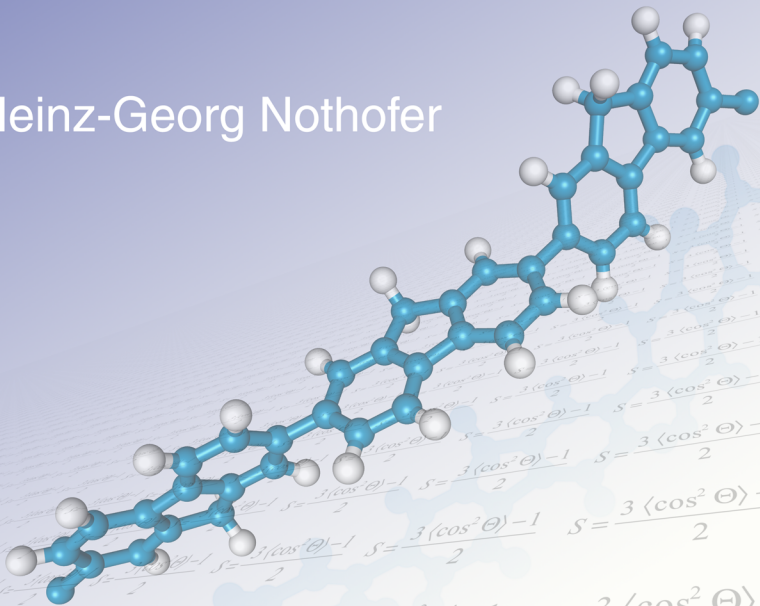


Flüssigkristalline Polyfluorene

Heinz-Georg Nothofer



**Max-Planck-Institut
für Polymerforschung**

Universität



Potsdam

Flüssigkristalline Polyfluorene

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Polymerchemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Heinz-Georg Nothofer
geboren am 07.11.1968 in Dülken

Potsdam, im April 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1998 bis Dezember 2000 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz angefertigt.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Ullrich Scherf für die sehr interessante und aktuelle Aufgabenstellung, sowie seine fortwährende Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. W. Knoll danke ich für die Unterstützung dieses Projekts.

Herrn Prof. K. Müllen danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und der Möglichkeit, am Max-Planck-Institut für Polymerforschung diese Arbeit durchgeführt zu haben.

Den Mitarbeitern des MPI-P danke ich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit darstellten.

Some men see things as they are and say why?

I dream things that never were and say 'Why not?'

Robert F. Kennedy in „Esquire“, 1969

meiner Mutter

1	MOTIVATION UND GRUNDLAGEN	1
1.1	Konjugierte Polymere	1
1.2	Flüssigkristalline Polyfluorene	2
1.2.1	Klassifizierung	2
1.2.2	Flüssigkristalline Polymere	4
1.3	Elektrolumineszenz organischer Polymere	7
1.3.1	Lichtemittierende Dioden auf Polymerbasis	7
1.3.2	Polarisierte Photo-/Elektrolumineszenz	9
1.4	Polyfluorensynthesen	12
1.4.1	Oxidative Kupplung der Fluoreneinheit	12
1.4.2	Übergangsmetallvermittelte Kupplung aromatischer Dihalogenide	13
1.4.3	Mechanismus übergangsmetallvermittelter Aryl-Aryl-Kupplungen	15
1.4.4	Vergleich beider Synthesemethoden (Yamamoto- vs. Suzuki-Kupplung) für die Darstellung von Polyfluorenen	19
1.5	Aufgabenstellung	21
2	ALKYLSUBSTITUIERTE POLYFLUORENE	23
2.1	Synthese der Polymere	23
2.2	Substanzklassenübergreifende Eigenschaften	24
2.2.1	Optische Eigenschaften	24
2.2.2	Thermische Analyse / Viskositätmessungen / Molekulargewichtsbestimmung	26
2.3	Ordnungseffekte in alkylierten Polyfluorenen	31
2.4	Thermische Ausrichtung in flüssigkristalliner Phase	36
2.4.1	PolLEDs mit PF2/6 (P1) als aktiver Schicht	37
2.4.2	Struktur des Polymergrundkörpers in ausgerichtetem Zustand	39

2.5	Polyfluoren-Copolymere	40
2.6	Verstärkte Spontanemission in orientierten PF2/6-Filmen	44
2.7	Endfunktionalisierte Polyfluorene	45
2.7.1	Das Konzept	45
2.7.2	Charakterisierung der optischen Eigenschaften endfunktionalisierter Polyfluorene	48
2.7.3	Cyclovoltammetrische Charakterisierung	50
2.7.4	PLEDs und PoLEDs auf der Basis endfunktionalisierter Polyfluorene	52
3	ALKYLSUBSTITUIERTE CHIRALE POLYFLUORENE	57
3.1	Circular polarisierte Photo-/Elektrolumineszenz	57
3.2	Seitenkettenchirale Polyfluorene	58
3.3	Chiroptische Methoden	62
3.4	CD-Messungen an Chiralen Polyfluorenen	63
3.5	CPEL-/CPPL-Messungen an Chiralen Polyfluorenen	69
3.6	Diskussion der Ergebnisse aus den CD-/CPPL-/CPEL-Messungen	73
3.6.1	Supramolekulare Chiralität	73
3.6.2	Die Sol-Rel / Sed-Rod-Regel	75
3.6.3	Polyfluorene als chiral-nematische Mesogene	76
3.6.4	Induktion einer chiral-nematischen Phase in achirale Polyfluorene	77
4	EXPERIMENTELLER TEIL	79
4.1	Methoden und Geräte	79
4.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	80
4.2.1	Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren	80
4.2.2	Synthese der Polymere	81
4.2.3	Bromierung aliphatischer Alkohole mittels Phosphortribromid	82

4.3	Monomere	83
4.3.1	2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (M 1)	83
4.3.2	2,7-Dibrom-9,9-di-n-butylfluoren (M 2)	84
4.3.3	2,7-Dibrom-9,9-di-n-hexylfluoren (M 3)	84
4.3.4	2,7-Dibrom-9,9-di-n-octylfluoren (M 4)	85
4.3.5	2,7-Dibrom-9,9-bis(perdeutero-n-octyl)fluoren (M 5)	85
4.3.6	2,7-Dibrom-9,9-di-n-decylfluoren (M 6)	86
4.3.7	2,7-Dibrom-9,9-di-n-dodecylfluoren (M 7)	86
4.3.8	2,7-Dibrom-9,9-bis(2-propylpentyl)fluoren (M 8)	87
4.3.9	2,7-Dibrom-9,9-bis(2,4,4-trimethylpentyl)fluoren (M 9)	87
4.3.10	2,7-Dibrom-9,9-bis(3,5,5-trimethylhexyl)fluoren (M 10)	88
4.3.11	2,7-Dibrom-9,9-bis(2-(2-ethoxyethoxy)ethyl)fluoren (M 11)	88
4.3.12	2,7-Dibrom-9,9-bis((<i>S</i>)-2-methylbutyl)fluoren (M 12)	89
4.3.13	2,7-Dibrom-9,9-bis((<i>R</i>)-2-ethylhexyl)fluoren (M 13)	89
4.3.14	2,7-Dibrom-9,9-bis((<i>3S</i>)-3,7-dimethyloctyl)fluoren (M 14)	90
4.3.15	2,7-Dibrom-9,9-bis((<i>S</i>)-5-methylheptyl)fluoren (M 15)	91
4.3.16	2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (M 16)	91
4.4	Polymere	92
4.4.1	Poly(9,9-bis(2-ethylhexylfluoren)-2,7-diyl) [PF2/6] (P 1)	92
4.4.2	Poly(9,9-di-n-octylfluoren-2,7-diyl) [PF8] (P 2)	93
4.4.3	Poly(9,9-bis(perdeutero-n-octyl)fluoren-2,7-diyl) (P 3)	93
4.4.4	Poly(9,9-di-n-decylfluoren-2,7-diyl) (P 4)	93
4.4.5	Poly(9,9-bis(2-propylpentyl)fluoren-2,7-diyl) [PF3/5] (P 5)	94
4.4.6	Poly(9,9-bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)fluoren-2,7-diyl) [PF2/1/5] (P 6)	94
4.4.7	Poly(9,9-bis(3,6-dioxaoctyl)fluoren-2,7-diyl) (P 7)	95
4.4.8	Poly[(9,9-di-n-hexylfluoren-2,7-diyl)- <i>co</i> -(9,9-di-n-decylfluoren)- 2,7-diyl] [PF6-10] (P 8)	95
4.4.9	Poly[(9,9-di-n-butylfluoren-2,7-diyl)- <i>co</i> -(9,9-di-n-dodecylfluoren- 2,7-diyl) [PF4-12] (P 9)	96
4.4.10	Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl)- <i>co</i> -(9-fluorenon)- 2,7-diyl] (P 10)	96

