suzuki-Polymerisation zu dem Copolymer XFPF (*poly-34-alt-57*) umgesetzt. Die GPC-Analytik ergab folgende Molekulargewichte:  $M_n = 173000 \text{ g/mol}$  und  $M_w = 846000 \text{ g/mol}$ . Der resultierende Polydispersitätsindex liegt damit bei 4.88. Wie schon im Kapitel 3.1.3.3 erwähnt, hat man hier nach dieser Polymerisationsvariante mit  $\text{Et}_4\text{NOH}$  als Base das Problem, dass hier schnell hohe Molekulargewichte erreicht werden. Die Reaktionsverfolgung musste auch hier in relativ kurzen Zeitabständen (halbstündlich) erfolgen. Die gezeigte Gesamtreaktionszeit (Schema 47) inkludiert den Endcapping-Prozess. Das Polymer wurde mittels präparativer GPC, mit Chloroform als Laufmittel, aufgereinigt.



Schema 47. Synthese des Copolymers *poly-34-alt-57*.

### 3.3.2.2 Synthese der Modellverbindung

Für die im Folgenden gezeigten Experimente im 2-Phasensystem wird eine Niedermolekulare-Modellverbindung benötigt um zu zeigen, dass die  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen-Detektion ausschließlich mit dem Sensor-Polymer möglich ist. Schema 48 zeigt die Synthese der Modell-Verbindung **59** schematisch. Die Modell-Verbindung wurde über eine SUZUKI-Kupplung der Monomere **57** und **58** dargestellt, ebenfalls mit  $\text{Et}_4\text{NOH}$  als Base und THF als Lösemittel.



Schema 48. Synthese der Modellverbindung **59**.

Das mono-borylierte und dialkylierte Fluoren **58** wurde kommerziell erworben und mit einer Reinheit von 95 % ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Modellverbindung wurde mit einer Ausbeute von 84 % erhalten.

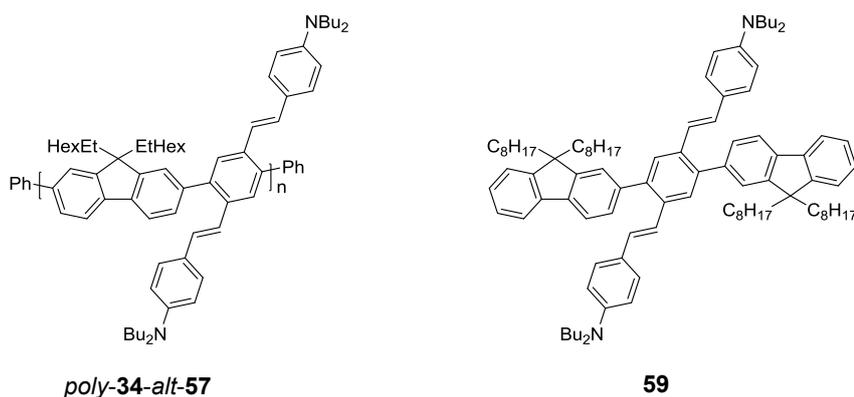
### 3.3.3 Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeit $\tau$ und der Quantenausbeute $\Phi$

Um die beiden Verbindungen photophysikalisch genauer charakterisieren zu können wurde die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi$  und die Fluoreszenzlebenszeit  $\tau$  bestimmt. Die Fluoreszenzlebenszeit  $\tau$  der beiden Verbindungen wurde durch Einzelphotonenzählung unter Verwendung einer gepulsten Laserdiode (Wellenlänge 376 nm) aufgezeichnet (siehe Abschnitt 5.1). Die Quantenausbeuten  $\Phi$  der beiden Verbindungen wurden nach einer Absolut-Methode und bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm, bestimmt (siehe Abschnitt 5.1).<sup>[112]</sup> Für die Bestimmung von  $\Phi$  wurde folgende Formel angewendet:

$$\Phi_F = \frac{N_{Em}}{N_{Abs}} = \frac{\int_{\lambda_{em1}}^{\lambda_{em2}} \lambda_{em} (I_{Sam}(\lambda_{em}) - R * I_{Sol}(\lambda_{em})) d\lambda_{em}}{\int_{\lambda_{ex1}}^{\lambda_{ex2}} \lambda_{ex} (I_{Sol}(\lambda_{ex}) - I_{Sam}(\lambda_{ex})) d\lambda_{ex}} \quad (8)$$

$$R = \frac{I_{Sam; max}(\lambda_{ex})}{I_{Sol; max}(\lambda_{ex})} \quad (9)$$

$I_{Sol}$  und  $I_{Sam}$  sind die Intensitäten der hintergrund- und echtzeitkorrigierten Spektren von Lösemittel und Probe.  $R$  bezieht sich auf einen hellen Hintergrund-Korrekturfaktor und ist nur für das Emissionsspektrum der Probe verwendet worden. Die Formel wurde durch Mehrfachmessungen der Standardfarbstoffe Chininsulfat, Fluorescein und Rhodamin 6G verifiziert. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[112-113]</sup>



**Abbildung 76.** Strukturen von **XFPF** (*poly-34-alt-57*) und der Modellverbindung **59**.

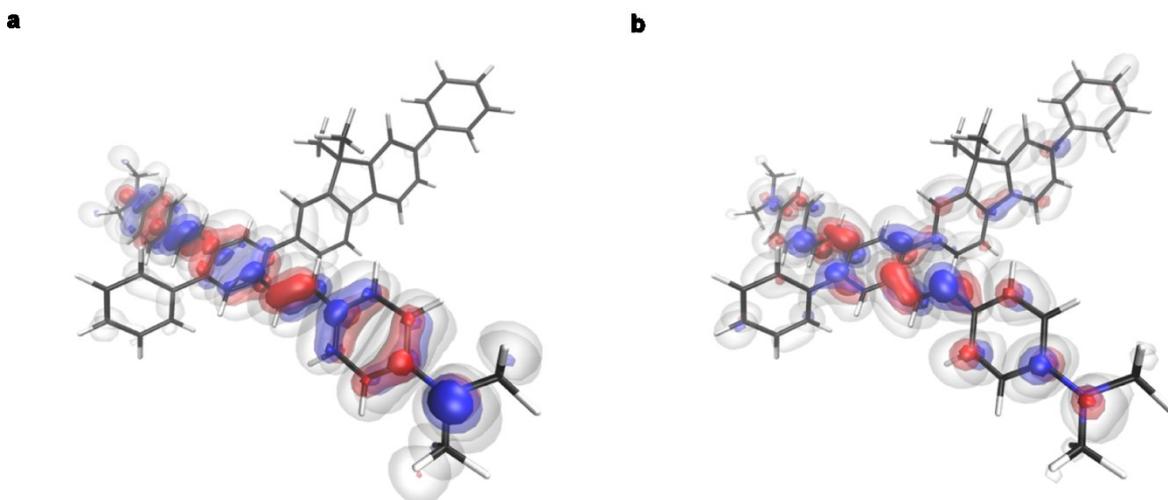
In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeit  $\tau$  und Quantenausbeute  $\Phi$  des Copolymers **XFPF** und der Modellverbindung **59** zusammengefasst. Für beide Verbindungen konnte die gleiche Fluoreszenzlebenszeit  $\tau = 1.2$  ns bestimmt werden. Die Werte der Fluoreszenzquantenausbeute sind unter Einbezug der Fehlergrenzen in etwa gleich.

**Tabelle 5.** Werte von  $\Phi$  und  $\tau$  des Sensorpolymers **XFPF** und der Modell-Verbindung **57** (Messungen durchgeführt von THIMON SCHWAEBEL, Universität Heidelberg).

Verbindung	$\Phi$ (400 nm, 2-MeTHF) [%]	$\Delta\Phi$ [%]	$\tau_{298K}$ [ns]
<i>poly-34-alt-57</i> ( <b>XFPF</b> )	48	5	1.2
<b>59</b> ( <b>Modell</b> )	56	6	1.2

### 3.3.4 Quantenchemische Rechnung (Modellrechnung)

Um eine Vorstellung der Geometrie zu erhalten wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dazu wurde ein A/B-Einheit des Polymers mit terminalen Phenyl-Gruppen (Endcapper) betrachtet. Rechnungen zu mehreren alternierenden A/B-Einheiten würden den generellen Informationsgehalt nicht erhöhen. Abbildung 77 zeigt die bei 0 Kelvin im Vakuum optimierten Geometrien. Es ist zu erkennen, dass das HOMO auf der Bis(aminostyryl)-Achse liegt, wohingegen das LUMO zum Teil auf der Fluoren-Monomereinheit liegt.



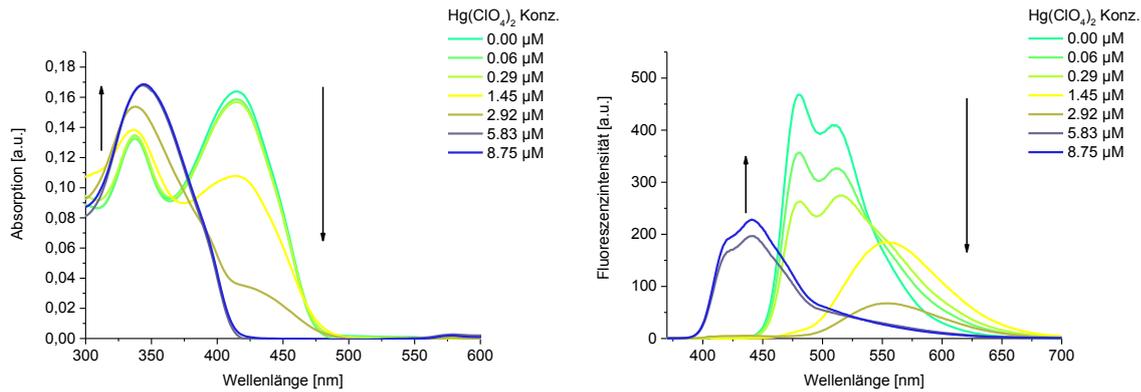
**Abbildung 77.** Modell-Rechnung: Grundzustandsoptimierung der Geometrie. **a**, höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO). **b**, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO), dargestellt bei unterschiedlichen Prozentsätzen der Elektronendichte. Die Optimierung wurde mit DFT/TDDFT/B3LYP/6-31G\* und ORCA 3.0.1. durchgeführt. (Ergebnisse von MAXIMILIAN KRÄMER, Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR), AK Prof. ANDREAS DREUW, Universität Heidelberg).

### 3.3.5 Titrationsexperimente in organischen Lösemitteln (1-phasig)

#### 3.3.5.1 Titrationsexperimente in THF mit dem Copolymer XFPF

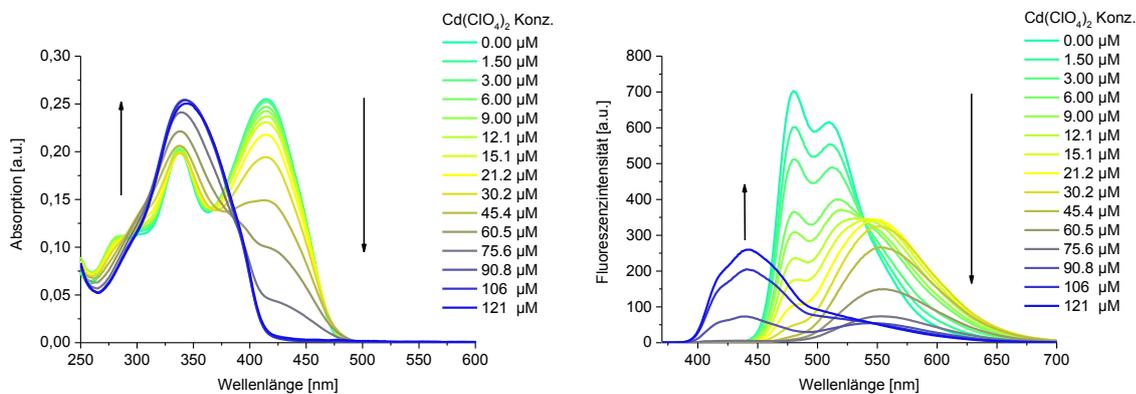
Zunächst wurden einige Titrationsexperimente zur Empfindlichkeit des polymeren Sensors **XFPF** in organischen Lösemitteln durchgeführt. Es wurden dazu verschiedene Schwermetallionen und Metallionen der zweiten Hauptgruppe getestet. Die folgenden Abbildungen zeigen die Änderung der Absorptions- und Emissionsspektren des **XFPF**-Polymers in THF, unter Addition des Analyten (Metallsalz) in diskreten Äquivalenten in selbiger Lösemittelmatrix.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 78.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in THF ( $c = 3.02 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  in THF.

Abbildung 78 zeigt das Titrationsexperiment bei der Zugabe von  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  in THF gelöst. Es ist bereits bei einer  $\text{Hg}^{2+}$ -Konzentration von 60 nmol/l eine Änderung im Emissionsspektrum zu sehen. Wie erwartet stellt das Experiment, aufgrund der großen Bindungskonstante von Quecksilberionen, das empfindlichste der gesamten Titrationsreihen dar. Gefolgt von Cadmium-, Nickel-, Erbium- und Cobalt-Ionen (Wertigkeit jeweils angegeben). Bei Blei-, Zink- und Calcium-Ionen ist kaum oder gar keine Verschiebung der Fluoreszenz zu verzeichnen. Die Konzentrationen bzw. Stoffmengen der jeweiligen Titrationsexperimente sind den jeweiligen Abbildungen zu entnehmen.



**Abbildung 79.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in THF ( $c = 3.02 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  in THF.

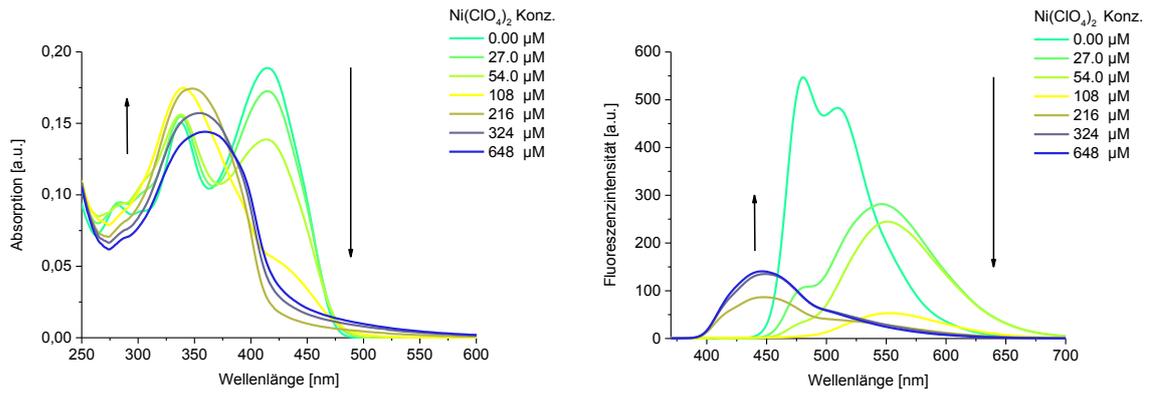


Abbildung 80. Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von XFPF in THF ( $c = 3.02 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in THF.

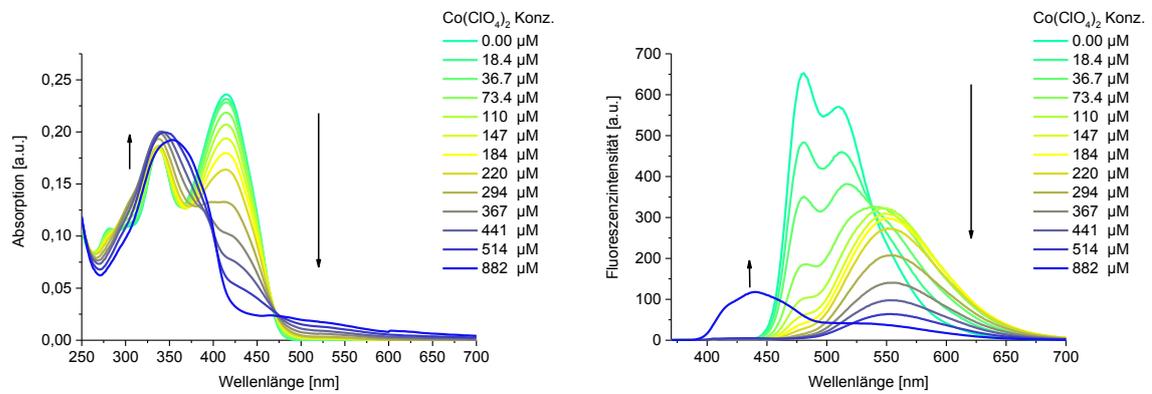


Abbildung 81. Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von XFPF in THF ( $c = 3.02 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in THF.

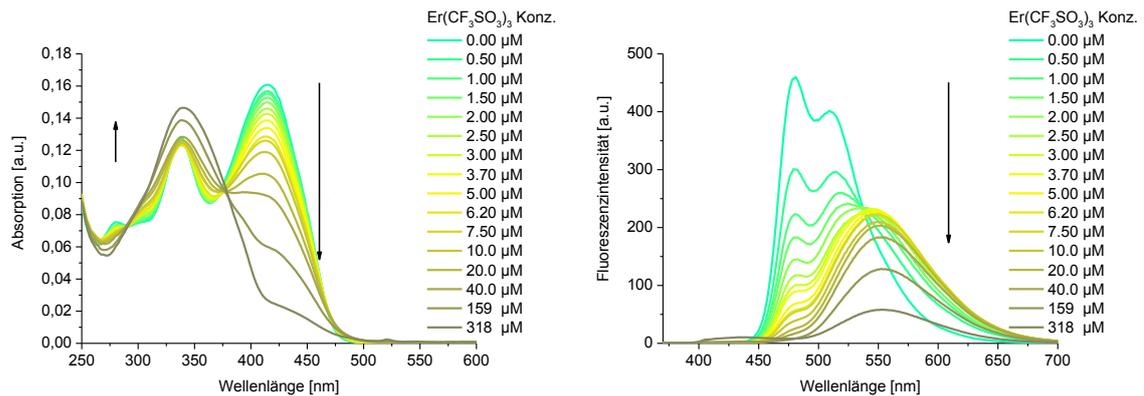
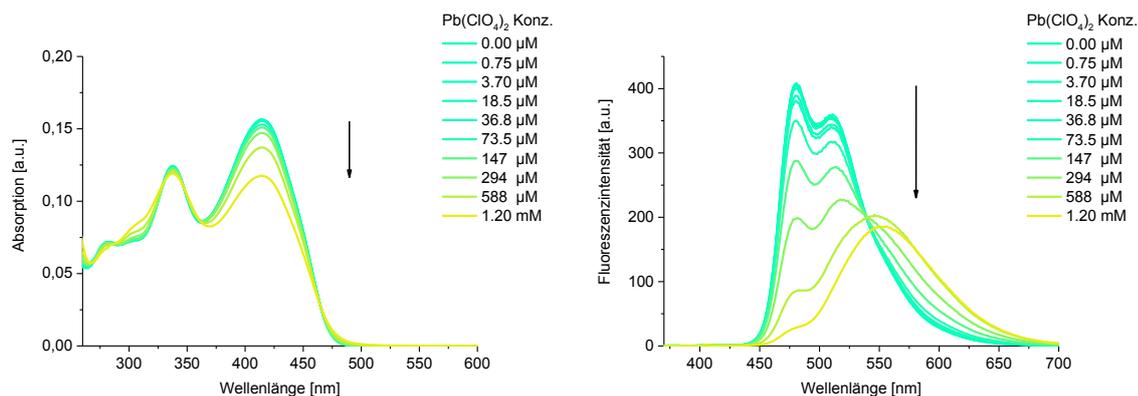
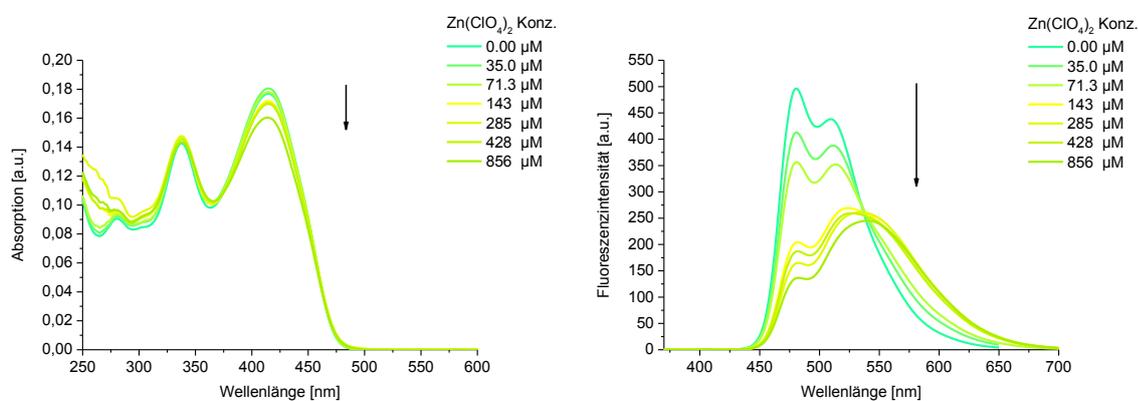


Abbildung 82. Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von XFPF in THF ( $c = 3.02 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von Er(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in THF.

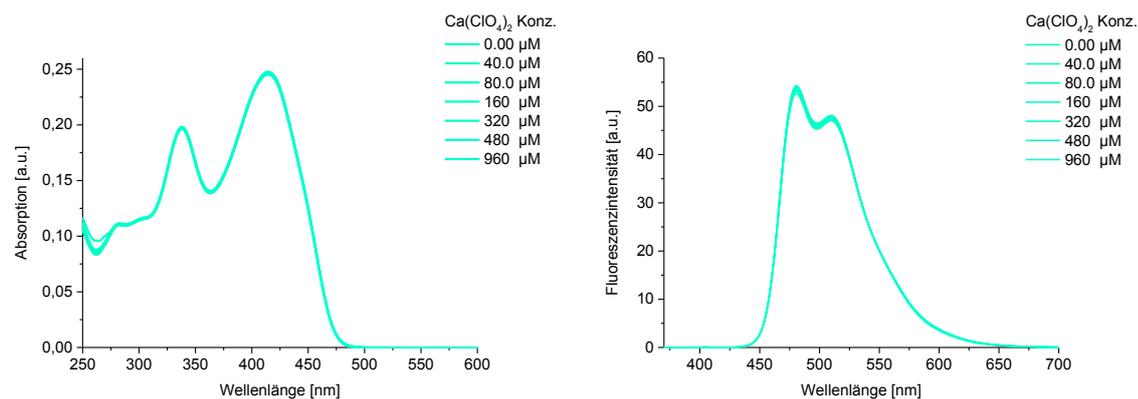
## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 83.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in THF (c = 3.02 · 10<sup>-6</sup> mol/l) unter Zugabe von Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in THF.

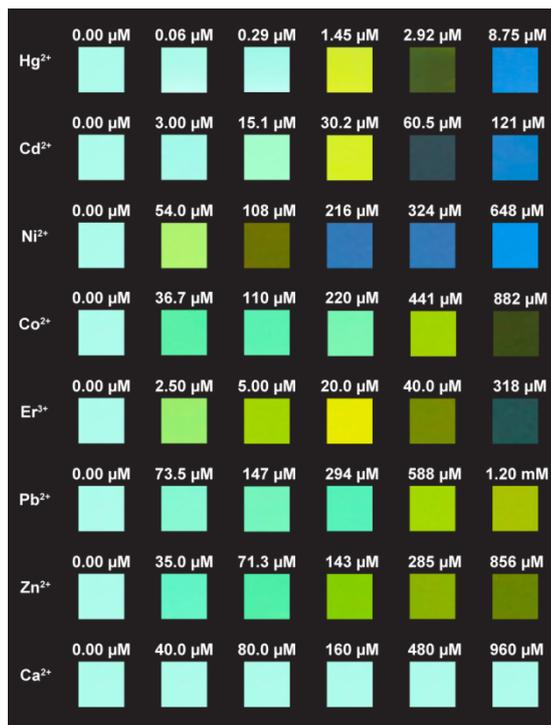


**Abbildung 84.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in THF (c = 3.02 · 10<sup>-6</sup> mol/l) unter Zugabe von Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in THF.



**Abbildung 85.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in THF (c = 3.02 · 10<sup>-6</sup> mol/l) unter Zugabe von Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in THF.

In einer Übersicht (Abbildung 86) sind die Fotografien der Proben der gerade gezeigten Titrationsexperimente dargestellt unter Angabe der jeweiligen Metallionen-Konzentration. Bei den Übergangsmetallionen ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) werden bei steigender Metallsalzkonzentration erst eine bathochrome und dann eine hypsochrome Fluoreszenzverschiebung beobachtet. Bei den übrigen Metallionen ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) ist nur eine geringe bathochrome bzw. keine Fluoreszenzverschiebung selbst bei relativ hohen Konzentrationen zu verzeichnen.

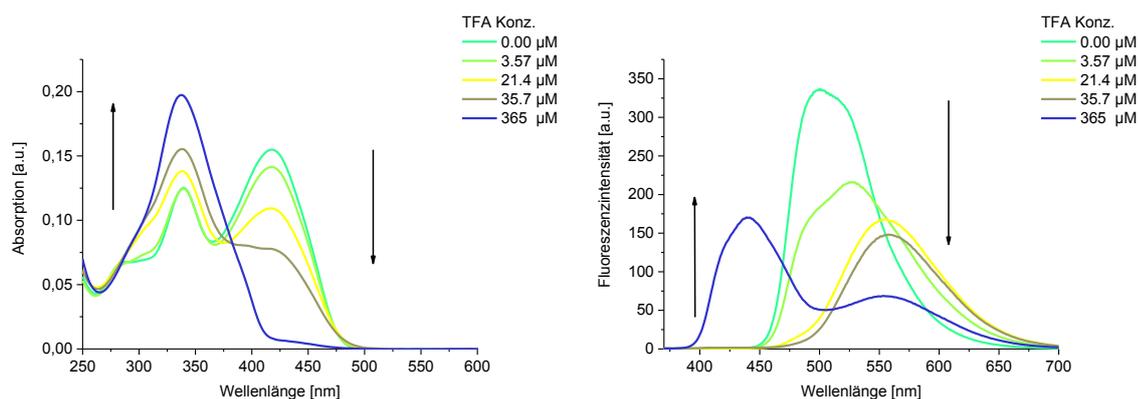


**Abbildung 86.** Fotos der XFPF-Lösung in THF ( $c = 3.02 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) unter Zugabe verschiedener Salze in THF (gezeigt oben in der Fotopaneele). Die Proben wurden mit einer handelsüblichen UV-Handlampe bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 365 \text{ nm}$  bestrahlt. Die Fotos wurden mit festen Kameraeinstellungen aufgenommen (JPEG-Format; Verschlusszeit 0.1 s; ISO 100; Blende F2,8; Weißabgleich 6500 K und Adobe RGB Farbraum 1986).

### 3.3.5.2 Säuretitation in ausgewählten Lösemitteln von XFPF

Ein weiteres wichtiges Titrationsexperiment wurde noch durchgeführt. Ein starkes und reaktives Konkurrenz-Ion zu den Metallionen ist das  $\text{H}^+$ -Ion. Die Reaktion der  $\text{NBu}_2$ -Einheit mit  $\text{H}^+$  erfolgt diffusionskontrolliert und bei gleichzeitigem Vorhandensein von  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen und Protonen kann keine genaue Aussage über die Detektion von Quecksilber(II)-Ionen getätigt werden. Um diese störende Konkurrenz-Reaktion auszuschließen zu können, mussten Säuretitationsexperimente in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt werden.

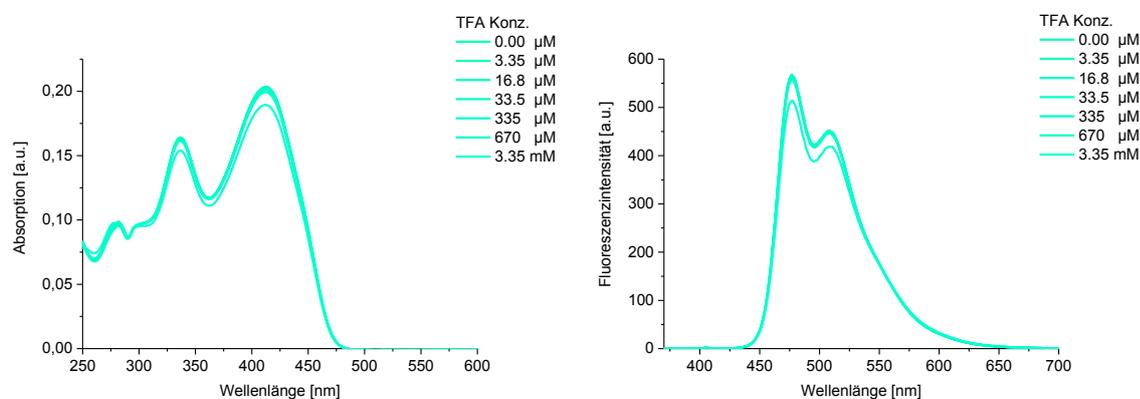
## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 87.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in DCM ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von TFA in DCM.

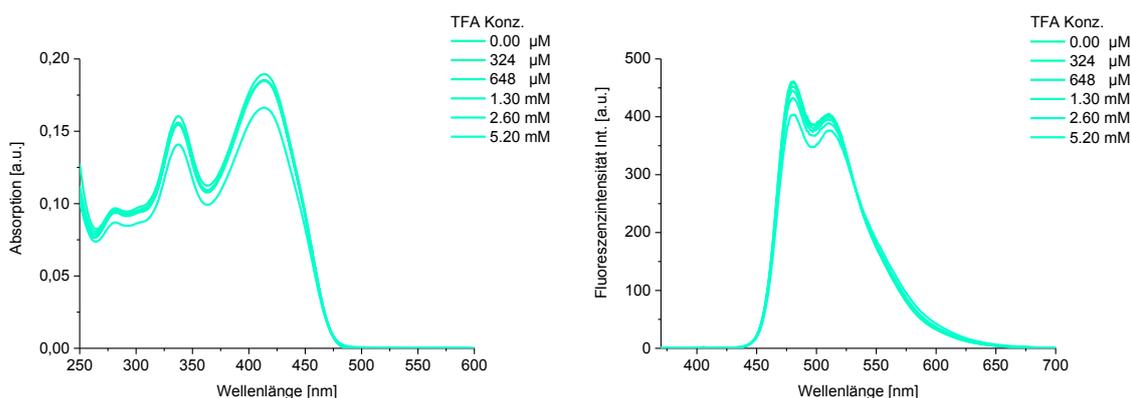
Um in den späteren 2-Phasenexperimenten auf Pufferlösungen verzichten zu können, mussten erst geeignete Lösemittel gefunden werden. Wie zu erwarten, zeigt die Säure-Titration von **XFPF** mit Trifluoressigsäure (Abbildung 87) in Dichlormethan (DCM) eine hohe Empfindlichkeit gegenüber  $H^+$ -Ionen. Das  $H^+$ -Ion liegt in Dichlormethan nackt vor. Dichlormethan eignet sich somit nicht für die späteren 2-Phasenexperimente, da eine Konkurrenzreaktion mit  $H^+$ , ohne die Verwendung von Pufferlösungen, nicht ausgeschlossen werden kann und zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt.

Abbildung 88 zeigt das Titrationsexperiment von **XFPF** in 2-MeTHF unter Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) in diskreten Äquivalenten. Es kann hier keine Reaktion des **XFPF** auf Säure festgestellt werden. Auch bei einem relativ großen Überschuss an Säure kann keine Fluoreszenzverschiebung verzeichnet werden. Um die gezeigten Ergebnisse der Titrations in Kapitel 3.3.5.1 zu verifizieren wurde die Säuretitration von **XFPF** mit TFA in THF gezeigt, wie auch bei der Säure-Titration in 2-MeTHF sind hier keine bzw. nur sehr kleine Änderungen in den UV-Spektren zu verzeichnen.



**Abbildung 88.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in 2-MeTHF ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von TFA in 2-MeTHF.

Die Lösemittel THF und 2-MeTHF fungieren als Protonenfänger selbst. Die Protonen werden von den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs des THFs bzw. 2-MeTHFs abgefangen. Da die Titrations bzw. die 2-Phasenexperiment bei  $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  stattfinden stellen diese Säuretitrationen kein Problem für diese zyklischen Ether dar. Erst bei Temperaturen oberhalb von  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  treten Ringöffnungsreaktionen auf. Im Gegensatz zu THF zeigt 2-MeTHF eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Säuren, was dieses Lösemittel dadurch noch interessanter macht.<sup>[114]</sup> 2-MeTHF eignet sich bei den späteren 2-Phasenexperimenten somit als Lösemittel für das **XFPF**.

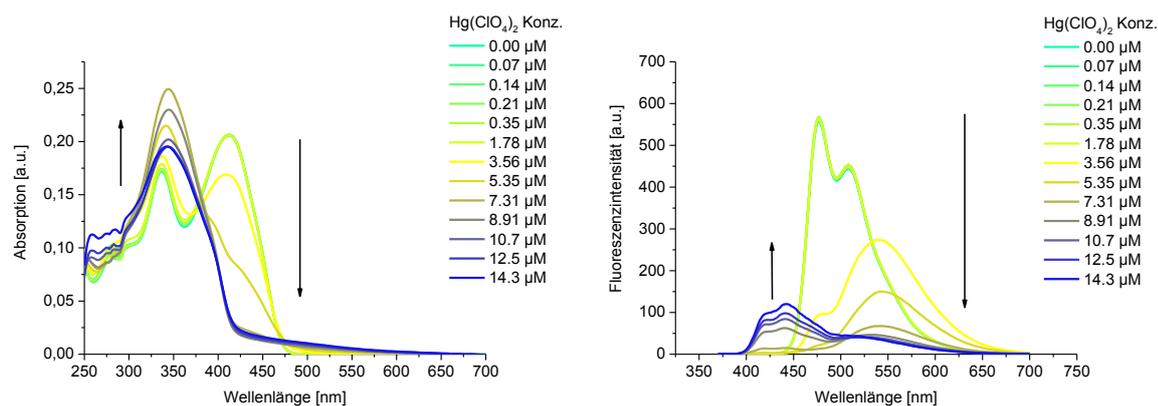


**Abbildung 89.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in THF ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von TFA in THF.

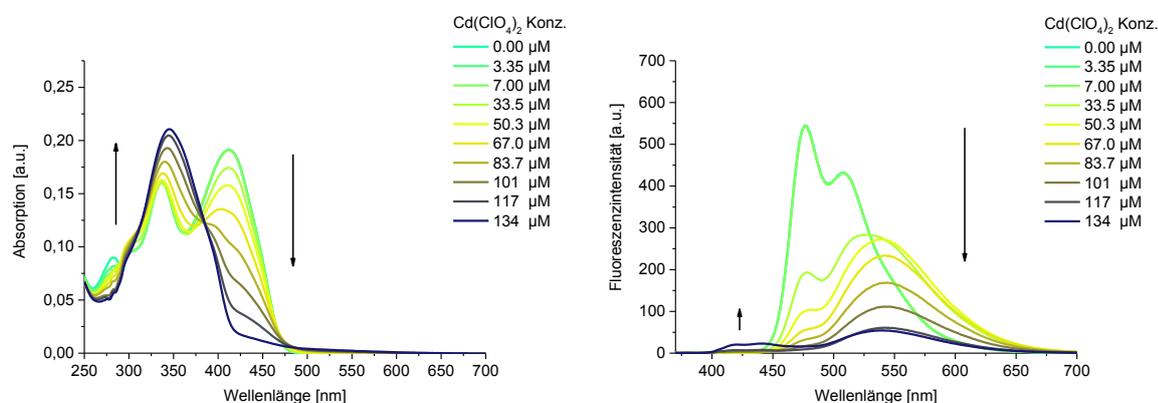
### 3.3.5.3 Titrationsexperimente von XFPF in 2-MeTHF (1-phasig)

Als nächstes wurden die beiden empfindlichsten reagierenden Metallionen auf das Titrationsverhalten in 2-Methyltetrahydrofuren (2-MeTHF) getestet. Es wurde hier zu einer **XFPF**-Lösung (2-MeTHF)  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  in 2-MeTHF bzw.  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  dazu addiert. Es ist hier ebenfalls eine Fluoreszenzverschiebung von zunächst Rot nach Blau zu verzeichnen – die Fluoreszenzintensität ist jedoch im Vergleich zu denen in THF gezeigten Titrationsen schwächer.

## Ergebnisse und Diskussion



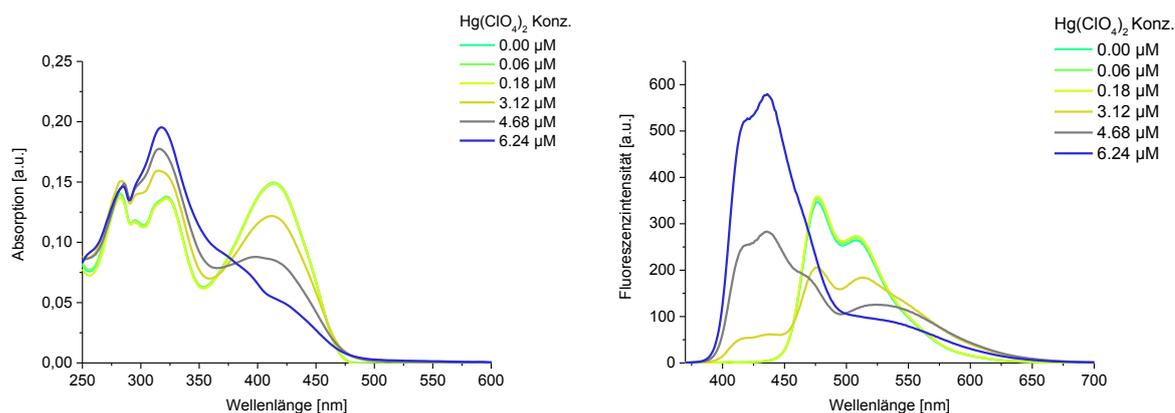
**Abbildung 90.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in 2-MeTHF ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  in 2-MeTHF.



**Abbildung 91.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von **XFPF** in 2-MeTHF ( $c = 3.56 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  in 2-MeTHF.

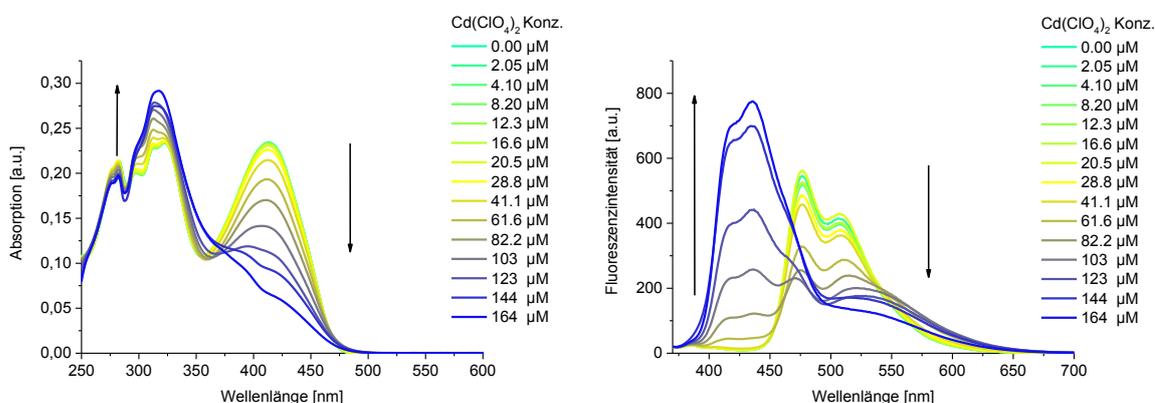
### 3.3.5.4 Titrationsexperimente der Modellverbindung (59) in 2-MeTHF (1-phasig)

Die folgenden Abbildungen zeigen drei Titrationsexperimente der Modellverbindung **59** in 2-MeTHF. Es sind die beiden Metallionen sensitivsten Metallionen, die auch wie beim Sensorpolymer **XFPF** am empfindlichsten mit dem Chromophor reagieren gezeigt und abschließend das Säuretitationsexperiment. Abbildung 92 zeigt die Titration mit  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  es ist hier ebenfalls wie beim **XFPF** bei geringer  $\text{Hg}^{2+}$ -Konzentration zuerst eine bathochrome Fluoreszenzverschiebung und bei steigender Konzentration des Metallions eine hypsochrome Fluoreszenzverschiebung mit sehr stark ansteigender Fluoreszenzintensität, stärker als beim Experiment mit **XFPF** in 2-MeTHF, aber ähnlich sensitiv (Abbildung 90). Die Titration mit  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  (Abbildung 93) zeigt ein ähnliches Verhalten, es ist auch hier ein eine starke Fluoreszenzintensitätszunahme im blauverschoben Bereich zu verzeichnen. Zu erklären ist die starke Fluoreszenzintensität der



**Abbildung 92.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von Modellverbindung **59** in 2-MeTHF ( $c = 3.11 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  in 2-MeTHF.