4.4.11	Poly[(9,9-di-n-decylfluoren-2,7-diyl)- <i>co</i> -(9,9'-spirobifluoren-2,7-diyl)] (P 11) _____	97
4.4.12	Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl)- <i>co</i> -(9,9-bis((<i>S</i>)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl)] (P 12) _____	98
4.4.13	Poly(9,9-di-n-octyl- <i>co</i> -9,9-bis((<i>S</i>)-2-methylbutyl)fluoren-2,7-diyl) (P 13) _____	98
4.4.14	Poly(9,9-bis((<i>3S</i>)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl) [PF8/1/1] (P 14) _	99
4.4.15	Poly(9,9-bis((<i>S</i>)-2-methylbutyl)fluoren-2,7-diyl) (P 15) _____	99
4.4.16	Poly(9,9-bis((<i>S</i>)-5-methylheptyl)fluoren-2,7-diyl) [PF7/1] (P 16) _____	100
4.4.17	Poly(9,9-bis((<i>R</i>)-2-ethylhexylfluoren)-2,7-diyl) [(<i>R</i>)-PF2/6] (P 17) _____	100
4.4.18	α , ω -Bis[N,N-di(4-methylphenyl)aminophenyl]- poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) (P 18) _____	101
4.4.19	α , ω -Bis[N,N-di(4-methylphenyl)aminophenyl]- poly(9,9-bis(2-propylpentyl)fluoren-2,7-diyl) (P 19) _____	102
4.4.20	α , ω -Bis[N,N-di(4-methylphenyl)aminophenyl]- poly(9,9-bis(2,4,4-trimethylpentyl)fluoren-2,7-diyl) (P 20) _____	103
4.4.21	α , ω -Bis[N,N-di(4-methylphenyl)aminophenyl]- poly(9,9-bis(3,5,5-trimethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) (P 21) _____	104
4.4.22	α , ω -Bis[N-(biphenyl-4-yl)-N-naphth-2-yl-N-aminophenyl]- poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) (P 22) _____	104
5	RESÜMEE UND AUSBLICK _____	107
5.1	Zusammenfassung _____	107
5.2	Ausblick _____	108

6	ANHANG	111
6.1	Literaturverzeichnis	111
6.2	Verzeichnis verwendeter Abkürzungen	122
6.3	Publizierte Ergebnisse dieser Arbeit	123
6.3.1	Veröffentlichungen	123
6.3.2	Patentschriften	124
6.4	Formeltafel häufig verwendeter Verbindungen dieser Arbeit	125
6.5	Danksagung	126

1 MOTIVATION UND GRUNDLAGEN

1.1 KONJUGIERTE POLYMERE

Traditionell werden Kunststoffe als Isolatoren angesehen, die uns im alltäglichen Leben z.B. auch zur Abschirmung metallischer Leiter begegnen. Diese Sichtweise wurde 1977 durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa^[1] grundlegend verändert, die zeigten, dass man Polyacetylen durch Reduktion oder Oxidation („Doping“) eine elektrische Leitfähigkeit verleihen kann, die metallischen Leitern sehr nahe kommt. Obwohl eine unzureichende Verarbeitungsqualität sowie die chemische Instabilität dieser „dotierten“ Materialien einer Kommerzialisierung im Wege stand, führte die Entdeckung in den folgenden Jahren zur Etablierung eines neuen, für Chemiker und Physiker gleichermaßen zur Herausforderung gewordenen Forschungsgebiets — das der *elektrisch leitfähigen* Polymere.

Die Entwicklung dieser Forschungsdisziplin erfolgte nun rasch in verschiedene Richtungen.^[2,3] Das heutige Interesse ist weniger auf hochleitfähige Substanzen gerichtet, sondern auf die Erforschung *halbleitender* Polymere. Diese Materialien besitzen als gemeinsames Merkmal ein ausgedehntes π -konjugiertes Elektronensystem mit einer ausreichend kleinen Bandlücke, vergleichbar der konventioneller Halbleiter. Derzeit wird eine Vielzahl dieser halbleitenden Polymere intensiv auf ihre Verwendbarkeit in Feldeffekt-Transistoren (FET)^[4], Photodioden bzw. photovoltaischen Zellen^[5-7] und, vor allem mit Blick auf den gewinnträchtigen Display-Markt, in organischen lichtemittierenden Dioden (OLED)^[3,8] hin untersucht und optimiert.

Viele, der mit der *Elektrolumineszenz* der halbleitenden Kunststoffe in OLEDs verbundenen wissenschaftlichen und technischen Problemstellungen sind seit der ersten Realisierung einer Polymer-Leuchtdiode (PLED), auf der Basis eines grün emittierenden Poly(*para*-phenylenvinylens) (PPV 1),^[8] noch immer nicht befriedigend gelöst. Für den synthetisch orientierten Materialwissenschaftler stellt sich in diesem Zusammenhang die Aufgabe, strukturell wohldefinierte π -Systeme mit optimierten Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit, der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Quanteneffizienz in Photo-/Elektrolumineszenz anzubieten. Ferner wird die Forderung gestellt, dass

verschiedene Substanzklassen (im Idealfall Derivate einer Substanzklasse) das gesamte sichtbare Spektrum abdecken, um mittels additiver Farbmischung Zugang zu allen für das menschliche Auge wahrnehmbaren Farben zu haben. Diese Aspekte repräsentieren auch wichtige Vorteile organischer Emittler gegenüber den derzeit in elektronischen Bauteilen eingesetzten anorganischen Materialien, da die Synthese-Chemie die org. Substanzen gezielt auf die jeweilige Anwendung hin zu modifizieren vermag. Fernziel ist u.a., großflächige Displays preisgünstig für den Massenmarkt verfügbar zu machen.

Ähnlich wie bei anorganischen Halbleitern gestaltete sich die Suche nach geeigneten *blauen* Emittlern auch bei halbleitenden Polymeren als schwierig.^[9] Obwohl schon seit längerem bekannt, hat sich in jüngster Zeit das Forschungsinteresse auf die Substanzklasse der alkylsubstituierten Polyfluorene PF 3 konzentriert. Diese stellt, abgeleitet vom Poly(*para*-phenylen) (PPP 2), die derzeit favorisierte Klasse rein blauer Emittler auf der Basis von Polymeren* dar, wenn man EL-Quanteneffizienz, synthetischen Aufwand und Verarbeitungsfähigkeit als maßgebliche Kriterien für eine ökonomische Nutzung dieser neuen Technologie heranzieht.

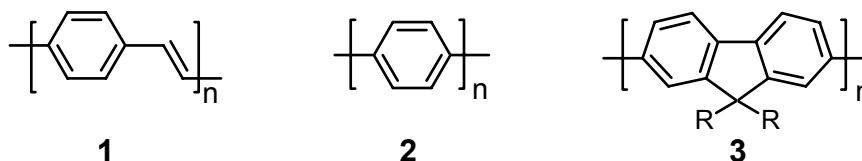


Bild 1.1: Stammstrukturen wichtiger halbleitender Emittlerpolymere

1.2 FLÜSSIGKRISTALLINE POLYFLUORENE

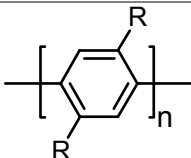
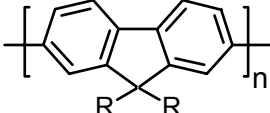
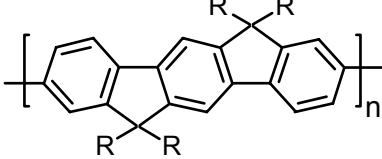
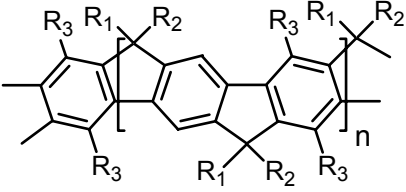
1.2.1 Klassifizierung

Polyfluoren und seine Derivate PF 3 gehört seiner Struktur nach zur Klasse der „Stufenleiter“-Poly(*para*-phenylene). Sie stellen „starre Stäbchen“ (engl. „rigid-rods“) dar, die im Fall langkettig substituiertes Derivate als engl. „hairy-rods“ bezeichnet werden. Der Terminus „Stufenleiter“ bezieht sich dabei auf eine Gerüststruktur, die periodisch aus Blöcken *überbrückter* Phenylringe aufgebaut ist. Die partielle Planarisierung benachbarter Phenylringe führt dabei zu einer verstärkten Konjugation über die Polymerkette hinweg.

* Im Fall von PPV-Derivaten 1 ist eine Verkleinerung der Bandlücke und damit eine blaue Emission nur durch die Verwendung sehr kurzer, oligomerer Chromophore oder isolierter Oligovinyleneinheiten zwischen inerten „Spacern“ zu erreichen.^[33,197]

Gleichzeitig bietet das Brücken-Kohlenstoffatom die Möglichkeit einer Funktionalisierung, ohne die Konjugation der Hauptkette wesentlich zu beeinflussen. **Tabelle 1.1** zeigt vom Grundkörper PPP 2 bzw. 4 durch Überbrückung benachbarter Phenyleinheiten abgeleitete Polyphenylene, wobei PF 3 und PIDF 5^[10,11] den „Stufenleiter“-PPPs zuzurechnen sind, während das vollständig überbrückte LPPP 6 die von Scherf^[12,13] zugänglich gemachte Substanzklasse der „Leiter“-Poly(*para*-phenylene) repräsentiert.

Tabelle 1.1: Von der Stammverbindung PPP 2 abgeleitete Poly(p-phenylene) sowie deren Absorptions- bzw. Emissionsmaxima

PPP-Derivat	Strukturformel	Absorption (λ_{\max} [nm])	Emission (λ_{\max} [nm])
Poly(<i>para</i> -phenylen) PPP 4		280	340
Poly(fluoren) PF 3		389	417
Poly(indenofluoren) PIDF 5		416	432
Leiter-Poly(<i>para</i> -phenylen) [*] LPPP 6		450	460

^{*}(R = Alkyl-, R₁ = 1,4-Alkylphenyl-, R₂ = Methyl-, R₃ = Alkyl-)

Der Übergang von der Stammverbindung Poly(*para*-phenylen) PPP 2 zu substituiertem PPP 4 bzw. Polyfluorenderivat PF 3 berührt dabei einen kritischen Aspekt der Poly(*para*-phenylen)-Chemie. Die Einführung von Alkyl- oder Alkoxy-Substituenten führt generell zu einer außerordentlichen Verbesserung der Löslichkeit dieser Substanzen, bedingt aber gleichzeitig eine erhöhte Torsion zwischen benachbarten Phenylringen (PPP 4). Die Verdrillung zwischen den Monomereinheiten vermindert wiederum eine ausgedehnte π -Konjugation. **Tabelle 1.1** zeigt darüber hinaus das Konzept der „Stufen-Leiter“-Strategie

auf. Der Stammchromophor PPP 4 wird zunehmend in ein Netzwerk planarisierter Einheiten integriert. Beim LPPP 6 findet man schließlich die vollständige Planarisierung des π -konjugierten System vor, die zu einer maximalen Delokalisation des π -Elektronensystems über das Polymerrückgrat hinweg führt. Die Einebnung des π -Systems offenbart sich u.a. in einem außerordentlich kleinen Stokes-Shift von ≤ 10 nm.

Die Fluoreneinheit nimmt in dieser Reihe eine Mittelstellung ein und kann als überbrückte, planarisierte Biphenyl-Einheit betrachtet werden. Die Brücke selbst ist einer Substitution leicht zugänglich, wobei auch in diesem Fall keine zusätzliche sterische Wechselwirkung induziert wird, die die π - π -Konjugation des Polymergrundkörpers mindert.

1.2.2 Flüssigkristalline Polymere

Während flüssigkristallines Verhalten an niedermolekularen Verbindungen wie dem Cholesterylbenzoat erstmals im Jahr 1888 durch Reinitzer beobachtet wurde,^[14] beschäftigte man sich erst in der Mitte des letzten Jahrhunderts intensiver mit dem Phänomen der *Mesophasen* bei Polymeren. Mesophasen sind primär dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb größerer Bereiche (Domänen) mindestens in einer Raumrichtung eine einheitliche Orientierung und somit ein erkennbarer Ordnungszustand besteht. Diese Ordnung bewirkt dann Anisotropieerscheinungen, die man üblicherweise nur bei Kristallen erwartet, so z.B. das Auftreten einer Doppelbrechung.

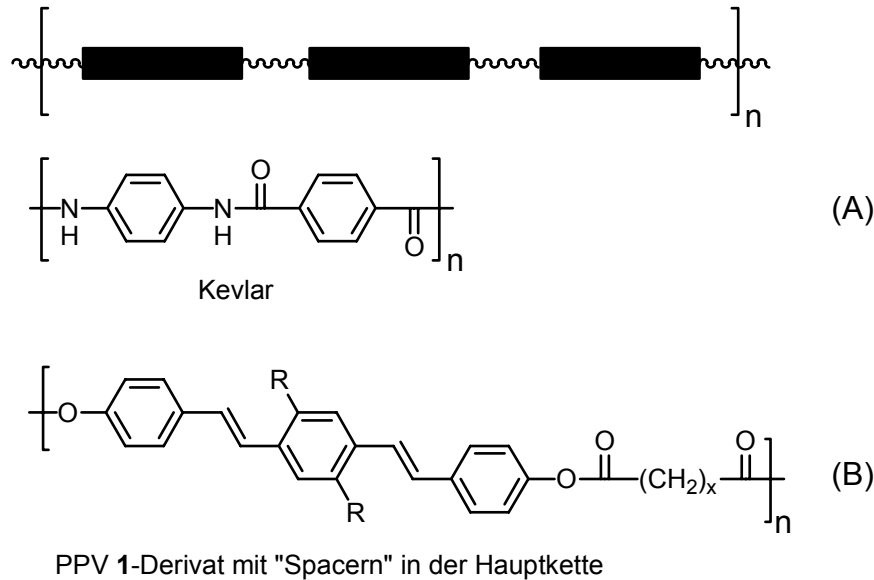
Richtungsabhängige und damit anisotrope Eigenschaften zeigen – unabhängig vom Aggregatzustand – nur Stoffe mit einer regelmäßigen Anordnung der molekularen Bausteine. Polymere, die eine immanente Regelmäßigkeit aufgrund der repetitiv aus identischen Einzelbausteinen aufgebauten Struktur besitzen, können mesogene Struktureinheiten entweder in der Haupt- oder in den Seitenketten enthalten.