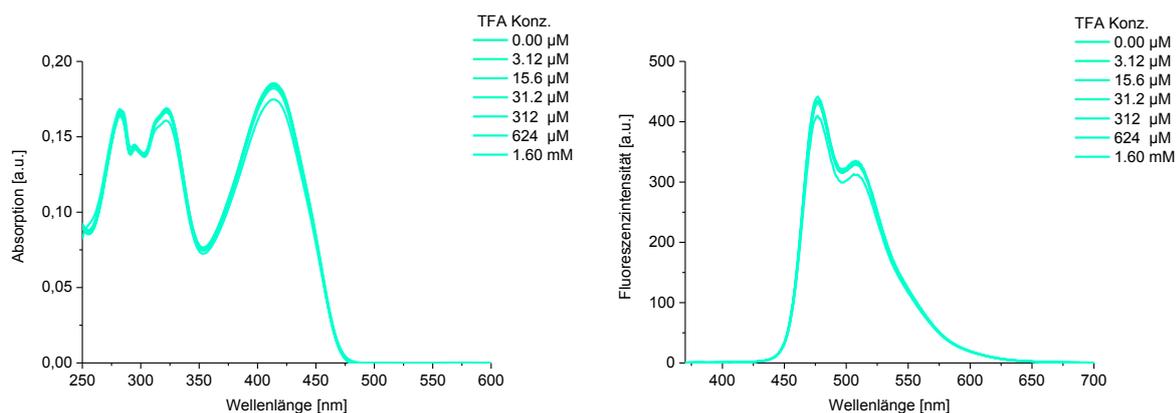
Modellverbindung **59** im Vergleich zum **XFPF**, die Chromophore von **59** liegen räumlich leichter zugänglich vor, als bei der nichtlinearen Struktur des Sensorpolymers **XFPF**. Die statistische Verteilung ist bei der Modellverbindung **59** im Lösemittel somit höher als beim Sensorpolymer **XFPF**. Die blaue Fluoreszenz rührt vom Fluorenbaustein, der statistisch gesehen zur Bis(aminostyryl)-Einheit **57** zwei zu eins vorliegt. Es kann somit angenommen werden, dass das Chromophor **57** durch die Koordination an beiden Stellen, eine Fluoreszenzlöschung<sup>[110a, 111, 115]</sup> stattfindet und nun die blaue Fluoreszenz der Fluoreneinheit sichtbar bzw. detektierbar wird.



**Abbildung 93.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von Modellverbindung **59** in 2-MeTHF ( $c = 4.11 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  in 2-MeTHF.

Abbildung 94 zeigt das Säuretitationsexperiment der Modellverbindung **59** auch hier ist keine Reaktion zu verzeichnen. Etwaig vorhandene Protonen werden vom Lösemittel (2-MeTHF) abgefangen. Die Experimente zeigen, dass bei der Verwendung von 2-MeTHF keine zusätzlichen Pufferlösungen verwendet werden müssen. Das Sensor-Fluid kann schnell hergestellt und sofort eingesetzt werden.

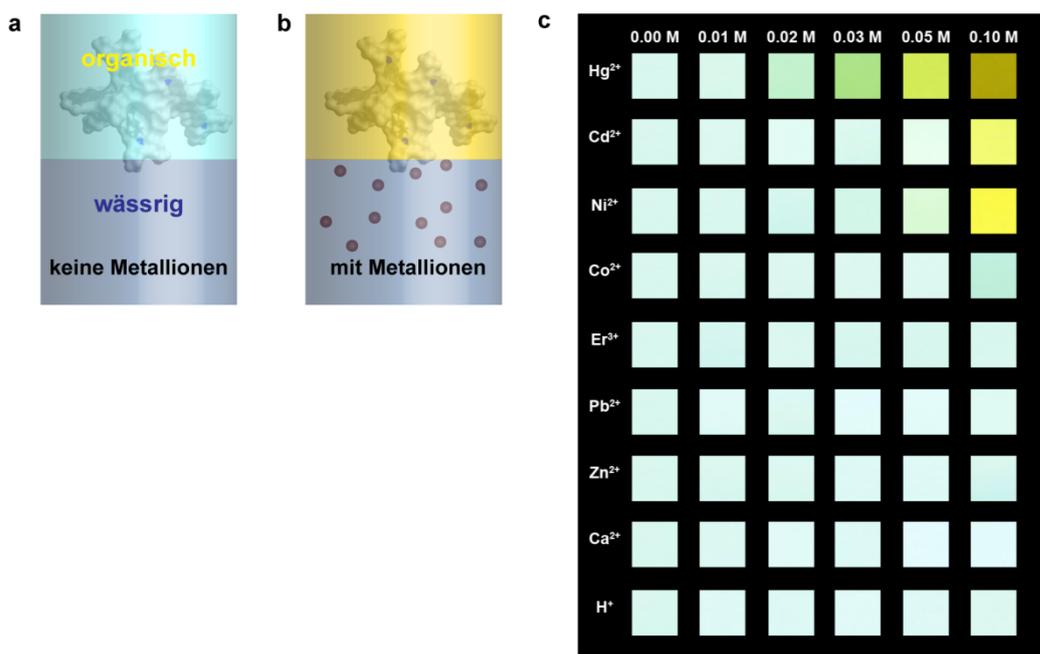
## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 94.** Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von Modellverbindung **59** in 2-MeTHF ( $c = 3.11 \cdot 10^{-6}$  mol/l) unter Zugabe von TFA in 2-MeTHF.

### 3.3.6 Sensing im 2-Phasensystem

In einem handelsüblichen 5 ml Schraubdeckelglas (neoLab GmbH) wurden die zuvor untersuchten Salze im Wässrigen gegen die Sensor-Polymer-Lösung in 2-MeTHF auf ihre Empfindlichkeit getestet. Dieses Experiment ist in Abbildung 95 schematisch dargestellt.

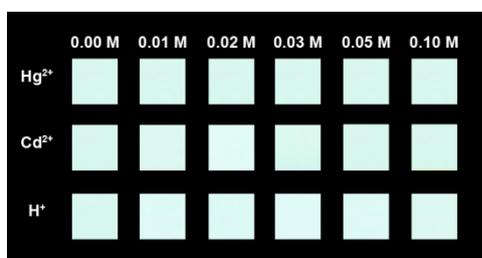


**Abbildung 95.** **a.** Schematische Darstellung des 2-Phasensystems Sensor-Polymer gelöst in 2-MeTHF und Wasser ohne Analyt. **b.** Schematische Darstellung des 2-Phasensystems Sensor-Polymer gelöst in 2-MeTHF und Wasser mit Analyt. **c.** Fotos der XFPF-Lösung ( $c = 4.43 \cdot 10^{-6}$  mol/l) in 2-MeTHF nach Zugabe der jeweiligen Metallionen-Spezies in Wasser (1:1) (Phasendurchmischung erfolgte im Ultraschallbad; 3 s bei 35 kHz und einer Leistung von 120 W).

Es ist zu sehen, dass die Übergangsmetallionen Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> eine Reaktion mit dem in 2-MeTHF gelösten Polymer eingehen. Das Sensor-Polymer reagiert auch im Wässrigen

am empfindlichsten auf Quecksilber(II)-Kationen. Die visuelle Detektionsgrenze für Quecksilber(II)-Kationen liegt bei 0.02 mol/l, für Cadmium(II)- und Nickel(II)-Ionen liegt die Detektionsgrenze bei 0.10 mol/l. Das Sensor-Polymer zeigt bei einer Konzentration von Cobalt(II)-Ionen nur eine ganz schwache Reaktion, hier visuell kaum darstellbar. Alle anderen Spezies reagieren in dem Wasser/2-MeTHF-Gemisch nicht – auch das Experiment mit einer 0.10 M wässrigen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung zeigt keine Änderung in der Fluoreszenz. Konkurrenzreaktionen mit Protonen können somit weitestgehend in diesen Detektionsgrenzen ausgeschlossen werden.

Das gleiche Experiment wurde mit der Modellverbindung **59** in 2-MeTHF durchgeführt. Der jeweilige Analyt wurde hier ebenfalls im Wässrigen zugeführt. Im Gegensatz zum **XFPF** zeigt die Modellverbindung in der organischen Phase keine Änderung der Fluoreszenz (Abbildung 96).



**Abbildung 96.** Fotos der Lösung der Modellverbindung **59** in 2-MeTHF ( $c = 3.30 \cdot 10^{-6}$  mol/l) nach Zugabe des jeweiligen Analyten in der wässrigen Phase.

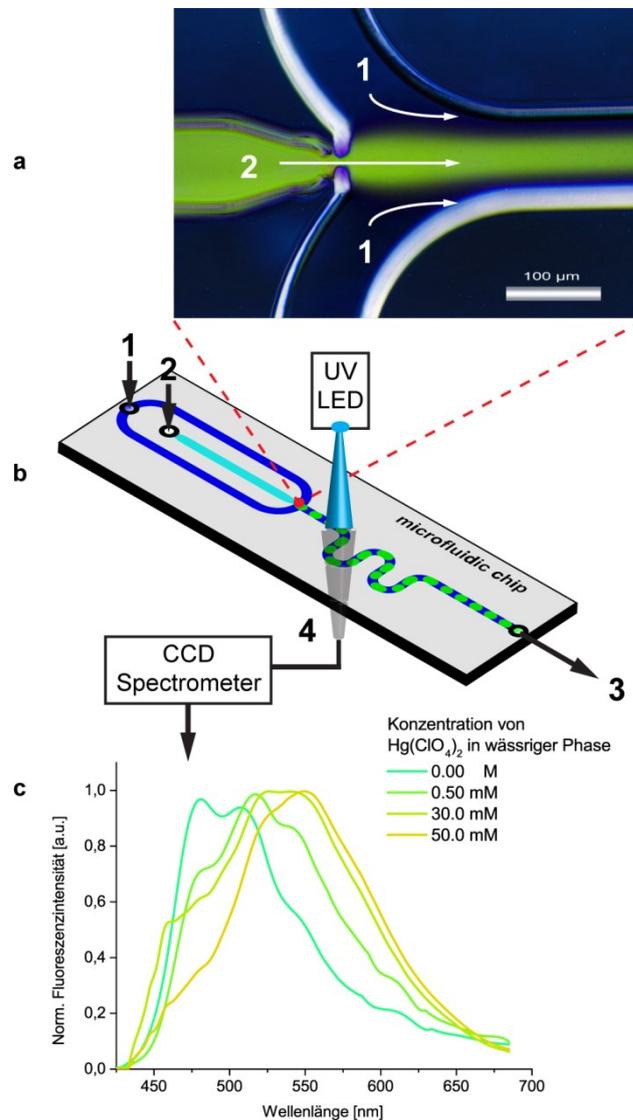
Es konnte somit gezeigt werden, dass das Sensor-Polymer **XFPF** im 2-Phasensystem (organisch/wässrig) Metallionen, vorrangig Quecksilber(II)-Ionen detektieren kann, wohin gegen die Modellverbindung **59** gänzlich versagt. Durch die Koordination des Metallions, oder durch Protonierung der Bis(aminostyryl)-Einheit, wird aus dem Donor-System ein Donor-Akzeptor-System. Eine der Bis(aminostyryl)-Einheiten weist nun ein tief liegendes LUMO auf. Das **XFPF** zeigt dabei Eigenschaften eines molekularen Drahtes, wie SWAGER *et al.* (1995)<sup>[116]</sup> in einer Publikation berichten. Die Sensitivitätssteigerung wird in der Veröffentlichung von SWAGER mit einem Faktor von 60 beschrieben und trotz der kompetitiven Bindung der Wassermoleküle zu Hg<sup>2+</sup> kann eine Änderung der Fluoreszenz detektiert werden.

### 3.3.7 Mikrofluidik Experiment (2-Phasensystem)

Die Experimente mit dem Sensor-Polymer **XFPF** im 1-Phasensystem, also in rein organischen Lösemitteln, haben z. B. in THF gezeigt, dass Detektionsgrenzen von 60 nmol/l für Quecksilber möglich sind. Das zuvor gezeigte 2-Phasenexperiment im

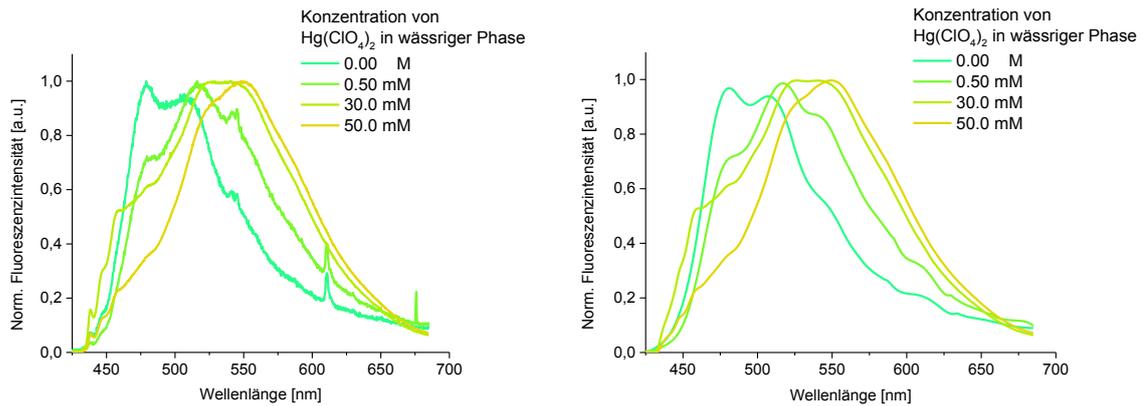
## Ergebnisse und Diskussion

Schraubdeckelglas hat gezeigt, dass das **XFPF** gelöst in 2-MeTHF ebenso Analyten im Wässrigen detektieren kann. Damit auch einigermaßen gute Detektionsgrenzen im 2-Phasensystem erzielt werden können, musste man sich der Mikrofluidik bedienen.



**Abbildung 97.** a. Fotografie des Tropfengenerators (20fache Vergrößerung) bei  $c = 0.00 \text{ M Hg}(\text{ClO}_4)_2$ , 1 wässrige Analytlösung, 2 Sensor-Polymer Laminarstrom. b. Schematische Darstellung des Mikrofluidik-Messaufbaus, 1 Einlass der wässrigen Analytlösung, 2 Einlass der Sensorfluids, 3 Auslass (Abfall), 4 Mikroskop (20fache Vergrößerung). c. Emissionsspektren nach Zuführung der wässrigen  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen (**XFPF** in 2-MeTHF;  $c = 5.40 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ) im Fluß (Messungen durchgeführt von CARSTEN ESCHENBAUM, KIT).

Die Mikrofluidikexperimente wurden in einem Aufbau (Abbildung 97), bestehend aus Mikrofluidikchip/Pumpensystem, Mikroskop und CCD-Spektrometer durchgeführt (genaue Beschreibung siehe Kapitel 5.1). Abbildung 97 zeigt die schematische Darstellung dieses Versuchsaufbaus, mit einer Fotografie des Tropfengenerators in 20facher Vergrößerung und den aufgenommenen und geglätteten Emissionsspektren.



**Abbildung 98.** Normierte Emissionsspektren: links ohne Datenglättung, rechts mit Datenglättung (Methode: Savitzky-Golay,<sup>[117]</sup> Polynom 3. Ordnung).<sup>[118]</sup>

Die mit dem CCD-Spektrometer aufgenommenen Spektren werden geglättet, weil die CCD-Sensoren eine so hohe Empfindlichkeit aufweisen, dass Hintergrundstrahlung mit aufgezeichnet wird. Diese Strahlung hinterlässt breite und markante Signale im Spektrum (Abbildung 98). Die aufgenommenen Emissionsspektren wurden mittels OriginPro 2015 und dem Datenglättungstool nach einem Algorithmus von Savitzky und Golay bearbeitet (Abbildung 98).<sup>[117-118]</sup> Mit diesem Aufbau konnte eine Quecksilber(II)-Ionen-Konzentration von 500  $\mu\text{M}$  detektiert werden. Die Detektionsgrenze ist um einen Faktor 40 empfindlicher. Dies kann erklärt werden, weil in der Mikrofluidik, die entstehenden Tröpfchen bzw. die Laminarströmung ein viel größeres Oberflächen- zu Volumenverhältnis aufweisen, als in den zuvor gezeigten Schüttelexperimenten, wo an der Grenzfläche ( $A_G$ ), ohne die relativ geringe Mischbarkeit von 2-MeTHF in Wasser (14 g/100 g) mit einzubeziehen, in Näherung gilt:  $A_G \sim \pi * r^2$ . Ein weiterer Grund ist, dass das menschliche Auge bei Weitem nicht die Empfindlichkeit aufweist, wie ein CCD-Spektrometer und somit geringe Änderungen der Fluoreszenz nicht wahrgenommen werden können.

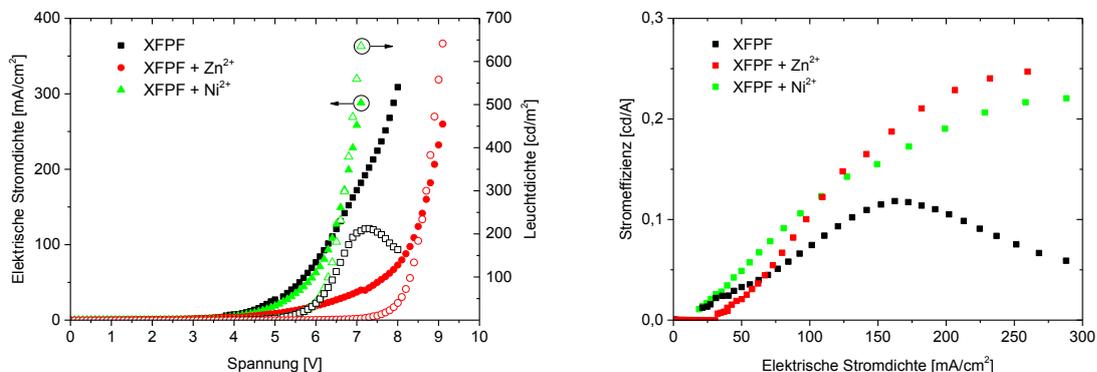
### 3.3.8 XFPF in emittierenden Bauteilen (OLED)

Das **XFPF**-Sensor-Polymer eignet sich nicht nur um Metallionen in einer Lösung zu detektieren. Das in dieser Arbeit gezeigte und synthetisierte **XFPF** wurde am InnovationLab (iL) in OLEDs als Emittierer mit und ohne Zugabe von Metallsalzen zu der Formulierung der Emissionsschicht verbaut. Diese im Folgenden gezeigten Ergebnisse stammen aus der Masterarbeit von FABIAN MARKL.<sup>[119]</sup> Abbildung 99 zeigt schematisch die Bauteilarchitektur einer OLED mit **XFPF** als Emitterschicht.



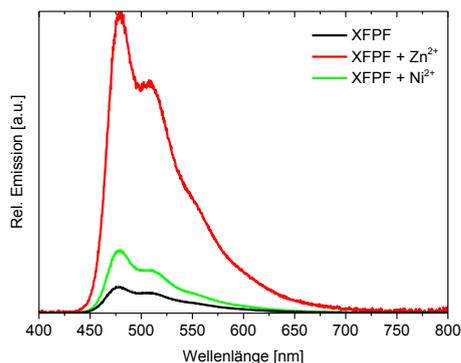
**Abbildung 99.** Architektur der OLED mit **XFPF** als Emitterschicht. (Ergebnisse von FABIAN MARKL, *Masterarbeit*, KIP Universität Heidelberg).<sup>[119]</sup>

Abbildung 100 zeigt die charakteristischen Kennlinien der OLEDs mit reinem **XFPF** als Emitterschicht, sowie mit Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat und mit Zink(II)-perchlorat-hexahydrat. In der Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristik (Abbildung 100, links) dieser OLEDs ist zu erkennen, dass die OLED mit der Emitterschicht **XFPF/Ni<sup>2+</sup>** bei gleicher Leuchtdichte eine um ca. 1.0 V geringere Betriebsspannung aufweist als die OLED ohne Metallsalz. Weiterhin ist die maximale Leuchtdichte um ca. einen Faktor drei höher. Die OLED mit Emitterschicht **XFPF/Zn<sup>2+</sup>** weist von allen drei OLEDs zwar die höchste Betriebsspannung auf. Allerdings ist analog zur OLED mit Ni<sup>2+</sup> auch die maximale Leuchtdichte dieser OLED mehr als drei Mal so hoch wie diejenige der OLED ohne Metallsalz. Weiterhin besitzen die OLEDs mit Metallsalz eine höhere Stromeffizienz als die OLED mit reinem **XFPF** als Emittier.<sup>[119]</sup>



**Abbildung 100.** Stromdichte-Spannungskennlinien und Leuchtdichte Charakterisierung (links) und Stromeffizienz-Stromdichte-Kennlinie (rechts) der OLED mit und ohne der Metallsalze Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Ergebnisse von FABIAN MARKL, *Masterarbeit*, Uni HD.<sup>[119]</sup>

Die besseren Ergebnisse der OLEDs mit den Metallionen sind wahrscheinlich durch einen durch das Metallion hervorgerufenen verbesserten Ladungstransport bzw. eine bessere Ladungsträgerbalance, zu erklären.<sup>[119]</sup>



**Abbildung 101.** Emissionsspektren der OLEDs mit und ohne Metallsalz. Ergebnisse von FABIAN MARKL, *Masterarbeit*, Uni HD.<sup>[119]</sup>

### 3.3.9 Fazit

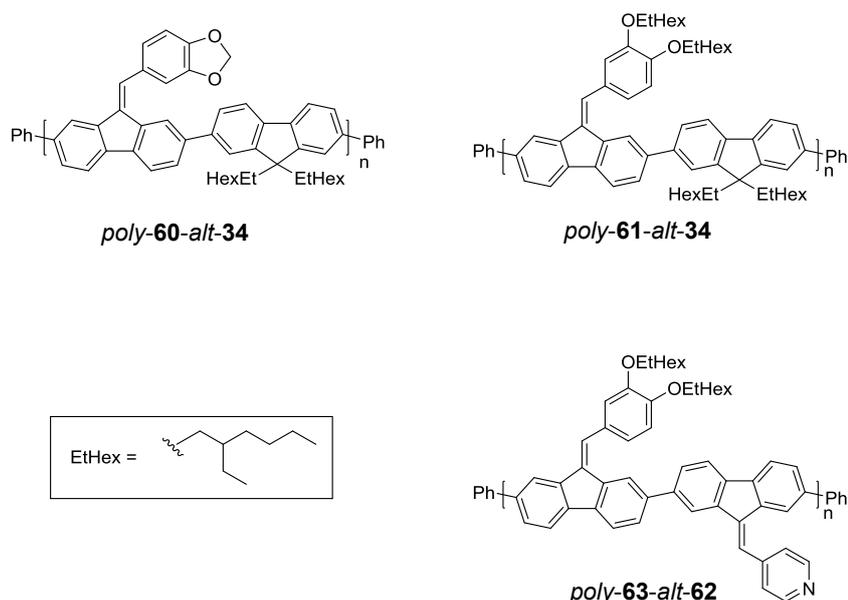
Das **XFPF**-Sensor-Polymer kann im organischen sowie im wässrigen Medium, ohne Pufferlösungen verwenden zu müssen, Metallionen detektieren. Das Sensor-Fluid in 2-MeTHF gelöst ist sofort gebrauchsfertig, was ein weiterer Schritt in Richtung Schnellanalytik ist. Kombiniert man die Faktoren, den Effekts eines Molekularen Drahtes (*molecular wire effect*), das 2-Phasensystem und die Anwendung in der Mikrofluidik, so kann ein relativ einfaches Polymer in einen leistungsstarken Quecksilber-Sensor verwandelt werden. Veränderungen bzw. Variationen an der Donorstruktur des Polymers können dann noch leistungsstärkere Sensorsysteme liefern. Die gezeigte Arbeit ist von konzeptioneller Natur und soll für zukünftige nicht wasserlösliche Polymer-Sensor-Systeme im 2-Phasensystem den Grundstein legen. Zukünftig kann dieses Konzept mit Mikrofluidik-Chips für den Einmalgebrauch<sup>[120]</sup> in der Schnellanalytik umgesetzt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das **XFPF**-Sensor-Polymer nicht nur als Metallionendetektor dient, sondern auch als Emitter versetzt, mit oder ohne Metallionen in emittierenden Bauteilen verwendet werden kann. Bei diesem Polymer handelte es sich um ein vielseitig einsetzbares Material für die organische Elektronik und Sensorik.

### 3.4 $\pi$ -Konjugierte Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung

#### 3.4.1 Einleitung und Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war, nicht fluoreszente Polyfluorene zu synthetisieren, die für aktive Schichten in OFETs Verwendung finden können. In der vorliegenden Arbeit wurden  $\pi$ -konjugierte Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung, als Donor- und Donor/Akzeptor-Material, synthetisiert (Abbildung 102). SASAKI *et al.* (Patent 2007)<sup>[121]</sup> zeigen bzw. postulieren die vielseitige Anwendung solcher Materialien in organischen Bauteilen.

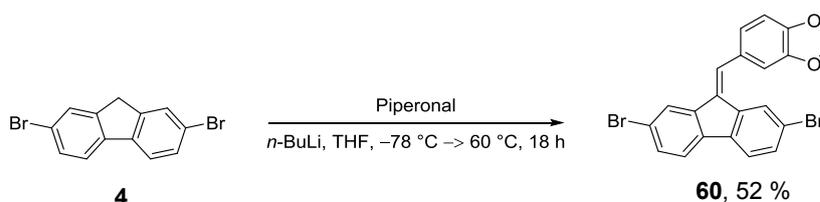


**Abbildung 102.** Übersicht der synthetisierten Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung (Reihe oben: Donor-, unten: Donor/Akzeptor-Polymer).

#### 3.4.2 Synthese der Monomere und Polymere

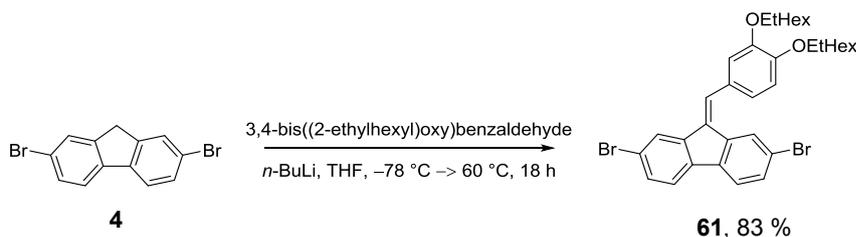
##### 3.4.2.1 Synthese der Monomere

Die Synthese der Monomere **60**, **61** und **62**, erfolgte in abgewandelter Form literaturbekannter Syntheserouten (Schema 49, Schema 50, Schema 51).<sup>[121-122]</sup> Die Synthese erfolgte ausgehend von 2,7-Dibromfluoren **4**, welches bei -78 C in THF mit *n*-BuLi (*n*-Butyllithium) deprotoniert, mit dem jeweiligen Aldehyd (Schema 49, Schema 50, Schema 51) versetzt, und anschließend über Nacht gelinde erhitzt wurde.



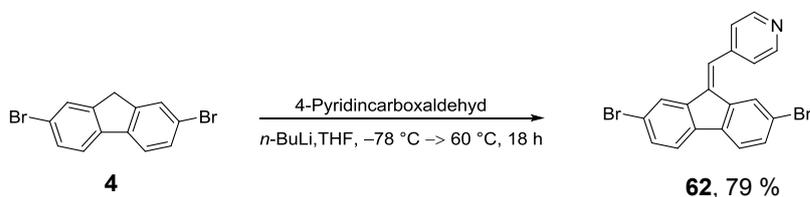
**Schema 49.** Synthese des Monomers **60**.

Das Monomer **60** konnte mit einer Ausbeute von 52 % dargestellt werden. Im Gegensatz zu den beiden anderen 2,7-dibromierten Fluoren-Monomeren, wurde Monomer **61** per Säulenchromatographie aufgereinigt und wurde mit einer Ausbeute von 83 % erhalten.



**Schema 50.** Synthese des Monomers **61**.

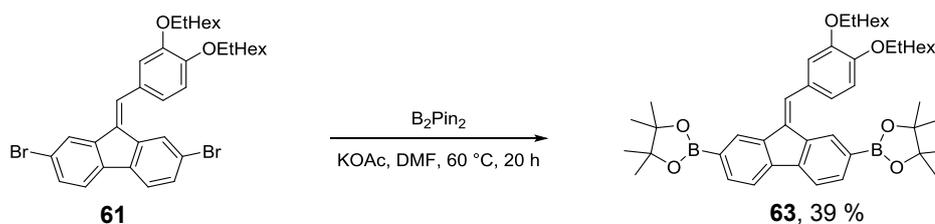
Die Ausbeute des Monomers **62** konnte mit 79 % ermittelt werden. Dieses Monomer **62** wurde ebenfalls wie das Monomer **60** mittels Umkristallisationsprozess aufgereinigt. Aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit des Monomers **62** konnten alle Verunreinigungen besser abgetrennt werden.



**Schema 51.** Synthese des Monomers **62**.

Da die Synthese der jeweiligen Polymere (Abbildung 102) über eine SUZUKI-Polymerisation erfolgen sollte, mussten noch geeignete borylierte Monomerbausteine hergestellt werden. Schema 52 zeigt die Borylierung von Monomer **61**. Die Synthese erfolgte nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift (Schema 52).<sup>[79]</sup> Das gewünschte Produkt **63** konnte mit einer Ausbeute von 39 % isoliert werden.

## Ergebnisse und Diskussion



Schema 52. Synthese des Monomers **63**.

Die Borylierung des Monomers **62** lieferte nicht das gewünschte Produkt bzw. es konnten nur Spuren per UHPLC-MS-Analytik nachgewiesen werden. Abbildung 103 zeigt noch einmal die synthetisierten Monomere in einer Übersicht.

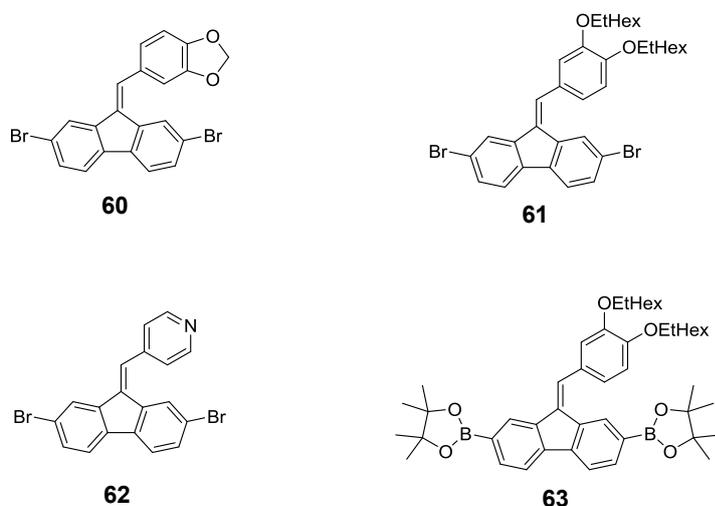
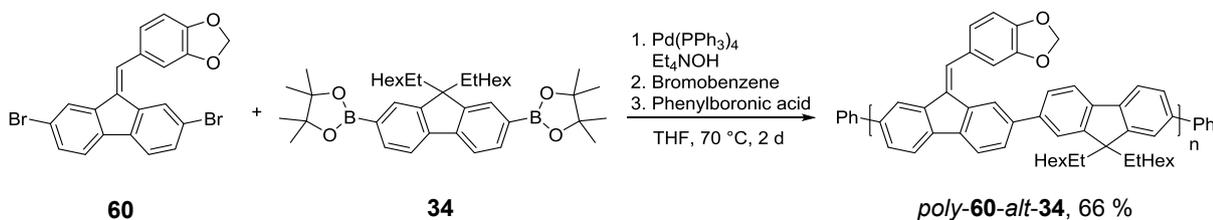


Abbildung 103. Übersicht der synthetisierten Monomere.

### 3.4.2.2 Synthese der Polymere

Die Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung wurden über eine Suzuki-Polymerisation dargestellt. Die Polyfluorene *poly-60-alt-34* und *poly-61-alt-34* wurden ähnlich einer Synthesevorschrift nach Guan *et al.* synthetisiert (Schema 53, Schema 54).<sup>[78]</sup> Es wurde hier Tetraethylammoniumhydroxid als Base und THF als Lösemittel verwendet.

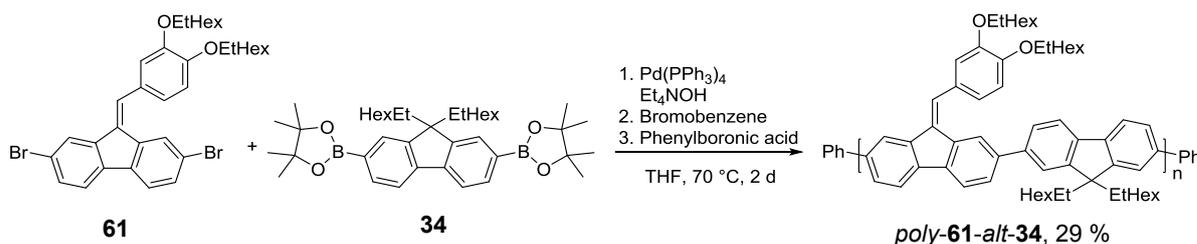


Schema 53. Synthese von *poly-60-alt-34*.

Das Rohpolymer wurde aus Methanol ausgefällt in Chloroform gelöst, durch einen PTFE-Spritzenfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) von Partikeln befreit, aufkonzentriert und erneut aus Ethylacetat

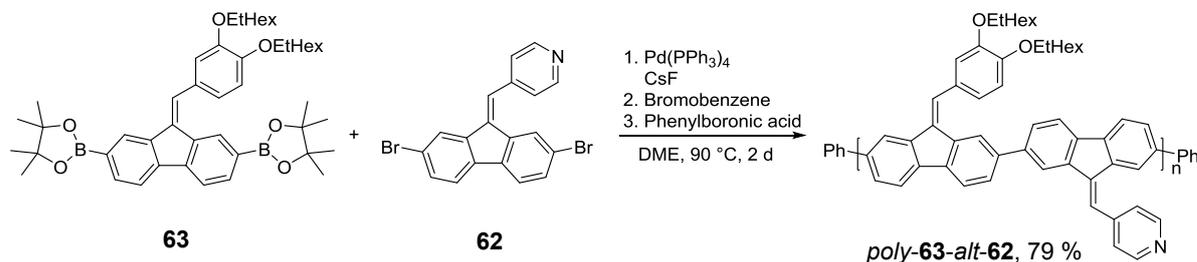
ausgefällt. Das Copolymer *poly-60-alt-34* konnte mit einer Ausbeute von 66 % hergestellt werden. Die GPC-Analytik ergab folgende Molmassen:  $M_n = 104000$  g/mol und  $M_w = 241000$  g/mol. Der Polydispersitätsindex liegt somit bei 2.32.

Das Polymer *poly-61-alt-34* wurde analog nach der zuvor beschriebenen Polymerisationsmethode dargestellt. Die Aufreinigung erfolgte hier mittels präparativer CPC mit Chloroform als Laufmittel. Die Ausbeute von Copolymer *poly-61-alt-34* (Schema 54) lag bei 29 %. Die GPC-Analytik ergab hier folgende Molmassen:  $M_n = 29700$  g/mol und  $M_w = 79500$  g/mol. Der Polydispersitätsindex liegt hier bei 2.68.



**Schema 54.** Synthese von *poly-61-alt-34*.

Die Synthese von *poly-63-alt-62* erfolgte hier ebenfalls mittels SUZUKI-Polymerisation. Die Polymerisation erfolgte nach einer Synthesevorschrift von BROOKINS *et al.*, mit Cäsiumfluorid (CsF) in Dimethoxyethan (DME) bei 90 °C (Schema 55).<sup>[99]</sup> Polymerisationsversuche mit Tetraethylammoniumhydroxid als Base und THF als Lösemittel lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die Aufreinigung erfolgte hier durch präparativer GPC mit Chloroform als Laufmittel. Das Donor-Akzeptor-Polymer konnte mit einer Ausbeute von 74 % synthetisiert werden. Die GPC-Analytik lieferte folgende Molmassen:  $M_n = 144000$  und  $M_w = 1320000$  g/mol. Der Polydispersitätsindex liegt bei 9.20, was auf eine sehr breite Molmassenverteilung deutet.



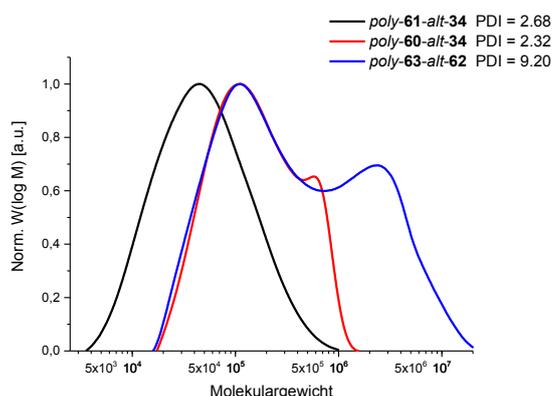
**Schema 55.** Synthese von *poly-63-alt-62*.

Die Molmassen der Polymere wurden mittels analytischer Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) gegen Polystyrol-Standards in Chloroform bestimmt. In der folgenden Tabelle 6 sind die Daten der synthetisierten Polymere noch einmal zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 6.** Übersicht der synthetisierten Polymere mit exozyklischer Doppelbindung.

Verbindung	Ausbeute [%]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI
<i>poly-60-alt-34</i>	66	104000	241000	2.32
<i>poly-61-alt-34</i>	29	29700	79500	2.68
<i>poly-63-alt-62</i>	74	144000	1320000	9.20

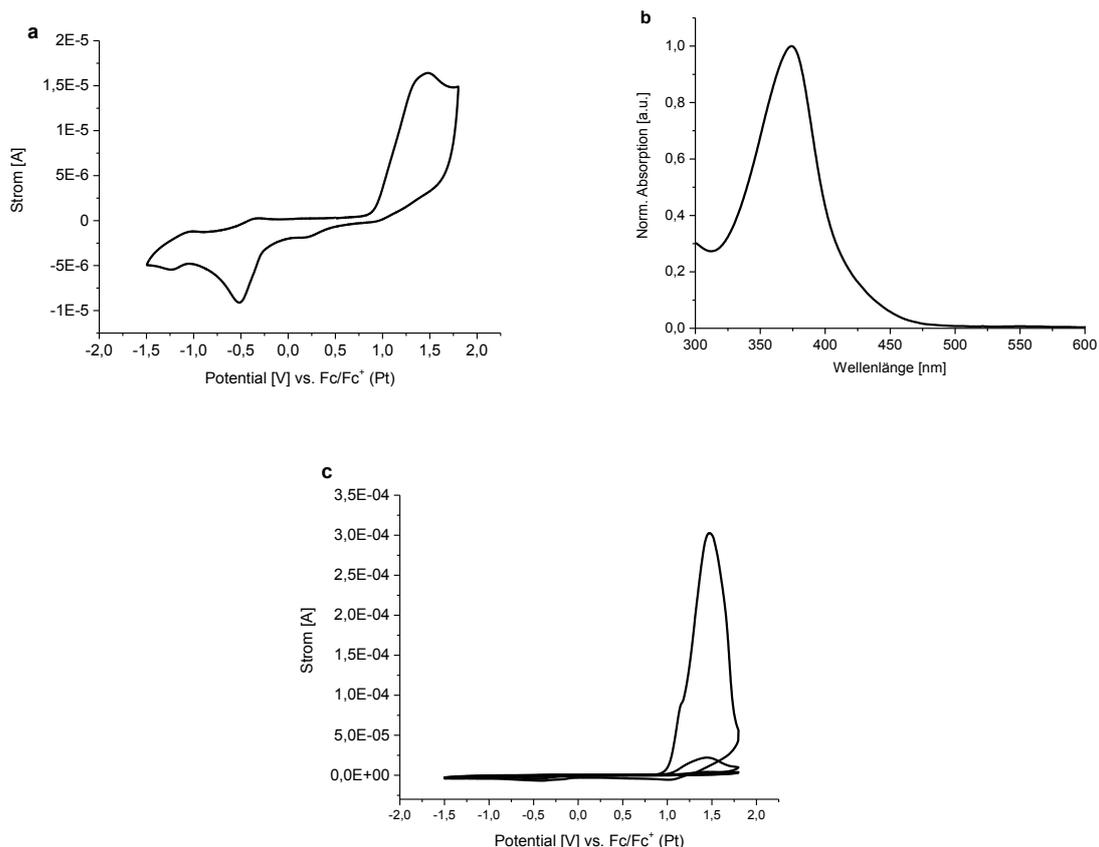
Abbildung 104 zeigt die Molekulargewichtsverteilungen der drei Polymere noch einmal grafisch. Das Polymer *poly-63-alt-62* zeigt einen recht hohen Polydispersitätsindex (PDI), wie auch der vorherigen Tabelle 6 zu entnehmen. Bei der der Aufreinigung von *poly-63-alt-62*, mittels präparativer GPC, konnten nur Monomere und niedermolekulare Oligomere abgetrennt werden.



**Abbildung 104.** Molekulargewichtsverteilung (grafisch, Molekulargewicht logarithmisch aufgetragen) der Polymere mit exozyklischer Doppelbindung.