Ein Beispiel für den ersten Typ ist die Anfang der 70er Jahre bekannt gewordene Kevlar-Faser (*DuPont*, Poly-*p*-phenylenterephthalamid) (**Bild 1.2 (A)**). Weitere Beispiele aromatischer, flüssigkristalliner Hauptkettenpolymere finden sich bei Greiner et al.^[15]

Flüssigkristalline π -konjugierte Polymere sind erst seit kurzem bekannt. Beispiele für LC-Polymere des Hauptkettentyps sind z.B. durch Spacer segmentierte PPV 1-Derivate^[16-22] (**Bild 1.2 (B)**) sowie das in dieser Arbeit behandelte Polyfluoren PF 3; π -konjugierte LC-Polymere des Seitenkettentyps beruhen z.B. auf PPV 1-Derivaten, die entweder am

Phenylring oder an der Vinyl-Brücke mit endständigen, mesogenen Gruppen (z.B. Cyanobiphenyl-Gruppen) substituiert wurden.^[23-25]

Hauptkettentyp:



Seitenkettentyp:

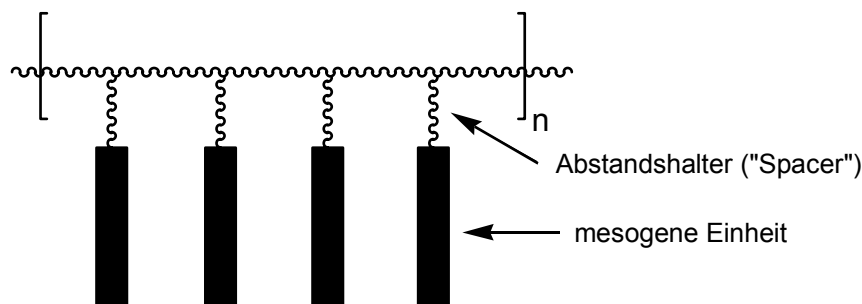


Bild 1.2: Strukturmerkmale flüssigkristalliner Polymere des Haupt- und Seitenkettentyps (schematisch) Strukturformel des flüssigkristallinen Hauptkettenpolymers Kevlar (A) und eines segmentierten, π -konjugierten PPV-Derivats (B)

Eine weitere Differenzierung mesogener Substanzen erfolgt über die Art des flüssigkristallinen Phasenübergangs. Offenbart sich das anisotrope Verhalten der betrachteten Substanz in einem Lösungsmittel bei einer bestimmten Grenzkonzentration, bezeichnet man dies als *Lyotropie*, z.B. weisen Kevlar-Lösungen in Alkylamiden oder Alkylharnstoffen eine hohe Anisotropie auf. Lässt sich eine mesogene Phase thermisch induzieren, so spricht man von *thermotropen* LC-Verhalten.

Bei der in dieser Arbeit betrachteten Stoffklasse der Polyfluorene PF 3 handelt es sich um den seltenen Fall eines flüssigkristallinen Hauptkettenpolymers, welches sowohl

thermotropes^[26,27] als auch lyotropes^[28] Verhalten aufweist, vorausgesetzt, dass die verwendeten Alkylketten lang genug sind ($R \geq C_6$). Bei der Vielzahl von möglichen Ordnungszuständen (mesogenen Phasen) flüssigkristalliner Substanzen ist die wahrscheinlichste Phase, die sich aus der ungeordneten, isotropen Schmelze heraus beim Abkühlen bildet, die *nematische* Phase. Diese ist durch eine Fernordnung der Orientierung der Mesogene gekennzeichnet, die in ihrer Position über größere Bereiche hinweg jedoch ungeordnet sind (**Bild 1.3**).

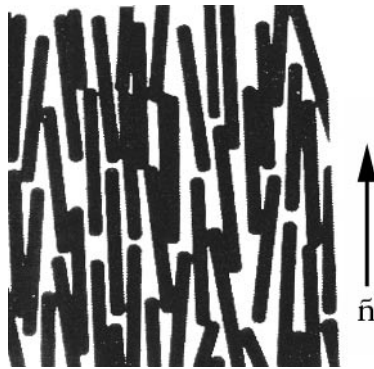


Bild 1.3: Nematische Struktur (schematisch) - der nematische Direktor \bar{n} ist durch den Pfeil veranschaulicht

Die Fernwirkung intermolekularer Wechselwirkungen, durch die flüssigkristalline Mesophasen charakterisiert sind, führt zu einer bevorzugt parallelen Orientierung der (langen) Molekülachsen über mikroskopische Distanzen hinweg. Diese Vorzugsrichtung definiert die Richtung des nematischen *Direktors* \bar{n} (**Bild 1.3**). Die bevorzugte Orientierung lässt sich durch den Ordnungsparameter S beschreiben und charakterisiert den Zustand der Orientierung, z.B. eines LC-Polymers vom Hauptkettentyp (1.1):^[29]

$$S = \frac{3 \langle \cos^2 \Theta \rangle - 1}{2} \quad (1.1)$$

Der Ausdruck in der Klammer mittelt über die Orientierung aller Moleküle; Θ bezeichnet den Winkel zwischen dem molekularen Direktor \bar{n} und der (langen) Molekülachse: $S = 1$, wenn alle Ketten parallel zum Direktor ausgerichtet sind; $S = 0$, wenn eine rein statistische Orientierung der Mesogene vorliegt.

In diesem Zusammenhang ist es von Vorteil, dass sich bei polymeren Flüssigkristallen durch „Einfrieren“ (Abkühlen aus der Schmelze) flüssigkristalline Phasen fixieren lassen. Während niedermolekulare LC-Substanzen beim Absenken der Temperatur kristallisieren und damit die Mesophase zerstört wird, kann man dies z.B. durch geeignete Substitution bei LC-Polymeren weitestgehend verhindern.

1.3 ELEKTROLUMINESZENZ ORGANISCHER POLYMERE

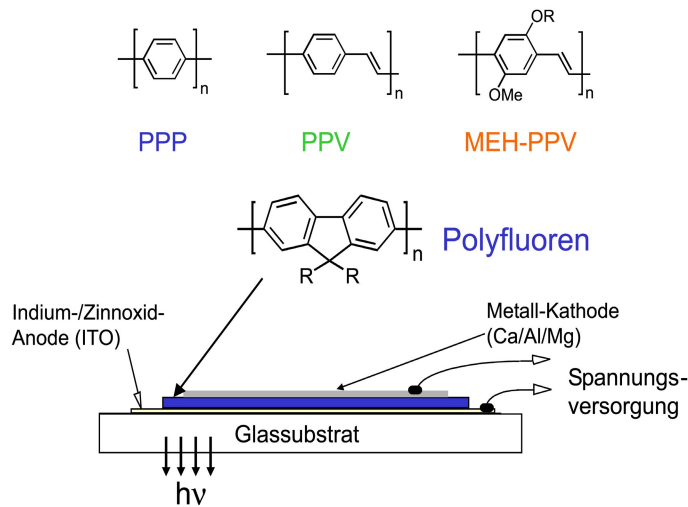
1.3.1 Lichtemittierende Dioden auf Polymerbasis

Organische Leuchtdioden (OLED) auf der Basis molekularer Emitter wurden erstmals im Jahr 1987 von Tang und Van Slyke^[30] vorgestellt; das Pendant mit einem polymeren Emitter (PLED) von Burroughes et al. folgte im Jahr 1990.^[8] Im Gegensatz zu niedermolekularen Emittern besitzen Polymere den Vorteil, dass man sie auf einfache Weise (z.B. durch Aufschleudern, engl. „spin coating“) zu transparenten, gering streuenden Filmen verarbeiten kann. Die morphologische Stabilität ist zudem höher als in Filmen, die durch Vakuumabscheidung niedermolekularer Substanzen hergestellt werden.