### 3.4.3 Spektro-Elektrochemische Untersuchung (CV/UVvis)

Das die elektrochemischen Eigenschaften des Copolymers *poly-60-alt-34* wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. Das Polymer wurde auf die Platin-Arbeits Elektrode als dünner Film aufgetragen. Als Referenzelektrode diente ein Silberdraht. Die Gegenelektrode bestand aus einer Pt/Ti-Legierung. Die CV-Messung wurde in stickstoffgesättigtem Acetonitril durchgeführt und als Leitsalz diente Tetrabutylammoniumperchlorat und als Referenz-Redoxsystem diente Ferrocen.



**Abbildung 105.** a. Cyclovoltammogramm (1 Messzyklus) von *poly-60-alt-34* in Acetonitril mit einer Scanrate von 0.1 V/s. Elektrolyt  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ . b. Absorptionsspektrum von *poly-60-alt-34* in DCM. c. Cyclovoltammogramm (3 Messzyklen) von *poly-60-alt-34* in Acetonitril mit einer Scanrate von 0.1 V/s. Elektrolyt  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ .

Es konnten folgende Werte für *poly-60-alt-34* ermittelt werden (Tabelle 7). Aus dem Cyclovoltammogramm (Abbildung 105, links) konnte ein  $E_{\text{HOMO, onset}}$  von 0,89 eV abgeschätzt werden.<sup>[123]</sup> Die daraus resultierende Lage des HOMOs konnte nach der Gleichung ( 10 ) bestimmt werden (basierend auf  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , in Näherung der Fermi-Scala von -5.1 eV).<sup>[123]</sup>

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{onset, ox}} + 5.1)(\text{eV}) \quad (10)$$

Nach dieser Gleichung ( 10 ) kann die Lage der HOMO-Energie von  $E_{\text{HOMO}} = -5.99$  eV ermittelt werden. Der HOMO-LUMO-Abstand  $E_g$  kann bei konjugierten Polymeren aus der langwelligsten Absorptionskante ( $\lambda_{\text{edge}} = 420$  nm) des Absorptionsspektrums von *poly-60-alt-34* (Abbildung 105, rechts) bestimmt werden. Der Wert von  $E_g$  kann nach folgender Näherung ( 11 ) berechnet werden:<sup>[65, 123]</sup>

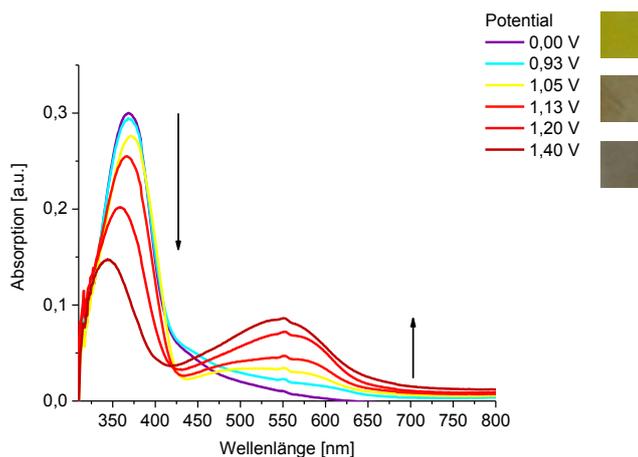
$$E_{g,opt} = \frac{1240}{\lambda_{edge}} \text{ (eV)} = LUMO - HOMO \quad (11)$$

Daraus ergibt sich ein Wert für  $E_{g,opt} = 2.95 \text{ eV}$ . Mit diesem Wert kann nun die Lage der LUMO-Energie bestimmt werden. Nach Gleichung ( 11 ) ergibt sich ein Wert von  $E_{LUMO} = -3.04 \text{ eV}$ .<sup>[65, 123]</sup> Die Lage der LUMO-Energie und der HOMO-LUMO-Abstand können aber durch diese Methode nur abgeschätzt werden. Generell kann gesagt werden, dass die Messwerte die durch Cyclovoltammetrie bestimmt wurden, nur Abschätzungen sind und keine Absolutwerte. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

**Tabelle 7.** Ermittelte HOMO-, LUMO-Energien von *poly-60-alt-34*.

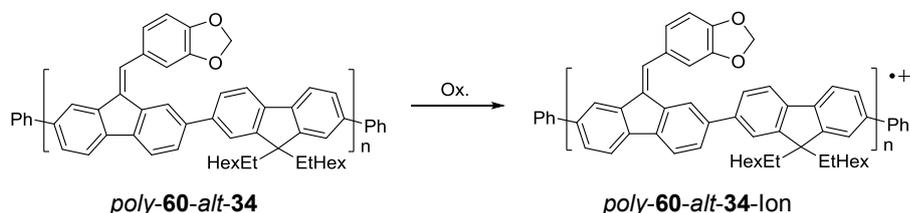
Verbindung	$E_{ox/onset}$ [eV]	$\lambda_{edge}$ [nm]	$E_{g, opt}$ [eV]	$E_{HOMO}$ [eV]	$E_{LUMO}$ [eV]
<i>poly-60-alt-34</i>	0.89	420	2.95	-5.99	-3.04

Abbildung 106 zeigt die Absorptionsspektren der spektroelektrochemischen Untersuchung von *poly-60-alt-34* bei den jeweiligen Potentialen. Die Erhöhung der Potentiale erfolgte in Schritten von 0.02 V. Die Messung erfolgte in Acetonitril, als Leitsalz wurde hier ebenfalls Tetrabutylammoniumperchlorat verwendet. Das Polymer wurde auf ein ITO-Objekträger über Rotationsbeschichtung aus Chlorbenzol aufgetragen. Als Referenz- und Gegenelektrodenmaterial wurde Platin verwendet.



**Abbildung 106.** Änderung der Absorptionsspektren vom Copolymer *poly-60-alt-34* auf ITO-Träger in Acetonitril, gegen eine Platinelektrode, während der CV-Messung bei kontinuierlicher Erhöhung des Potential. Farbkäschen rechts oben: Farbänderung des Materials während des CV-Messungen (Messung durchgeführt von IRINA WELTERLICH, Institut f. physikalische Chemie der Universität zu Köln, AK Prof. Dr. BERND TIEKE).

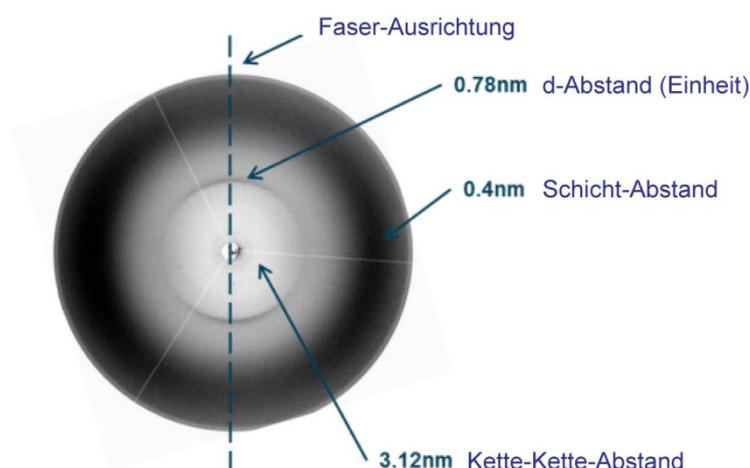
Es ist zu erkennen, dass ab einem Potential von 1.05 V eine Änderung des Absorptionsspektrums, unter Zunahme einer Bande bei  $\lambda = 550$  nm und unter Abnahme der Bande bei  $\lambda = 370$  nm, zu verzeichnen ist. Abbildung 106 (rechts) zeigt Fotografien des Materials auf dem Objektträger. Es ist deutlich zu sehen, dass bei dem Material bei fortschreitender Messung eine Farbänderung zu verzeichnen ist (Gelb  $\rightarrow$  Grau/graphitfarben). Diese Ergebnisse decken sich auch mit dem Cyclovoltammogramm (Abbildung 105c). Abbildung 105c zeigt nicht reversible CV-Messzyklen unter Zunahme des Oxidationspeaks. Ein Reduktionspeak konnte nicht nachgewiesen werden. Das Polymer *poly-60-alt-34* wird hier elektrochemisch dotiert, es kann ein Elektronentransfer stattfinden der zu polymeren Radikalionen und zweifach geladenen Ionen (Polaronen, Bipolaronen) führt, was die Erklärung für die Entstehung der Bande bei  $\lambda = 550$  nm ist (Schema 56).<sup>[100]</sup>



**Schema 56.** Oxidation von *poly-60-alt-34*.

#### 3.4.4 2DWAXS Untersuchung von *poly-60-alt-34*

Das Polymer *poly-60-alt-34* wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz auf die Festkörpereigenschaften mittels 2DWAX (2D Wide Angle X-ray Scattering) untersucht.



**Abbildung 107.** 2DWAXS-Muster für *poly-60-alt-34*. Das Spektrum wurde bei 30 °C aufgenommen. Die Messung wurde von WOJTEK PISULA am MPIP in Mainz durchgeführt.

## *Ergebnisse und Diskussion*

Um eine makroskopische Faserausrichtung des Polymers herbei zuführen wurde das Polymer bei 80 °C extrudiert. Dies ermöglicht eine direkte Untersuchung der molekularen Ausrichtung, die in Übereinstimmung mit der Extrusionsrichtung ist. Abbildung 107 zeigt das 2DWAXS-Muster für *poly-60-alt-34*. Es konnte ein Kettenabstand von 3.12 nm bestimmt werden. Die Polymer-Ketten liegen lamellar entlang der Faserrichtung. Die Weitwinkel-Streuintensitäten in der gleichen Ebene lassen auf einen Stapelabstand von 0.4 nm schließen.

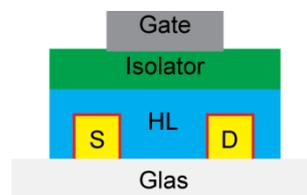
$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (12)$$

Der d-Abstand bezogen auf die Länge der einzelnen Monomer-Einheit konnte mit 0.78 nm nach Gleichung ( 12 ) bestimmt werden. Das Polyfluoren *poly-60-alt-34* liegt als nematische Packung vor, was typisch für Polyfluorene ist.<sup>[124]</sup>

### 3.4.5 Anwendung der Materialien in Bauteilen

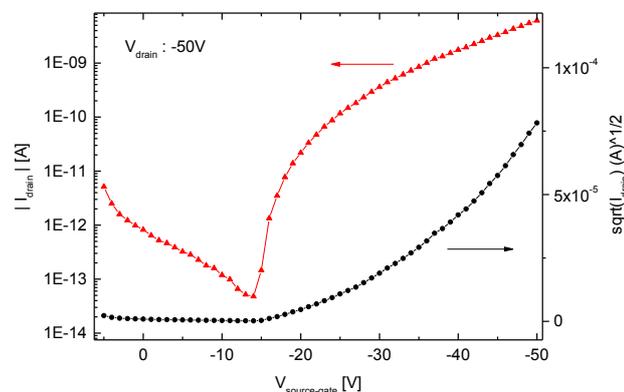
#### 3.4.5.1 Verwendung in einem OFET

Das hergestellte Copolymer *poly-60-alt-34* wurde in einem Transistor als Halbleitermaterial verbaut. Der Bau und die Untersuchung wurden am InnovationLab (iL) in Heidelberg durchgeführt. Abbildung 108 zeigt den schematischen Aufbau des Transistors. Als Gate-Elektrode wurde Silber und Gold für die Source- und Drain-Elektrode verwendet. Die Source- und die Drain-Elektrode wurden mit Pentafluorthiophenol beschichtet, um die Injektionsbarriere noch weiter zu verringern. Halbleiter und Gate-Elektrode werden von dem Dielektrikum Poly(chlor-*p*-xylylen) separiert.



**Abbildung 108.** Aufbau des Transistors (Gate: Ag, Isolator/Dielektrikum: Poly(chlor-*p*-xylylen), HL = Halbleiter: PMA074, S = Source und D = Drain: Au mit InjektionsSam (rot): Pentafluorthiophenol, (Ergebnisse von MILAN ALT, laufende Dissertation, KIT).

Abbildung 109 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie des Transistors. Bei diesem Transistor handelt es sich um einen p-Typ-OFET. Die Kennlinie zeigt eine Einschaltspannung von -14 V. Das An/Aus-Verhältnis (*On/Off ratio*) liegt bei  $\sim 10^3$ . Die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  liegt im Bereich bei  $\sim 9.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Durch eine verbesserte Bauteilarchitektur könnten noch ein wenig bessere Leistungen erzielt werden.



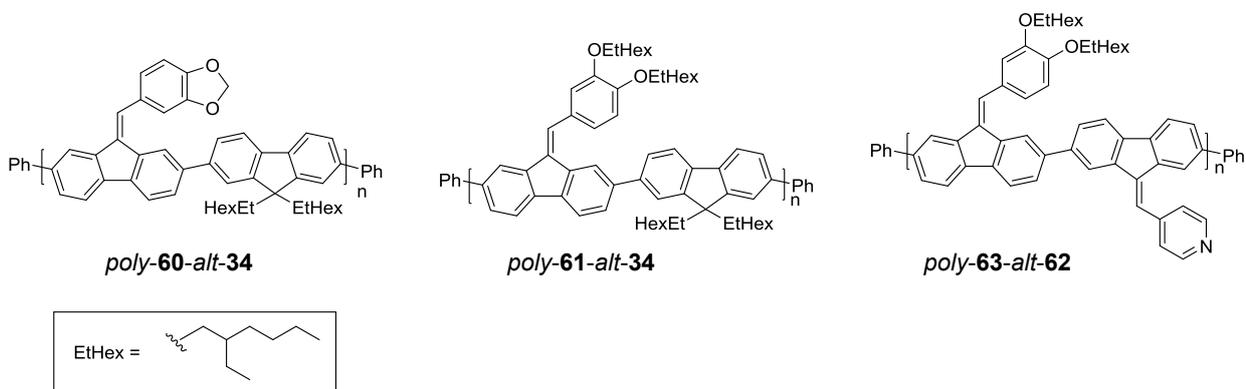
**Abbildung 109.** Strom-Spannungs-Kennlinie des Transistors mit dem Polymer *poly-60-alt-34* als Halbleitermaterial (Ergebnisse von MILAN ALT, laufende Dissertation, KIT).

## Ergebnisse und Diskussion

Durch das relativ tief liegende LUMO (-5.99 eV) des Halbleitermaterials *poly-60-alt-34* kann durch Auswahl anderer Elektrodenmaterialien an den Injektionsbarrieren nicht mehr viel verändert werden. Gold weist schon eine der niedrigsten Austrittsarbeit auf. Der oben gezeigte Transistor liefert mit dieser Bauteilarchitektur eine relativ gute Leistung.

### 3.4.6 Fazit

Mit dem Polyfluoren *poly-60-alt-34* konnte als Halbleitermaterial ein relativ guter p-Typ-OFET hergestellt werden. Interessant sind die elektrochemischen Eigenschaften des Materials dieses Typs. Auf diesem Gebiet besteht noch weiterer Forschungsbedarf.



**Abbildung 110.** Übersicht der synthetisierten Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung.

Abbildung 110 zeigt die synthetisierten und in dieser Arbeit gezeigten Polyfluorene mit exocyclischer Doppelbindung in einer Übersicht. Die Polymere *poly-61-alt-34* und *poly-63-alt-62* wurden in dieser Arbeit nicht weiter charakterisiert und untersucht (Abbildung 110).

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die organische Chemie ist die Chemie des Kohlenstoffs. Die herausragende Eigenschaft des Kohlenstoffs, durch Bindungen mit sich selbst Strukturen zu bilden, wie z. B. Ketten und Ringe, führt zu einer Vielzahl von Verbindungen. Kein anderes Element weist diese besondere Eigenschaft auf und von keinem anderen Element gibt es mehr Verbindungen. Bis heute sind allein in Kombination mit den Elementen Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor mehr als 40 Millionen organische Verbindungen bekannt.<sup>[125]</sup> Kohlenstoffverbindungen finden Verwendung in Brennstoffen, Kosmetika, Pharmaka und Kunststoffen (Polymere).<sup>[126]</sup> Kohlenstoffbasierte Materialien in Form von halbleitenden Polymeren, wie z.B. Polyfluorene, stellen heute eine wichtige Materialklasse in der organischen Elektronik. Die organische Elektronik ist eine zukunftsweisende „Grüne Technologie“ zur umweltfreundlichen Energiegewinnung, sparsamen Energieverwendung und Ressourcen schonende Herstellung elektronischer Bauteile auf Basis von leitenden und halbleitenden Polymeren.<sup>[127]</sup>

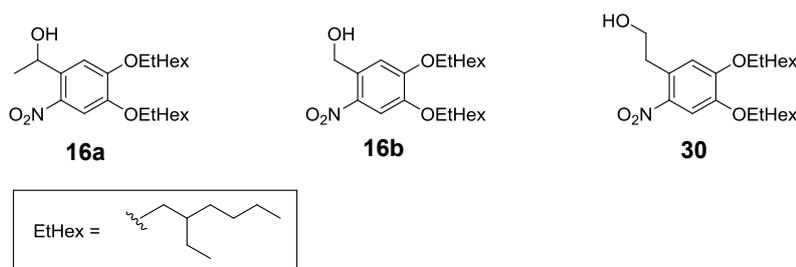
Im Rahmen dieser Promotion wurden die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von polymeren Halbleitermaterialien in der organischen Elektronik und Sensorik am Beispiel der in der Literatur etablierten Klasse der Polyfluorene untersucht und erfolgreich erweitert. Dies geschah in vier Unterprojekten, die im Folgenden zusammengefasst werden.

### 4.1 Lichtinduzierte Löslichkeitserniedrigung von $\pi$ -konjugierten Polyfluorenen

Der erste Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.1) bestand in der erfolgreichen Synthese und Weiterentwicklung<sup>[10a, 66]</sup> von photolabilen Schutzgruppen mit löslichkeitsvermittelnden Seitenketten (PhoSol), die über einen Alkyl-Linker an ein Halbleitermaterial (Polyfluoren) angeknüpft wurden. Durch Bestrahlung bei bestimmten Wellenlängen konnten diese vom Halbleitermaterial abgespalten und die Löslichkeit des zurückbleibenden Polymers gesenkt werden. Die lichtinduzierte schaltbare Löslichkeitserniedrigung wurde entwickelt um bei Mehrschicht-Bauteilprozessierungen aufeinander aufgetragene organische Materialien nicht anzulösen und eine Durchmischung von angrenzenden Schichten zu verhindern. Eine Vermischung dieser Schichten führt zu einer Leistungsminderung des Bauteils.

## Zusammenfassung und Ausblick

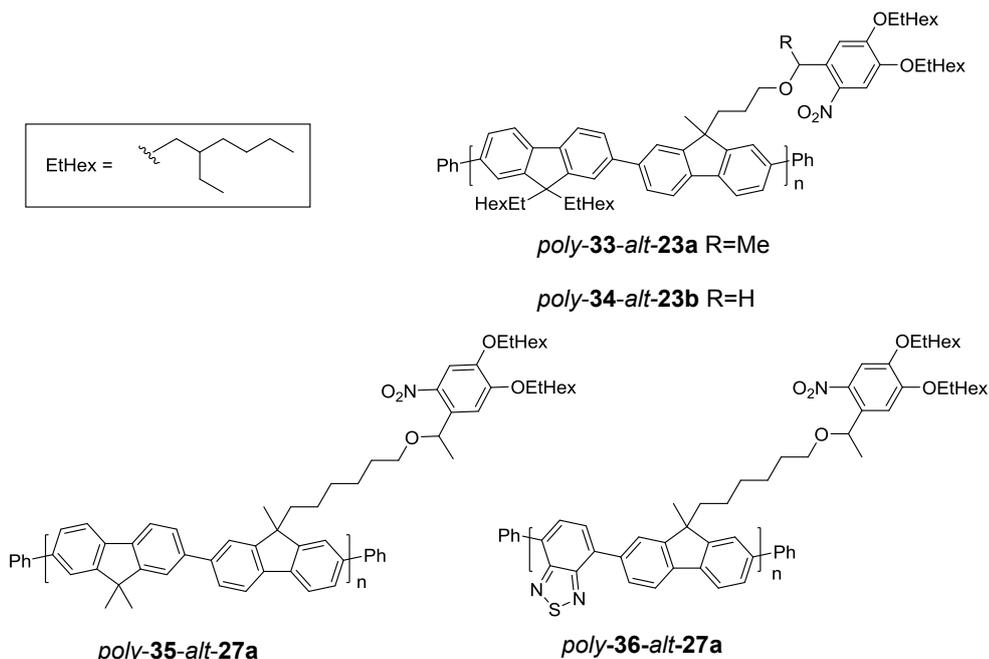
Abbildung 111 zeigt die erfolgreich synthetisierten, neuen Schutzgruppen mit Löslichkeitsvermittelnden Resten. Die Schutzgruppen **16a** und **16b** sind *o*-Nitrobenzylalkohol-Derivate und die Schutzgruppe **30** ein *o*-Nitrophenethylalkohol-Derivat. Die vier für diese Arbeit definierten Auswahl-Kriterien erfüllten allerdings nur die photolabilen Schutzgruppen **16a** und **16b** auf Basis von *o*-Nitrobenzyl-Alkoholen (Abbildung 111).



**Abbildung 111.** Übersicht der synthetisierten PhoSol.

Abbildung 112 zeigt die basierend auf diesen neuen Löslichkeitsvermittelnden Gruppen, synthetisierten Polyfluorene. Monomere bzw. Polymere an denen die Schutzgruppe über einen Propyl-Linker verbunden ist, wurden aus synthetischen Gründen nicht weiterverfolgt. Bei der Wahl des Linkers war zu beachten, dass einerseits so wenig wie möglich Rudimente am Polymerrückgrat nach Abspaltung der Schutzgruppe verbleiben, um die Löslichkeit durch die Spaltung maximal zu senken. Andererseits steigt die Reaktivität mit zunehmender Entfernung vom Rückgrat, Polymere mit Hexyl-Linker sind synthetisch leichter zugänglich und dementsprechend in höheren Ausbeuten darstellbar. Eine für die Anwendung in lösungsprozessierten Multischichten ausreichende Löslichkeitserniedrigung konnte mit den Hexyl-Linker-Systemen gezeigt werden.

Die in Abbildung 112 gezeigten Polymere wurden über für Fluoren-basierte Monomere optimierte SUZUKI-Polymerisationen hergestellt, da diese Polymerisationsmethode die meisten funktionellen Gruppen toleriert. Die photochemischen Untersuchungen der gezeigten Polymere im Film hat ergeben, dass nur die Schutzgruppe **16a** auf Basis des *o*-Nitrobenzylalkohols in der organischen Elektronik Verwendung finden kann. Aufgrund des zuvor schon genannten synthetischen Aspekts wird die Schutzgruppe über einen Hexyl-Linker mit dem Halbleitermaterial verbunden.



**Abbildung 112.** Übersicht Polymere mit photolabilen und löslichkeitsvermittelnden Schutzgruppen.

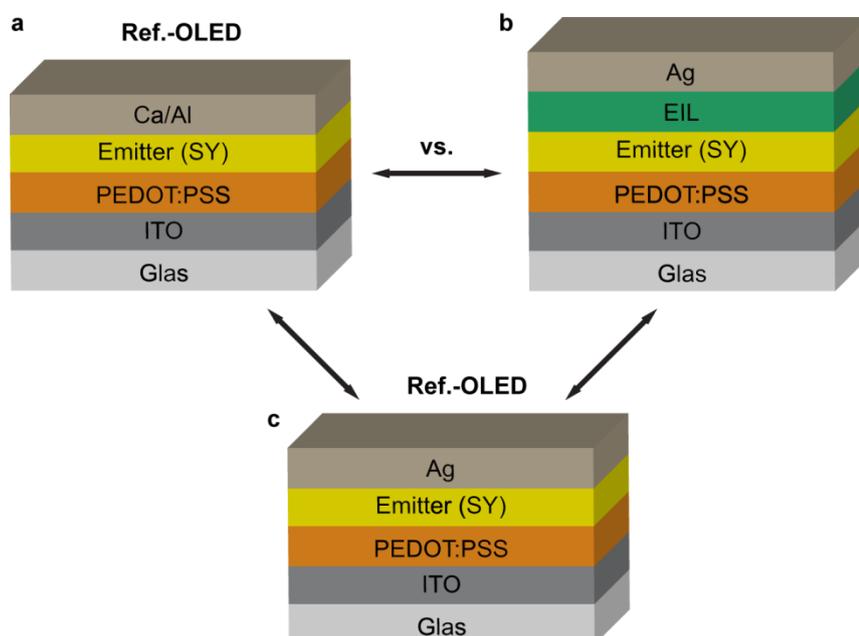
Mit dem Polymer *poly-36-alt-27a* wurde das Konzept der photoinduzierten Löslichkeiterniedrigung im organischen Bauteil überprüft. Dafür wurde am InnovationLab (iL) in Heidelberg, in Kooperation mit dem KIT, OLEDs mit dem Copolymer *poly-36-alt-27a* als Emittermaterial gebaut und charakterisiert. Es konnten erfolgreich OLEDs vor und nach der Bestrahlung und Entfernung der abgespaltenen Schutzgruppen (Waschung) erzeugt werden. Die OLEDs zeigten nach Spaltung durch Bestrahlung und Waschen mit Lösungsmitteln eine höhere Leuchtdichte als die unbehandelten. Im Hinblick auf die absolute Leistungsfähigkeit sind noch Steigerungen möglich, diese ersten Bauelementdaten dienen lediglich dem Machbarkeitsnachweis. Um bessere Leistungen zu erzielen, müssen die nasschemischen Prozessierungsvorgänge und die Bauteilarchitektur optimiert werden.

Zukünftig müssten weitere Schutzgruppen-Derivate, auf Basis von den synthetisch leicht zugänglichen *o*-Nitrobenzylschutzgruppen, dargestellt werden und an weiteren Polymeren und in Bauteilen erprobt werden.

## 4.2 Polyfluorene mit polaren und ionischen Seitengruppen

Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.2), wurden polar bzw. ionisch funktionalisierte Polyfluorene synthetisiert, um sie als Elektroneninjectionsschicht (*electron-injection layer*, EIL) in einer OLED zur Verbesserung der Austrittsarbeit und damit zur Senkung der Betriebsspannung einzusetzen, sowie als Kombination von Emittiermaterial und Ionenleiter in lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (*light emitting electrochemical cell*, LEC) zu untersuchen.

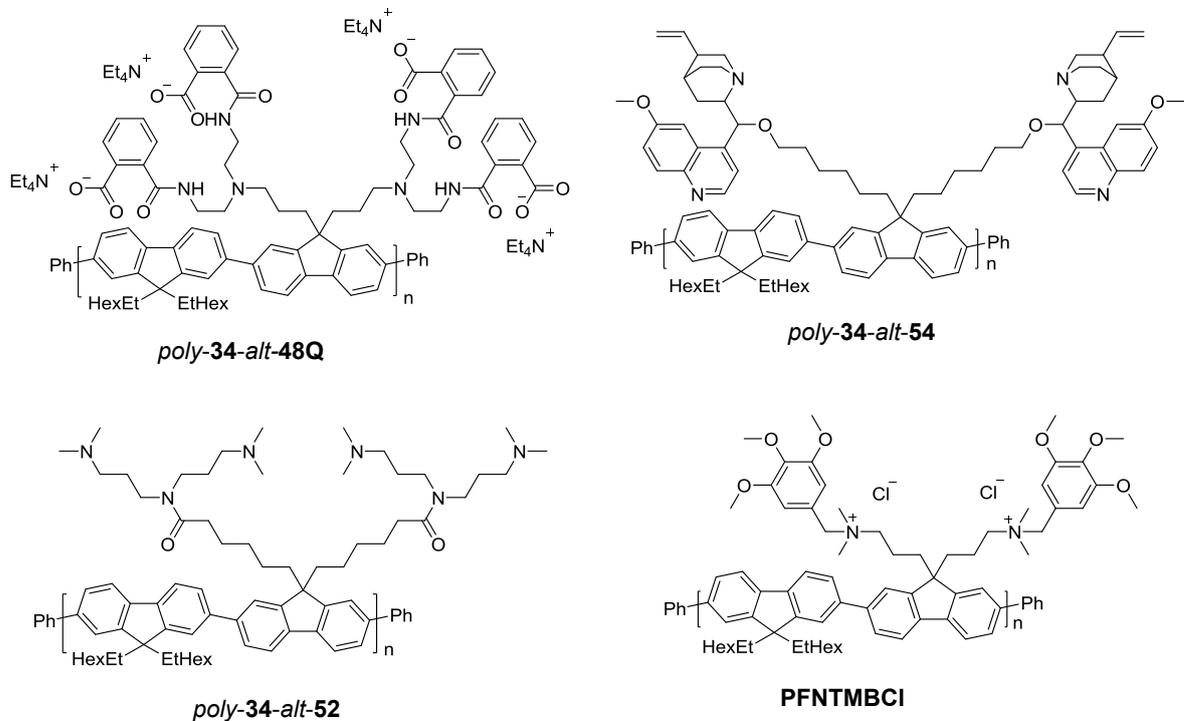
Zukünftig möchte man in der organischen Elektronik Bauteile im kostengünstigen und weniger arbeitsaufwändigen Tinten-Druck-Verfahren herstellen. Heute gängige Kathodenmaterialien wie z.B. Ca oder LiF/Al lassen sich jedoch nicht drucken, sondern müssen in Hochvakuumanlagen aufgedampft werden (*physical vapor deposition*, PVD). Im Gegensatz hierzu lässt sich Silber verdrucken. Der Nachteil von Silber: Im Vergleich zu Calcium (3.0 eV) weist Silber (4.2 eV) eine höhere Austrittsarbeit auf. Um effiziente optoelektronische Bauelemente mit Silber als Kathodenmaterial zu konstruieren wird eine zusätzliche Schicht (*electron-injection layer*, EIL) zwischen Kathode und Emitterschicht benötigt, die die Elektronenaustrittsarbeit senkt (Abbildung 113).



**Abbildung 113.** Schematischer Aufbau einer OLED: **a**, Referenz-OLED mit Ca(Al) als Kathode. **b**, OLED mit Ag als Kathode+EIL. **c**, Referenz-OLED mit Ag als Kathoden-Material.

Mit diesem Ziel wurden die in Abbildung 114 gezeigten neuen Polyfluorene erstmalig synthetisiert. Die Polymere *poly-34-alt-48Q*, *poly-34-alt-52* und *poly-34-alt-54* wurden erfolgreich als EIL-Material in OLEDs verbaut (Kapitel 3.2.3.1). Mit allen drei Materialien

konnte mit der in Abbildung 113b gezeigten Bauteilarchitektur, im Vergleich zur Ag-Referenz-OLED (Abbildung 113c), Verbesserungen in der Austrittsarbeit erreicht werden. Als bestes Material erwies sich das Polymer *poly-34-alt-52*. Mit diesem Material als EIL in OLEDs konnte eine Verbesserung der Stromeffizienz von 0.15 cd/A (Ag-Referenz-OLED) auf ~6.00 cd/A bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>, bzw. ~7.00 cd/A bei 8000 cd/m<sup>2</sup> erzielt werden. Mit den Materialien *poly-34-alt-54* (1.60 cd/A bei 1000 cd/m<sup>2</sup> bzw. 2.5 cd/A bei 8000 cd/m<sup>2</sup>) und dem ionisch funktionalisierten Polyfluoren *poly-34-alt-48Q* (1.40 cd/A bei 1000 cd/m<sup>2</sup>) konnten ebenfalls Verbesserungen der Elektronenaustrittsarbeit erzielt werden. Wie auch bei dem vorangegangenen Thema muss betont werden, dass die OLEDs nicht schichtdickenoptimiert wurden, vorerst nur dem Machbarkeitsnachweis dienten. Deshalb wären nach erfolgter Optimierung nochmals Leistungssteigerungen zu erwarten.



**Abbildung 114.** Übersicht der synthetisierten Polymere, die in emittierenden organischen Bauteilen untersucht wurden.

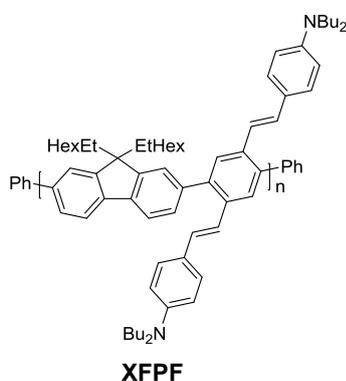
Das in Abbildung 114 dargestellte, ionisch funktionalisierte Polyfluoren **PFNTMBCI** wurde in einer polymeren lichtemittierenden elektrochemischen Zelle (PLEC) implementiert. Dieses Material fungiert gleichzeitig als Emitter und polymerer Ionenleiter. In herkömmlichen LECs besteht die aktive Schicht aus Mischung von Emittermaterial ( $\pi$ -konjugiertes Polymer), einem polymeren Ionenleiter, der mit einem Leitsalz dotiert ist. Mit dem Polyfluoren **PFNTMBCI** als aktive Schicht, gelang die Entwicklung einer tiefblau lumineszierenden PLEC auch, ohne Einsatz weiterer Additive in Form von Elektrolyten oder Emitter.

## Zusammenfassung und Ausblick

Veränderungen an den polaren Endgruppen, z.B. durch Einbringung anderer ionischer Spezies, ermöglichen eine Vielzahl von Strukturen, die als EIL in optoelektronischen Bauteilen zum Einsatz kommen können. Das synthetisierte Polyfluoren *poly-34-alt-54* mit dem Naturstoff Chinin über einen Ether verknüpft, eröffnet diverse Einsatzmöglichkeiten, z. B. bei der Metallionen-Detektion.<sup>[103]</sup>

### 4.3 2-Phasen-Sensor-Polymer: Hg<sup>2+</sup>-Sensor im Mikrofluidik-Setup

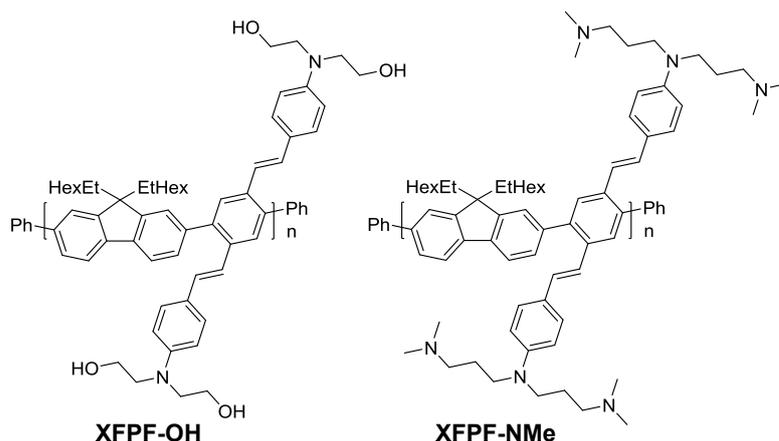
Im dritten Teil der Arbeit (Kapitel 3.3) wurde ein nichtwasserlösliches Sensor-Polyfluoren synthetisiert, das in der organischen Phase eines zweiphasigen Gemisches verschiedene Schwermetall-Ionen sensitiv detektieren kann und eine gewisse Selektivität für Quecksilber(II)-Ionen aufweist. Dessen Synthese erfolgte hier ebenfalls über eine SUZUKI-Polymerisation.



**Abbildung 115.** Struktur von **XFPF** (*poly-34-alt-57*).

Demonstriert wird, dass das **XFPF** im organischen, als auch im wässrigen Medium Metallionen, ohne Verwendung einer Pufferlösung detektieren kann. Am empfindlichsten sprachen Quecksilber(II)-Ionen an. Die Kombination der Effekte eines molekularen Drahtes (*molecular wire effect*),<sup>[116]</sup> eines 2-Phasensystem und der Anwendung von Mikrofluidik, ermöglichte dieses relativ einfache Polymer in einen leistungsstarken Quecksilber-Sensor zu verwandeln (Abbildung 115).

Variationen an der Donorstruktur des Polymers werden, ausgehend von dieser Leitstruktur, noch leistungsstärkere Sensorsysteme liefern (Abbildung 116). Die Ergebnisse sind konzeptioneller Natur und legen den Grundstein für zukünftige nicht wasserlösliche Polymer-Sensor-Systeme in 2-Phasensystemen auf Kreuzförmchen-Basis.



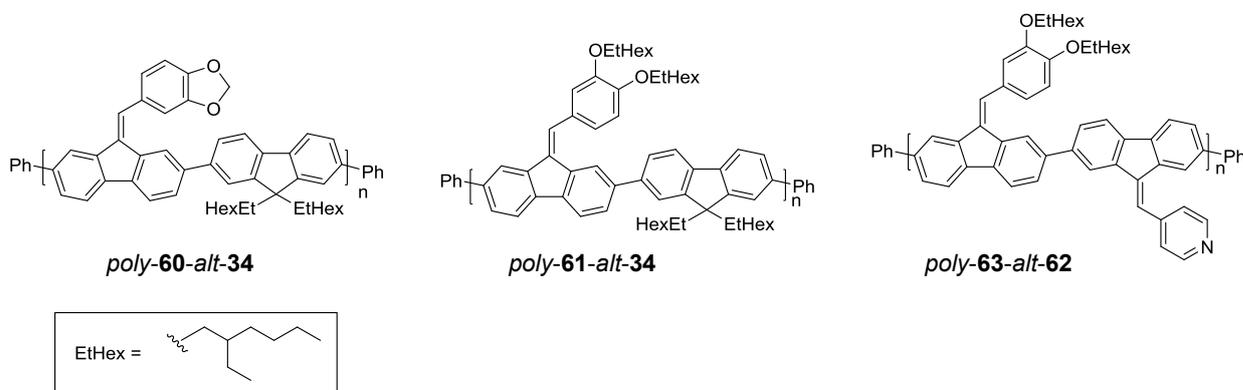
**Abbildung 116.** Zukünftige XFPF-Derivate **XFPF-OH** und **XFPF-NMe**

Darüber hinaus ergab sich, dass das **XFPF**-Sensor-Polymer nicht nur als Metallionendetektor dient, sondern auch als Emitter, mit oder ohne Metallionen in optoelektronischen Bauteilen verwendet werden kann - ein multifunktionales Material für die organische Elektronik und Sensorik.

Die von BUNZ entwickelten kreuzförmigen Fluorophore<sup>[110a, 111]</sup> alternierend in Polymere eingebracht, liefern daher neue Materialien für die Sensorik oder für optoelektronische Bauteile in der organischen Elektronik.

#### 4.4 $\pi$ -Konjugierte Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung

Im letzten Teil der Arbeit (Kapitel 3.4) wurden nicht fluoreszente Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung synthetisiert. Diese Materialien sollen als Halbleitermaterialien in organischen Feldeffekttransistoren zum Einsatz kommen. Wie auch in den anderen Kapiteln der Arbeit erfolgte die Synthese der Polymere über eine SUZUKI-Polymerisation.

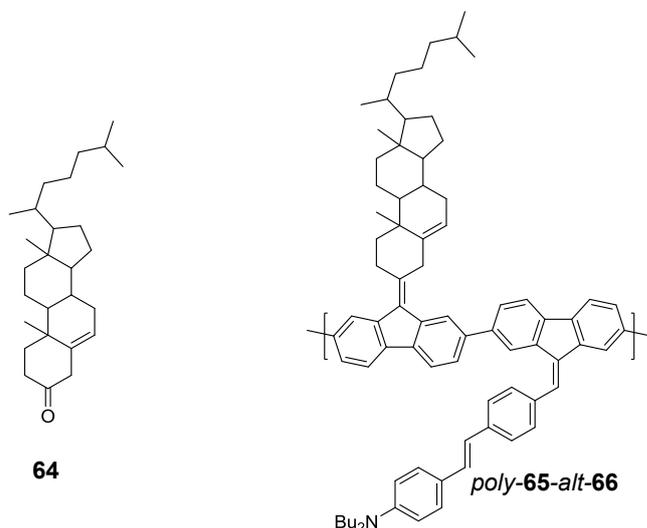


**Abbildung 117.** Übersicht der synthetisierten Polyfluorene mit exozyklischer Doppelbindung.

## Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Polyfluoren *poly-60-alt-34* konnte als Halbleitermaterial ein p-Typ-OFET im InnovationLab (iL) in Heidelberg hergestellt und charakterisiert werden. Interessant sind die elektrochemischen Eigenschaften dieses Materialtyps.

Durch die in dieser Arbeit vollführten Synthesen von Polyfluorenen mit exocyclischer Doppelbindung eröffnen sich Möglichkeiten u. a. Naturstoffe konjugiert in organische Halbleitermaterialien zu implementieren oder Polyfluorene mit lateral konjugierten  $\pi$ -Systemen zu erweitern. So kann zum Beispiel Cholesteron **64** (Abbildung 118) konjugiert in einem Monomer als Baustein verwendet werden, der das Packungsverhalten des Polymers durch das starre Steroidgerüst (mesogene Gruppe) verändern, also anisotrope Eigenschaften begünstigen kann.<sup>[128]</sup> Cholesterin-Derivate werden in der Biochemie und Nanotechnologie schon seit längerem verwendet um Mehrschichtsysteme oder Mizellen zu organisieren.<sup>[129]</sup>



**Abbildung 118.** Ausblick: Cholest-5-en-3-on **64** und Copolymer *poly-65-alt-66*.

## 5 Experimental Section

### 5.1 General Remarks

All reactions requiring exclusion of oxygen and moisture were carried out in dry glassware under a dry and oxygen free argon or nitrogen atmosphere. For spectroscopic and analytic characterizations the following devices were available:

**Analytical thin layer chromatography (TLC)** was performed on Macherey-Nagel Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> and Polygram<sup>®</sup> ALOX N/UV<sub>254</sub> precoated sheets. Components were visualized by observation under UV irradiation (254 nm and 365 nm) or with phosphomolybdic acid solution (20 wt. % in ethanol).