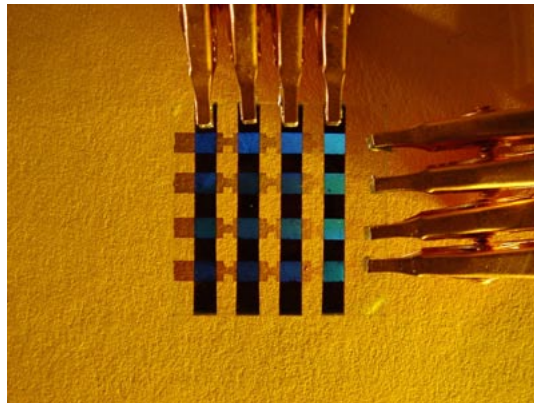
Das Funktionsprinzip und der Aufbau von organischen LEDs ist in **Bild 1.4** dargestellt. Sie bestehen im einfachsten Fall aus einem dünnen, polymeren Emitterfilm (typischerweise 80-100 nm dick), der zwischen zwei Elektroden eingebettet ist. Die Auswahl der Elektrodenmaterialien wird dadurch beschränkt, dass eine der beiden Elektroden transparent sein muss. Als transparente Anode dient hierzu meist Indium-Zinnoxid (ITO), seltener ein π -konjugiertes Polymer, oder eine Kombination beider Materialien.^[31] Indium-Zinnoxid wird dabei auf ein Glassubstrat aufgebracht, wobei derart beschichtete Substrate mittlerweile kommerziell erhältlich sind. Das elektrolumineszente Polymer wird in einem Aufschleuderverfahren auf die ITO-Anode aufgebracht. Die Kathode wird aufgedampft und besteht in der Regel aus einem unedlen Metall hoher „work function“ wie Aluminium, Magnesium oder Calcium. Es sollte in seinem Arbeitspotenzial möglichst nahe dem Energieniveau des Leitungsbands (LUMO) des verwendeten Polymers liegen. Beim Anlegen einer Gleichspannung werden über die Kathode Elektronen in das Leitungsband (LUMO) und über die Anode positive Ladungen („Löcher“) in das Valenzband (HOMO) des halbleitenden Polymers injiziert. Unter dem Einfluss des angelegten elektrischen Feldes bewegen sich Elektronen und Löcher im Polymer aufeinander zu. Bei der Rekombination der Ladungen entsteht ein durch Coulomb-Kräfte zusammengehaltenes Elektron-Loch Paar, ein sog. Frenkel-Exciton. Bei der folgenden Relaxation in den Grundzustand emittiert dieses Exciton Licht der für das jeweilige Material charakteristischen Wellenlänge.

Bei den in **Bild 1.4** dargestellten PPV-Emittern kommt dem von Heeger et al.^[32] zuerst beschriebenen Derivat MEH-PPV 7 (Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenylylen)) eine besondere Rolle zu. Es war das erste lösliche Emitterpolymer, welches nicht in Form einer löslichen Vorläuferstufe als Film aufgeschleudert werden musste, um

anschließend thermisch zum unlöslichen Emitterpolymer (z.B. PPV 1) konvertiert zu werden.



*Bild 1.4: Prinzipieller Aufbau und Funktionsweise einer PLED
(die Schriftfarbe der Substanzabkürzung korrespondiert mit der Emissionsfarbe des jeweiligen Polymers)*



*Bild 1.5: Zweidimensionales PLED-Array mit PF 3 als aktiver Schicht
Vertikal: Variation der Schichtdicke einer zusätzlichen Polythiophen-Injektionsschicht
(von oben nach unten mit zunehmender Schichtdicke)
Horizontal: Variation des Oxidationszustands der Injektionsschicht
(von links nach rechts mit zunehmendem Oxidationspotenzial)*

Aufgrund seiner einfachen Handhabbarkeit wurde das rot-orangefarben emittierende MEH-PPV 7 daher intensiv untersucht,^[33] einer kommerziellen Nutzung stand aber die verhältnismäßig leichte Photooxidierbarkeit der Substanz im Wege.^[34] Wie schon erwähnt, sind mit PPV-Emittern PLEDs mit oranger bis roter Emission realisierbar.

Bild 1.5 zeigt dagegen blau lumineszierende PLEDs (4x4-Matrix), deren Emitterschicht aus im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Polyfluorenen 3 (PF) besteht. In diesem Fall wurde

im Ggs. zum vereinfachten Schema in **Bild 1.4**, welches eine „Einschicht-Diode“ repräsentiert, zwischen dem polymeren Emitter und der ITO-Anode eine zusätzliche Löcher-Injektionsschicht eingeführt, die in Schichtdicke und ihrem elektrochemischen Potenzial variiert werden kann. Mit dieser Anordnung können auf einfache Weise die optimalen Parameter zur Erzielung effizienter PLEDs bestimmt werden.^[31]

Es sollte an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, dass für die Emission *blauen* Lichts neben den hier behandelten polymeren Emittlern eine Alternative in Form der von Salbeck et al. entwickelten spiro-verknüpften *para*-Oligophenyle^[35-39] existiert. Diese niedermolekularen Gläser eignen sich aufgrund ihrer Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln ebenso wie Polymere für einen Aufschleuderprozess. Sie bilden allerdings im Gegensatz zu vielen dialkylsubstituierten Polyfluorenen **3** keine nematischen Phasen aus, so dass sie sich nicht für die Emission polarisierten Lichts eignen (**Kapitel 1.3.2**).

1.3.2 Polarisierter Photo-/Elektrolumineszenz

Herkömmliche Display-Technik für die zunehmend verbreiteten LCD-Bildschirme („Liquid Crystal Displays“) beruht auf der durch ein elektrisches Feld schaltbaren Orientierung eines Gemisches niedermolekularer, flüssigkristalliner Substanzen, die eingebettet zwischen Polarisatoren das von einer Hintergrundlampe abgestrahlte Licht entweder passieren lassen oder blockieren.^[40,41] Das niedermolekulare LC-Gemisch hat dabei nur einen Einfluss auf die Polarisation des durchtretenden Lichts. Neben Absorptionsverlusten durch die Polarisationsfilter wird die Effizienz dieser Konstruktion weiterhin durch die notwendige Verwendung von Farbfiltern verringert.

Sofern man in der Lage wäre, polarisiertes Licht direkt zu erzeugen, könnte man dieses z.B. als Hintergrundbeleuchtung in konventionellen LCD-Displays einsetzen. Die direkte Erzeugung polarisierten Lichts in den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau ermöglichte sogar die Konstruktion vollfarbiger, energieeffizienter Displays, bei denen zudem die störende Blickwinkelabhängigkeit derzeit auf dem Markt befindlicher LCD-Displays nicht mehr vorhanden wäre.^[42]

Dyreklev et al. demonstrierten dieses Konzept erstmals anhand einer lichtemittierenden Diode, die, basierend auf einem polymeren, orientierten Emitter, linear polarisiertes Licht ausstrahlte.^[43] Die erforderlichen Polarisationsverhältnisse liegen für kommerzielle Anwendungen jedoch im Bereich von 40-50^[44] und man war mit den bisher untersuchten

π -konjugierten Emitterpolymeren noch weit von solch hohen Polarisationsverhältnissen entfernt.^[27]

Zur Erzielung eines hohen Polarisationsverhältnisses ist ein hoher Grad an molekularer Orientierung erforderlich (S nahe bei 1, **Kapitel 1.2.2**), der sich bei Polymeren auf verschiedene Arten erreichen lässt, so z.B. durch eine mechanische Behandlung des Polymerfilms (Reiben oder Ziehen), Abscheidung von Langmuir-Blodgett-Filmen, Ausrichtung auf spezifischen Substraten oder die Ausnutzung flüssigkristalliner Selbstorganisation. Eine Übersicht hierzu findet sich bei Grell et al.^[23] Da alkylsubstituierte Polyfluorene PF 3 thermotrop flüssigkristallin sind, liegt es nahe, diese Eigenschaft zum bisher kaum untersuchten Orientierungsverhalten dieser Materialien auszunutzen und darauf aufbauend, linear polarisiertes Licht abstrahlende PLEDs zu konstruieren.