**Flash column chromatography** was carried out on silica gel (0.032 mm-0.062 mm and 0.015-0.040 mm), and ALOX basic (50-200  $\mu$ m) purchased from Macherey, Nagel & Co., Merck KGaA. and ACROS Organics, with an Isolera<sup>™</sup> accelerated chromatographic automated isolation system from Biotage<sup>®</sup>.

**Preparative HPLC** was carried out on a JASCO instrument coupled with a JASCO UV-2077 Plus detector and a silica gel Reprisil-Pur column (250 $\times$ 20 mm, 5  $\mu$ m).

**<sup>1</sup>H NMR** and **<sup>13</sup>C NMR** spectra were recorded at room temperature on Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III 500 (500 MHz) and Bruker Avance III 600 (600 MHz). Chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in parts per million (ppm) relative to residual undeuterated solvent peak.<sup>[130]</sup> The following abbreviations are used to indicate the signal multiplicity: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet), dd (doublet of doublet). All NMR spectra were integrated and processed using ACD/Spectrus Processor 2012 of Advanced Chemistry Development Inc.

**Ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometer (UHPLC-MS)** were carried out on a Waters<sup>®</sup> Acquity UHPLC-MS System with SQD2 detector and APCI ionization source.

**High resolution mass spectra (HR-MS)** were determined at the Organisch-Chemisches Institut of the University of Heidelberg under the direction of Dr. J. Gross. All methods were recorded on Vakuum Generators ZAB-2F (EI<sup>+</sup>), Finnigan MAT TSQ 700 (ESI<sup>+</sup>), IonSense Saugus DART-SVP-OS (DART) or JEOL JMS-700 (FAB<sup>+</sup>) spectrometer.

## Experimental Section

**Infrared (IR)** spectra were recorded on a JASCO FT/IR-4100 spectrometer as neat oil or powder.

**Absorption spectra** were carried out on a JASCO UV-VIS V-660 or JASCO UV-VIS V-670 in solution or in solid state *via* a spin-coated glass-slide (Thin Films for solid state spectroscopy were prepared by a **Spin Coater** SCV-10).

**Emission spectra** were recorded on a JASCO FP-6500 in solution or in solid state *via* a spin-coated glass-slide.

**Irradiation experiments** were carried out in a Rayonet RPR-200 photochemical chamber reactor equipped with RPR-3500 Å lamps. The reaction solution was placed in a cylindrical quartz-class tube and continuously stirred under irradiation. The quantum yield for the photoconversion of all compounds was determined by chemical actinometry using *o*-nitrobenzaldehyde (NBA) as reference in dichloromethane (2.5 mM).<sup>[81]</sup>

**Fluorescence lifetimes  $\tau$**  were acquired by an exponential fit according to the least mean square with commercially available software HORIBA Scientific Decay Data Analyses 6 (DAS6) version 6.4.4. The luminescence decays were recorded with a HORIBA Scientific Fluorocube single photon counting system operated with HORIBA Scientific DataStation version 2.2. Time-correlated single photon counting lifetime measurements were recorded using a pulsed laser diode (wavelength 376 nm).

**Quantum yields  $\Phi$**  were obtained by the absolute method described in ref.<sup>[112]</sup> using an Ulbricht sphere (band widths excitation: 2 nm; band widths emission: 3 nm, integration time 1 s). Given  $\Phi$  for each sample are average values of at least two independent measurements. Photoluminescent quantum yield were determined using an emission spectrometer equipped with an integration sphere (LabSphere®; diameter 6", coated with Spectrafect®). The system was calibrated with a primary light source.<sup>[113]</sup> As excitation wavelength we used 400 nm.

**The fluorescence spectroscopy (CCD) setup:** It consists of a UV LED (Thorlabs, M365L2,  $\lambda=365$  nm), an inverted confocal microscope (Nikon, Eclipse TE2000-U) and a detection system. To provide the homogeneity of the excitation an anti-reflection-coated aspheric condenser lens with diffuser (Thorlabs, ACL2520-DG6-A) was used. The collimated beam was focused into the microfluidic chip by a 10x objective lense with a numerical aperture of 0.22. The fluorescence inside the microfluidic channel was observed by a 20x objective lense (Nikon, Plan Fluor ELWD 20x, 0.45). To suppress the excitation light the microscope was equipped with a standard filter cube (Nikon, V-2A). The collected fluorescence signals were analyzed and recorded by a spectrograph (Horiba, Triax 320, grating 300 g/mm) connected

to a liquid-nitrogen-cooled CCD-Camera (Horiba, Symphony LN detector). This combination of the detection system gave a spectral resolution of 0.26 nm. At a temperature as low as 140 K, the dark counts of the CCD-camera were efficiently suppressed.

**Microfluidic setup:** A focused flow droplet generator (Micronit, FC\_FFDG.2) was used to generate a lamella for the fluorescent polymer in the mercury containing water sheet flow. Precipitated polymer in the nozzle prevented a continuous droplet generation and leads to a blocked nozzle. This problem could be avoided by applying a continuous polymer flow (laminar flow). Both, the polymer and water flow were driven by a syringe pump (Landgraf Laborsysteme, LA-30). The mercury containing sheet flow was set to 70  $\mu\text{l}/\text{min}$  while the polymer flow was only 20  $\mu\text{l}/\text{min}$ . To ensure the fluidic connection a chip holder was used (Micronit, Fluidic Connect PRO). This was mounted on the table of the microscope and allows the optical observation of the chip.

**Pictures** were taken with a Canon EOS 7D camera equipped with an EF-S 60mm F/2.8 Macro lens.

**Composite images** were created with Adobe Illustrator CS4 and pictures digitally enhanced with Adobe Photoshop CS4.

**Cyclic voltammetry** was performed with a VERSASTAT3-200 potentiostat (Princeton Applied research) using a glassy carbon, gold or platin working electrode, a 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  or  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  solution in acetonitrile as solvent and ferrocene/ferrocenium as reference redox system an internal standard.

**Preparative gel permeation chromatography (Prep GPC)** was performed on Bio-Beads<sup>TM</sup> (S-X1 Beads, 200-400 Mesh, crosslinked polystyrene), purchased from Bio-Rad Laboratories, Inc.

**Gel permeation chromatography (GPC)** was performed with JASCO intelligent RI- and UV/Vis-detectors (RI-2031Plus, UV-2075plus). Number- ( $M_n$ ) and weight average ( $M_w$ ) molecular weights an polydispersities (PDI) were determined by GPC versus polystyrene standards. Measurements were carried out at room temperature in chloroform (flow rate 1 mL/min) with PSS-SDV columns (8.0 $\times$ 30.0 mm, 5  $\mu\text{m}$  particles,  $10^2$ -,  $10^3$ - and  $10^5$ - Å pore size). All GPC-spectra were analyzed and processed by PSS WinGPC Unity Build 9350.

**Elementary analyses** were carried out at the Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

**Formulas** were drawn with ChemBioDraw Ultra 12.0 and 14.0.

## *Experimental Section*

**IUPAC names and atom numberings** of the compounds described in the experimental section were determined with the program ChemBioDraw Ultra 12.0 and 14.0.

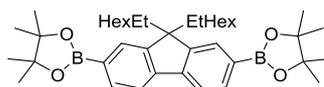
**Solvents** were purchased from the store of the Theoretikum or chemical store at the Organisch-Chemisches Institut of the University of Heidelberg and if necessary distilled prior use. All of the other absolute solvents were dried by a MB SPS-800 using drying columns.

**Chemicals** were either purchased from the chemical store at the Organisch-Chemisches Institut of the University of Heidelberg or from commercial laboratory suppliers. Reagents were used without further purification unless otherwise noted.

## 5.2 Light induced solubility reduction of semiconducting polyfluorenes

### 5.2.1 Monomer synthesis

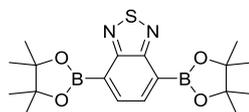
#### 5.2.1.1 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene (34)



2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene **34** was synthesized according to a literature procedure (12.0 g, 18.6 mmol, 70 %).<sup>[79]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature.<sup>[79]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 7.79 - 7.61 (m, 6H), 1.93 (d,  $J$ =5.4 Hz, 4H), 1.29 (s, 24H), 0.88 - 0.54 (m, 22H), 0.47 - 0.36 (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 150.21, 143.99, 133.51, 130.45, 119.29, 83.58, 54.77, 44.04, 34.68, 33.53, 33.51, 27.87, 27.23, 24.93, 24.87, 24.82, 22.74, 14.09, 10.37.

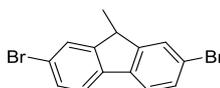
#### 5.2.1.2 2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-bis(boronic acid pinacol ester) (36)



2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-bis(boronic acid pinacol ester) **36** synthesized according to a literature procedure (3.00 g, 7.67 mmol, 34 %).<sup>[80]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature.<sup>[80]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 8.13 (s, 2H), 1.44 (s, 24H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 156.99, 137.76, 84.45, 24.91.

#### 5.2.1.3 2,7-Dibromo-9-methyl-9H-fluorene (21)

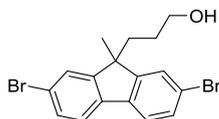


2,7-Dibromo-9-methyl-9H-fluorene **21** was synthesized according to a literature procedure (12.8 g, 37.8 mmol, 63 %).<sup>[74]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature.<sup>[74]</sup>

## Experimental Section

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 7.56 - 7.39 (m, 6H), 3.84 (d,  $J$ =7.4 Hz, 1H), 1.42 (d,  $J$ =7.4 Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 150.63, 138.55, 130.35, 127.50, 121.26, 121.23, 42.45, 17.92.

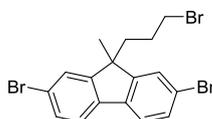
### 5.2.1.4 2,7-Dibromo-9-(3-hydroxypropyl)-9-methyl-fluorene (31)



2,7-Dibromo-9-(3-hydroxypropyl)-9-methyl-fluorene **31** was synthesized according to a literature procedure (3.66 g, 9.24 mmol, 77 %).<sup>[74]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature.<sup>[74]</sup>

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 7.67 - 7.33 (m, 6H), 3.39 (t,  $J$ =6.5 Hz, 2H), 2.23 - 1.86 (m, 2H), 1.47 (s, 3H), 1.28 (s, 1H), 1.01 - 0.71 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (76MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 153.36, 138.08, 130.42, 126.17, 121.57, 121.34, 62.70, 50.90, 36.46, 27.51, 26.43.

### 5.2.1.5 2,7-Dibromo-9-(3-bromopropyl)-9-methylfluorene (22)

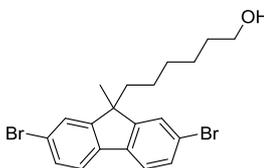


2,7-Dibromo-9-(3-bromopropyl)-9-methylfluorene **22** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[74]</sup> To a solution of 2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluorene **21** (5.10, 15.0 mmol) in 50 mL DMSO were added KOH (926 mg, 16.5 mmol), 18-crown-6 (80.0 mg, 300  $\mu\text{mol}$ ), water (1 mL) and 1,3-dibromopropane (1.7 mL, 16.5 mmol). The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature. The reaction progress was followed by GC-MS. The reaction mixture was poured into a beaker, containing 100 mL of dichloromethane and 200 mL of water, and stirred for a while. The organic layer was separated. The water layer was extracted with dichloromethane (3 $\times$ 100 mL). The organic layers were combined and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure. The product **22** was isolated as a pale yellow powder after purification by flash chromatography on silica gel (gradient elution PE:EE 1:0  $\rightarrow$  20:1),(4.90 g, 10.7 mmol, 71 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 7.55 - 7.42 (m, 6H), 3.15 (t,  $J$ =6.7 Hz, 2H), 2.19 - 2.06 (m, 2H), 1.48 (s, 3H), 1.23 - 1.11 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  =

152.92, 138.03, 130.62, 126.18, 126.04, 121.70, 121.43, 50.72, 38.66, 33.65, 27.52, 26.62. HRMS (EI, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>3</sub> 455.8724, found 455.8712.

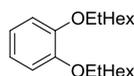
#### 5.2.1.6 2,7-Dibromo-9-(3-hydroxyhexyl)-9-methyl-fluorene (37)



2,7-Dibromo-9-(3-hydroxyhexyl)-9-methyl-fluorene **37** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[74]</sup> To a solution of 2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluorene **21** (794 mg, 2.35 mmol) in 20 mL DMSO were added KOH (145 mg, 2.60 mmol), 18-crown-6 (12 mg, 50 μmol), water (1 mL) and 6-bromo-1-hexanol (338 μL, 2.6 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The reaction mixture was carefully poured into a separatory funnel containing 200 mL of dichloromethane and 500 mL of water. Then the organic layer was washed with a saturated aqueous solution of NaCl (2×100 mL) and with distilled water (2×100 mL). The organic layer was collected and dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography. The product **37** was isolated as a colorless oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting 4:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (1.0 g, 2.3 mmol, 97 %).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.56 - 7.45 (m, 6H), 3.54 (t, J=6.6 Hz, 2H), 1.98 - 1.92 (m, 2H), 1.52 - 1.36 (m, 8H), 1.19 - 1.09 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 153.81, 138.12, 130.30, 126.19, 121.50, 121.34, 62.85, 51.28, 40.32, 32.60, 29.54, 26.52, 25.33, 24.14. HRMS (EI, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>OBr<sub>2</sub> 436.0037, found 436.0059.

#### 5.2.1.7 1,2-Bis((2-ethylhexyl)oxy)benzene (13)



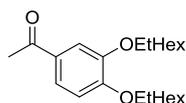
1,2-Bis((2-ethylhexyl)oxy)benzene **13** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[70]</sup> To a suspension of catechol **12** (13.2 g, 120 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (82.9 g, 600 mmol) and KI (1.0 g, 6.0 mmol) in dry acetonitrile (300 mL) was added 2-ethylhexylbromide (48.0 mL, 264 mmol). This mixture was stirred and refluxed for 120 h under nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature. The solid was filtered off and the solvent was removed under reduced pressure. The product **13** was isolated as a

## Experimental Section

colorless oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with petroleum ether (26 g, 78 mmol, 65 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 6.77 (s, 4H), 4.09 - 3.34 (m, 4H), 1.66 (quin,  $J=5.9$  Hz, 2H), 1.52 - 1.13 (m, 16H), 0.93 - 0.70 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 149.74, 120.92, 113.95, 71.65, 39.75, 30.74, 29.26, 24.04, 23.20, 14.17, 11.27. HRMS (EI,  $M^+$ ) calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_2$  334.2872, found 334.2889.

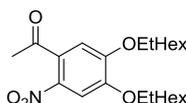
### 5.2.1.8 1-(3,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)ethanone (14)



1-(3,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)ethanone **14** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[71]</sup> To a pre-cooled suspension (-15 °C) of  $\text{AlCl}_3$  (5.6 g, 42 mmol) in dichloromethane (100 mL) was added acetyl chloride (3.0 mL, 42 mmol) dropwise. Then 1,2-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzene **13** (11.7 g, 35.0 mmol) was added carefully (temperature below 20 °C). This suspension was stirred at room temperature, while the progress of the reaction was followed by GC/MS. The reaction mixture was poured into a beaker containing crushed ice (300 mL) and dichloromethane (300 mL). The organic layer was separated, and the water layer extracted with dichloromethane (3×100 mL). The organic layers were combined and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure. The product **14** was isolated as a pale yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (10.0 g, 26.6 mmol, 76.0 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 7.54 - 7.33 (m, 2H), 6.77 (d,  $J=8.1$  Hz, 1H), 3.84 (d,  $J=5.6$  Hz, 4H), 2.56 - 2.33 (m, 3H), 1.79 - 1.60 (m, 2H), 1.56 - 1.10 (m, 16H), 1.00 - 0.69 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 196.85, 153.89, 149.24, 130.15, 123.08, 111.91, 111.27, 71.46, 71.32, 39.54, 39.44, 30.63, 30.58, 29.13, 29.10, 26.17, 23.97, 23.96, 23.92, 23.90, 23.06, 23.04, 14.07, 11.20, 11.17. HRMS (EI,  $M^+$ ) calculated for  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3$  376.2977, found 376.2969.

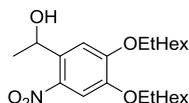
### 5.2.1.9 1-(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanone (15)



1-(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanone **15** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[72]</sup> Fuming HNO<sub>3</sub> (6.5 mL) was added to a -78 °C solution of 1-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)ethanone **14** (8.3 g, 22 mmol) in dichloromethane (200 mL). This suspension was stirred at -60 °C for 3.5 hours. The mixture was poured into 200 mL of ice water, extracted with dichloromethane (3×200 mL). The combined organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure. The product **15** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (7.70 g, 18.3 mmol, 83 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.60 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 3.97 (d, *J*=5.5 Hz, 4H), 2.51 (s, 3H), 1.89 - 1.73 (m, 2H), 1.57 - 1.29 (m, 16H), 1.03 - 0.87 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 200.31, 154.44, 149.77, 138.06, 132.59, 109.31, 107.76, 71.93, 71.87, 39.33, 30.54, 30.49, 30.37, 29.05, 29.02, 23.92, 23.90, 23.88, 23.86, 23.00, 22.98, 14.03, 11.17, 11.14. HRMS (EI, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>5</sub> 421.2828, found 421.2836.

#### 5.2.1.10 1-(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol (**16a**)

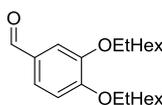


1-(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol **16a** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[67b]</sup> To a solution of 1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanone **15** (5.5 g, 13.0 mmol) in 150 mL THF was added NaBH<sub>4</sub> (4.9 g, 130 mmol) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 24 h and was then partitioned between diethyl ether and saturated NH<sub>4</sub>Cl. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to give crude alcohol. The product **16a** was isolated as a red oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 16:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (5.30 g, 12.5 mmol, 96 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.43 (s, 1H), 7.16 (s, 1H), 5.56 - 5.34 (m, 1H), 3.95 - 3.76 (m, 4H), 2.56 (d, 1H), 1.81 - 1.61 (m, 2H), 1.52 - 1.17 (m, 19H), 0.92 - 0.72 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 154.3, 147.81, 139.23, 136.69, 108.96, 109.37, 71.77, 71.65, 65.78, 39.40, 30.53, 29.07, 24.17, 23.91, 23.02, 14.04, 11.18. HRMS (FAB, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>5</sub> 423.2985, found 423.3005.

## Experimental Section

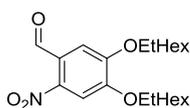
### 5.2.1.11 3,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)benzaldehyde (**18**)



3,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)benzaldehyde **18** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[73]</sup> To a suspension of 3,4-dihydroxybenzaldehyde **17** (9.1 g, 66.0 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (45.6 g, 330 mmol) and KI (550 mg, 3.30 mmol) in dry CH<sub>3</sub>CN was added 2-ethylhexylbromide (26.0 mL, 145 mmol). This mixture was stirred and refluxed for 24 h under nitrogen atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature. The solid was filtered off and the solvent was removed under reduced pressure. The crude **18** product was purified by column chromatography. The product was isolated as a pale yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (5.30 g, 12.5 mmol, 96 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 9.85 (s, 1H), 7.40 - 7.46 (m, 2H), 6.97 (d,  $J=7.98$  Hz, 1H), 3.96 (t,  $J=6.67$  Hz, 4H), 1.69 - 1.95 (m, 2H), 1.25 - 1.64 (m, 16H), 0.88-1.07 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 191.03, 155.06, 149.84, 129.80, 126.62, 111.48, 110.47, 71.39, 39.47, 30.20, 29.10, 23.94, 23.05, 14.07, 11.19. HRMS (EI, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> 362.2821, found 362.2836.

### 5.2.1.12 4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzaldehyde (**19**)

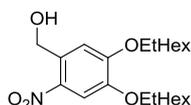


4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzaldehyde **19** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[72]</sup> Fuming HNO<sub>3</sub> (11 mL) was added to a -78 °C solution of 3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzaldehyde **18** (13.8 g, 38 mmol) in dichloromethane (200 mL). This suspension was stirred at -60 °C for 3 hours. The mixture was poured into 200 mL of ice water, extracted with dichloromethane (3x200 mL). The combined organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure. The product **19** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (13.5 g, 33.1 mmol, 87 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 10.41 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 3.44-4.70 (m, 4H), 1.69 - 1.96 (m, 2H), 1.25 - 1.63 (m, 16H), 0.56 - 1.17 (m, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 187.87, 153.50, 152.61, 143.57, 125.19, 110.29, 107.83, 72.03, 71.92, 39.30, 30.50, 29.02, 23.88, 22.98, 14.00, 11.14. HRMS (FAB,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) calculated for  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{NO}_5$  408.2744, found 408.2752.

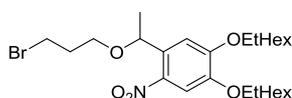
#### 5.2.1.13 (4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)methanol (**16b**)



(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)methanol **16b** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[67b]</sup> To a solution of 4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzaldehyde **19** (8.6 g, 21 mmol) in 200 mL THF was added  $\text{NaBH}_4$  (7.94 g, 210 mmol) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 24 h and was then partitioned between diethyl ether and saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The combined organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated to give crude alcohol. The product **16b** was isolated as a red oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 16:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (7.90 g, 19.3 mmol, 92 %).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 7.68 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 4.94 (s, 2H), 3.82 - 4.22 (m, 4H), 3.03 (br. s., 1H), 1.74 - 1.89 (m, 2H), 1.20 - 1.61 (m, 16H), 0.74 - 1.01 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 154.53, 148.09, 139.31, 132.11, 111.83, 109.40, 71.79, 62.91, 39.34, 30.55, 29.04, 23.88, 23.03, 14.05, 11.18. HRMS (FAB,  $\text{M}^+$ ) calculated for  $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{NO}_5$  409.2828, found 409.2844.

#### 5.2.1.14 1-(1-(3-Bromopropoxy)ethyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene (**24a**)

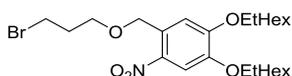


1-(1-(3-Bromopropoxy)ethyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene **24a** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[75]</sup> To a solution of 1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol **16a** (2.1 g, 5.0 mmol) in 1,3-dibromopropane (13.0 mL, 125 mmol) was added KF/alumina reagent 40 wt.% loading (5.1 g, 35 mmol). This suspension was stirred at room temperature for 72 h. The solid was filtered off over a short-plug of silica gel. The residue of 1,3-dibromopropane was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography. The product **24a** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel (gradient elution PE:EE 1:0  $\rightarrow$  50:1), (100 mg, 450  $\mu\text{mol}$ , 9 %).

## Experimental Section

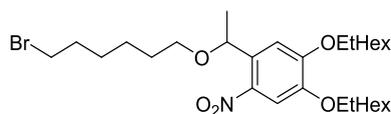
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.55 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 5.26 - 5.07 (m, 1H), 4.07 - 3.86 (m, 4H), 3.62 - 3.48 (m, 2H), 3.46 - 3.31 (m, 2H), 2.23 - 1.95 (m, 2H), 1.91 - 1.70 (m, 2H), 1.65 - 1.26 (m, 19H), 1.02 - 0.84 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 154.42, 147.86, 139.98, 135.03, 108.94, 108.68, 73.78, 71.55, 66.35, 39.34, 32.85, 30.49, 30.35, 29.04, 29.02, 23.87, 23.51, 22.95, 13.97, 11.16, 11.13. HRMS (DART,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ ) calculated for  $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{BrN}_2\text{O}_5$  561.2898, found 561.2898.

### 5.2.1.15 1-((3-Bromopropoxy)methyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene (**24b**)



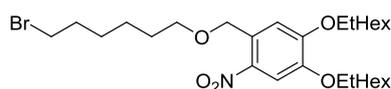
1-((3-Bromopropoxy)methyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene **24b** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[75]</sup> To a solution of (4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)methanol **16b** (1.97 g, 4.85 mmol) in 1,3-dibromopropane (12.0 mL, 121 mmol) was added KF/alumina reagent 40 wt.% loading (5.0 g, 34.5 mmol). This suspension was stirred at room temperature for 72 h. The solid was filtered off over a short-plug of silica gel. The residue of 1,3-dibromopropane was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography. The product **24b** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel (gradient elution PE:EE 1:0  $\rightarrow$  20:1), (762 mg, 1.45 mmol, 30 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.60 (s, 1H), 7.12 (s, 1H), 4.82 (s, 2H), 3.98 - 3.79 (m, 4H), 3.66 (t,  $J=5.8$  Hz, 2H), 3.50 (t,  $J=6.5$  Hz, 2H), 2.14 (quin,  $J=6.2$  Hz, 2H), 1.71 (qd,  $J=5.7$ , 11.4 Hz, 2H), 1.49 - 1.37 (m, 6H), 1.34 - 1.18 (m, 10H), 0.90 - 0.80 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 154.38, 147.80, 138.90, 130.35, 110.31, 109.29, 71.81, 71.61, 69.89, 68.57, 39.40, 39.36, 32.78, 30.57, 30.38, 29.09, 23.93, 23.04, 14.07, 11.19. HRMS (FAB,  $\text{M}^+$ ) calculated for  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{BrNO}_5$  529.2403, found 529.2429.

5.2.1.16 1-(1-((6-Bromohexyl)oxy)ethyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene (**26a**)

1-(1-((6-Bromohexyl)oxy)ethyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene **26a** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[75]</sup> To a solution of 1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol **16a** (3.4 g, 8.0 mmol) in dry CH<sub>3</sub>CN (10 mL) were added 1,6-dibromohexane (8.5 mL, 56 mmol) and KF/alumina reagent 40 wt.% loading (8.1 g, 56 mmol). This suspension was stirred at room temperature for 72 h. The solid was filtered off over a short-plug of silica gel. The crude product was purified by column chromatography. The product **26a** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica (gradient elution PE:EE 1:0 → 50:1), (2.9 g, 5.0 mmol, 62 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.57 (s, 1H), 7.18 (s, 1H), 5.14 (q, *J*=6.24 Hz, 1H), 3.83 - 4.05 (m, 4H), 3.41 (t, *J*=6.74 Hz, 2H), 3.16 - 3.37 (m, 2H), 1.71 - 2.02 (m, 4H) 1.27 - 1.66 (m, 25H) 0.85 - 1.07 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 154.41, 147.86, 140.12, 135.66, 109.17, 108.71, 73.56, 71.66, 69.1, 39.41, 33.66, 32.73, 30.56, 29.77, 29.10, 28.05, 25.63, 23.96, 23.59, 23.03, 14.06, 11.21. HRMS (DART, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>) calculated for C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 603.3367, found 603.3373.

5.2.1.17 1-(((6-Bromohexyl)oxy)methyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene (**26b**)

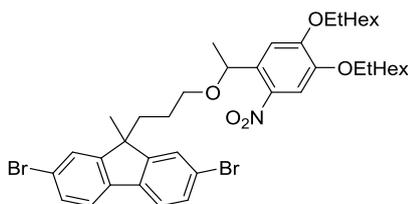
1-(((6-Bromohexyl)oxy)methyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene **26b** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[75]</sup> To a solution of (4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)methanol **16b** (1.2 g, 2.8 mmol) in dry CH<sub>3</sub>CN (4 mL) were added 1,6-dibromohexane (3.0 mL, 20 mmol) and KF/alumina reagent 40 wt.% loading (2.9 g, 20 mmol). This suspension was stirred at room temperature for 72 h. The solid was filtered off over a short-plug of silica gel. The crude product **26b** was purified by column chromatography. The product was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (1.6 g, 1.9 mmol, 69 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.60 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 4.80 (s, 2 H), 3.78 - 3.97 (m, 4H), 3.52 (t, *J*=6.46 Hz, 2H), 3.34 (t, *J*=6.81 Hz, 2H), 1.57-1.89 (m, 6H), 1.15-1.49

## Experimental Section

(m, 20H), 0.76-0.97 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 154.36, 147.69, 138.87, 130.89, 110.32, 109.28, 71.81, 71.53, 71.07, 69.64, 39.34, 33.72, 32.74, 30.58, 29.58, 29.09, 28.02, 25.55, 23.93, 23.04, 14.07, 11.20. HRMS (DART,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ ) calculated for  $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{BrN}_2\text{O}_5$  589.3211, found 589.3206.

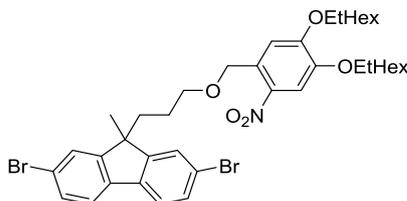
### 5.2.1.18 9-(3-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)propyl)-2,7-dibromo-9-methylfluorene (23a)



9-(3-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)propyl)-2,7-dibromo-9-methylfluorene **23b** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[74]</sup> To a solution of 1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol **16a** (847 mg, 2.00 mmol) in DMSO (5 mL) were added KOH (112 mg, 2.00 mmol), 18-crown-6 (11 mg, 40  $\mu\text{mol}$ ) and 2,7-dibromo-9-(3-bromopropyl)-9-methylfluorene **22** (1.84 g, 4.00 mmol). This suspension was stirred for 24 h at room temperature. The reaction was followed by TLC (no reaction). After 26 h  $\text{AgNO}_3$  (408 mg, 1.20 mmol, 12.4 M aqueous solution) was added. A red precipitate was observed. The reaction mixture was stirred for another hour. The reaction mixture was poured into a separatory funnel containing 100 mL of dichloromethane and 200 mL of water. The organic layer was separated. The water layer was extracted twice with dichloromethane (2 $\times$ 100 mL). The combined organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated to give crude product. The product **23a** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 16:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (250 mg, 320  $\mu\text{mol}$ , 16 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 7.60 - 7.41 (m, 7H), 6.99 (s, 1H), 4.96 (q,  $J=6.2$  Hz, 1H), 3.99 - 3.80 (m, 4H), 3.08 - 2.91 (m, 2H), 2.12 - 1.90 (m, 2H), 1.78 (quin,  $J=5.9$  Hz, 2H), 1.53 - 1.29 (m, 24H), 0.95 - 0.89 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 153.28, 147.82, 140.03, 138.14, 138.07, 135.38, 130.47, 126.22, 126.18, 121.57, 121.33, 108.95, 108.62, 73.50, 71.58, 69.08, 60.37, 50.93, 39.41, 36.82, 30.57, 29.09, 26.50, 24.88, 23.94, 23.47, 23.02, 14.19, 14.06, 14.04, 11.28, 11.20 (UHPLC/MS):  $t_{\text{R}}$  (isopropyl alcohol/acetonitrile 50-100) = 3.34 min, (APCI,  $\text{M}^+$ ): 801.

### 5.2.1.19 9-(3-((4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzyl)oxy)propyl)-2,7-dibromo-9-methyl-fluorene (23b)

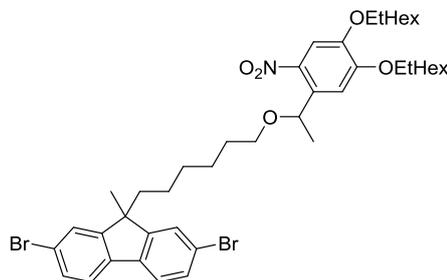


9-(3-((4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzyl)oxy)propyl)-2,7-dibromo-9*H*-methyl-fluorene **23b** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[74]</sup> To a solution of 2,7-dibromo-9-methyl-9*H*-fluorene **21** (1.01 g, 3.00 mmol) in 25 mL of DMSO were added KOH (168 mg, 3.00 mmol), 18-crown-6 (40.0 mg, 150  $\mu$ mol), water (1.0 mL) and 1-((3-bromopropoxy)methyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene **24b** (1.43 g, 2.70 mmol). The reaction was stirred while the progress of the reaction was followed by UHPLC-MS. The reaction mixture was carefully poured into a 1000 mL separatory funnel containing 500 mL of water and 300 mL of dichloromethane. The organic layer was collected and the water layer was extracted with dichloromethane (3 $\times$ 200 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to give crude product. The product **23b** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 50:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (1.50 g, 1.90 mmol, 63 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.58 (s, 1H), 7.49 - 7.30 (m, 6H), 7.03 (s, 1H), 4.63 (s, 2H), 3.93 - 3.73 (m, 4H), 3.24 (t, *J*=6.4 Hz, 2H), 2.05 - 1.98 (m, 2H), 1.79 - 1.61 (m, 2H), 1.52 - 1.21 (m, 21H), 0.87 - 0.76 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 154.32, 153.36, 147.72, 138.89, 138.14, 130.57, 130.51, 126.21, 121.63, 121.41, 110.30, 109.28, 71.80, 71.49, 70.86, 69.52, 50.97, 39.40, 36.86, 30.57, 29.12, 29.09, 26.62, 24.69, 23.93, 23.03, 14.08, 14.07, 11.29, 11.19. HRMS (FAB, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>40</sub>H<sub>53</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>5</sub> 785.2290, found 785.2311.

## Experimental Section

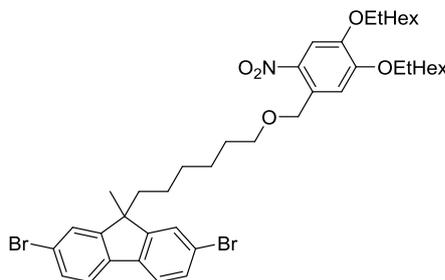
### 5.2.1.20 9-(6-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)hexyl)-2,7-dibromo-9-methyl-fluorene (27a)



9-(6-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)hexyl)-2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluorene **27a** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[74]</sup> To a solution of 2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluorene **21** (1.0 g, 3.0 mmol) in 25 mL of DMSO were added KOH (168 mg, 3.00 mmol), 18-crown-6 (63.0 mg, 240  $\mu$ mol), water (0.5 mL) and 1-(1-((6-bromohexyl)oxy)ethyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene **26a** (1.76 g, 3.00 mmol). The reaction was stirred while the progress of the reaction was followed by UHPLC-MS. The reaction mixture was carefully poured into a 1000 mL separatory funnel containing 500 mL of water and 300 mL. The organic layer was collected and the water layer was extracted with dichloromethane (3 $\times$ 200 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to give crude product. The product **27a** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (2.20 g, 2.61 mmol, 87 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 7.57 - 7.42 (m, 7H), 7.11 (s, 1H), 5.07 (q,  $J$ =6.2 Hz, 1H), 4.07 - 3.79 (m, 4H), 3.27 - 2.98 (m, 2H), 2.01 - 1.86 (m, 2H), 1.85 - 1.66 (m, 2H), 1.57 - 1.25 (m, 25H), 1.23 - 1.02 (m, 4H), 1.23 - 1.02 (m, 4H), 1.02 - 0.84 (m, 13H). <sup>13</sup>C NMR (76MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 154.38, 153.74, 147.76, 140.01, 138.06, 135.72, 130.27, 126.14, 121.48, 121.28, 109.11, 108.69, 73.47, 71.62, 69.23, 51.23, 40.35, 39.37, 30.55, 29.83, 29.05, 26.58, 26.01, 24.14, 23.92, 23.55, 23.00, 14.03, 11.18. HRMS (DART, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>) calculated for C<sub>44</sub>H<sub>65</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>5</sub> 859.3255, found 859.3296.

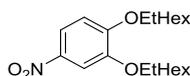
### 5.2.1.21 9-(6-((4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzyl)oxy)hexyl)-2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluorene (27b)



9-(6-((4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzyl)oxy)hexyl)-2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluorene **27b** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[74]</sup> To a solution of 2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluorene **21** (1.0 g, 3.0 mmol) in 25 mL of DMSO were added KOH (168 mg, 3.0 mmol), 18-crown-6 (63.0 mg, 240  $\mu$ mol), water (0.5 mL) and 1-(((6-bromohexyl)oxy)methyl)-4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzene **26b** (1.72 g, 3.00 mmol). The reaction was stirred while the progress of the reaction was followed by UHPLC-MS. The reaction mixture was carefully poured into a 1000 mL separatory funnel containing 500 mL of water and 300 mL of dichloromethane. The organic layer was collected and the water layer was extracted with dichloromethane (3 $\times$ 200 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated to give crude product. The product **27b** was isolated as a yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (2.3 g, 2.7 mmol, 91 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 7.67 (s, 1H), 7.55 - 7.44 (m, 6H), 7.18 (s, 1H), 4.82 (s, 2H), 3.96 - 3.88 (m, 4H), 3.48 (t,  $J$ =6.6 Hz, 2H), 2.00 - 1.89 (m, 2H), 1.77 (qd,  $J$ =6.3, 12.7 Hz, 2H), 1.60 - 1.39 (m, 16H), 1.39 - 1.17 (m, 13H), 0.95 - 0.87 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 154.31, 153.75, 138.08, 130.97, 130.28, 126.16, 121.48, 121.29, 71.16, 69.54, 51.25, 40.33, 39.36, 39.26, 30.55, 29.72, 29.60, 29.06, 29.03, 26.56, 25.92, 24.19, 23.90, 23.00, 14.03, 11.18, 11.16. HRMS (FAB, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>43</sub>H<sub>59</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>5</sub> 827.2760, found 827.2742.

### 5.2.1.22 1,2-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-nitrobenzene (28)



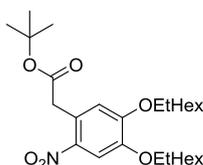
1,2-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-nitrobenzene **28** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[72]</sup> Fuming HNO<sub>3</sub> (7.5 mL) was added to a -78 °C solution of 1,2-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzol **13** (8.4 g, 25 mmol) in dichloromethane (200 mL). This suspension

## Experimental Section

was stirred at  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 hours. The mixture was poured into 200 mL of ice water, extracted with dichloromethane ( $3\times 200\text{ mL}$ ). The combined organic layers were dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure. The product **28** was isolated as a brown oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (8.80 g, 23.2 mmol, 93 %).

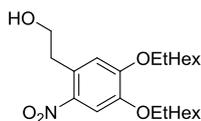
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 7.90 - 7.75 (m, 1H), 7.67 (d,  $J=2.6\text{ Hz}$ , 1H), 6.83 (d,  $J=8.9\text{ Hz}$ , 1H), 3.90 (t,  $J=6.6\text{ Hz}$ , 4H), 1.75 (td,  $J=5.9, 11.9\text{ Hz}$ , 2H), 1.60 - 1.13 (m, 16H), 1.07 - 0.69 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 154.95, 148.93, 141.00, 117.43, 110.65, 107.55, 71.57, 39.32, 30.47, 28.99, 23.83, 22.93, 13.94, 11.07. HRMS (EI,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{NO}_4$  380.2795, found 380.2805.

### 5.2.1.23 *tert*-butyl-2-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)acetate (**29**)



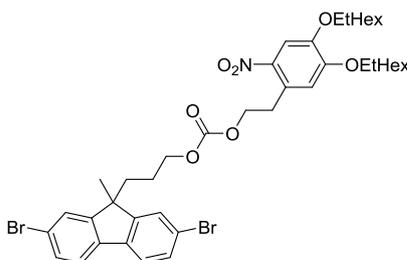
*tert*-butyl-2-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)acetate **29** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[131]</sup> To a stirred solution of  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (4.7 g, 42 mmol) in dry DMF (20 mL) was added a solution of 1,2-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-nitrobenzene **28** (2.3 g, 6.0 mmol) and *tert*-butyl chloroacetate (1.3 g, 9.0 mmol) in DMF (15 mL) and the reaction was carried out for 2 hours under argon at room temperature. 5% HCl (20 mL) was poured into the mixture at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The mixture was then extracted with EtOAc, the extract dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and the combined extracts were evaporated. The product **29** was isolated as a brown oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (2.7 g, 5.4 mmol, 90 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 7.71 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 4.01 - 3.89 (m, 4H), 3.87 (s, 2H), 1.96 - 1.66 (m, 2H), 1.46 (s, 18H), 1.38 - 1.26 (m, 9H), 1.15 - 0.59 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 169.65, 153.69, 148.12, 140.59, 124.99, 115.48, 109.68, 81.42, 71.67, 41.44, 39.34, 30.48, 29.01, 27.98, 23.86, 22.96, 13.99, 11.13. HRMS (EI,  $\text{M}^+$ ) calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{NO}_6$  493.3403, found 493.3398.

5.2.1.24 2-(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol (**30**)

2-(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol **30** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[131]</sup> DIBAL-H (4.50 mL, 4.50 mmol) were slowly added to a solution of *tert*-butyl-2-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)acetate **29** (691 mg, 1.41 mmol) in 20 mL of THF at 0 °C. The mixture was stirred for 3 hours at the same temperature. 38 mL of an HCl solution (5 N) were added dropwise followed by 60 mL of ethylacetate. The organic layer was washed with a solution of saturated NaCl and dried on anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The product **30** was isolated as a reddish oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 petroleum ether/ethyl acetate solvent mixture (550 mg, 1.3 mmol, 93 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ = 7.58 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 4.01 - 3.82 (m, 6H), 3.18 (t, *J*=6.4 Hz, 2H), 1.93 - 1.69 (m, 2H), 1.62 - 1.38 (m, 8H), 1.38 - 1.27 (m, 8H), 1.00 - 0.81 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ = 153.58, 147.69, 141.10, 128.71, 115.02, 109.58, 71.64, 62.84, 39.33, 36.92, 30.50, 29.01, 23.84, 22.97, 13.99, 11.12. HRMS (FAB, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>5</sub> 423.2985, found 423.2981.

5.2.1.25 4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenethyl-(3-(2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluoren-9-yl)propyl) carbonate (**32**)

4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenethyl-(3-(2,7-dibromo-9-methyl-9H-fluoren-9-yl)propyl) carbonate **32** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[76]</sup> To a cooled solution (0 °C) of diphosgene (182 μL, 1.50 mmol) in dry THF (2.00 mL) were added 2-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethanol **30** (424 mg, 1.00 mmol) and triethylamine (166 μL, 1.20 mmol) in dry THF (2.00 mL). After stirring for 1 h at 0 °C, the solvent was evaporated to give the crude corresponding phenethyl carbonochloridate. 2,7-dibromo-9-(3-hydroxypropyl)-9-methyl-fluorene **31** (396 mg, 1.00 mmol) was dissolved in dry pyridine (3.00 mL). The solution was cooled to -40 °C, then a solution of the phenethyl

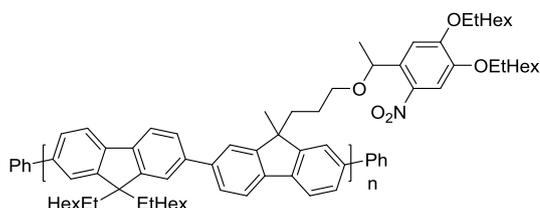
## Experimental Section

carbonochloridate in dry dichloromethane (2.00 mL) was added dropwise, and after stirring for 5 h  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the mixture was diluted with water (10 mL) and extracted with dichloromethane (3x10 mL) and purified by column chromatography (450 mg, 530  $\mu\text{mol}$ , 53.0 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.61 (s, 1H), 7.56 - 7.45 (m, 6H), 6.69 (s, 1H), 4.39 (t,  $J=6.7$  Hz, 2H), 3.98 - 3.78 (m, 6H), 3.27 (t,  $J=6.7$  Hz, 2H), 2.10 - 2.00 (m, 2H), 1.84 - 1.69 (m, 2H), 1.59 - 1.18 (m, 20H), 0.96 - 0.86 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 154.85, 153.58, 152.97, 147.97, 138.09, 130.60, 127.12, 126.17, 121.42, 115.02, 109.57, 71.67, 67.76, 67.28, 50.80, 39.36, 36.27, 33.23, 30.53, 29.02, 26.48, 23.00, 14.04, 11.17. HRMS (FAB,  $\text{M}^+$ ) calculated for  $\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{NO}_7\text{Br}_2$  843.2345, found 843.2308.

### 5.2.2 Polymer synthesis

#### 5.2.2.1 *Poly*[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-9-(3-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)propyl)-9-methyl-fluorene] (*poly-33-alt-23a*)

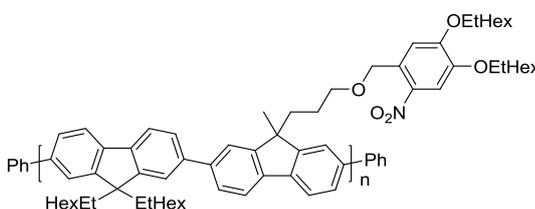


*Poly*[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-9-(3-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)propyl)-9-methyl-fluorene] *poly-33-alt-23a* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[77]</sup> 9-(3-(1-(4,5-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)propyl)-2,7-dibromo-9-methylfluorene **23a** (136 mg, 170  $\mu\text{mol}$ ), 9,9-di(2-ethylhexyl)fluorene-2,7-diboric-acid-bis(1,3-propanediol)-ester **33** (340 mg, 170  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in toluene (5 mL). To this solution was added potassium carbonate (2 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aqueous solution, 2 mL) and aliquat 336 (several drops). This suspension was degassed (freeze-pump-thaw degassing of liquids). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (11 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) was added. The reaction mixture was stirred at  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 3 days. Then phenylboronic acid (21.0 mg, 170  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture stirred for another 2 h at this temperature. Bromobenzene (20.0  $\mu\text{L}$ , 170  $\mu\text{mol}$ ) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 250 mL of methanol. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe

filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from methanol to give the polymer *poly-33-alt-23a* (125 mg, 121  $\mu\text{mol}$ , 71 %).

$^1\text{H}$  NMR (300MHz, DICHLOROMETHANE- $d_2$ )  $\delta$  = 7.95 - 7.29 (m, 21H), 7.15 - 7.00 (m, 1H), 5.01 - 4.82 (m, 1H), 3.99 - 3.81 (m, 4H), 3.03 (br. s., 2H), 2.14 (br. s., 8H), 1.79 - 1.23 (m, 27H), 1.06 - 0.73 (m, 39H), 0.73 - 0.50 (m, 22H). GPC study (chloroform, Polystyrene standard)  $M_n$  = 2200 g/mol;  $M_w$  = 3100 g/mol; PDI = 1.41.

### 5.2.2.2 Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-9-(3-((4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzyl)oxy)propyl)-9-methyl-fluorene] (*poly-34-alt-23b*)

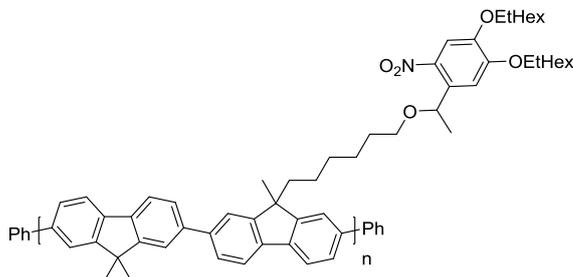


Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-9-(3-((4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzyl)oxy)propyl)-9-methyl-fluorene] *poly-34-alt-23b* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 9-(3-((4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrobenzyl)oxy)propyl)-2,7-dibromo-9-methyl-fluorene **23b** (551 mg, 700  $\mu\text{mol}$ ) and 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (450 mg, 700  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in 10 mL of THF. Then Tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (2.9 mL, 7.0 mmol) was added to this solution. This suspension was degassed (freeze-pump-thaw degassing of liquids). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (40 mg, 35  $\mu\text{mol}$ ) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 70  $^{\circ}\text{C}$  for 6 h. Then phenylboronic acid (85.0 mg, 700  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture stirred for another 2 h at this temperature. Bromobenzene (73.0  $\mu\text{L}$ , 700  $\mu\text{mol}$ ) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 250 mL of methanol. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from methanol to give the polymer *poly-34-alt-23b* (450 mg, 441  $\mu\text{mol}$ , 63 %).

GPC study (chloroform, Polystyrene standard)  $M_n$  = 15700 g/mol;  $M_w$  = 41000 g/mol; PDI = 2.61. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 2957, 2921, 2853, 1574, 1515, 1455, 1374, 1379, 1325, 1271, 1214, 1102, 1057, 814, 752  $\text{cm}^{-1}$ .

## Experimental Section

### 5.2.2.3 Poly[(9,9-dimethyl-fluorene-*alt*-9-(6-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)hexyl)-9-methyl-fluorene] (*poly-35-*alt*-27a*)



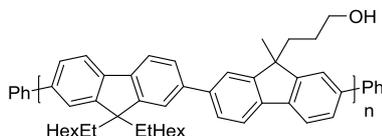
*Poly*[(9,9-dimethyl-fluorene-*alt*-9-(6-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)hexyl)-9-methyl-fluorene] *poly-35-*alt*-27a* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 9-(6-(1-(4,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-2-nitrophenyl)ethoxy)hexyl)-2,7-dibromo-9-methyl-fluorene **27a** (608 mg, 720  $\mu\text{mol}$ ) and 9,9-dimethylfluorene-2,7-diboronic acid bis(pinacol) ester **35** (338 mg, 720  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in 15 mL of THF. Then Tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (2.2 ml, 5.0 mmol) was added to this solution. This suspension was degassed (freeze-pump-thaw degassing of liquids). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (42 mg, 36  $\mu\text{mol}$ ) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 70 °C for 6 h. Then phenylboronic acid (88.0 mg, 720  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture stirred for another 2 h at this temperature. Bromobenzene (75.0  $\mu\text{L}$ , 720  $\mu\text{mol}$ ) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 250 mL of methanol. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from methanol to give the polymer *poly-35-*alt*-27a* (400 mg, 440  $\mu\text{mol}$ , 61 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.96 - 7.64 (m, 12H), 7.53 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 5.15 - 4.96 (m, 1H), 3.92 - 3.85 (m, 4H), 3.24 - 3.09 (m, 2H), 1.81 - 1.65 (m, 10H), 1.59 - 1.22 (m, 32H), 0.95 - 0.86 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 154.60, 154.39, 154.37, 153.03, 147.72, 139.94, 135.76, 128.02, 127.94, 127.62, 126.38, 126.33, 125.63, 121.39, 120.39, 120.22, 109.02, 108.63, 73.50, 71.58, 71.54, 71.51, 71.41, 69.30, 67.96, 51.03, 50.89, 47.15, 39.33, 39.27, 39.23, 31.91, 30.57, 30.57, 30.52, 30.06, 29.95, 29.68, 29.65, 29.52, 29.35, 29.04, 28.99, 27.43, 27.15, 26.15, 25.59, 23.89, 23.87, 23.84, 23.82, 23.57, 23.00, 22.68, 14.12, 14.05, 11.18, 11.17. GPC study (chloroform, Polystyrene standard)  $M_n$  = 67400 g/mol;  $M_w$  = 218000 g/mol; PDI = 3.23.



## Experimental Section

### 5.2.2.5 Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-9-(3-hydroxypropyl)-9-methyl-fluorene] (poly-34-*alt*-31)



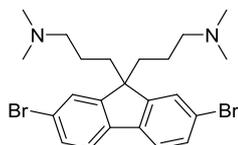
Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-9-(3-hydroxypropyl)-9-methyl-fluorene] *poly-34-*alt*-31* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 2,7-Dibromo-9-(3-hydroxypropyl)-9-methyl-fluorene **31** (238 mg, 600  $\mu$ mol) and 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene **34** (386 mg, 600  $\mu$ mol) were dissolved in 10 mL of THF. Then Tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (2.2 ml, 6.0 mmol) was added to this solution. This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (35 mg, 30  $\mu$ mol) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 70 °C for 18 h. Then phenylboronic acid (75.0 mg, 600  $\mu$ mol) was added and the mixture stirred for another 2 h at this temperature. Bromobenzene (60.0  $\mu$ L, 600  $\mu$ mol) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 250 mL of methanol. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu$ m, PTFE), concentrated, and precipitated from methanol to give the polymer *poly-34-*alt*-31* (400 mg, 396  $\mu$ mol, 66 %).

GPC study (chloroform, Polystyrene standard)  $M_n$  = 40500 g/mol;  $M_w$  = 94000 g/mol; PDI = 2.32. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 3436, 3361, 2989, 2927, 2854, 1712, 1635, 1453, 1396, 1184, 1006, 800, 617, 538  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3 Polyfluorenes with polar and ionic side groups

#### 5.3.1 Monomer synthesis

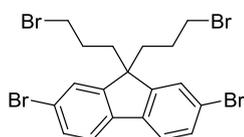
##### 5.3.1.1 2,7-Dibromo-9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethylamino)propyl)fluorene (**55**)



2,7-Dibromo-9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethylamino)propyl)fluorene **55** was prepared according to a literature procedure.<sup>[77]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature (2.0 g, 4.1 mmol, 58 %).<sup>[77]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.78 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 7.65 (d, *J*=1.5 Hz, 2H), 7.51 (dd, *J*=1.7, 8.1 Hz, 2H), 2.04 - 1.83 (m, 20H), 0.67 - 0.46 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 151.89, 139.01, 130.32, 126.10, 121.55, 121.15, 59.46, 55.20, 45.21, 37.47, 21.92.

##### 5.3.1.2 2,7-Dibromo-9,9'-bis(3''-bromopropyl)fluorene (**44**)

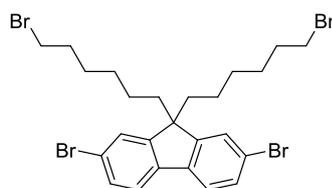


2,7-Dibromo-9,9'-bis(3''-bromopropyl)fluorene **44** was prepared according to a literature procedure.<sup>[93a]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature (10.5 g, 18.6 mmol, 93 %).<sup>[93a]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.61 - 7.43 (m, 6H), 3.14 (t, *J*=6.6 Hz, 4H), 2.26 - 2.03 (m, 4H), 1.19 - 1.06 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 150.68, 138.95, 130.96, 126.17, 121.97, 121.45, 54.48, 38.49, 33.59, 26.95.

## Experimental Section

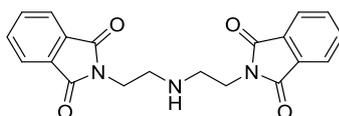
### 5.3.1.3 2,7-Dibromo-9,9'-bis(6''-bromohexyl)-fluorene (45)



2,7-Dibromo-9,9'-bis(6''-bromohexyl)fluorene **45** was prepared according to a literature procedure.<sup>[93b]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature (9.90 g, 15.2 mmol, 76 %).<sup>[93b]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 7.67 - 7.39 (m, 6H), 3.30 (t,  $J$ =6.8 Hz, 4H), 2.08 - 1.87 (m, 4H), 1.68 (quin,  $J$ =7.1 Hz, 4H), 1.32 - 0.99 (m, 8H), 0.68 - 0.53 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 152.15, 139.05, 130.32, 126.08, 121.55, 121.21, 55.54, 40.01, 33.83, 32.59, 28.93, 27.73, 23.44.

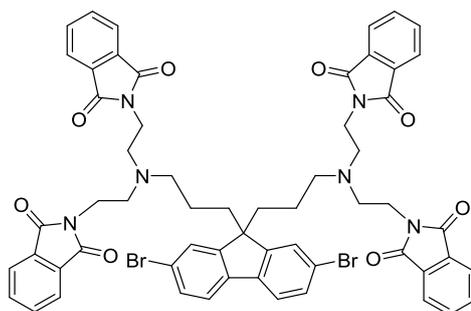
### 5.3.1.4 Bis(phthalimidylethyl)amine (47)



Bis(phthalimidylethyl)amine **47** was prepared according to a literature procedure.<sup>[94]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature (13 g, 36 mmol, 65%).<sup>[94]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 7.98 - 6.98 (m, 8H), 3.75 (t,  $J$ =5.3 Hz, 4H), 2.94 (t,  $J$ =5.4 Hz, 4H), 1.41 (br. s., 1H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 168.36, 133.67, 132.03, 123.04, 47.07, 37.42.

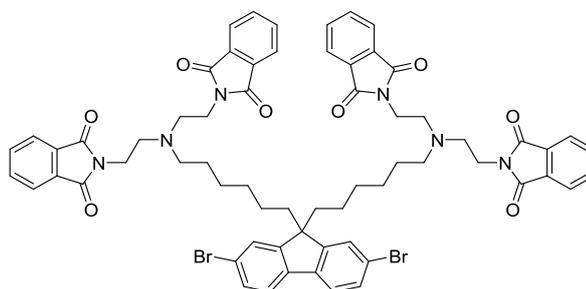
### 5.3.1.5 2,2',2'',2'''-(((2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9-diyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(isoindoline-1,3-dione) (48)



To a suspension of 2,7-Dibromo-9,9'-bis(3''-bromopropyl)fluorene **44** (645 mg, 1.14 mmol) and bis(phtalimidylethyl)amine **47** (911 mg, 2.51 mmol) in toluene (2 mL) was added KF/alumina reagent 40 wt.% loading (1.16 g, 7.99 mmol). This suspension was heated for 4 h at 200 °C in the microwave. The solid was filtered off over a short-plug of silica gel. The solvent was removed under reduced pressure. The product **48** was isolated as a pale yellow powder after purification by flash chromatography on silica gel (gradient elution DCM:MeOH 1:0 → 99:1 +5 % NEt<sub>3</sub>), (890 mg, 660 μmol, 69 %).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.80 - 7.73 (m, 8H), 7.73 - 7.65 (m, 8H), 7.51 - 7.35 (m, 6H), 3.62 (t, *J*=6.6 Hz, 8H), 2.59 (t, *J*=6.8 Hz, 8H), 2.29 (t, *J*=6.9 Hz, 4H), 1.77 - 1.52 (m, 4H), 0.72 - 0.48 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 168.08, 151.82, 138.94, 133.74, 132.16, 130.28, 126.18, 123.11, 121.55, 121.13, 54.98, 53.48, 51.14, 36.92, 35.51, 21.00. HRMS (ESI, [M+H]<sup>+</sup>) calculated for C<sub>59</sub>H<sub>51</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> 1131.2115, found 1131.2109.

### 5.3.1.6 2,2',2'',2'''-((((2,7-dibromo-9H-fluorene-9,9'-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(isoindoline-1,3-dione) (**49**)

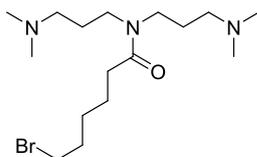


To a suspension of 2,7-dibromo-9,9'-bis(6''-bromohexyl)fluorene **45** (650 mg, 1.00 mmol) and bis(phtalimidylethyl)amine **47** (799 mg, 2.20 mmol) in toluene (2 mL) was added KF/alumina reagent 40 wt.% loading (1.00 g, 7.00 mmol). This suspension was heated for 4 h at 200 °C in the microwave. The solid was filtered off over a short-plug of silica gel. The solvent was removed under reduced pressure. The product **49** was isolated as a pale yellow powder after purification by flash chromatography on silica gel (gradient elution DCM:MeOH 1:0 → 99:1 +5 % NEt<sub>3</sub>), (320 mg, 260 μmol, 26 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 7.80 - 7.59 (m, 16H), 7.56 - 7.38 (m, 6H), 3.69 (t, *J*=6.4 Hz, 8H), 2.73 (t, *J*=6.1 Hz, 8H), 2.42 (t, *J*=6.5 Hz, 4H), 1.92 - 1.75 (m, 4H), 1.20 - 1.07 (m, 4H), 0.98 - 0.84 (m, 8H), 0.50 - 0.37 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 168.19, 152.46, 138.99, 133.66, 132.17, 130.14, 126.15, 123.00, 121.43, 121.11, 55.55, 53.69, 51.50, 39.98, 35.83, 29.76, 26.82, 23.58.

## Experimental Section

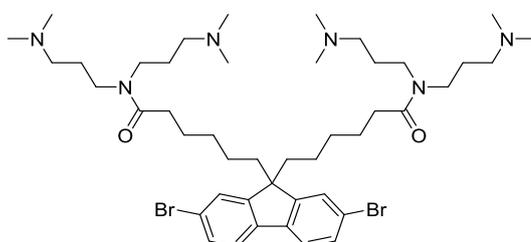
### 5.3.1.7 6-Bromo-*N,N*-bis(3-(dimethylamino)propyl)hexanamide (**51**)



6-Bromo-*N,N*-bis(3-(dimethylamino)propyl)hexanamide **51** was prepared by a literature procedure.<sup>[95]</sup> To a solution of 3,3'-iminobis(*N,N*-dimethyl-propylamine) **50** (4.01 g, 18.0 mmol) and triethylamine (5.00 mL, 36.0 mmol) in 50 mL of THF was added dropwise 6-bromohexanoyl chloride (3.00 mL, 19.8 mmol) in 3 mL of THF, while the reaction temperature is maintained at a temperature of 40 °C. During the addition, a precipitate was formed. After the addition was completed, the reaction mixture was allowed to react for an additional hour at 40 °C. Then the mixture was cooled down and the precipitate was removed by filtration. The filter cake was washed with diethyl ether which was combined with the original filtrate. The mixture was then poured into an equal volume of saturated NaHCO<sub>3</sub> aqueous solution in a separatory funnel. After shaking vigorously, the aqueous phase was separated from the organic phase and washed with a fresh volume of diethyl ether. The combined organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to give crude product. The crude product was dissolved in dry diethyl ether and cooled down to -15 °C. Then a slight excess of hydrogen chloride solution in diethyl ether (2.0 M) was added dropwise. The precipitate was filtered off and dried in *vacuo*. The obtained pale yellow powder was to be found ~95 % pure (6.00 g, 16.4 mmol, 91 %). The product **51** was used without further purification.

(UHPLC/MS):  $t_R$  (acetonitrile/water 10-100) = 0.53 min, (APCI, [M+H]<sup>+</sup>): 364.

### 5.3.1.8 6,6'-(2,7-dibromo-9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(*N,N*-bis(3-(dimethylamino)propyl)hexanamide) (**52**)

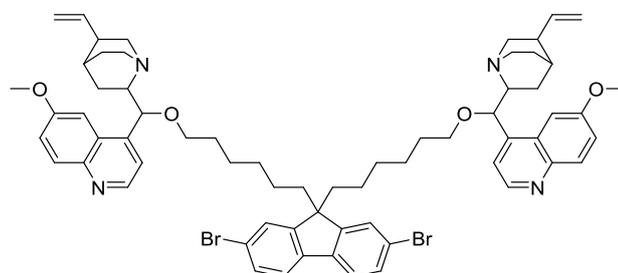


6,6'-(2,7-dibromo-9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(*N,N*-bis(3-(dimethylamino)propyl)hexanamide) **52** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[96]</sup> To a well stirred solution of 2,7-dibromofluorene **4** (1.30 g, 4.00 mmol) and tetrabutyl ammonium bromide (200 mg,

540  $\mu\text{mol}$ ) in 50 mL of DMSO were added 4 mL of a 50 wt.% aqueous solution of KOH. This suspension was stirred for 10 min. Then 6-bromo-*N,N*-bis(3-(dimethylamino)propyl)hexanamide **51** (3.60 g, 10.0 mmol) was added dropwise in 10 mL of DMSO. This reaction mixture was stirred vigorously overnight. The mixture was diluted with water (50 mL) and extracted with diethyl ether (3 $\times$ 200 mL). The combined organic layers were washed with brine (500 mL) and then dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure. The product **52** was isolated as a colorless oil after purification by flash chromatography on aluminium oxide eluting with 10:1 dichloromethane/MeOH and 5 %  $\text{NEt}_3$  solvent mixture (2.00 g, 2.24 mmol, 56 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.54 - 7.31 (m, 6H), 3.31 - 3.04 (m, 9H), 2.29 - 2.02 (m, 36H), 1.96 - 1.81 (m, 4H), 1.70 - 1.51 (m, 8H), 1.36 (td,  $J=7.7, 15.3$  Hz, 4H), 1.13 - 0.97 (m, 4H), 0.63 - 0.48 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 172.49, 152.11, 138.88, 130.10, 125.96, 121.37, 121.02, 58.96, 56.94, 56.31, 55.43, 45.73, 45.26, 45.22, 43.89, 39.84, 32.58, 29.42, 26.93, 25.69, 24.84, 23.33. HRMS (FAB,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) calculated for  $\text{C}_{45}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_2\text{Br}_2$  889.4318, found 889.4300.

### 5.3.1.9 6,6'-((((2,7-dibromo-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy))bis((6-methoxyquinolin-4-yl)methylene))bis(3-vinylquinuclidine) (**54**)



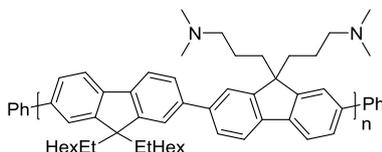
6,6'-((((2,7-dibromo-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy))bis((6-methoxyquinolin-4-yl)methylene))bis(3-vinylquinuclidine) **54** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[97]</sup> To a solution of quinine **53** (714 mg, 2.20 mmol) in dry DMF (5 mL) was added NaH (106 mg, 4.40 mmol) portionwise at room temperature. After 1 h a solution of 2,7-dibromo-9,9'-bis(6''-bromohexyl)fluorene **45** (650 mg, 1.00 mmol) in dry DMF (2 mL) was added dropwise. Upon stirring at 50 °C overnight, the reaction mixture was quenched with aqueous THF (10 mL). The solid was filtered off over a short-plug of silica gel. The crude product was purified by column chromatography. The product **54** was isolated as a pale yellow powder after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 20:1 dichloromethane/MeOH and 5 %  $\text{NEt}_3$  solvent mixture (605 mg, 530  $\mu\text{mol}$ , 53 %).

## Experimental Section

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 8.74 (d,  $J$ =5.2 Hz, 2H), 8.03 (d,  $J$ =9.1 Hz, 2H), 7.62 (d,  $J$ =5.2 Hz, 2H), 7.54 - 7.31 (m, 10H), 5.86 (ddd,  $J$ =6.5, 10.5, 17.0 Hz, 2H), 5.15 - 4.87 (m, 6H), 3.96 (s, 6H), 3.54 - 3.37 (m, 4H), 3.33 - 3.21 (m, 4H), 3.17 - 3.03 (m, 2H), 2.82 (s, 2H), 2.70 - 2.59 (m, 2H), 2.34 - 2.19 (m, 2H), 2.01 (t,  $J$ =6.7 Hz, 4H), 1.82 - 1.19 (m, 26H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 157.72, 152.19, 147.38, 144.50, 138.94, 131.64, 130.13, 127.14, 125.92, 121.62, 121.39, 121.10, 114.36, 101.08, 69.12, 59.81, 56.71, 55.76, 55.46, 43.02, 40.89, 40.00, 39.57, 36.30, 31.27, 29.66, 29.37, 27.72, 26.71, 25.67, 23.45. HRMS (ESI,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) calculated for  $\text{C}_{65}\text{H}_{77}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_2$  1137.4291, found 1137.4309.

### 5.3.2 Polymer synthesis

#### 5.3.2.1 Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene)-*alt*-(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethylamino)propyl)fluorene)] (PFN)

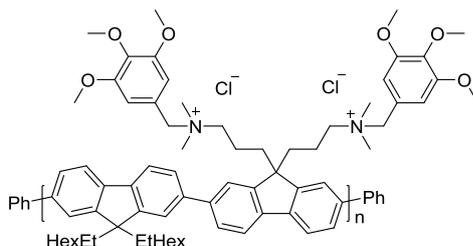


Poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene)-*alt*-2,7-(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethylamino)propyl)fluorene)] **PFN** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 2,7-dibromo-9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethylamino)propyl)-fluorene **55** (494 mg, 1.00 mmol), 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (642 mg, 1.00 mmol) were dissolved in 15 mL of THF. Then Tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (4.3 mL, 10 mmol) was added to this solution. This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (58 mg, 50  $\mu\text{mol}$ ) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 70  $^\circ\text{C}$  for 6 h. Then phenylboronic acid (122 mg, 1.00 mmol) was added and the mixture stirred for another 2 h at this temperature. Bromobenzene (105  $\mu\text{L}$ , 1.00 mmol) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 250 mL of ethyl acetate. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from ethyl acetate to give the polymer **PFN** (500 mg, 690  $\mu\text{mol}$ , 69 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 7.94 - 7.76 (m, 4H), 7.68 (br. s., 8H), 2.07 (br. s., 20H), 1.10 - 0.51 (m, 40H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, CHLOROFORM- $d$ )  $\delta$  = 151.29, 150.98, 140.93, 140.21, 139.96, 128.78, 127.16, 126.31, 126.17, 122.73, 122.60, 121.27, 120.06, 119.93, 59.66, 55.08, 54.94, 53.03, 45.12, 44.47, 37.81, 34.74, 33.87, 29.68, 28.19, 28.16,

27.18, 22.73, 21.91, 14.16, 14.05, 10.47, 10.43. GPC study ( $\text{CHCl}_3$ , polystyrene standard)  $M_n$  = 120000 g/mol,  $M_w$  = 404000 g/mol, PDI = 3.37. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 2924, 2853, 2765, 1456, 1378, 1263, 1147, 1042, 1013, 905, 812, 732  $\text{cm}^{-1}$ .

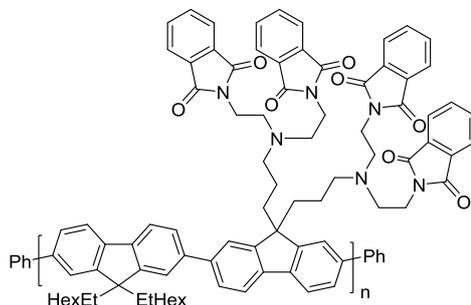
### 5.3.2.2 Quaternization of *Poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene)-alt-(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)fluorene)]* with 3,4,5-trimethoxybenzyl chloride (PFNTMBCI)



**PFNTMBCI** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[77]</sup> To a solvent mixture containing 50 mL of THF and 2 mL of DMSO was added the neutral polymer **PFN** (254 mg, 350  $\mu\text{mol}$ ). To this solution was added an excess of 3,4,5-trimethoxybenzyl chloride (1.52 g, 7.00 mmol). This solution was stirred at 60 °C for 5 days. The solvent was removed under reduced pressure. The residue in DMSO was precipitated in about 150 mL of ethyl acetate, collected by filtration, washed with THF/dichloromethane (1:1). The obtained solid was dissolved in MeOH, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from ethyl acetate again. The polymer **PFNTMBCI** was dried *in vacuo* for one week, to give a brittle yellowish-white solid (350 mg, 348  $\mu\text{mol}$ , 86 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 8.19 - 7.74, 6.90 - 6.71, 4.44 - 4.27, 3.79 - 3.61, 2.88, 2.54, 1.12 - 0.14.  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  = 152.83, 152.74, 152.67, 138.76, 138.29, 137.43, 136.04, 133.10, 123.18, 110.28, 106.28, 103.43, 67.00, 65.95, 62.95, 60.00, 59.95, 59.92, 56.06, 55.97, 55.89, 55.71, 54.90, 54.02, 49.29, 46.66, 40.42, 34.25, 33.10, 27.43, 26.58, 25.11, 22.10, 13.79, 10.23. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 3370, 2920, 2861, 2030, 1591, 1510, 1456, 1333, 1246, 1121, 1000, 813  $\text{cm}^{-1}$ .

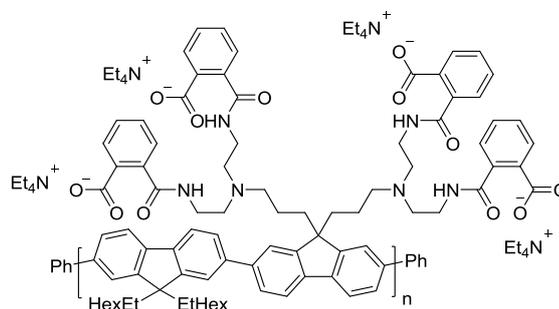
**5.3.2.3 Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-2,2',2'',2'''-(((9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(isoindoline-1,3-dione)] (*poly-34-alt-48*)**



*Poly*[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-2,2',2'',2'''-(((9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(isoindoline-1,3-dione)] *poly-34-alt-48* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[99]</sup> 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (353 mg, 550  $\mu$ mol), 2,2',2'',2'''-(((2,7-dibromo-9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(isoindoline-1,3-dione) **48** (622 mg, 550  $\mu$ mol) and CsF (585 mg, 3.85 mmol) were dissolved in 15 mL dimethoxyethane. This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (32 mg, 28  $\mu$ mol) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 24 h. Then phenylboronic acid (67.0 mg, 550  $\mu$ mol) was added and the mixture stirred for another 12 h at this temperature. Bromobenzene (60.0  $\mu$ L, 550  $\mu$ mol) was added. After 12 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 250 mL of methanol. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu$ m, PTFE), concentrated, and precipitated from acetone to give the polymer *poly-34-alt-48* (450 mg, 330  $\mu$ mol, 60 %).

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, BENZENE-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 8.38 - 8.01 (m, 6H), 7.95 - 7.72 (m, 6H), 7.53 (br. s., 9H), 7.12 - 7.02 (m, 8H), 3.58 (br. s., 8H), 2.51 (br. s., 8H), 2.38 - 2.05 (m, 8H), 2.01 - 1.71 (m, 4H), 1.25 - 0.81 (m, 27H), 0.77 - 0.60 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, BENZENE-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 168.32, 152.47, 141.72, 141.17, 141.01, 133.83, 133.23, 129.53, 129.49, 129.45, 128.92, 128.79, 127.94, 127.87, 127.52, 127.10, 123.86, 123.39, 122.55, 120.90, 56.06, 55.95, 55.69, 54.29, 51.76, 45.15, 41.06, 37.94, 36.26, 35.66, 35.62, 34.78, 29.03, 28.98, 28.94, 28.16, 23.68, 23.60, 21.56, 14.85, 14.64, 11.27, 11.24, 11.17, 11.12, 11.09. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 3050, 2921, 2848, 2362, 1771, 1704, 1610, 1456, 1394, 1058, 1013, 813, 716, 529 cm<sup>-1</sup>. GPC study (CHCl<sub>3</sub>, polystyrene standard)  $M_n$  = 16500 g/mol,  $M_w$  = 58400 g/mol, PDI = 3.54.

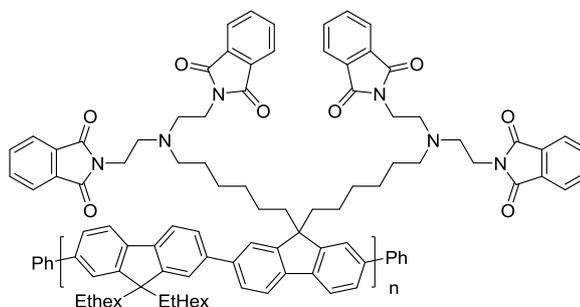
**5.3.2.4 Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene)-*alt*-tetraethylammonium 2,2',2'',2'''-((((9H-fluorene-9,9-diyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(azanediy))tetrakis(carbonyl)tetrabenzoate] (poly-34-*alt*-48Q)**



*Poly-34-*alt*-48Q* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[98]</sup> To a solution of *poly-34-*alt*-48* (226 mg, 200  $\mu$ mol) in 20 mL of THF was added tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (500  $\mu$ L, 1.00 mmol) dropwise. This solution was stirred overnight at room temperature. The obtained solid was dissolved in MeOH, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu$ m, PTFE), concentrated, and precipitated from ethyl acetate to give the ionic polymer *poly-34-*alt*-48Q* (200 mg, 144  $\mu$ mol, 72 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, METHANOL-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  = 7.99 - 7.66 (m, 14H), 7.58 (d, *J*=7.3 Hz, 4H), 7.48 - 7.14 (m, 14H), 3.24 (q, *J*=7.3 Hz, 40H), 2.57 (br. s., 6H), 2.19 (dd, *J*=4.6, 16.0 Hz, 6H), 1.24 (tt, *J*=1.9, 7.3 Hz, 56H), 1.00 - 0.79 (m, 20H), 0.68 - 0.53 (m, 16H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, METHANOL-*d*<sub>4</sub>)  $\delta$  = 176.14, 172.44, 141.22, 136.28, 130.69, 129.54, 129.36, 129.09, 53.99, 53.44, 53.41, 53.38, 40.62, 38.96, 36.42, 29.63, 23.97, 14.92, 11.53, 7.77. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 3396, 3251, 2956, 2918, 2851, 2357, 1642, 1564, 1455, 1373, 1173, 1004, 742, 537  $\text{cm}^{-1}$ .

**5.3.2.5 Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene-*alt*-2,2',2'',2'''-((((9H-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(isoindoline-1,3-dione)] (poly-34-*alt*-49)**



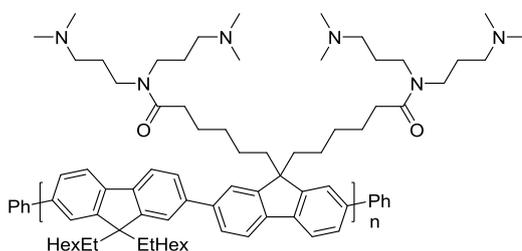
*Poly*[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-2,2',2'',2'''-((((9H-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(isoindoline-1,3-dione)] *poly-34-*alt*-49* was

## Experimental Section

prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[99]</sup> 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (235 mg, 365  $\mu\text{mol}$ ), 2,2',2'',2'''-((((2,7-dibromo-9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(azanetriyl))tetrakis(ethane-2,1-diyl))tetrakis(isoindoline-1,3-dione) **49** (443 mg, 365  $\mu\text{mol}$ ) and CsF (388 mg, 2.56 mmol) were dissolved in 5 mL dimethoxyethane. This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (21 mg, 18  $\mu\text{mol}$ ) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 24 h. Then phenylboronic acid (45.0 mg, 365  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture stirred for another 12 h at this temperature. Bromobenzene (50.0  $\mu\text{L}$ , 365  $\mu\text{mol}$ ) was added. After 12 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 250 mL of methanol. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from acetone to give the polymer *poly-34-alt-49* (120 mg, 84.0  $\mu\text{mol}$ , 23 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.89 - 7.51 (m, 32H), 3.69 (br. s., 8H), 2.73 (br. s., 8H), 2.44 (br. s., 4H), 2.25 - 1.89 (m, 8H), 1.62 (br. s., 6H), 1.18 (br. s., 4H), 1.03 - 0.79 (m, 25H), 0.72 - 0.64 (m, 6H), 0.64 - 0.50 (m, 16H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 168.20, 151.67, 151.34, 139.87, 133.66, 132.15, 128.71, 127.13, 126.23, 122.99, 122.78, 119.94, 83.55, 55.13, 53.84, 51.48, 44.26, 35.80, 34.76, 34.69, 33.89, 33.68, 30.26, 28.16, 28.12, 27.80, 27.32, 27.28, 27.12, 24.85, 24.80, 24.09, 22.72, 14.11, 14.05, 13.95, 10.56, 10.53, 10.44. GPC study ( $\text{CHCl}_3$ , polystyrene standard)  $M_n$  = 12500 g/mol,  $M_w$  = 39500 g/mol, PDI = 3.16. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 3020, 2926, 2854, 1772, 1706, 1613, 1457, 1394, 1087, 815, 753, 716, 530  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.6 *Poly*[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene-*alt*-6,6'-(9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(*N,N*-bis(3-(dimethylamino)propyl)hexanamide)] (*poly-34-alt-52*)

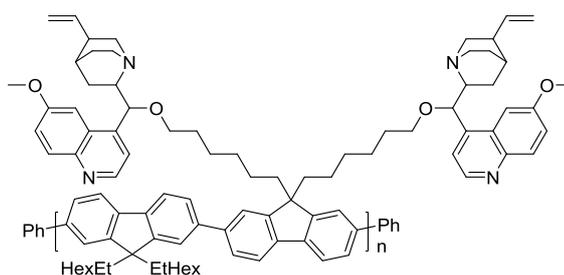


*Poly*[9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene-*alt*-6,6'-(9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(*N,N*-bis(3-(dimethylamino)propyl)hexanamide)] *poly-34-alt-52* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (406 mg, 632  $\mu\text{mol}$ ), 6,6'-(9*H*-fluorene-9,9-diyl)bis(*N,N*-bis(3-(dimethylamino)propyl)hexanamide) **52** (563 mg, 632  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in 7 mL of THF.