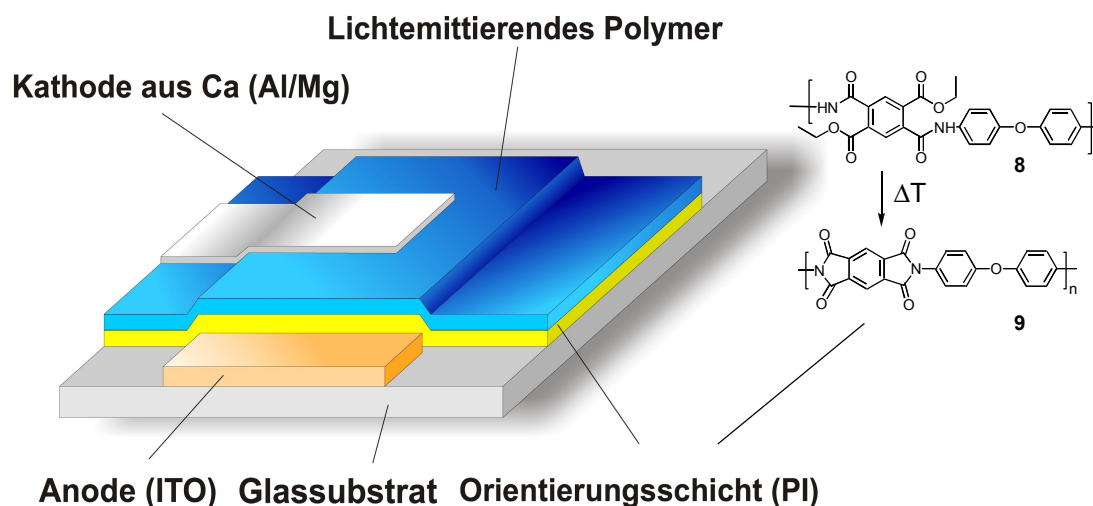


Bild 1.6: Prinzipieller Aufbau einer linear polarisiertes Licht abstrahlenden PLED (PoLED)

Der Aufbau einer lichtemittierenden Diode, die linear polarisiertes Licht ausstrahlt (PoLED)*, unterscheidet sich nicht wesentlich von dem herkömmlicher PLEDs, wie aus dem Vergleich von **Bild 1.4** mit **Bild 1.6** hervorgeht. Zwischen der aktiven Polymerschicht und der ITO-Anode befindet sich eine weitere Schicht (ein z.B. eines durch thermische Konversion hergestellten Polyimid (PI)), die zur Orientierung der Emitterschicht dient. In den von Meisel und Miteva konstruierten PLEDs wurde die PI-Schicht zusätzlich mit geeigneten Lochleitern (ST638, ST16/7 oder ST1163)^[45] dotiert, da das verwendete Polyimid selbst ein Isolator ist und ohne Dotierung eine nur unzureichende Ladungsinjektion zu beobachten ist.^[27,46-48]

* Im folgenden wird das Akronym PoLED für „polarized light-emitting diode“ verwendet.

Nach dem Aufschleudern der Polyimid-Vorstufe **8** wird das Substrat zur Bildung des unlöslichen Polyimids **9** erhitzt und im Anschluss analog zum Herstellungsverfahren konventioneller LCD-Displays mit einem Stück Stoff auf einer rotierenden Trommel gerieben. Das Emitterpolymer wird nachfolgend aufgeschleudert und das System wird nochmals erhitzt, um das lichtemittierende Polymer in die LC-Phase zu überführen, in der es sich dann entlang der Reibungsrichtung orientiert.

Bereits in diesem Stadium kann der Grad der Orientierung durch Messung der Absorption bzw. Photolumineszenzintensität parallel und senkrecht zur Reibungsrichtung bestimmt werden. Nach dem Aufdampfen der Kathode und Anlegen einer Spannung wird das Polarisationsverhältnis der Elektrolumineszenz bestimmt. Weitere Einzelheiten hierzu finden sich bei Meisel.^[49]

1.4 POLYFLUORENSYNTHESEN

Im Vergleich zur Stammverbindung PPP 2, zu der erste Syntheseveruche bis in das Jahr 1960 durch Kovacic et al.^[50] zurückreichen, stellen Polyfluorene eine verhältnismäßig junge Stoffklasse dar. Die in **Bild 1.7** dargestellte Übersichtstafel zeigt die verschiedenen synthetischen Möglichkeiten auf, die zur Darstellung der Substanzklasse der Polyfluorene PF 3 über die letzten Jahre hinweg zum Einsatz kamen. Aufgrund der unterschiedlichen Strategien erscheint weniger eine chronologische als eine nach Reaktionstyp geordnete Erörterung angebracht.

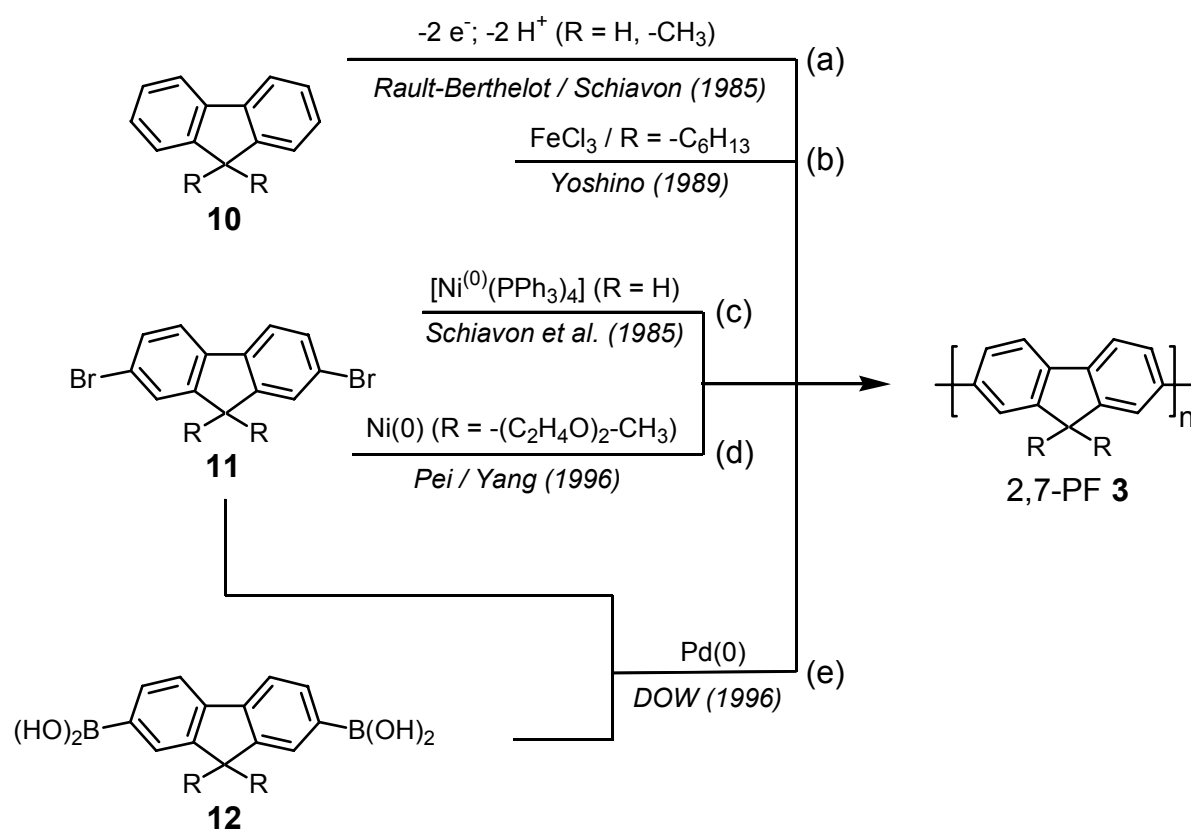


Bild 1.7: Darstellungsmöglichkeiten von Polyfluorenen PF 3

1.4.1 Oxidative Kupplung der Fluoreneinheit

Die Synthese eines unsubstituierten Polyfluorens PF 3 (R = -H) wurde erstmals 1985 durch Schiavon et al.^[51] und später durch Rault-Berthelot^[52] (R = -H, $-CH_3$) publiziert (**Bild 1.7a**). Beide Arbeitsgruppen richteten ihr Interesse auf das in diesen Jahren noch recht junge Forschungsgebiet der Synthese π -konjugierter, leitender Polymere, wobei sie die