Then Tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (2.7 ml, 6.32 mmol) was added to this solution. This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (37 mg, 32  $\mu\text{mol}$ ) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 24 h. Then phenylboronic acid (77.0 mg, 632  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture stirred for another 12 h at this temperature. Bromobenzene (70.0  $\mu\text{L}$ , 632  $\mu\text{mol}$ ) was added. After 12 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 200 mL of methanol and 100 mL of water. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from methanol to give the polymer *poly-34-alt-52* (500 mg, 449  $\mu\text{mol}$ , 71 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.90 - 7.76 (m, 4H), 7.74 - 7.57 (m, 9H), 3.28 (br. s., 4H), 3.20 (br. s., 4H), 2.28 - 2.09 (m, 42H), 1.69 - 1.56 (m, 9H), 1.46 (br. s., 4H), 1.50 - 1.42 (m, 4H), 1.21 - 1.10 (m, 4H), 1.02 - 0.74 (m, 22H), 0.65 - 0.55 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 172.69, 172.68, 151.30, 139.83, 128.70, 128.69, 128.65, 128.29, 127.20, 127.11, 127.10, 126.21, 126.07, 119.89, 57.06, 56.42, 55.17, 55.11, 52.77, 52.75, 52.73, 45.84, 45.39, 45.36, 44.01, 34.77, 34.72, 34.70, 34.68, 33.88, 33.01, 30.04, 28.24, 28.22, 28.18, 28.13, 27.30, 27.05, 25.84, 25.21, 24.81, 23.87, 22.74, 22.72, 14.07, 14.05, 13.93, 10.56, 10.52, 10.47, 10.41, 10.37, 7.80. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 2926, 2856, 2814, 2766, 2360, 2340, 1885, 1639, 1457, 1039, 813, 759  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2.7 *Poly*[(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene)-*alt*-6,6'-((((9H-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy))bis((6-methoxyquinolin-4-yl)methylene))bis(3-vinylquinuclidine)] (*poly-34-alt-54*)



*Poly-34-alt-54* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 6,6'-((((2,7-dibromo-fluorene-9,9-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy))bis((6-methoxyquinolin-4-yl)methylene))bis(3-vinylquinuclidine) **54** (227 mg, 200  $\mu\text{mol}$ ), 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (129 mg, 200  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in 5 mL of THF. Then Tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (900  $\mu\text{L}$ , 2.00 mmol) was added to this solution. This suspension was degassed (freeze-fump-thaw

## Experimental Section

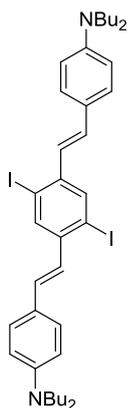
degassing of liquids). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (12.0 mg, 10.0  $\mu\text{mol}$ ) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 70 °C for 12 h. Then phenylboronic acid (24.0 mg, 200  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture stirred for another 2 h at this temperature. Bromobenzene (31.0  $\mu\text{L}$ , 200  $\mu\text{mol}$ ) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in 250 mL of ethyl acetate. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from ethyl acetate to give the polymer *poly-34-alt-54* (250 mg, 184  $\mu\text{mol}$ , 92 %).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DICHLOROMETHANE- $d_2$ )  $\delta$  = 8.65 (br. s., 2H), 7.97 (d,  $J=9.1$  Hz, 2H), 7.91 - 7.79 (m, 4H), 7.77 - 7.59 (m, 9H), 7.53 - 7.36 (m, 3H), 7.36 - 7.27 (m, 4H), 5.80 - 5.73 (m, 2H), 5.00 - 4.78 (m, 6H), 3.87 (br. s., 6H), 3.24 (br. s., 5H), 3.08 (br. s., 2H), 3.03 - 2.88 (m, 2H), 2.61 - 2.44 (m, 4H), 2.24 - 2.05 (m, 8H), 1.89 (s, 4H), 1.72 (br. s., 2H), 1.65 (br. s., 6H), 1.45 (br. s., 6H), 1.25 - 1.09 (m, 8H), 0.98 - 0.72 (m, 22H), 0.67 - 0.55 (m, 16H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DICHLOROMETHANE- $d_2$ )  $\delta$  = 158.05, 152.18, 152.01, 148.06, 146.30, 145.26, 142.95, 142.74, 142.35, 141.29, 140.85, 140.57, 140.12, 139.56, 132.53, 132.47, 132.43, 132.41, 132.21, 129.34, 129.31, 129.27, 129.09, 129.02, 128.97, 128.74, 128.11, 127.66, 127.64, 127.61, 126.64, 123.55, 123.43, 123.28, 121.98, 121.81, 120.48, 119.82, 114.40, 114.20, 102.40, 82.58, 69.98, 61.10, 57.37, 56.86, 56.08, 55.84, 55.72, 53.29, 46.85, 44.80, 43.25, 41.06, 40.82, 40.47, 38.29, 35.46, 35.38, 34.51, 34.44, 34.33, 34.30, 33.97, 30.56, 29.89, 29.21, 28.82, 28.79, 28.74, 28.70, 28.62, 28.51, 28.22, 27.89, 27.70, 26.63, 26.24, 25.23, 25.07, 24.53, 24.03, 23.34, 23.32, 14.44, 14.42, 14.31, 12.46, 12.23, 10.94, 10.90, 10.83, 10.81, 10.77. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 2928, 2857, 2355, 2047, 1623, 1511, 1455, 1236, 1104, 1066, 908, 813  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.4 Metal Ion Sensing with XF polyfluorene (XFPF)

### 5.4.1 Monomer synthesis

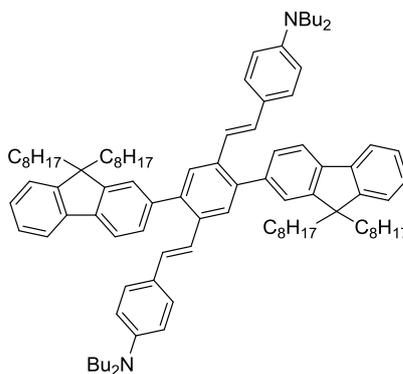
#### 5.4.1.1 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(*N,N*-dibutylaniline) (57)



4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(*N,N*-dibutylaniline) **57** was prepared according to a literature procedure.<sup>[111]</sup> The acquired NMR spectra are consistent with the literature.<sup>[111]</sup>

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 8.03 (s, 2H), 7.42 (d, *J*=8.7 Hz, 4H), 6.96 (d, *J*=15.9 Hz, 2H), 6.88 (d, *J*=15.9 Hz, 2H), 6.65 (d, *J*=8.8 Hz, 4H), 3.31 (t, *J*=7.5 Hz, 8H), 1.64 - 1.53 (m, 8H), 1.46 - 1.30 (m, 8H), 0.98 (t, *J*=7.3 Hz, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 148.23, 146.09, 140.47, 135.44, 131.93, 128.28, 125.45, 123.84, 111.55, 100.14, 50.78, 29.46, 20.33, 14.00.

#### 5.4.1.2 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(*N,N*-dibutylaniline) (59)

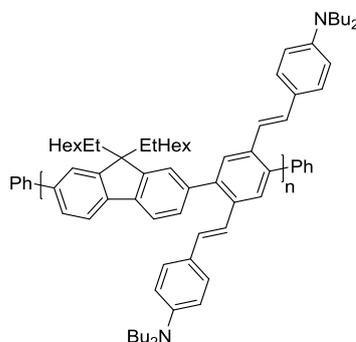


## Experimental Section

4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-bis(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren-2-yl)-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(*N,N*-dibutylaniline) **59** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(*N,N*-dibutylaniline) **57** (394 mg, 500  $\mu$ mol) and 9,9-dioctylfluorene-2-boronic acid pinacol ester **58** (571 mg, 500  $\mu$ mol) were dissolved in THF (10 mL). To this solution was added aqueous tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (1.50 mL, 3.50 mmol). This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (30 mg, 25  $\mu$ mol) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 70 °C. The progress of the reaction was followed by UHPLC/MS. The reaction mixture was slowly cooled to room temperature. The reaction mixture was carefully poured into a 1000 mL separatory funnel containing 500 mL of water and 300 mL of dichloromethane. The organic layer was collected and the water layer was extracted with dichloromethane (3 $\times$ 200 mL). The combined organic layers were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to give crude product. The product **59** was isolated as a bright yellow oil after purification by flash chromatography on silica gel eluting with 3:1 petroleum ether/dichloromethane solvent mixture (550 mg, 420  $\mu$ mol, 84 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.92 - 7.75 (m, 6H), 7.58 - 7.45 (m, 4H), 7.44 - 7.31 (m, 6H), 7.21 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 7.15 - 6.95 (m, 4H), 6.54 (d, *J*=8.4 Hz, 4H), 3.24 (t, *J*=6.9 Hz, 8H), 2.08 - 1.96 (m, 8H), 1.62 - 1.49 (m, 10H), 1.36 - 1.27 (m, 8H), 1.23 - 0.99 (m, 46H), 0.99 - 0.91 (m, 12H), 0.86 - 0.79 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 151.17, 150.63, 147.68, 140.99, 140.25, 140.13, 139.91, 134.57, 129.34, 129.03, 128.59, 128.22, 127.68, 127.10, 126.90, 126.76, 125.29, 124.97, 124.69, 122.98, 122.00, 119.68, 119.39, 111.68, 55.13, 50.77, 40.22, 31.81, 30.07, 29.51, 29.28, 29.25, 23.99, 22.60, 20.32, 14.04, 13.95. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 3033, 2956, 2925, 2852, 1602, 1517, 1451, 1366, 1283, 1219, 1185, 961, 805, 741 cm<sup>-1</sup>. HRMS (MALDI, [M+H]<sup>+</sup>) calculated for C<sub>96</sub>H<sub>133</sub>N<sub>2</sub> 1314.0469, found 1314.0463. Elemental Anal. calculated for C<sub>96</sub>H<sub>133</sub>N<sub>2</sub>: C, 87.74; H, 10.13; N, 2.11. Found: C, 87.68; H, 10.11; N, 2.02.

## 5.4.2 Polymer synthesis

5.4.2.1 Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene-*alt*-4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(*N,N*-dibutylaniline)] (*poly-34-*alt*-57*) XFPF

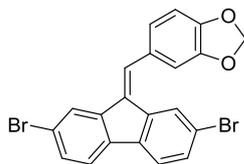
*Poly-34-*alt*-57* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 4,4'-((1*E*,1'*E*)-(2,5-diiodo-1,4-phenylene)bis(ethene-2,1-diyl))bis(*N,N*-dibutylaniline) **57** (394 mg, 500  $\mu\text{mol}$ ) and 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (321 mg, 500  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in THF (7 mL). To this solution was added aqueous tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (2.20 mL, 5.00 mmol). This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (30 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 70 °C. The progress of the polymerization was followed by GPC. Then phenylboronic acid (61.0 mg, 500  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture was stirred for another 12 h. Bromobenzene (60.0  $\mu\text{L}$ , 500  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture was stirred for another 12 h. The reaction mixture was slowly cooled to room temperature. The reaction mixture was poured into 200 mL of ethyl acetate. The precipitate was collected and washed with acetone. The polymer *poly-34-*alt*-57* was isolated as a bright yellow solid after purification by preparative GPC eluting with chloroform (400 mg, 430  $\mu\text{mol}$ , 86 %).

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 8.00 - 7.82 (m, 2H), 7.78 (br. s., 2H), 7.64 (br. s., 2H), 7.51 (br. s., 2H), 7.25 (br. s., 4H), 7.14 - 6.97 (m, 4H), 6.66 - 6.50 (m, 4H), 3.27 (br. s., 8H), 1.57 (br. s., 10H), 1.35 (d,  $J=6.9$  Hz, 8H), 1.12 - 0.81 (m, 34H), 0.72 (br. s., 12H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 151.09, 147.55, 140.49, 140.04, 139.63, 134.52, 129.16, 127.73, 126.74, 125.45, 125.02, 122.20, 119.05, 111.55, 55.12, 50.79, 44.76, 34.99, 34.30, 34.19, 31.23, 29.69, 29.44, 28.64, 28.58, 27.15, 27.02, 22.89, 20.32, 14.10, 13.99, 10.66, 10.58. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2925, 2865, 1602, 1516, 1460, 1366, 1284, 1219, 1184, 822, 805  $\text{cm}^{-1}$ . GPC study ( $\text{CHCl}_3$ , polystyrene standard)  $M_n$  = 173000 g/mol,  $M_w$  = 846000 g/mol, PDI = 4.88.

## 5.5 $\pi$ -Conjugated polyfluorenes with exocyclic double bonds

### 5.5.1 Monomer synthesis

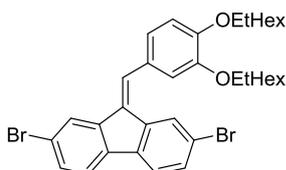
#### 5.5.1.1 5-((2,7-Dibromo-fluoren-9-ylidene)methyl)benzo[d][1,3]dioxole (60)



5-((2,7-Dibromo-fluoren-9-ylidene)methyl)benzo[d][1,3]dioxole **60** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[122]</sup> To a dry-ice cooled (-78 °C) solution of 2,7-dibromofluorene **4** (10.7 g, 33.0 mmol) in 250 mL of THF was added *n*-BuLi 1.6 M (23 mL, 36.3 mmol). This suspension was stirred for 15 min at this temperature. Then piperonal (5.96 g, 33.0 mmol) was added in 20 mL of THF. The reaction mixture was brought to room temperature and then heated to 60 °C (18 h). The reaction mixture was quenched with 60 mL of saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl. Then diluted with water and extracted with dichloromethane (3×250 mL). The organic layers were collected and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product **60** was recrystallized from hot ethyl acetate (7.90 g, 17.2 mmol, 52 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 7.88 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.63 - 7.35 (m, 6H), 7.09 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.93 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.07 (s, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 148.19, 148.05, 141.17, 138.94, 137.87, 136.70, 133.60, 131.31, 130.89, 129.84, 129.31, 127.22, 123.69, 123.44, 121.12, 120.95, 120.84, 120.72, 109.39, 108.60, 101.46. HRMS (EI, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 453.9204, found 453.9233.

#### 5.5.1.2 9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-2,7-dibromo-9H-fluorene (61)

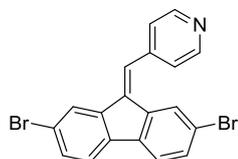


9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-2,7-dibromo-9H-fluorene **61** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[122]</sup> To a dry-ice cooled (-78 °C) solution of 2,7-dibromofluorene **4** (3.89 g, 12.0 mmol) in 100 mL of THF was added *n*-BuLi (5.3 mL, 3.3 mmol). This suspension was stirred for 15 min at this temperature. Then 3,4-bis((2-

ethylhexyl)oxy)benzaldehyde **18** (4.35 g, 12.0 mmol) was added in 10 mL of THF. The reaction mixture was brought to room temperature and then heated to 60 °C (20 h). The reaction mixture was quenched with 40 mL of saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl. Then diluted with water and extracted with dichloromethane (3×250 mL). The organic layers were collected and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (gradient elution PE:EE 1:0 → 100:1). The product **61** was isolated as a yellow, viscous oil (6.64 g, 9.93 mmol, 83 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.14 (d, *J*=1.5 Hz, 1H), 7.85 (d, *J*=1.2 Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.56 - 7.37 (m, 4H), 7.22 (d, *J*=1.8 Hz, 1H), 7.11 (dd, *J*=1.4, 8.3 Hz, 1H), 6.97 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 3.96 (dd, *J*=5.7, 17.0 Hz, 4H), 1.84 (qd, *J*=6.0, 12.0 Hz, 2H), 1.65 - 1.30 (m, 16H), 1.03 - 0.88 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 150.32, 149.28, 141.49, 138.84, 138.00, 136.45, 132.44, 131.05, 130.60, 130.56, 127.70, 127.16, 123.27, 123.06, 121.05, 120.90, 120.75, 120.55, 114.21, 113.02, 71.63, 71.54, 39.59, 39.56, 30.63, 30.61, 29.15, 29.13, 23.98, 23.94, 23.07, 14.10, 14.08, 11.25, 11.23. HRMS (EI, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 668.1688, found 668.1676.

#### 5.5.1.3 4-((2,7-dibromo-9*H*-fluoren-9-ylidene)methyl)pyridine (**62**)



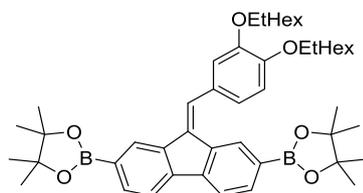
4-((2,7-dibromo-9*H*-fluoren-9-ylidene)methyl)pyridine **62** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[122]</sup> To a dry-ice cooled (-78 °C) solution of 2,7-dibromofluorene **4** (3.89 g, 12.0 mmol) in 120 mL of THF was added *n*-BuLi (5.3 mL, 3.3 mmol). This suspension was stirred for 15 min at this temperature. Then 4-pyridinecarboxaldehyde (1.20 ml, 12.0 mmol) was added. The reaction mixture was brought to room temperature and then heated to 60 °C (20 h). The reaction mixture was quenched with 70 mL of saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl. Then diluted with water and extracted with dichloromethane (3×250 mL). The organic layers were collected, washed with saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl and then dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure. The crude product **62** was recrystallized from chloroform and isolated as a yellow solid (3.93 g, 9.5 mmol, 79 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.76 (d, *J*=5.9 Hz, 2H), 7.86 (s, 1H), 7.63 - 7.32 (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 150.40, 143.77, 140.37, 139.47, 137.33,

## Experimental Section

136.69, 132.31, 131.98, 127.49, 125.73, 123.96, 123.44, 121.45, 121.22, 121.08, 121.00.  
HRMS (EI, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>N 412.9238, found 412.9219.

### 5.5.1.4 2,2'-(9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**63**)

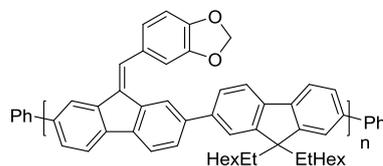


2,2'-(9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) **63** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[79]</sup> 9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-2,7-dibromo-9H-fluorene **61** (6.64 g, 9.93 mmol), KOAc (5.85 g, 59.6 mmol), bis(pinacolato)-diboron (9.08 g, 35.7 mmol) and Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (200 mg, 240 μmol) were dissolved in DMF (100 mL) and heated to 60 °C overnight (20 h). After the reaction mixture was cooled to room temperature, water and diethyl ether were added. The aqueous phase was extracted with diethyl ether (3×250 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography (gradient elution PE:EE 1:0 → 20:1). The product **63** was isolated as yellow, viscous oil (2.97 g, 3.90 mmol, 39 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 8.45 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.87 - 7.76 (m, 5H), 7.27 - 7.21 (m, 2H), 6.97 (d, J=8.0 Hz, 1H), 4.06 - 3.85 (m, 4H), 1.89 - 1.72 (m, 2H), 1.61 - 1.29 (m, 41H), 1.06 - 0.84 (m, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CHLOROFORM-d) δ = 149.81, 149.32, 143.43, 141.15, 139.77, 136.41, 134.66, 134.20, 130.79, 129.13, 128.51, 126.42, 122.98, 119.46, 114.75, 113.23, 83.80, 83.57, 71.69, 39.62, 39.58, 30.66, 30.62, 29.20, 29.15, 24.90, 24.83, 23.94, 23.10, 14.10, 14.07, 11.27, 11.20. HRMS (EI, M<sup>+</sup>) calculated for C<sub>48</sub>H<sub>68</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 762.5202, found 762.5236.

## 5.5.2 Polymer synthesis

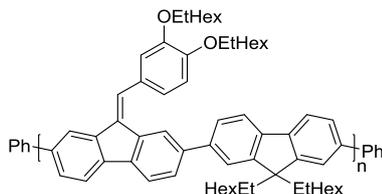
### 5.5.2.1 Poly[5-((9*H*-fluoren-9-ylidene)methyl)benzo[*d*][1,3]dioxole-*alt*-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene] (*poly-60-*alt*-34*)



Poly[5-((9*H*-fluoren-9-ylidene)methyl)benzo[*d*][1,3]dioxole-*alt*-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9*H*-fluorene] *poly-60-*alt*-34* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 5-((2,7-dibromo-9*H*-fluoren-9-ylidene)methyl)benzo[*d*][1,3]dioxole **60** (1.37 g, 3.00 mmol) and 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2-yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (1.93 g, 3.0 mmol) were dissolved in 30 mL of THF. Then Tetraethylammonium hydroxide 35 wt. % (13 ml, 30 mmol) was added to this solution. This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (173 mg, 150  $\mu$ mol) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 18 h. Then phenylboronic acid (366 mg, 3.00 mmol) was added and the mixture stirred for another 12 h at this temperature. Bromobenzene (320  $\mu$ L, 3.00 mmol) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in a mixture of 300 mL of methanol and 150 mL of concentrated hydrochloric acid. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu$ m, PTFE), concentrated, and precipitated from ethyl acetate to give the crude polymer *poly-60-*alt*-34* (1.67 g, 1.98 mmol, 66 %).

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 8.24 (br. s., 1H), 8.07 (br. s., 1H), 7.91 - 7.53 (m, 11H), 7.31 (br. s., 2H), 7.03 (br. s., 1H), 6.17 (d,  $J=14.6$  Hz, 2H), 1.01 - 0.45 (m, 36H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CHLOROFORM-*d*)  $\delta$  = 151.22, 147.96, 147.79, 140.48, 140.28, 139.83, 137.53, 130.60, 128.73, 127.29, 127.14, 126.16, 123.88, 123.03, 122.81, 119.93, 118.90, 109.83, 108.53, 101.38, 55.16, 55.05, 54.93, 44.52, 34.78, 34.68, 34.56, 33.91, 33.78, 32.18, 29.69, 28.21, 28.01, 27.95, 27.20, 26.38, 23.43, 22.83, 22.69, 22.62, 14.08, 14.01, 13.91, 10.56, 10.53, 10.50, 10.47, 10.37, 10.31, 10.26. GPC study (chloroform, Polystyrene standard):  $M_n$  = 104000 g/mol,  $M_w$  = 241000 g/mol, PDI = 2.32.

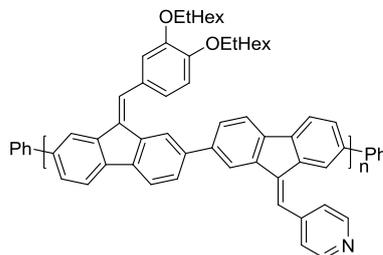
5.5.2.2 Poly[(Z)-9'-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-alt-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene] (poly-61-alt-34)



Poly-[(Z)-9'-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-alt-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H,9'H-2,2'-fluorene] **poly-61-alt-34** was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78, 121]</sup> 9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-2,7-dibromo-9H-fluorene **61** (669 mg, 1.00 mmol) and 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl[1.3.2]dioxaborolan-2yl)-9,9-bis(2-ethylhexyl)-fluorene **34** (642 mg, 1.0 mmol) were dissolved in 10 mL of THF. Then Tetraethylammonium hydroxide 40 wt. % (3.7 ml, 10 mmol) was added to this solution. This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (60 mg, 50  $\mu$ mol) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 7 h. Then phenylboronic acid (120 mg, 1.0 mmol) was added and the mixture stirred for another 15 h at this temperature. Bromobenzene (110  $\mu$ L, 1.00 mmol) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in a mixture of 200 mL of methanol and 50 mL of concentrated hydrochloric acid. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu$ m, PTFE), concentrated, and precipitated from methanol to give the crude polymer. The polymer **poly-61-alt-34** was purified by preparative GPC eluting with chloroform (260 mg, 289  $\mu$ mol, 29 %).

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 8.30 (br. s., 1H), 8.08 (br. s., 1H), 7.91 - 7.34 (m, 13H), 7.05 (br. s., 1H), 4.14 - 3.83 (m, 4H), 2.11 (br. s., 3H), 1.89 (d,  $J$ =5.8 Hz, 1H), 1.84 - 1.72 (m, 1H), 1.69 - 1.25 (m, 18H), 1.09 - 0.40 (m, 46H). <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CHLOROFORM-d)  $\delta$  = 151.36, 151.22, 149.98, 149.63, 140.71, 140.29, 139.81, 139.19, 137.72, 135.14, 129.14, 128.72, 127.14, 126.15, 125.59, 122.92, 122.82, 122.56, 122.32, 119.86, 118.82, 114.88, 114.83, 113.00, 71.78, 71.74, 71.56, 55.15, 55.10, 55.02, 44.53, 39.64, 39.55, 34.78, 34.69, 34.62, 33.92, 33.84, 30.69, 30.62, 29.25, 29.24, 29.15, 29.11, 28.23, 28.05, 27.17, 24.00, 23.91, 23.17, 23.15, 23.10, 23.09, 22.84, 22.73, 22.66, 14.20, 14.17, 14.08, 13.96, 11.30, 11.22, 11.18, 10.55, 10.53, 10.49, 10.47, 10.38, 10.35, 10.32. GPC study (chloroform, Polystyrene standard):  $M_n$  = 29700 g/mol,  $M_w$  = 79500 g/mol, PDI = 2.67. FTIR:  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2921, 2856, 1596, 1576, 1508, 1455, 1409, 1377, 1255, 1132, 1017, 883, 810  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.5.2.3 Poly[9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-9H-fluorene-*alt*-4-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)pyridine] (*poly-63-*alt*-62*)



Poly[9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-9H-fluorene-*alt*-4-((9H-fluoren-9-ylidene)methyl)pyridine] *poly-63-*alt*-62* was prepared by a procedure similar to that in the literature.<sup>[78]</sup> 2,2'-(9-(3,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzylidene)-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) **63** (381 mg, 500  $\mu\text{mol}$ ), 4-((2,7-dibromo-9H-fluoren-9-ylidene)methyl)pyridine **62** (207 mg, 500  $\mu\text{mol}$ ) and CsF (390 mg, 3.50 mmol) were dissolved in 10 mL of 1,2-dimethoxyethane. This suspension was degassed (via sonication). Then tetrakis(triphenylphosphane)palladium (30 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) was added and the suspension was degassed again. The reaction mixture was stirred at 90 °C for 16 h. Then phenylboronic acid (60.0 mg, 500  $\mu\text{mol}$ ) was added and the mixture was stirred for another 15 h at this temperature. Bromobenzene (55.0  $\mu\text{L}$ , 500  $\mu\text{mol}$ ) was added. After 2 h stirring at this temperature the polymer was precipitated in a mixture of 400 mL Methanol and 50 mL water. The obtained solid was dissolved in chloroform, and then filtered through a syringe filter (0.45  $\mu\text{m}$ , PTFE), concentrated, and precipitated from methanol to give the crude polymer. The polymer *poly-63-*alt*-62* was purified by preparative GPC eluting with chloroform (250 mg, 327  $\mu\text{mol}$ , 74 %).

GPC study ( $\text{CHCl}_3$ , Polystyrene standard):  $M_n = 144000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 1320000 \text{ g/mol}$ , PDI = 9.17. FTIR:  $\tilde{\nu} = 2953, 2923, 2857, 1593, 1506, 1450, 1407, 1379, 1258, 1130, 1013, 876, 808 \text{ cm}^{-1}$ .



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J Chem Soc Chem Comm* **1977**, 578-580.
- [2] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem Rev* **2009**, *109*, 897-1091.
- [3] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 336-347.
- [4] a) L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street, Y. Yang, *Adv Mater* **2013**, *25*, 6642-6671; b) A. J. Heeger, *Adv Mater* **2014**, *26*, 10-28.
- [5] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv Mater* **2013**, *25*, 6158-6183.
- [6] M. Kuhn, *Dissertation*, Universität Heidelberg **2014**.
- [7] C. Winder, N. S. Sariciftci, *J Mater Chem* **2004**, *14*, 1077-1086.
- [8] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1832-1908.
- [9] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv Mater* **2002**, *14*, 477-487.
- [10] a) Z. C. Smith, R. H. Pawle, S. W. Thomas, *Acs Macro Lett* **2012**, *1*, 825-829; b) R. N. Brookins, *Dissertation*, University of Florida (Gainesville), **2008**.
- [11] F. Huang, H. B. Wu, Y. Cao, *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 2500-2521.
- [12] X. H. Zhou, J. C. Yan, J. Pei, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7078-7080.
- [13] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Lexikon Chemie*, 10. ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996-1999**.
- [14] R. Rost, *Rozpravy II tr. Ceske Akad.* **1937**, *11*, 1-19.
- [15] V. Zacek, P. Ondrus, *Vestnik Ceskeho Geologickeho Ustavu* **1997**, *72*, 289-302.
- [16] U. Fuchs, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität (Jena), **2005**.
- [17] L.-H. Xie, C.-R. Yin, W.-Y. Lai, Q.-L. Fan, W. Huang, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1192-1264.
- [18] N. Allard, R. d. B. Aïch, D. Gendron, P.-L. T. Boudreault, C. Tessier, S. Alem, S.-C. Tse, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2328-2333.
- [19] M. Leclerc, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 2867-2873.
- [20] G. Schiavon, G. Zotti, G. Bontempelli, *J Electroanal Chem* **1985**, *186*, 191-199.
- [21] a) J. Langecker, *Dissertation*, TU Darmstadt **2008**; b) P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem Rev* **1987**, *87*, 357-379; c) M. Rehahn, A. D. Schluter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1060-1062.
- [22] M. Fukuda, K. Sawada, K. Yoshino, *Jpn J Appl Phys 2* **1989**, *28*, L1433-L1435.

- [23] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn J Appl Phys* **2** **1991**, *30*, L1941-L1943.
- [24] N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synthetic Commun* **1981**, *11*, 513-519.
- [25] R. B. Miller, S. Dugar, *Organometallics* **1984**, *3*, 1261-1263.
- [26] M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1990**, *11*, 535-539.
- [27] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie-Eine Einführung*, Wiley -VCH, Weinheim, **2005**.
- [28] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem Rev* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [29] Semmelha.Mf, P. M. Helquist, L. D. Jones, *J Am Chem Soc* **1971**, *93*, 5908-5910.
- [30] M. Rehahn, A. D. Schluter, G. Wegner, W. J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054-1059.
- [31] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J Organomet Chem* **1992**, *428*, 223-237.
- [32] Q. Pei, Yang, *J Am Chem Soc* **1996**, *118*, 7416-7417.
- [33] a) M. Abla, T. Yamamoto, *B Chem Soc Jpn* **1999**, *72*, 1255-1261; b) A. Bilge, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal **2006**.
- [34] M. F. Semmelhack, P. Helquist, L. D. Jones, L. Keller, L. Mendelson, L. S. Ryono, J. Gorzynski Smith, R. D. Stauffer, *J Am Chem Soc* **1981**, *103*, 6460-6471.
- [35] M. Zembayashi, K. Tamao, J. I. Yoshida, M. Kumada, *Tetrahedron Lett* **1977**, 4089-4092.
- [36] A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1169-1171.
- [37] Y. H. Geng, L. Huang, S. P. Wu, F. S. Wang, *Sci China Chem* **2010**, *53*, 1620-1633.
- [38] A. Kiriy, V. Senkovskyy, M. Sommer, *Macromol Rapid Comm* **2011**, *32*, 1503-1517.
- [39] L. Huang, S. Wu, Y. Qu, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8944-8947.
- [40] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 4350-4386.
- [41] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angewandte Chemie* **1998**, *110*, 416-443.
- [42] A. Kohler, J. Gruner, R. H. Friend, K. Mullen, U. Scherf, *Chem Phys Lett* **1995**, *243*, 456-461.
- [43] a) W. Graupner, G. Leising, G. Lanzani, M. Nisoli, S. Desilvestri, U. Scherf, *Chem Phys Lett* **1995**, *246*, 95-100; b) M. Grell, D. D. C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E. P. Woo, M. Soliman, *Acta Polym* **1998**, *49*, 439-444; c) M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, K. S. Whitehead, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817; d) J. Huber, K. Mullen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym* **1994**, *45*, 244-247; e) U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, H. Bassler, *Chem Phys Lett* **1995**, *240*, 373-378; f) J. Teetsov, M. A. Fox, *J Mater Chem* **1999**, *9*, 2117-2122.
- [44] K. H. Weinfurtner, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Appl Phys Lett* **2000**, *76*, 2502-2504.

- [45] S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Mullen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 946-953.
- [46] D. Sainova, T. Miteva, H. G. Nothofer, U. Scherf, I. Glowacki, J. Ulanski, H. Fujikawa, D. Neher, *Appl Phys Lett* **2000**, *76*, 1810-1812.
- [47] T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Muller, K. Meerholz, A. Yasuda, D. Neher, *Adv Mater* **2001**, *13*, 565-570.
- [48] a) V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* **1998**, *32*, 361-369; b) L. Romaner, G. Heimel, H. Wiesenhofer, P. S. de Freitas, U. Scherf, J. L. Bredas, E. Zojer, E. J. W. List, *Chem Mater* **2004**, *16*, 4667-4674; c) X. H. Yang, D. Neher, C. Spitz, E. Zojer, J. L. Bredas, R. Guntner, U. Scherf, *J Chem Phys* **2003**, *119*, 6832-6839.
- [49] S. I. Hintschich, C. Rothe, S. Sinha, A. P. Monkman, P. S. de Freitas, U. Scherf, *J Chem Phys* **2003**, *119*, 12017-12022.
- [50] a) J. Li, M. Li, Z. Bo, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 6930-6936; b) C. Chi, C. Im, V. Enkelmann, A. Ziegler, G. Lieser, G. Wegner, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 6833-6845.
- [51] F. Montilla, R. Mallavia, *Adv Funct Mater* **2007**, *17*, 71-78.
- [52] Liu, S. Qiu, B. Wang, W. Zhang, P. Lu, Z. Xie, M. Hanif, Y. Ma, J. Shen, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 23366-23370.
- [53] E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv Mater* **2002**, *14*, 374-378.
- [54] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [55] C. L. Chochos, S. A. Choulis, *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1326-1414.
- [56] J. S. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, A. J. de Mello, J. C. de Mello, D. D. C. Bradley, *Adv Funct Mater* **2005**, *15*, 290-296.
- [57] C. Patze, *Dissertation*, Universität Heidelberg **2014**.
- [58] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym Int* **2006**, *55*, 572-582.
- [59] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, *Chem Commun* **2012**, *48*, 11392-11394.
- [60] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234-238.
- [61] A. N. Aleshin, I. P. Shcherbakov, *J Phys D Appl Phys* **2010**, *43*.
- [62] P. M. Beaujuge, J. M. J. Frechet, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 20009-20029.
- [63] K. Koiwai, H. Kajii, Y. Ohmori, *physica status solidi (c)* **2011**, *8*, 610-612.
- [64] a) C. Gawrisch, *Dissertation*, TU Darmstadt **2013**; b) G. Horowitz, *Adv Mater* **1998**, *10*, 365-377.

- [65] S.-S. Sun, L. R. Dalton, CRC Press, Danvers, **2008**.
- [66] Z. C. Smith, D. M. Meyer, M. G. Simon, C. Staii, D. Shukla, S. W. Thomas, *Macromolecules* **2015**, *48*, 959-966.
- [67] a) P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, **2005**; b) C. P. Holmes, *J Org Chem* **1997**, *62*, 2370-2380.
- [68] R. T. Cummings, G. A. Krafft, *Tetrahedron Lett* **1988**, *29*, 65-68.
- [69] C. G. Bochet, *J Chem Soc Perk T 1* **2002**, 125-142.
- [70] A. Rose, C. G. Lugmair, T. M. Swager, *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 11298-11299.
- [71] Autorenkollektiv, *Organikum*, 21 ed., Wiley-VCH Weinheim, **2001**.
- [72] B. P. Murphy, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5873-5875.
- [73] C. M. Dooling, O. Worsfold, T. H. Richardson, R. Tregonning, M. O. Vysotsky, C. A. Hunter, K. Kato, K. Shinbo, F. Kaneko, *J Mater Chem* **2001**, *11*, 392-398.
- [74] R. D. Hreha, A. Haldi, B. Domercq, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7169-7176.
- [75] M. C. Pirrung, Y. R. Lee, K. Park, J. B. Springer, *J Org Chem* **1999**, *64*, 5042-5047.
- [76] S. Buhler, I. Lagoja, H. Giegrich, K. P. Stengele, W. Pfeleiderer, *Helv Chim Acta* **2004**, *87*, 620-659.
- [77] F. Huang, L. T. Hou, H. B. Wu, X. H. Wang, H. L. Shen, W. Cao, W. Yang, Y. Cao, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 9845-9853.
- [78] X. Guan, K. Zhang, F. Huang, G. C. Bazan, Y. Cao, *Adv Funct Mater* **2012**, *22*, 2846-2854.
- [79] J. H. Jo, C. Y. Chi, S. Hoeger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem-Eur J* **2004**, *10*, 2681-2688.
- [80] M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. D. Yang, A. K. Mishra, K. Mullen, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 3472-+.
- [81] K. L. Willett, R. A. Hites, *J Chem Educ* **2000**, *77*, 900.
- [82] D. F. Wöll, *Dissertation*, Universität Konstanz **2006**.
- [83] a) L. Bollans, J. Bacsa, J. A. Iggo, G. A. Morris, A. V. Stachulski, *Org Biomol Chem* **2009**, *7*, 4531-4538; b) N. Momiyama, Y. Yamamoto, H. Yamamoto, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 1190-1195.
- [84] K. M. Schelkle, S. Becht, S. Faraji, M. Petzoldt, K. Müllen, T. Buckup, A. Dreuw, M. Motzkus, M. Hamburger, *Macromol Rapid Comm* **2015**, *36*, 31-37.
- [85] L. J. Rozanski, *Studies of Conjugated Polymer Thin Film Morphology: Effect on Emission and Charge Transport*, ProQuest, **2007**.
- [86] H. P. Wang, P. Lu, B. L. Wang, S. Qiu, M. R. Liu, M. Hanif, G. Cheng, S. Y. Liu, Y. G. Ma, *Macromol Rapid Comm* **2007**, *28*, 1645-1650.

- [87] Y. H. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J. L. Bredas, S. R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen, *Science* **2012**, *336*, 327-332.
- [88] R. Kang, S. H. Oh, D. Y. Kim, *Acs Appl Mater Inter* **2014**, *6*, 6227-6236.
- [89] a) V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsieh, C. W. Tang, *Appl Phys Lett* **1996**, *69*, 1492-1494; b) Y. Park, V. E. Choong, B. R. Hsieh, C. W. Tang, Y. Gao, *Phys Rev Lett* **1997**, *78*, 3955-3958.
- [90] Z. B. Yu, L. Li, H. E. Gao, Q. B. Pei, *Sci China Chem* **2013**, *56*, 1075-1086.
- [91] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, N. D. Robinson, *Acs Nano* **2010**, *4*, 637-642.
- [92] a) Q. B. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *269*, 1086-1088; b) A. Hepp, *Dissertation*, TU Darmstadt **2005**.
- [93] a) C. Y. Chi, A. Mikhailovsky, G. C. Bazan, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 11134-11145; b) C. Chakraborty, K. Dana, S. Malik, *J Colloid Interf Sci* **2012**, *368*, 172-180.
- [94] S. O. Kang, V. W. Day, K. Bowman-James, *Inorg Chem* **2010**, *49*, 8629-8636.
- [95] K. Buyse, K. Moonen, in *Espacenet*, Vol. WO 2012/150343 A1, **2012**.
- [96] W. Q. Gao, M. Yan, S. G. Ge, X. X. Liu, J. H. Yu, *Spectrochim Acta A* **2012**, *95*, 218-223.
- [97] M. Xiao, Y. Xie, C. X. Su, M. Liu, Y. Shi, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 12914-12917.
- [98] M. G. Dekamin, S. Sagheb-Asl, M. R. Naimi-Jamal, *Tetrahedron Lett* **2009**, *50*, 4063-4066.
- [99] R. N. Brookins, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3524-3526.
- [100] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2005**.
- [101] C. L. Stevens, C. R. Johnson, J. C. d. Jongh, N. L. Allinger, M. P. Cava, *Gnichtetl, Horst: Organische Chemie.*, Walter de Gruyter, Berlin, **1980**.
- [102] M. L. Sun, C. M. Zhong, Z. B. Yu, Y. Cao, Q. B. Pei, *J Disp Technol* **2013**, *9*, 476-482.
- [103] M. H. Lan, W. M. Liu, J. C. Ge, J. S. Wu, H. J. Wang, W. J. Zhang, Y. F. Bi, P. F. Wang, *Chem Commun* **2012**, *48*, 6818-6820.
- [104] T. Wabnitz, D. Breuninger, J. Heimann, R. Backes, R. Pinkos, in *Espacenet*, Vol. WO 2009/003882 A1, **2009**.
- [105] E. M. Nolan, S. J. Lippard, *Chem Rev* **2008**, *108*, 3443-3480.
- [106] Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Berlin, **1999**.

- [107] I. B. Kim, U. H. F. Bunz, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 2818-2819.
- [108] Y. K. Yang, K. J. Yook, J. Tae, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 16760-16761.
- [109] K. Rurack, *Nat Mater* **2012**, *11*, 913-914.
- [110] a) A. J. Zuccherro, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Accounts Chem Res* **2010**, *43*, 397-408; b) J. A. Marsden, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 2464-2476; c) J. Lim, D. Nam, O. S. Miljanic, *Chemical Science* **2012**, *3*, 559-563; d) U. H. F. Bunz, K. Seehafer, M. Bender, M. Porz, *Chem Soc Rev* **2015**.
- [111] J. N. Wilson, M. Josowicz, Y. Wang, U. H. F. Bunz, *Chem Commun* **2003**, 2962-2963.
- [112] C. Wurth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nat Protoc* **2013**, *8*, 1535-1550.
- [113] P. C. DeRose, E. A. Early, G. W. Kramer, *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78*, 33107.
- [114] R. Aul, B. Comanita, *Manufacturing Chemist* **2007**, 33-34.
- [115] J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 4124-4125.
- [116] Q. Zhou, T. M. Swager, *J Am Chem Soc* **1995**, *117*, 12593-12602.
- [117] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Anal Chem* **1964**, *36*, 1627-1638.
- [118] M. U. A. Bromba, H. Ziegler, *Anal Chem* **1981**, *53*, 1583-1586.
- [119] F. Markl, *Masterarbeit*, Universität Heidelberg **2014**.
- [120] S. Z. Kou, S. W. Nam, W. Shumi, M. H. Lee, S. W. Bae, J. J. Du, J. S. Kim, J. I. Hong, X. J. Peng, J. Yoon, S. Park, *B Kor Chem Soc* **2009**, *30*, 1173-1176.
- [121] M. Sasaki, M. Torii, T. Okada, T. Sagisaka, in *Espacenet*, Vol. EP1832616A1, **2007**.
- [122] C. S. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *J Org Chem* **2006**, *71*, 108-116.
- [123] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367-2371.
- [124] C. J. Kudla, N. Koenen, W. Pisula, U. Scherf, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3483-3488.
- [125] C. E. Mortimer, U. Müller, *Das Basiswissen der Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [126] A. Lützen, Skript Chemie für Biologen, Universität Duisburg-Essen, **2005**.
- [127] InnovationLab GmbH, Heidelberg, p. Spitzencluster Forum Organic Electronics.
- [128] C. B. McArdle, *Side chain liquid crystal polymers*, Chapman and Hall, New York, **1989**.
- [129] a) J. Gallova, D. Uhríkova, N. Kucerka, M. Svorkova, S. S. Funari, T. N. Murugova, L. Almasy, M. Mazur, P. Balgavy, *J Membrane Biol* **2011**, *243*, 1-13; b) S. Sevimli, F. Inci, H. M. Zareie, V. Bulmus, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 3064-3075.

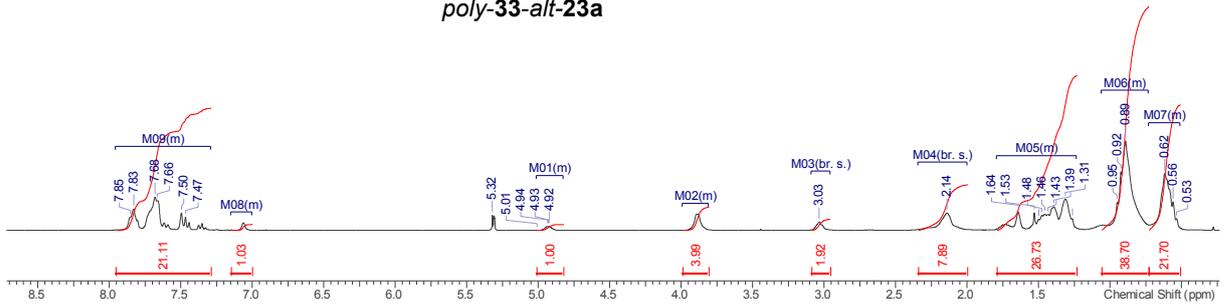
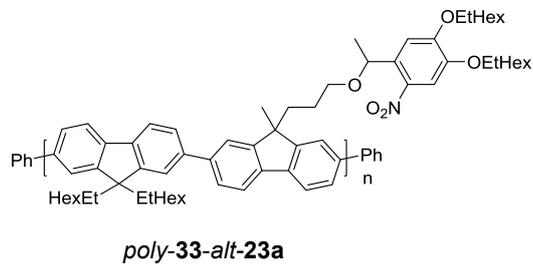
- [130] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512-7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [131] L. Donato, A. Mouro, C. M. Davenport, C. Herbivo, D. Warther, J. Leonard, F. Bolze, J. F. Nicoud, R. H. Kramer, M. Goeldner, A. Specht, *Angew Chem Int Edit* **2012**, *51*, 1840-1843.



## 7 Anhang/Supporting Information

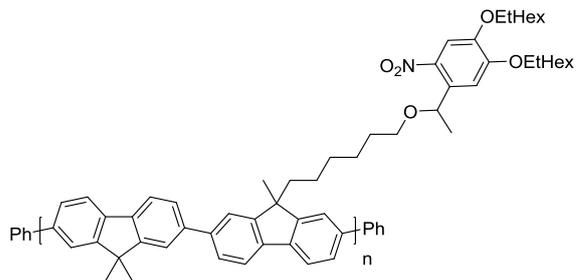
### 7.1 NMR Spectra

b121214mhmp.077.001.001.1r.esp

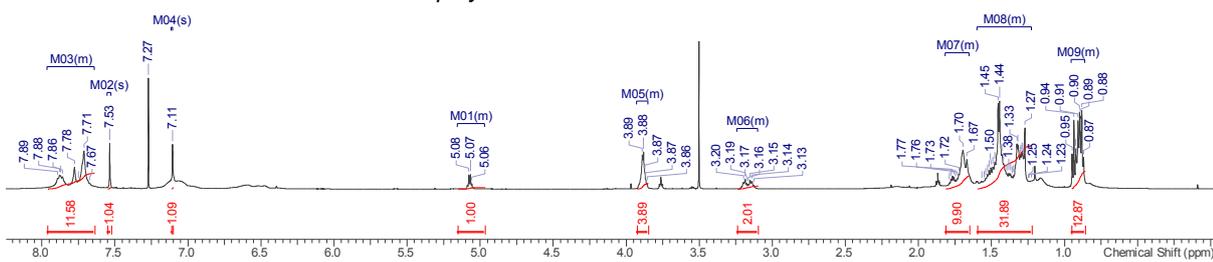


# Anhang/Supporting Information

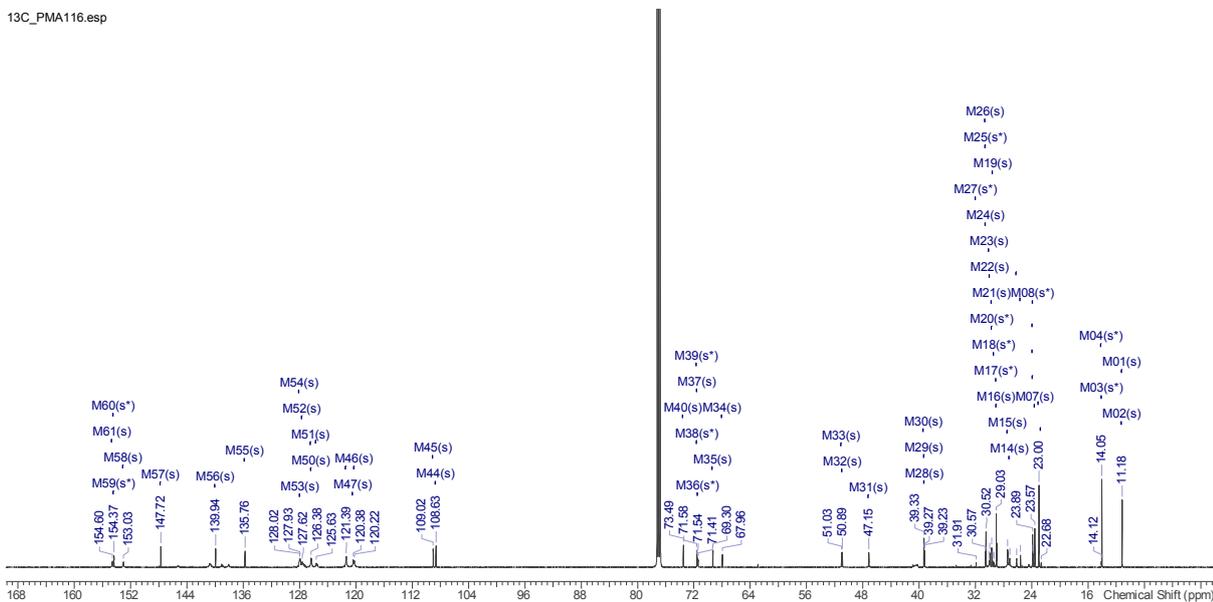
1H\_PMA116.esp



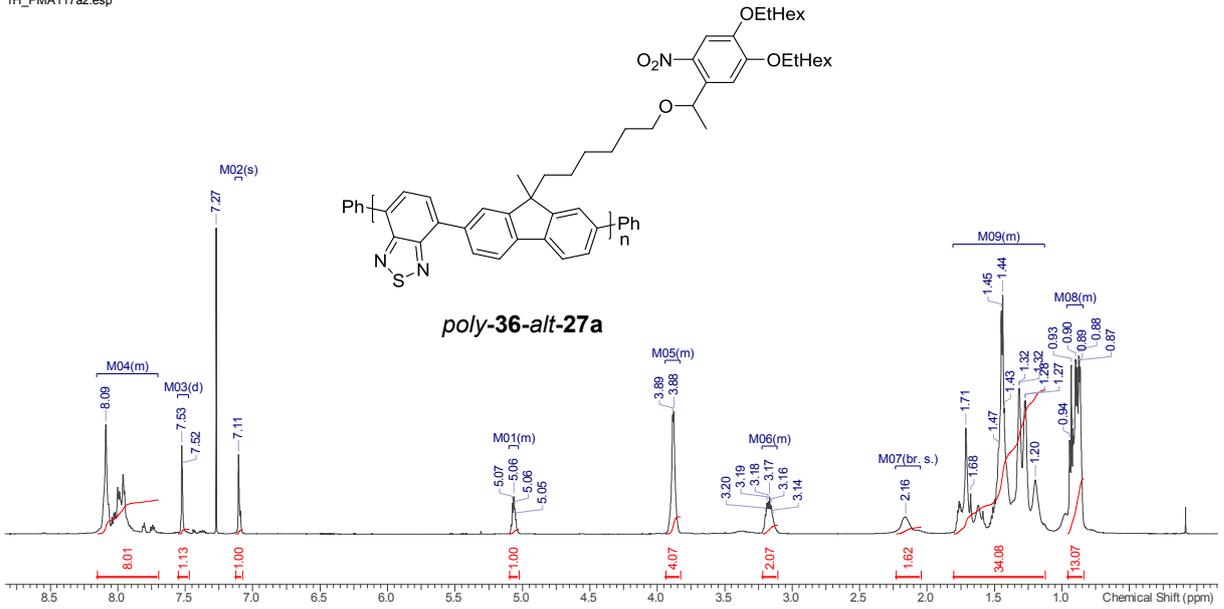
**poly-35-alt-27a**



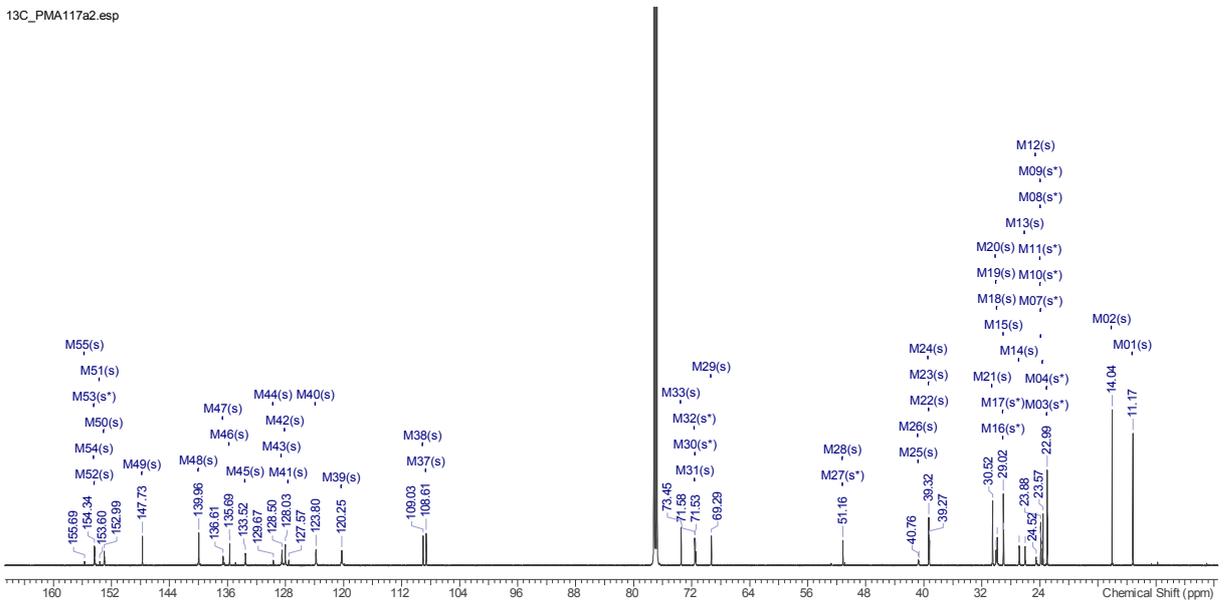
13C\_PMA116.esp

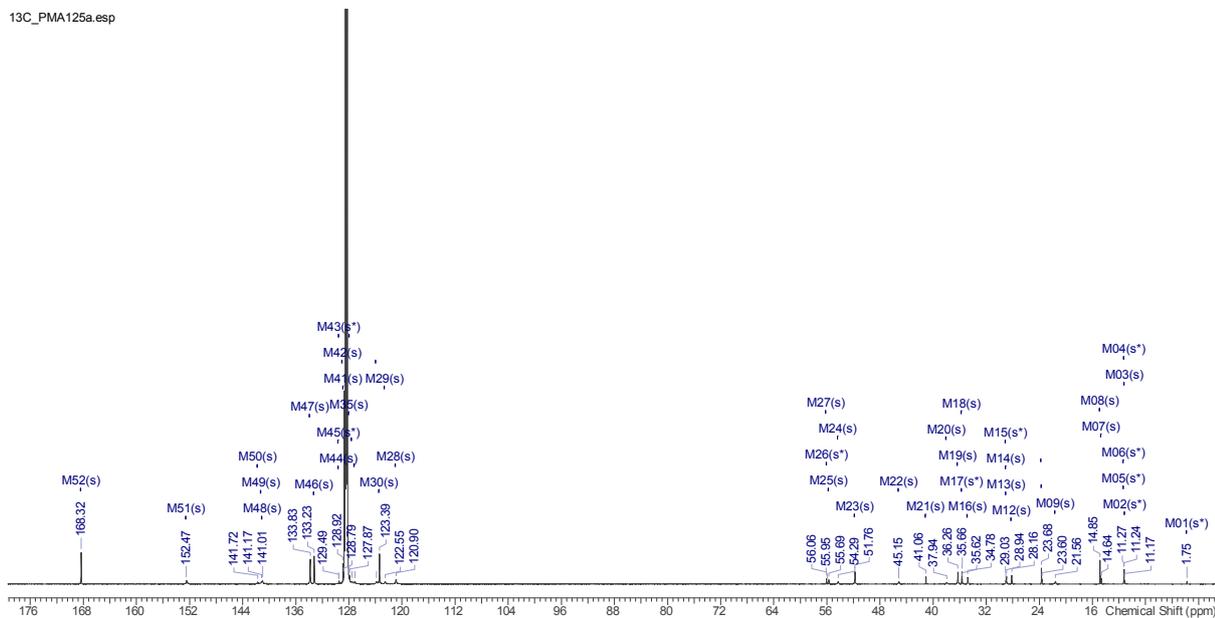
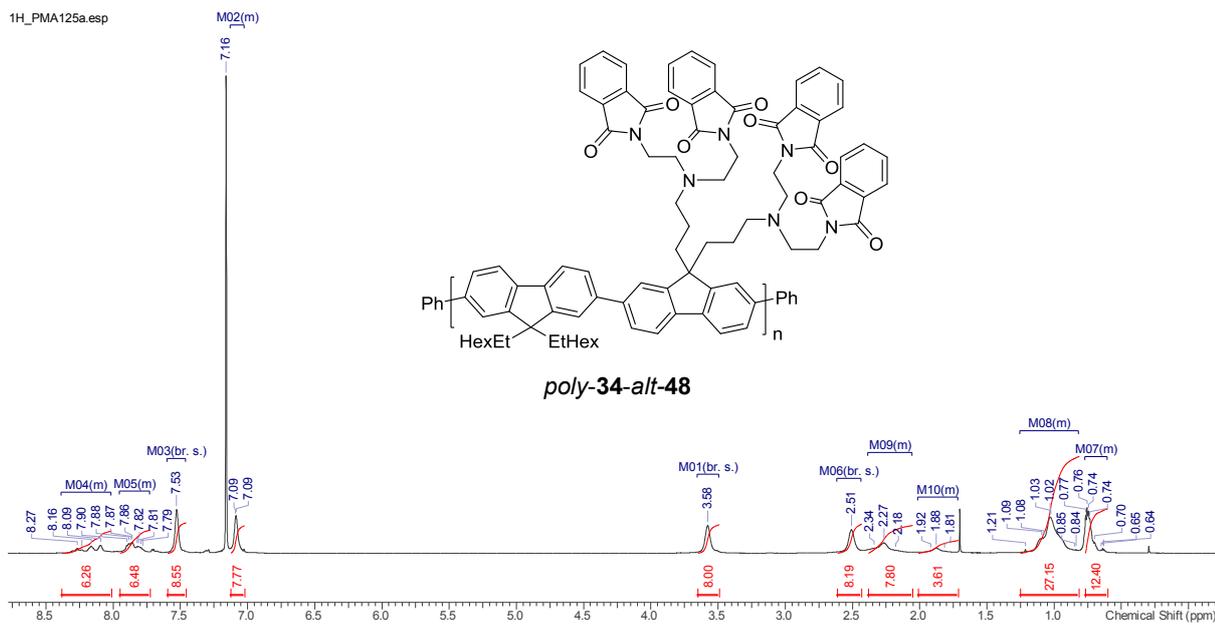


1H\_PMA117a2.esp

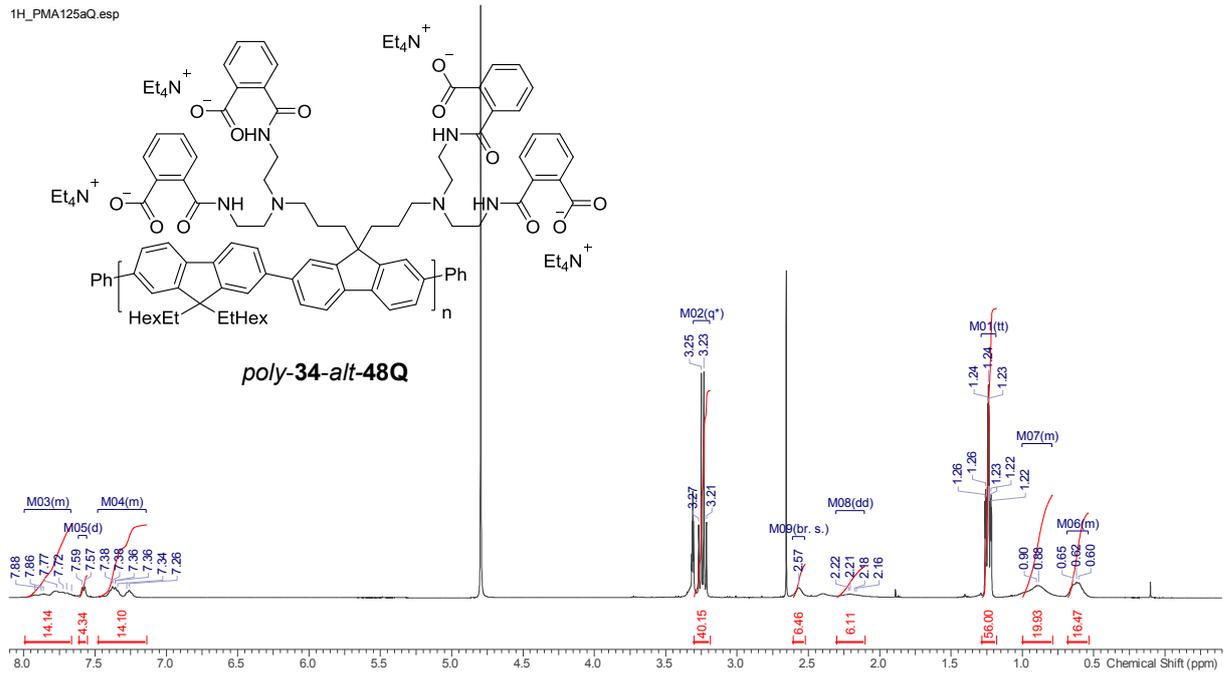


13C\_PMA117a2.esp

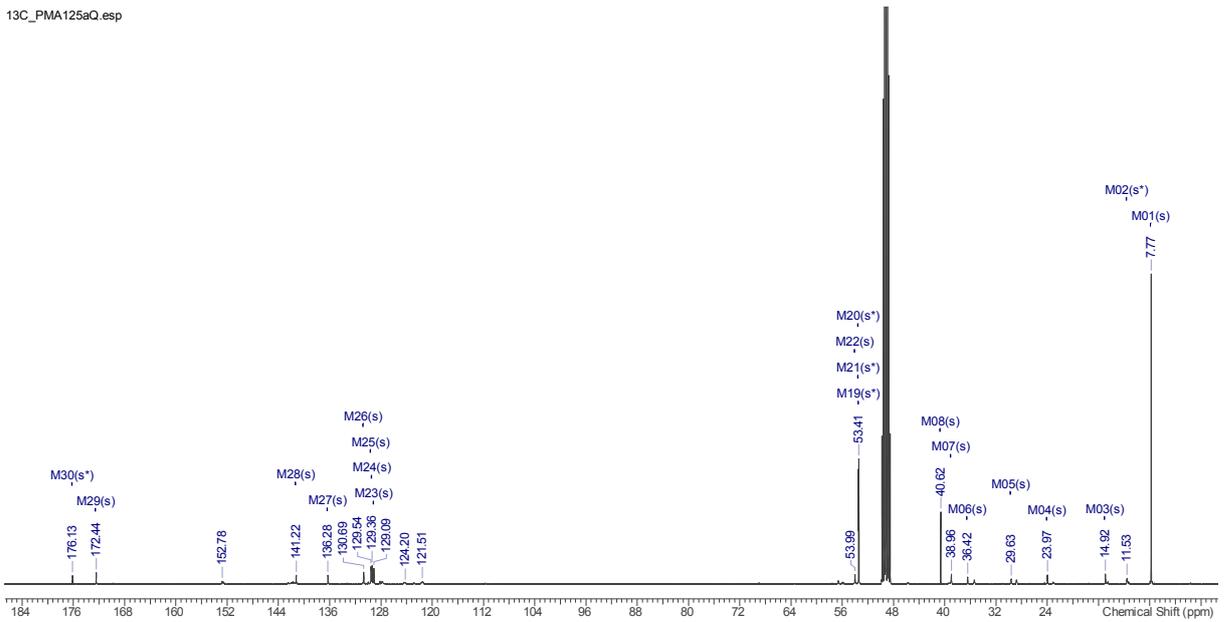


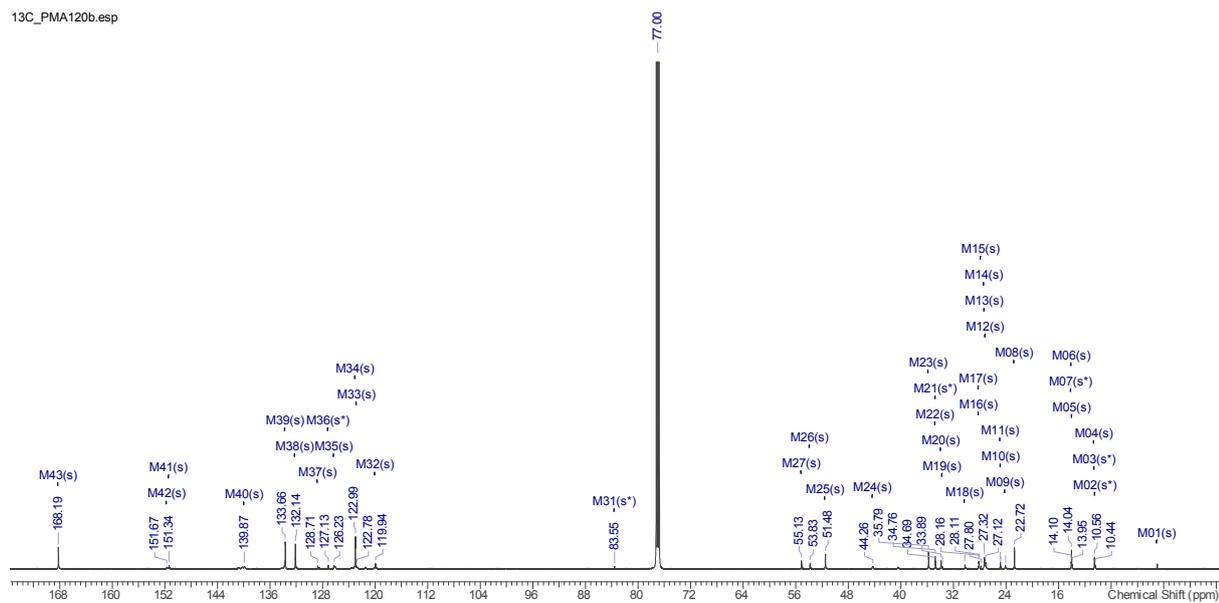
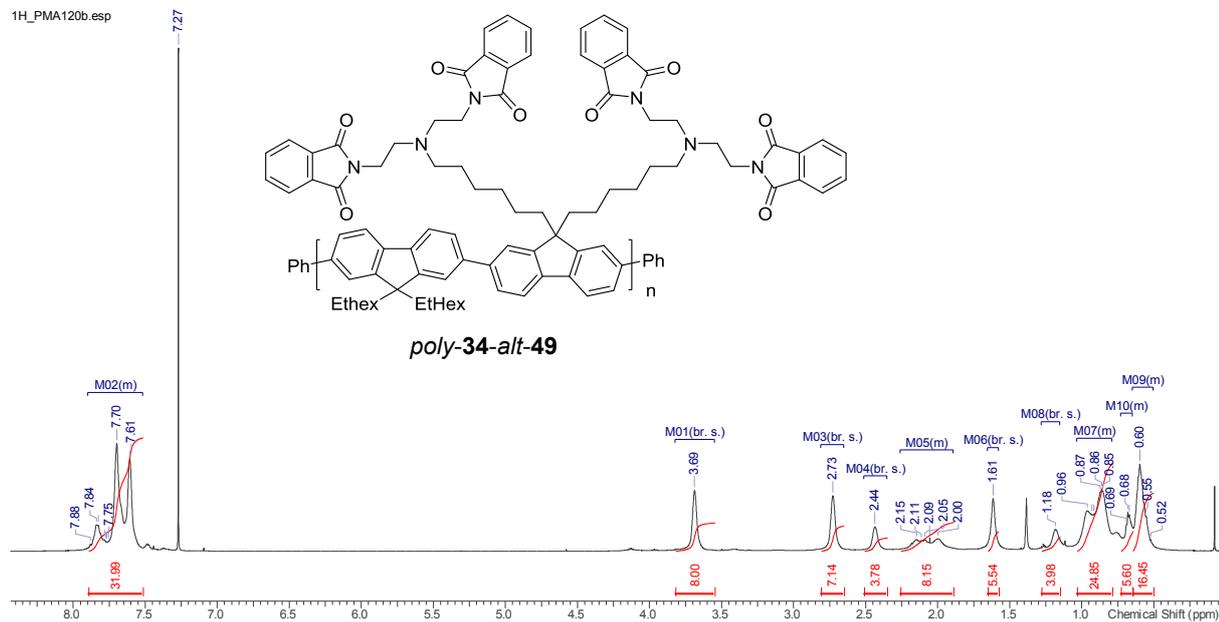