Elektrochemie zur Darstellung von PF **3** ($R = H, -CH_3$) verwendeten, wie auch schon zur Herstellung unsubstituierter Polyphenylene, Polythiophene und anderer π -konjugierter Poly(hetero-)aromaten beschrieben.^[52-54] Das Monomer (Fluoren **10**, $R = H$) wird bei der Elektropolymerisation in einem organischen Lösungsmittel oder in einer bei Raumtemperatur flüssigen Salzmischung^[55] anodisch oxidiert und scheidet sich bei diesem Prozess auf der Elektrodenoberfläche ab. Der Polymerisationsprozess verläuft dabei über Radikalkationen; eine exklusiv *regioreguläre* Verknüpfung der Monomereinheiten über die Positionen 2 und 7 ist dabei nicht voll gewährleistet. Vor allem Rault-Berthelot et al. studierten in den Folgejahren die elektronischen Eigenschaften anodisch abgeschiedener Polyfluorene (kurzkettig, un- oder *monosubstituiert*), deren Anwendungspotenzial sie noch bis Mitte der 90er Jahre nur in der Modifikation von Elektroden sahen. Zahlreiche Publikationen bekunden das Interesse dieser Arbeitsgruppe an der Elektrochemie der un- bzw. nur gering löslichen Polyfluorenderivate.^[53,56-61]

Die erste Synthese eines 9,9-dialkylsubstituierten Polyfluorens wurde 1989 durch Yoshino et al. beschrieben^[62,63], die 9,9-dihexyl-substituiertes Fluoren **10** ($R = \text{Hexyl}$ -) in Chloroform mit Eisen(III)chlorid oxidativ kupplten und Polymerisate bis zu einem Molekulargewicht von $M_n \sim 5000 \text{ g/mol}$ ($P_n = 9-13$) erhielten (**Bild 1.7b**). Sowohl die elektrochemisch bewirkte oxidative Kupplung, als auch die Polymerisation mittels FeCl_3 führen neben einem recht niedrigen Polymerisationsgrad vor allem zu einer nicht vollständig *regioregulären* 2,7-Verknüpfung der Fluoreneinheiten. Die Strukturdefekte beeinflussen die optoelektronischen Eigenschaften (u.a. die Quanteneffizienz der Photo-/Elektrolumineszenz) außerordentlich stark, so dass diese Methoden zur Herstellung löslicher Polyfluorenderivate keine Bedeutung erlangten.

1.4.2 Übergangsmetallvermittelte Kupplung aromatischer Dihalogenide

Die zunehmende Verfügbarkeit effektiver Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden in der org. Chemie erwies sich als eine große Triebkraft in der Entwicklung neuer Synthesestrategien für Poly(*p*-phenylen)e und andere Poly(arylen)e. Vor allem Pd(0)-katalysierte Aryl-Aryl-Kreuzkupplungen nach *Suzuki*^[64-66] (Arylboronsäure plus Arylhalogenid oder -tosylat) und die Ni(0)-katalysierte bzw. vermittelte Kupplung nach *Yamamoto*^[67-72] (Arylhalogenid oder -tosylat plus Arylhalogenid oder -tosylat) erlangten in der Synthese π -konjugierter Polymere eine außerordentliche Bedeutung. So konnten z.B. hochmolekulare lösliche PPPs **4** (P_n bis zu 100), die den Prototyp kettensteifer „hairy-rods“ verkörpern, erstmals

durch Schlüter und Wegner et al. mittels repetitiver Suzuki-Kupplung dargestellt werden.^[73]

Die Methode fand, allerdings erst in jüngerer Zeit, Anwendung auf die Synthese löslicher Polyfluorenderivate PF 3, so z.B. durch LeClerc et al.^[74-78] und die *Dow Chemical Corp.*^[79-82]

Die Polykondensationsreaktion nach Suzuki erfordert zwei Monomere mit Funktionalitäten des Typs AA/BB bzw. ein Monomer des AB-Typs. Man koppelt zur Darstellung von PF 3 (R = Alkyl-), z.B. 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren 11 mit der korrespondierenden Diboronsäure 12, oder einem Diboronsäureester (**Bild 1.7e**).

Erst 1996 wurde die Darstellung von löslichem PF 3 (R = Alkyl-) mittels Yamamoto-Kupplung von Pei und Yang beschrieben,^[83] die in einer Variante der Ni(0)-vermittelten Kupplung aktiviertes Zink zur Reduktion eines Ni(II)-Komplexes benutzten (**Bild 1.7d**).

Die Reduktion eines Ni(II)-Salzes zur Ni(0)-Spezies kann ebenso auf elektrochemischen Weg erfolgen (**Bild 1.8**). Auf den Experimenten von Perichon et al. zur elektrochemischen Darstellung von Biarylen über die elektrochemische Generierung katalytisch aktiver Komplexverbindungen aufbauend,^[84] schieden Schiavon et al. bereits 1985 ausgehend von 2,7-Dibromfluoren 11 kathodisch Polyfluoren ab (**Bild 1.7c**). Dabei reduzierten sie Ni(II)-Salze in Gegenwart von Triphenylphosphin ((1.2) in **Bild 1.8**) und erzeugten damit den für die Aryl-Aryl-Kupplung reaktiven Ni(0)-Komplex.^[51] Die Gleichungen (1.3) und (1.4) in **Bild 1.8** beschreiben hierbei die Schritte der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung, wobei über den Mechanismus des 3.Schritts ((1.4) in **Bild 1.8**) bisher nur Vermutungen existieren. Da Schiavon et. al. keine solubilisierenden Substituenten am Fluoren-Körper verwendeten, erhielten sie naturgemäß kein lösliches Polymer.



Bild 1.8: Reaktionsfolge der nickelkatalysierten elektrochemischen Synthese unsubstituierter Polyfluorens nach Schiavon et al.^[51]

Prinzipiell entspricht die Syntheseroute dem Weg, den Pei und Yang dann später einschlugen,^[83,85] um lösliche Polyfluorene darzustellen und der auch in dieser Arbeit erfolgreich beschrritten wurde.

1.4.3 Mechanismus übergangsmetallvermittelter Aryl-Aryl-Kupplungen

Aryl-Aryl-Kupplungen aromatischer Systeme dienen zunächst zur Darstellung niedermolekularer Verbindungen und wurden dahingehend optimiert. Die Übertragung auf einen repetitiven Prozess zur Generierung von Makromolekülen erfordert im wesentlichen die Synthese geeigneter bifunktionaler Monomere des AA/BB- oder AB-Typs (z.B. für eine Kupplung nach Suzuki) oder Monomere des AA-Typs z.B. für Ni(0)-vermittelte Kupplungen nach Yamamoto. Ein kritischer Parameter für den repetitiven Prozess nach o.a. Methoden ist zumeist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels, da im Ggs. zur Kupplung monofunktionaler Aryle das resultierende Makromolekül oftmals ein anderes Lösungsverhalten aufweist als das zu Grunde liegende Monomer. Neben Kettenabbruchreaktionen, die z.B. durch Nebenreaktionen wie Dehalogenierung oder Deboronierung des funktionalisierten Monomers verursacht werden, kann das verwendete Lösungsmittel/-gemisch das erzielbare Molekulargewicht limitieren.

Im folgenden sollen die Mechanismen der beiden gegenwärtig am häufigsten zur Darstellung von Poly(arylen)en verwendeten Methoden etwas näher beleuchtet werden, wobei besonderes Gewicht auf die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten übergangsmetallvermittelten Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto gelegt wird. Beide Synthesemethoden erlauben die Darstellung regioregulärer 2,7-Dialkylpolyfluorene PF 3 mit – je nach Zielsetzung – unterschiedlich synthetischem Aufwand.