1H\_PMA125aQ.esp

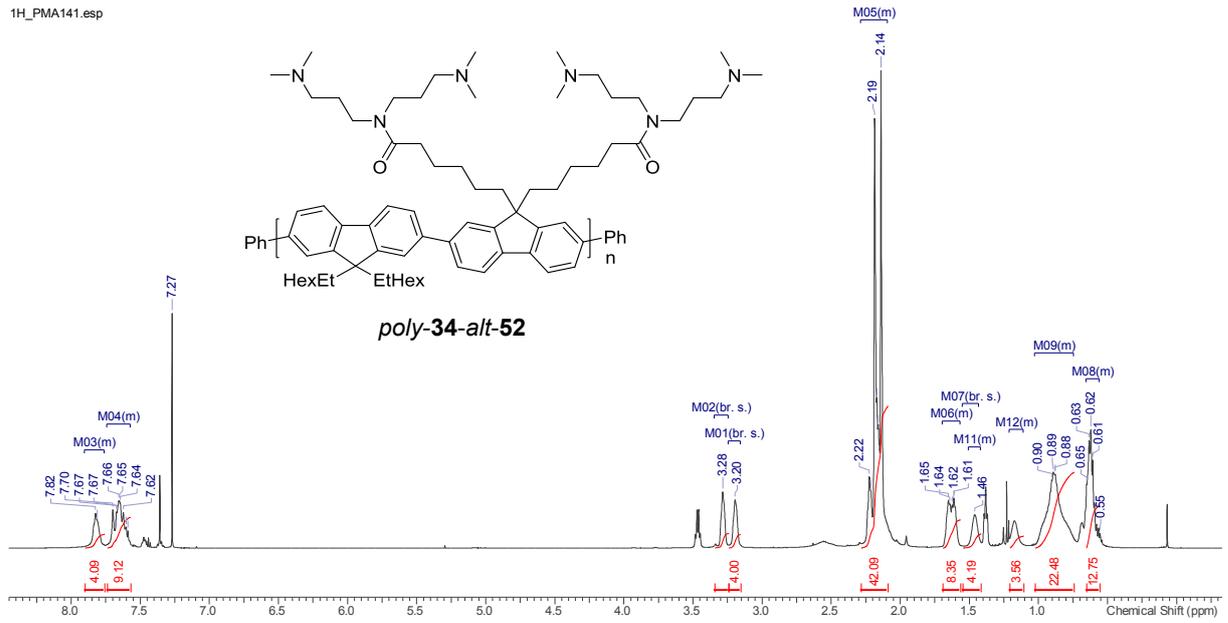


13C\_PMA125aQ.esp

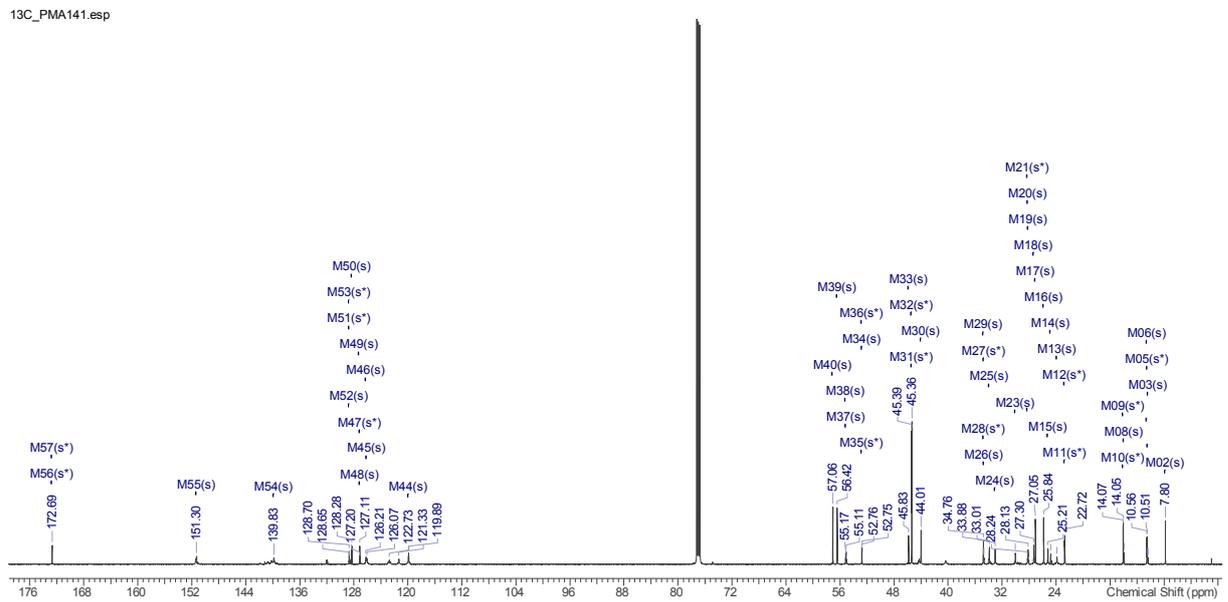




1H\_PMA141.esp

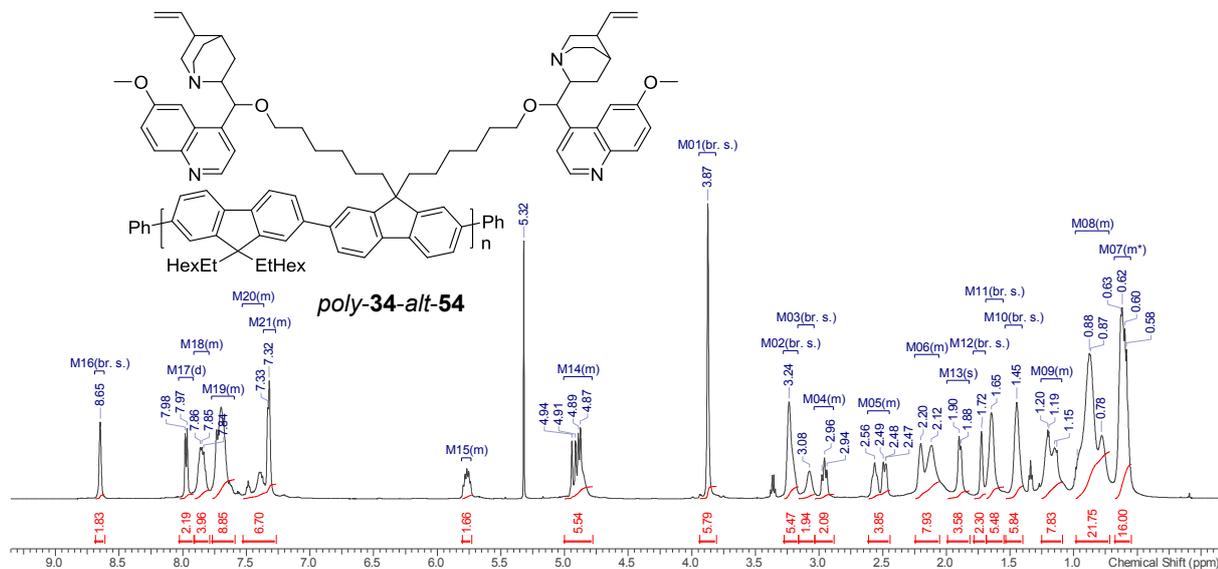


13C\_PMA141.esp

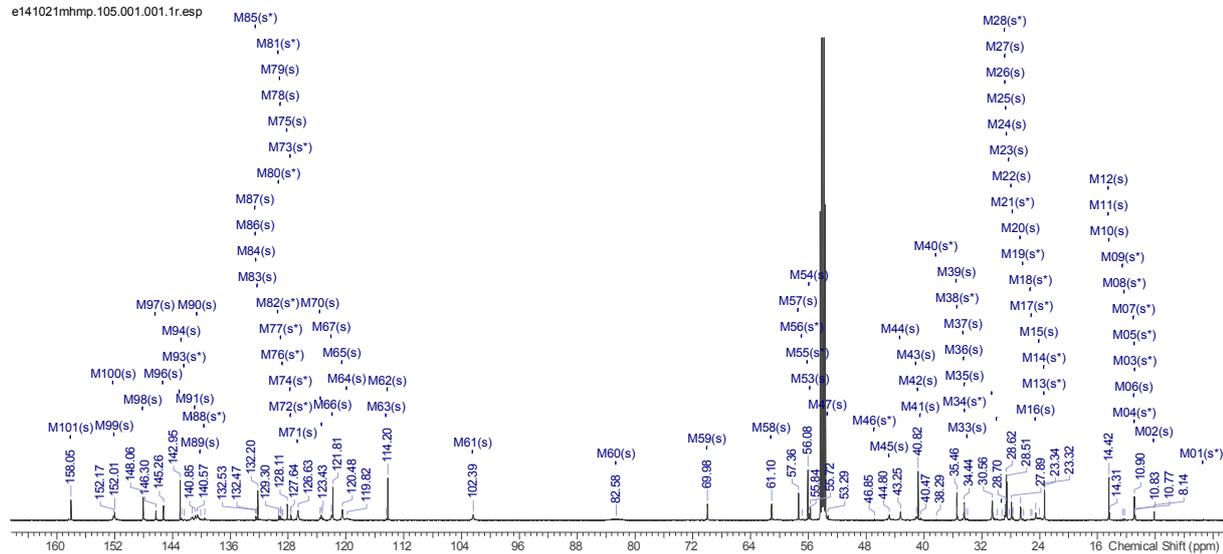


# Anhang/Supporting Information

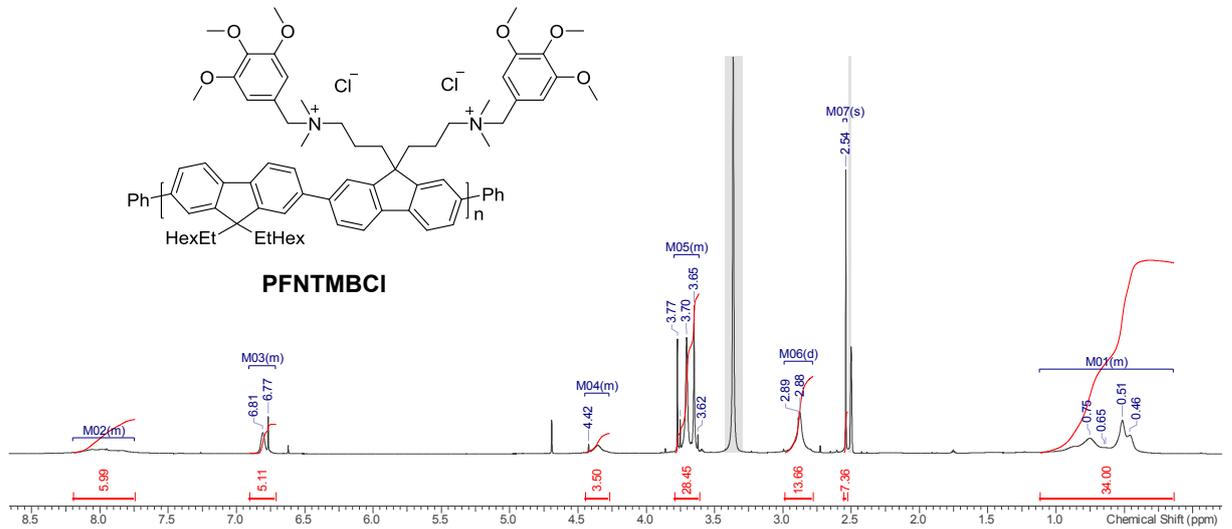
1H\_PMA105.esp



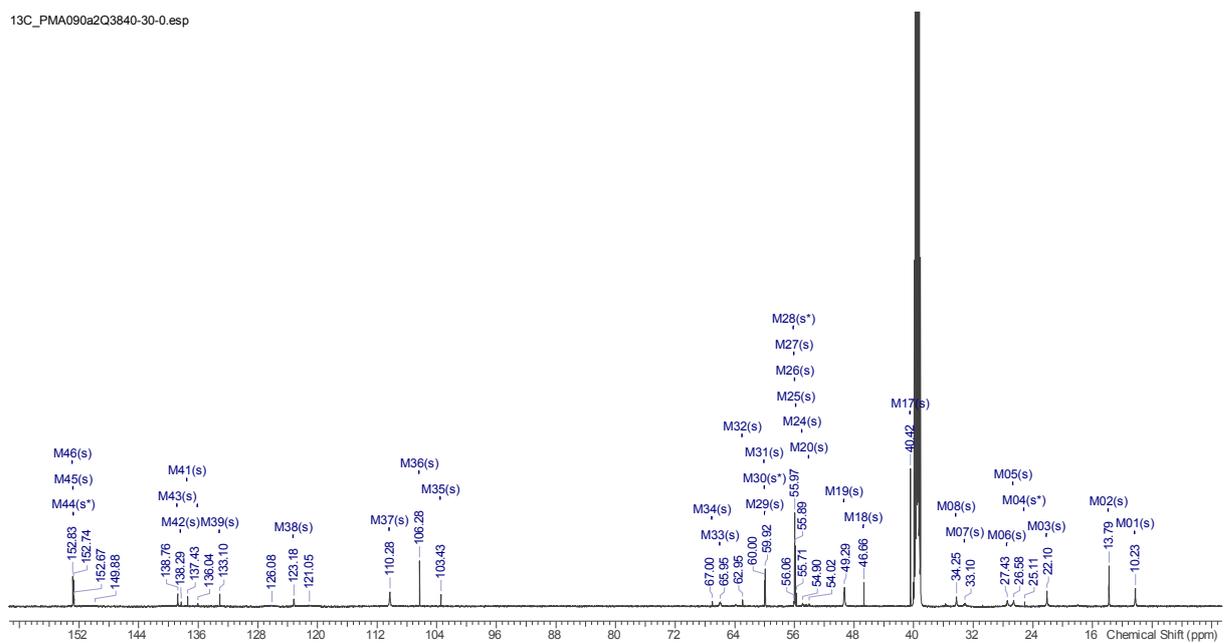
e141021mhmp.105.001.001.1r.esp



1H\_PMA090a2Q3840-30-0.esp

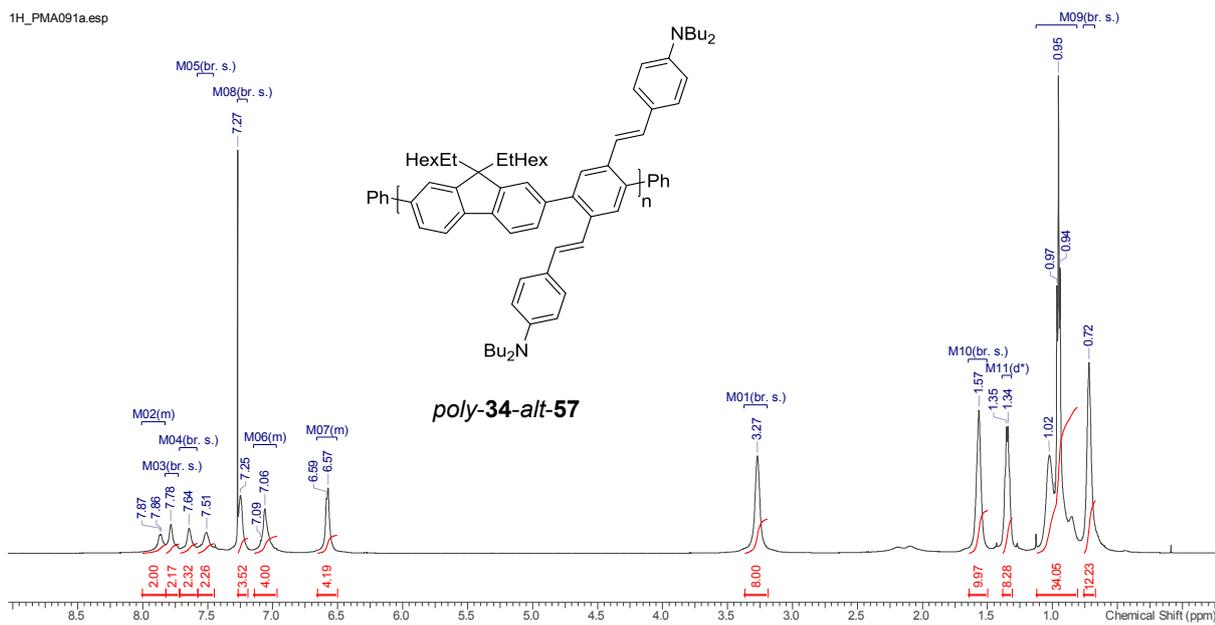


13C\_PMA090a2Q3840-30-0.esp

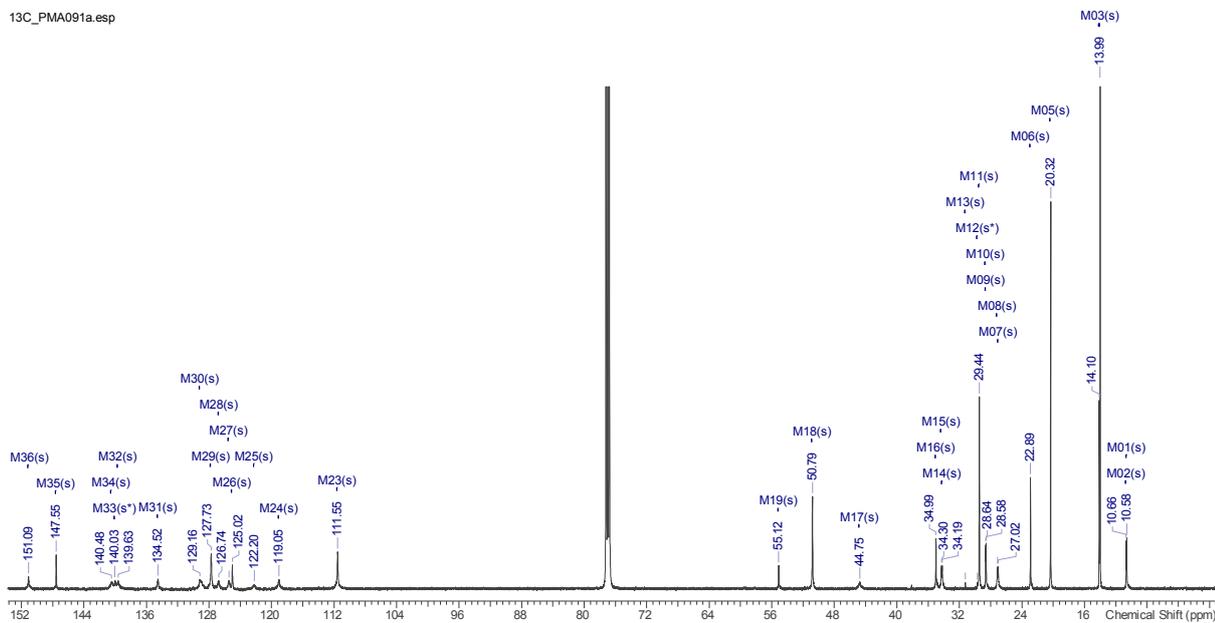


# Anhang/Supporting Information

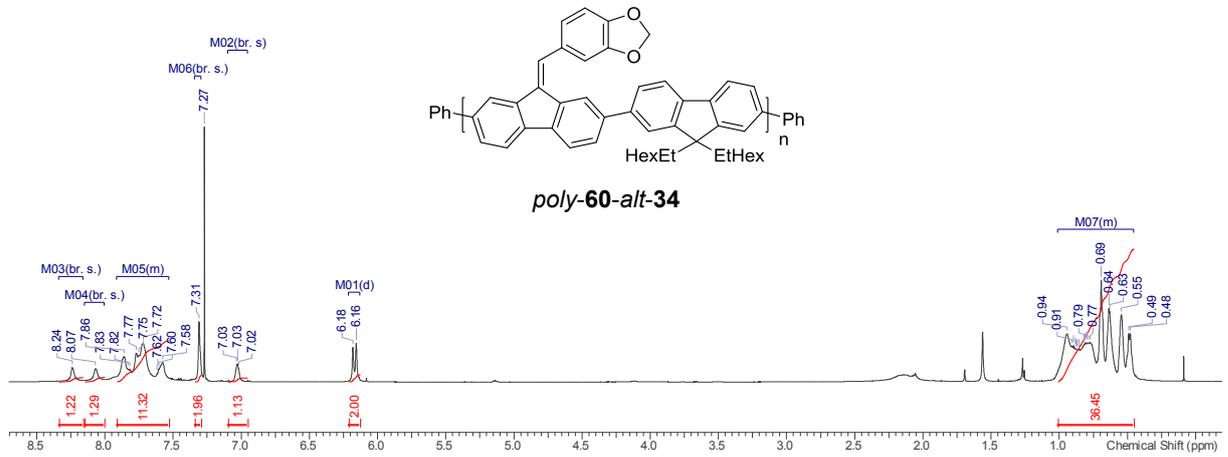
1H\_PMA091a.esp



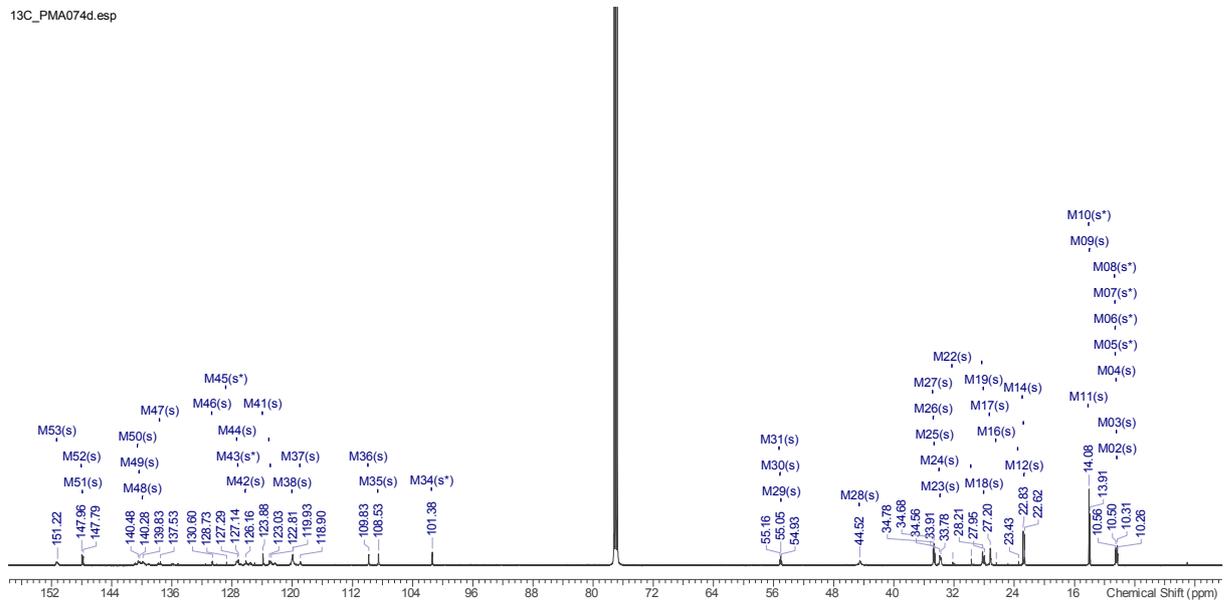
13C\_PMA091a.esp



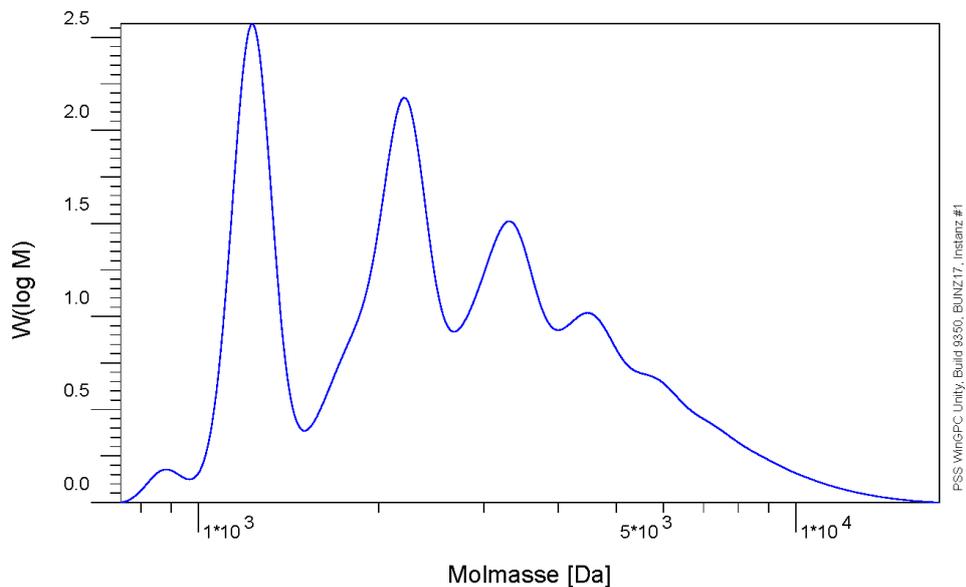
1H\_PMA074d.esp



13C\_PMA074d.esp

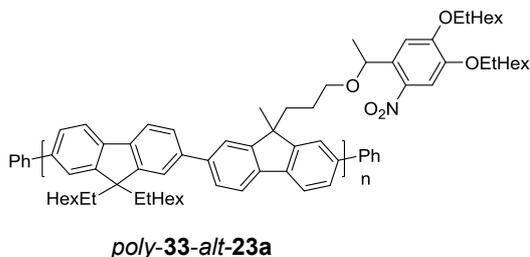


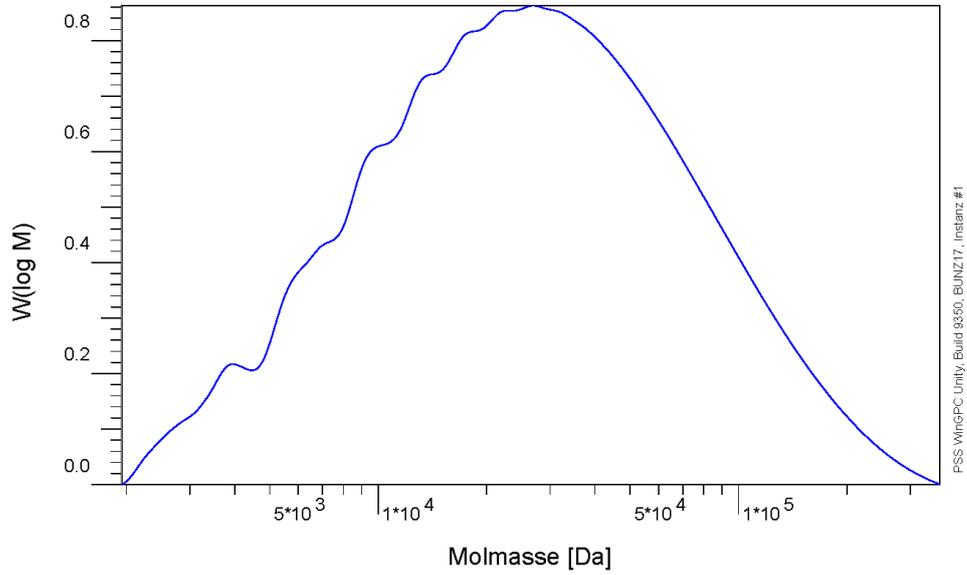
7.2 GPC Data



**UV-2075**

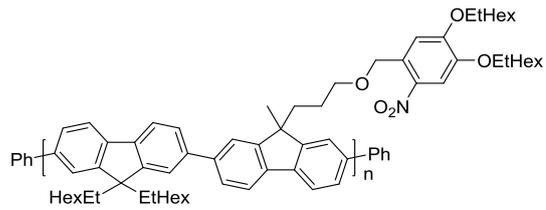
<b>Mn</b> :	2.1976e3	g/mol
<b>Mw</b> :	3.1125e3	g/mol
<b>Mz</b> :	4.4939e3	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	1.4163e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	2.8152e1	ml
<b>Mp</b> :	1.2332e3	g/mol
<b>FI</b> :	4.182e-1	ml*V
<b>&lt; 740</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 17363</b>	0.00	





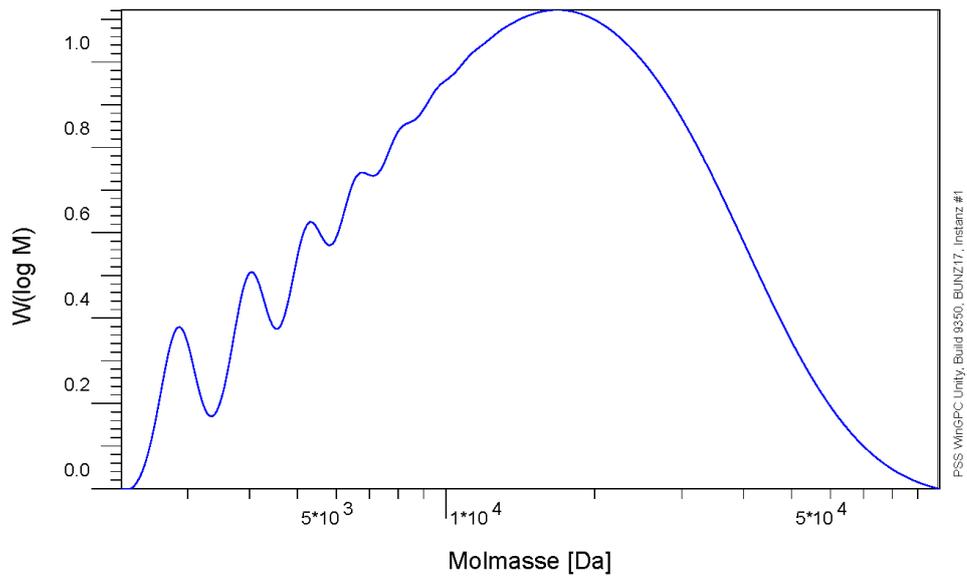
**UV-2075**

<b>Mn</b> :	1.5707e4	g/mol
<b>Mw</b> :	4.0786e4	g/mol
<b>Mz</b> :	8.6982e4	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	2.5967e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	2.2932e1	ml
<b>Mp</b> :	2.7590e4	g/mol
<b>FI</b> :	6.707e-1	ml*V
<b>&lt; 1952</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 362574</b>	0.00	



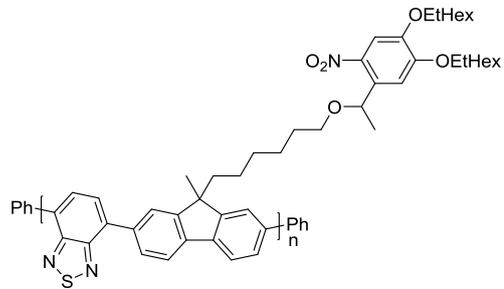
**poly-34-alt-23b**



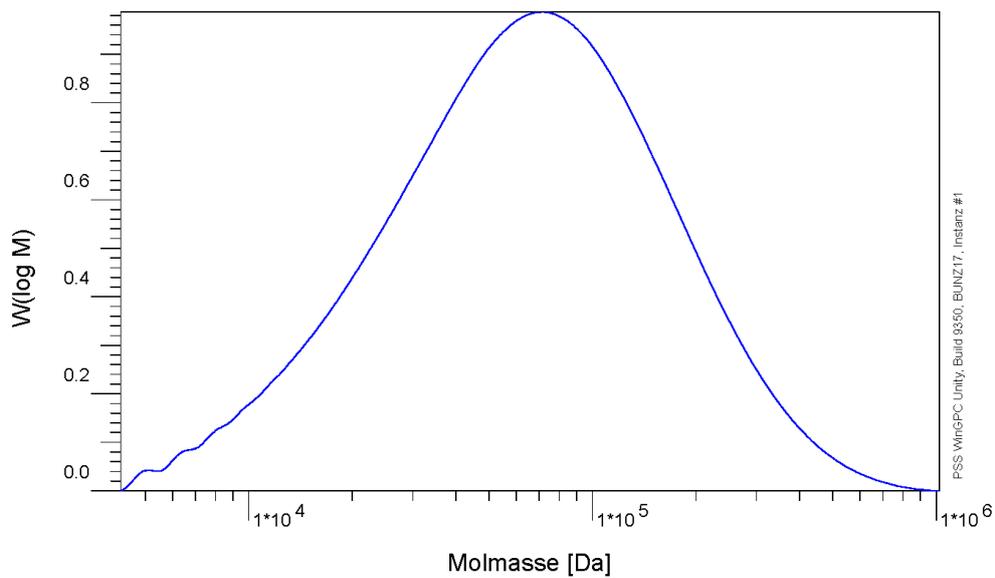


**UV-2075**

<b>Mn</b> :	1.0588e4	g/mol
<b>Mw</b> :	1.8438e4	g/mol
<b>Mz</b> :	2.8661e4	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	1.7415e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	2.2720e1	ml
<b>Mp</b> :	1.8374e4	g/mol
<b>FI</b> :	2.904e-1	ml*V
<b>&lt; 2207</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 99107</b>	0.00	

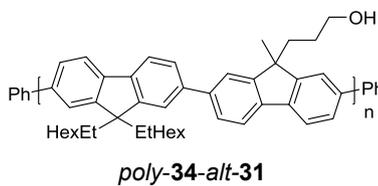


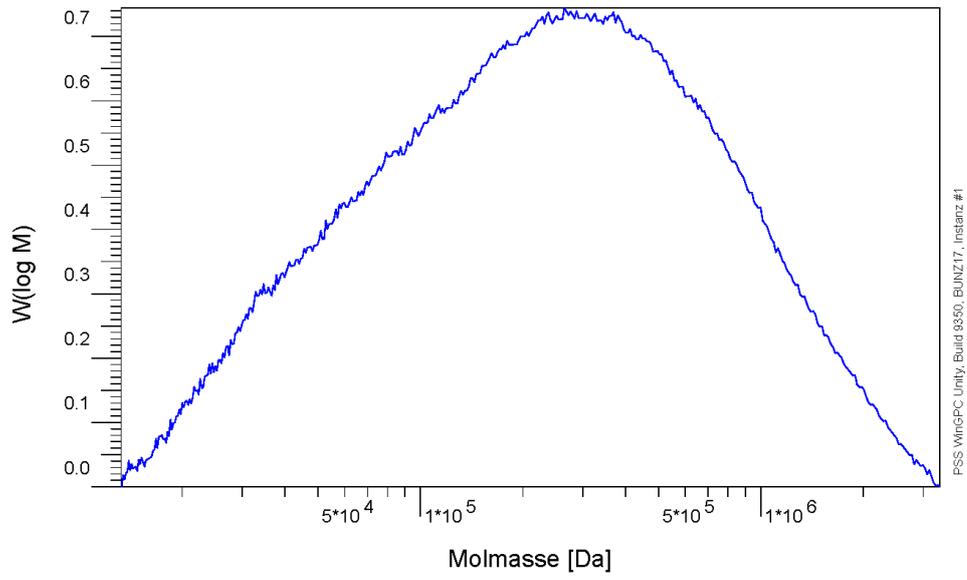
**poly-36-alt-27a**



**UV-2075**

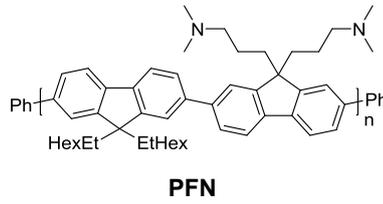
<b>Mn</b> :	4.0268e4	g/mol
<b>Mw</b> :	9.3635e4	g/mol
<b>Mz</b> :	1.8359e5	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	2.3253e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	2.0602e1	ml
<b>Mp</b> :	7.7959e4	g/mol
<b>FI</b> :	5.297e-2	ml*V
<b>&lt; 4187</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 1019862</b>	0.00	

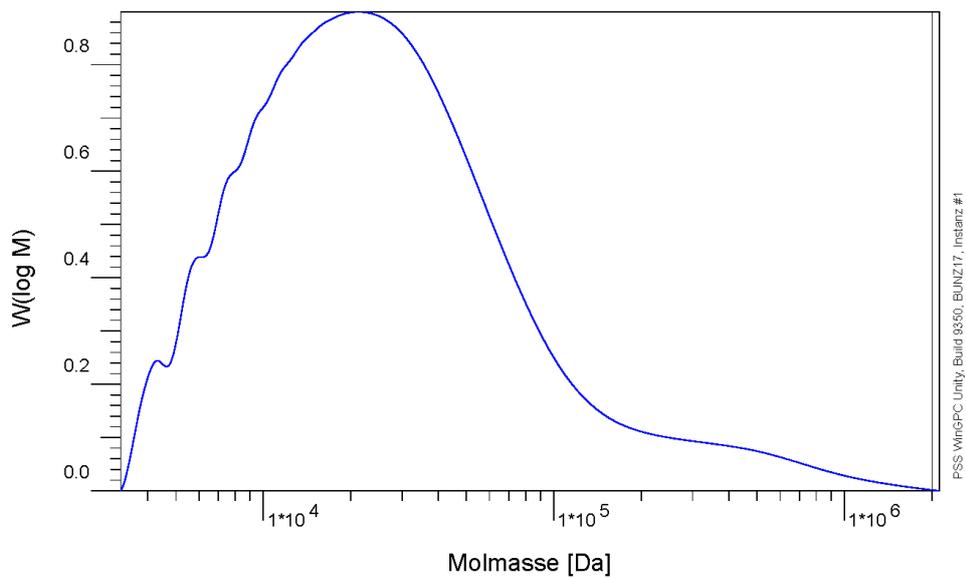




**UV-2075**

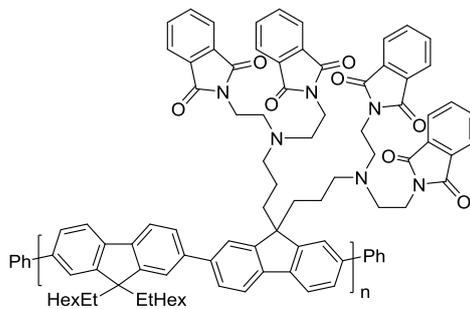
<b>Mn</b> :	1.1934e5	g/mol
<b>Mw</b> :	4.0379e5	g/mol
<b>Mz</b> :	9.2506e5	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	3.3835e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	1.8610e1	ml
<b>Mp</b> :	3.6917e5	g/mol
<b>FI</b> :	2.432e-3	ml*V
<b>&lt; 13210</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 3347806</b>	0.00	



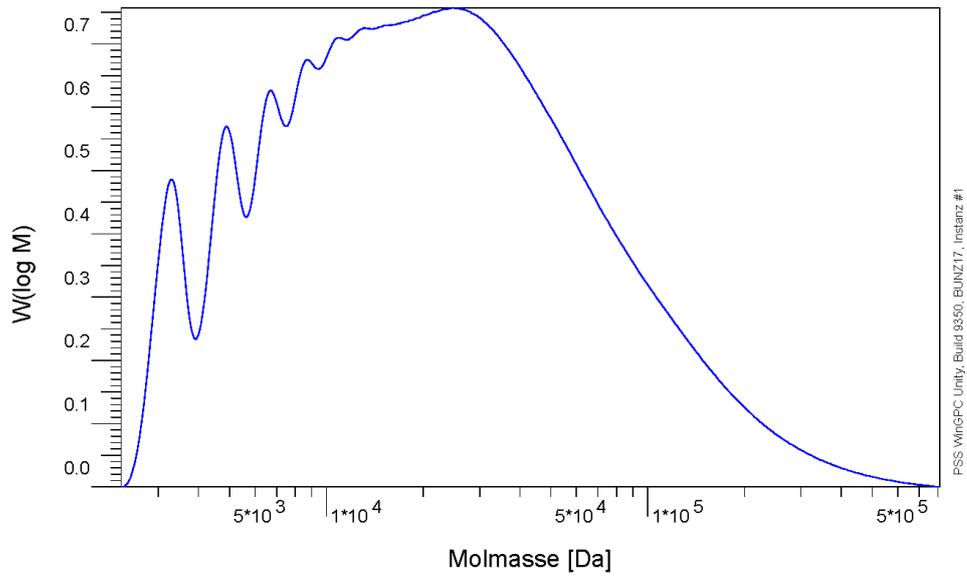


**UV-2075**

<b>Mn</b> :	1.6447e4	g/mol
<b>Mw</b> :	5.8378e4	g/mol
<b>Mz</b> :	3.5126e5	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	3.5495e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	2.2281e1	ml
<b>Mp</b> :	2.5464e4	g/mol
<b>FI</b> :	6.151e-1	ml*V
<b>&lt; 3226</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 2007027</b>	0.00	

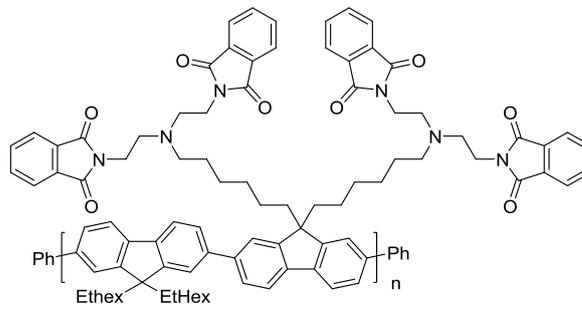


**poly-34-alt-48**

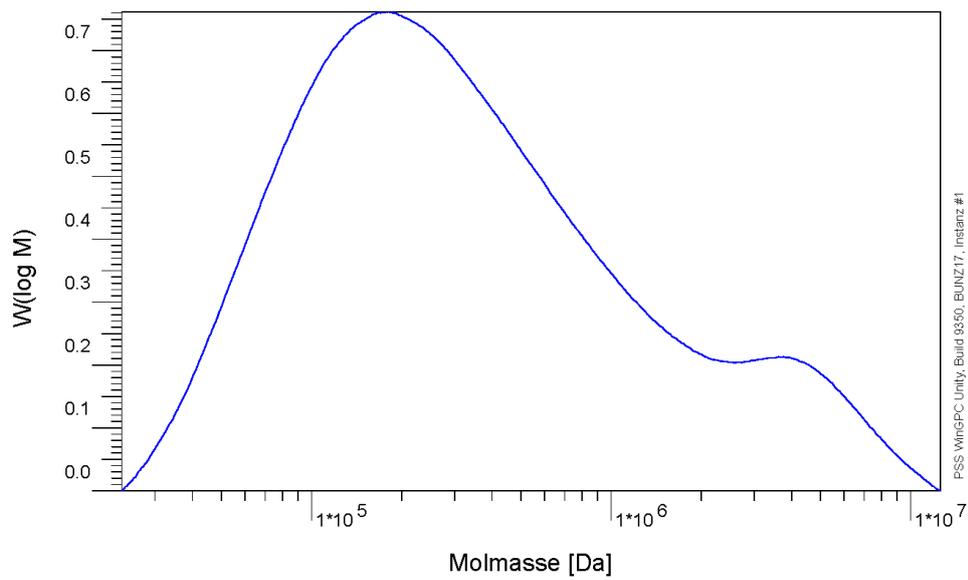


**UV-2075**

<b>Mn</b> :	1.2493e4	g/mol
<b>Mw</b> :	3.9521e4	g/mol
<b>Mz</b> :	1.2077e5	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	3.1635e0	ml/g
<b>[n]</b> :	0.000000	ml
<b>Vp</b> :	2.2122e1	g/mol
<b>Mp</b> :	2.8110e4	ml*V
<b>FI</b> :	5.510e-2	
<b>&lt; 2295</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 809396</b>	0.00	

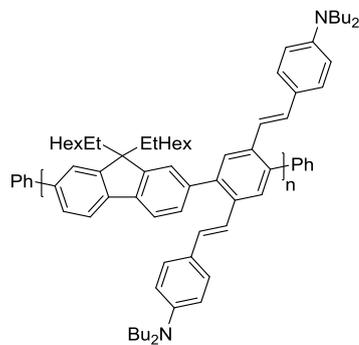


**poly-34-alt-49**

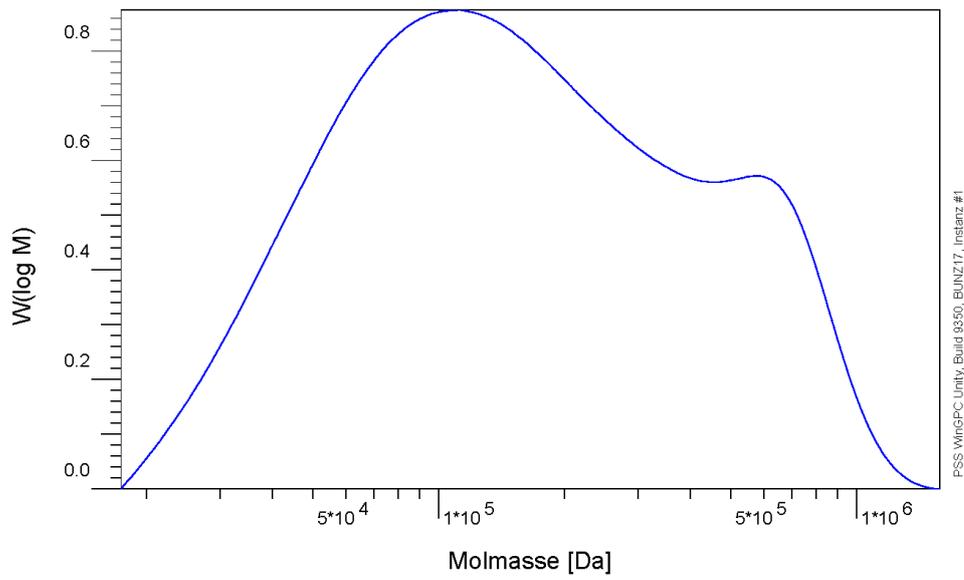


**UV-2075**

<b>Mn</b> :	1.7340e5	g/mol
<b>Mw</b> :	8.4638e5	g/mol
<b>Mz</b> :	3.4633e6	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	4.8812e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	1.9397e1	ml
<b>Mp</b> :	1.9399e5	g/mol
<b>FI</b> :	2.247e-2	ml*V
<b>&lt; 23220</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 125438530</b>	0.00	

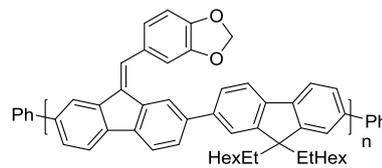


**poly-34-alt-57**

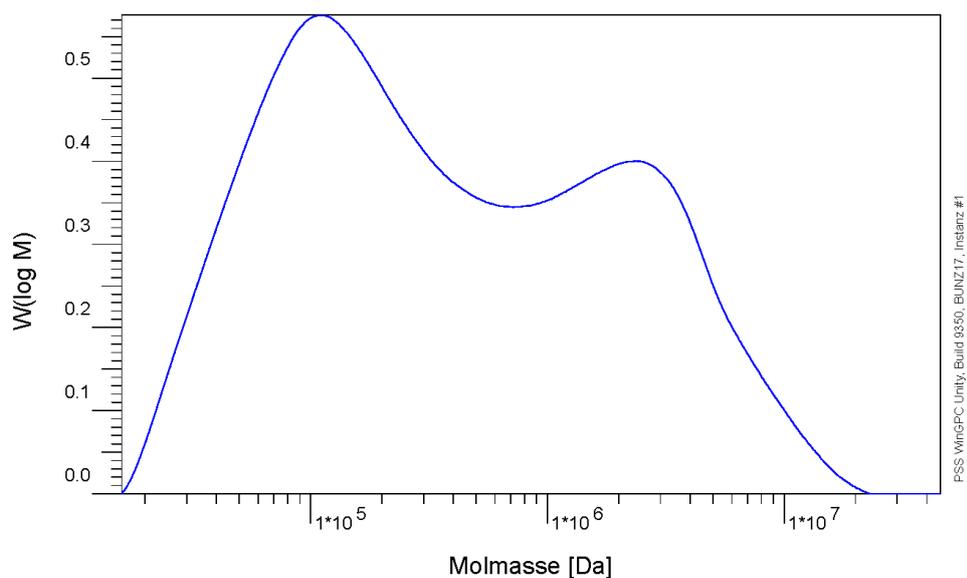


**UV-2075**

<b>Mn</b> :	1.0351e5	g/mol
<b>Mw</b> :	2.4072e5	g/mol
<b>Mz</b> :	4.6410e5	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	2.3255e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	2.0778e1	ml
<b>Mp</b> :	1.2097e5	g/mol
<b>FI</b> :	6.144e-2	ml*V
<b>&lt; 17363</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 1577660</b>	0.00	

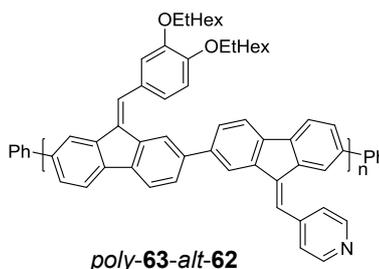


**poly-60-alt-34**



**UV-2075**

<b>Mn</b> :	1.4317e5	g/mol
<b>Mw</b> :	1.3215e6	g/mol
<b>Mz</b> :	5.2024e6	g/mol
<b>Mv</b> :	0.000000	g/mol
<b>D</b> :	9.2302e0	
<b>[n]</b> :	0.000000	ml/g
<b>Vp</b> :	2.0010e1	ml
<b>Mp</b> :	1.2064e5	g/mol
<b>FI</b> :	5.460e-2	ml*V
<b>&lt; 15915</b>	0.00	
<b>w%</b> :	100.00	
<b>&gt; 455767500.00</b>		



## 7.3 Data quantum chemical calculation (xyz-file)

```

                                ab_exc.xyz
103
XYZ file generated by orca_plot on BaseName=ab_exc
C      -4.740197      -2.732964      0.301433
C      -5.219548      -3.678697     -0.617508
C      -6.402127      -4.380399     -0.373999
C      -7.123527      -4.150781      0.797419
C      -6.653685      -3.215382      1.723554
C      -5.474926      -2.514354      1.478780
H      -4.662745      -3.855792     -1.534195
H      -6.758047      -5.105159     -1.102033
H      -8.043808      -4.696186      0.989980
H      -7.205077      -3.035986      2.643185
H      -5.114775      -1.787881      2.201412
C      -3.438210      -2.041377      0.066361
C      -2.307105      -2.847558     -0.075483
C      -0.990454      -2.364733     -0.207246
C      -0.822535      -0.954432     -0.236627
C      -1.954686      -0.148508     -0.097049
C      -3.270767      -0.631361      0.037211
H      -2.447346      -3.924473     -0.020298
C      0.069415      -3.378528     -0.246634
C      0.480163      -0.261417     -0.457688
H      -1.815017      0.928419      -0.153067
C      -4.330417      0.382310      0.083633
C      -5.632214      0.263732     -0.260403
C      -6.642258      1.319304     -0.241228
C      -7.947029      1.032284     -0.681631
C      -8.958388      1.983953     -0.688889
C      -8.714216      3.306156     -0.254766
C      -7.406911      3.598707      0.204825
C      -6.410855      2.634659      0.205902
H      -8.175969      0.025153     -1.023702
H      -9.943509      1.691133     -1.032500
N      -9.705711      4.278714     -0.282927
H      -7.164809      4.590177      0.569037
H      -5.428230      2.916194      0.574368
H      -5.996967     -0.700294     -0.604108
H      -3.966245      1.368176      0.372382
C     -11.077772      3.887296     -0.555946
H     -11.706894      4.779593     -0.571648
H     -11.159306      3.408295     -1.538762
H     -11.483765      3.191194      0.196210
C     -9.476601      5.548765      0.385398
H     -10.352532      6.186013      0.249031
H     -9.295108      5.437626      1.466672
H     -8.616954      6.071836     -0.049888
C      1.367704      -3.259832      0.110471
C      2.379858      -4.313235      0.099229
H     -0.291747      -4.363823     -0.540956
H      1.727763      -2.295808      0.459003
C      3.683340      -4.020430      0.539793
C      4.697311      -4.969189      0.553224
C      4.456953      -6.294242      0.125566
C      3.150636      -6.593063     -0.333074
C      2.152054      -5.631760     -0.340418
H      3.909562      -3.010654      0.875901
H      5.681443      -4.671769      0.895708
N      5.450746      -7.263704      0.158243
H      2.911412      -7.587605     -0.690818
H      1.170087      -5.918132     -0.706899
C      6.820174      -6.870338      0.440920

```

Seite 1

		ab_exc.xyz	
H	7.450179	-7.761852	0.463461
H	7.231116	-6.175595	-0.309747
H	6.893603	-6.388705	1.423141
C	5.225046	-8.538151	-0.502566
H	6.105300	-9.169829	-0.368395
H	4.370305	-9.064295	-0.060896
H	5.037438	-8.432458	-1.583217
C	1.239260	-0.495356	-1.619924
C	2.422807	0.197412	-1.863506
C	2.861365	1.145760	-0.934969
C	2.109971	1.396288	0.228097
C	0.930416	0.700946	0.464629
H	0.891106	-1.234116	-2.335559
H	2.988988	0.001891	-2.771108
C	4.045162	2.010221	-0.918592
H	0.347180	0.881171	1.364969
C	4.012781	2.795325	0.251971
C	5.025612	3.706005	0.515408
C	6.099291	3.852438	-0.386064
C	6.116897	3.058549	-1.548467
C	5.102104	2.142437	-1.820916
H	5.016609	4.296134	1.428451
C	7.186676	4.827111	-0.116785
H	6.926582	3.184902	-2.261430
H	5.135727	1.548451	-2.730731
C	2.774700	2.470411	1.089104
C	3.160843	1.920569	2.480401
C	1.859598	3.705707	1.247776
H	0.937015	3.437641	1.775549
H	2.362345	4.489741	1.826341
H	1.585993	4.122051	0.272965
H	2.267591	1.615733	3.037986
H	3.820252	1.051037	2.392998
H	3.679858	2.685630	3.069591
C	8.523658	4.527562	-0.430980
C	9.543337	5.444217	-0.180100
C	9.251012	6.682604	0.394435
C	7.928439	6.994879	0.714045
C	6.909136	6.078522	0.460515
H	8.766883	3.555979	-0.851963
H	10.570422	5.185867	-0.425170
H	10.045879	7.396975	0.591319
H	7.686914	7.959492	1.153262
H	5.880066	6.343664	0.686736

## **Danksagung**

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Uwe Bunz, danke ich herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Ihm danke ich für seine Unterstützung und seine Motivation, die nicht im unerheblichen Maße zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Chef Dr. Manuel Hamburger gebührt großer Dank für die Aufnahme im Sub-AK Hamburger, für die interessante Themenstellung und die endlosen, anregenden Diskussionen zu den Themen und darüber hinaus und stand mir stets mit wertvollen Hinweisen und Lösungsvorschlägen zur Seite.

Herrn Prof. Dr. Klaus Müllen danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein großes Dankeschön geht an alle Angestellten des Organisch-Chemischen Instituts die durch anregende Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren danke ich Dr. Jürgen Gross und Mitarbeitern für die Massenspektren und die Inbetriebnahme der UHPLC-MS. Ein großes Dankeschön an die Mitarbeiter der NMR-Abteilung, den Feinmechanikern, Elektrikern und Schlossern.

Bei dem gesamten Arbeitskreis bedanke ich mich für die große Hilfsbereitschaft und das herzliche und freundliche Arbeitsklima. Frau Kerstin Windisch möchte ich für die zuverlässige Erledigung aller organisatorischen Dinge danken.

Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern des MORPHEUS-Projektes, für die zahlreichen Meetings und dem regen Meinungs- und Ergebnisaustausch.

Serpil Tekoglu (OLEDs u. PLECs), Sebastian Stolz (OLEDs) und Milan Alt (OFETs) vom InnovationLab in Heidelberg danke ich für die Verarbeitung meiner Materialien.

Aufrichtiger Dank gilt all meinen Freunden und meinen Schwimmkollegen vom DLRG, die mir ermutigend zur Seite standen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Großmutter und meinen Verwandten Dr. Hildgund Schmidt-Jahn und Dr. Werner Jahn für ihre tatkräftige Hilfe, Unterstützung und Verständnis bedanken.



**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Fluorenbasierte Materialien für die Organische Elektronik und Sensorik*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Dossenheim, 25. April 2015

---

Ort und Datum

Unterschrift