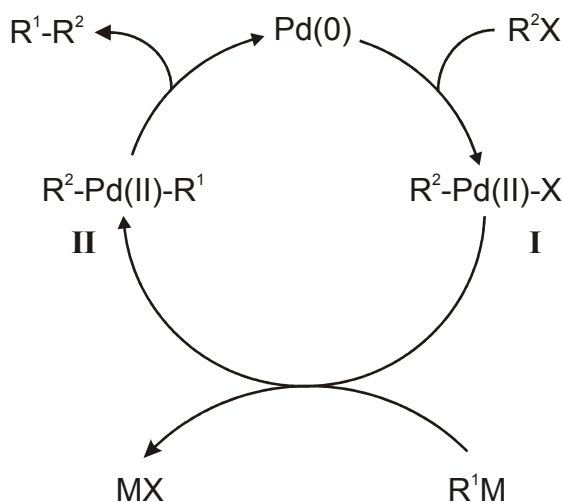


Bild 1.9: Vereinfachtes Schema einer übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplung nach Suzuki ($M = B(OR)_2$; $X = Br, I$; $R^{1,2} = \text{Aryl-}$)

Ein allgemeines Schema des katalytischen Zyklus von Übergangsmetallvermittelten Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen findet sich in **Bild 1.9** anhand der Pd(0)-katalysierten Suzuki-Kupplung. Die entscheidenden Reaktionsschritte sind die *oxidative Addition* gefolgt von einer *Transmetallierung* und die abschließende *reduktive Eliminierung*, die zum gewünschten Kupplungsprodukt R^1-R^2 führt. Bei Verwendung bifunktioneller Aryle (z.B. $X-R^2-X$ und $M-R^1-M$ bzw. $X-R^2-M$) erhält man das entsprechende Polymer, vorausgesetzt, dieses ist im Reaktionsmedium ausreichend löslich. Obwohl die einzelnen Teilschritte im Detail oft komplizierter sind, gilt mittlerweile die Beteiligung der Spezies **I** und **II** in **Bild 1.9** als sicher.^[64,86] Als Pd(0)-Katalysator wird meist $Pd^0(PPh_3)_4$ verwendet.

Die Ni(0)-vermittelte Polykondensation halogener Aromaten geht ursprünglich auf die 1971 durch Semmelhack et al. beobachtete Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen unter Verwendung von Bis-(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($Ni(COD)_2$)^[87] **13** als reaktiver, nullwertiger Nickelspezies zurück (1.5).^[88]

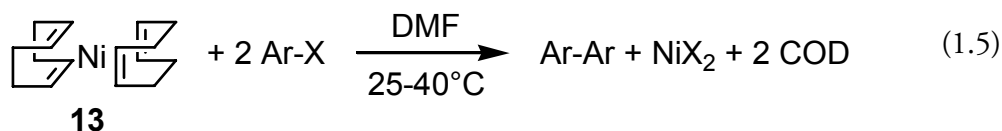


Bild 1.10: Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen mittels Ni(0) in DMF nach Semmelhack et al.

Die in **Bild 1.10** (1.5) dargestellte Reaktion zur C-C-Verknüpfung aromatischer Einheiten unter milden Bedingungen ist eine präparativ außerordentlich wertvolle Alternative zur damals häufig verwendeten Ullmann-Kupplung, die Cu-katalysiert unter wesentlich drastischeren Bedingungen verläuft.^[89]

Im Verlauf ihrer Studien zu elektrisch leitfähigen Polymeren machten Yamamoto et al. die Reaktion (1.5) zur Synthese π -konjugierter Polymere nutzbar und optimierten die Polykondensation durch Verwendung von 2,2-Bipyridyl (bpy) **14** als Hilfsfligand.^[68,70,90]

Detaillierte Untersuchungen zum Ablauf der Ni(0)-vermittelten Kupplung folgten allerdings erst geraume Zeit später durch Semmelhack,^[91] Yamamoto^[86] sowie Kochi et al.^[92] Während letztere im Verlauf der C-C-Bindungsknüpfung einen intermediären Radikalkomplex vermuten,^[92] sprechen die Studien Semmelhacks et al. und vor allem kinetisch/mechanistische Untersuchungen der Gruppe um Yamamoto für einen Reaktionsablauf mit den in **Bild 1.11** aufgeführten Teilschritten.

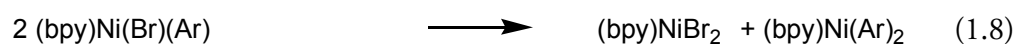
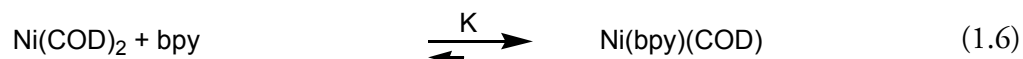
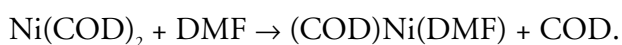


Bild 1.11: Teilschritte der übergangsmetallvermittelten Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto

Der Ligandenaustausch (COD vs. bpy) im ersten Reaktionsschritt (1.6) erfolgt mit hoher Geschwindigkeit, wobei das Gleichgewicht auf der Seite des gemischten Komplexes Ni(bpy)(COD) liegt ($K \sim 400$ bei 26°C).^[93] Jüngste Untersuchungen lassen zudem darauf schließen, dass der Reaktion (1.6) ein Ligandenaustausch zwischen Ni(COD)₂ und dem Lösungsmittel DMF vorgelagert ist:^[93]



Der nächste Schritt (1.7) besteht in der oxidativen Addition des Arylhalogenids Ar-Br an (bpy)Ni(COD), welche zum Komplex (bpy)Ni(Br)(Ar) **15** führt (Bild 1.12), der nachfolgend in (bpy)NiBr₂ und (bpy)Ni(Ar)₂ disproportioniert (1.8). Der Komplex (bpy)Ni(COD) ist gegenüber o.a. oxidativen Addition wesentlich reaktiver als das in der ursprünglichen Methode ohne Hilfsligand von Semmelhack et al. verwendete reine Ni(COD)₂.^[86]

Im letzten Schritt wird dann in einer reduktiven Eliminierung Biphenyl freigesetzt (1.9) (Bild 1.11 und Bild 1.12).

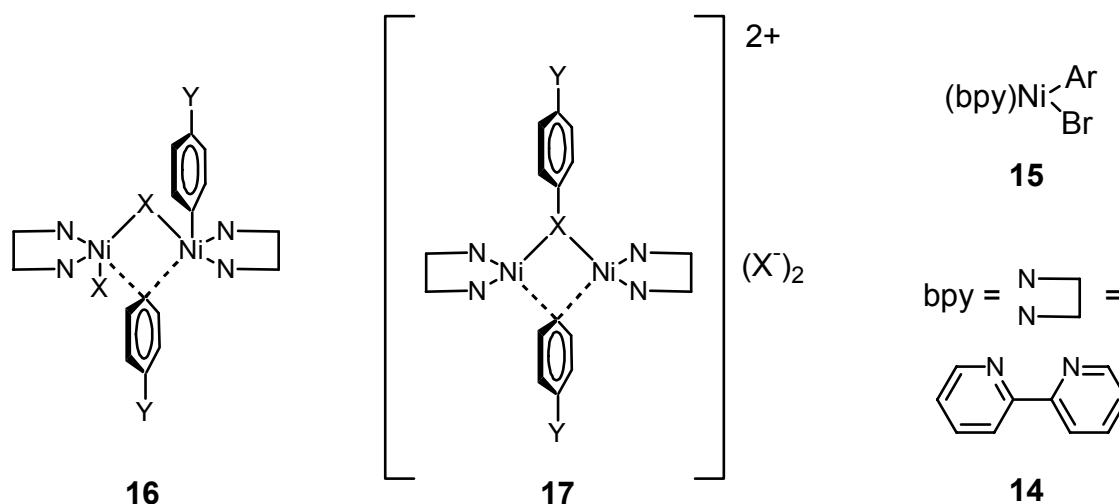


Bild 1.12: Mögliche Intermediate (Komplex 16 und 17) bei der Disproportionierung des Komplexes 15 im Verlauf der Yamamoto-Kupplung

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion ist unabhängig von der Konzentration des Arylhalogenids Ar-Br und 2. Ordnung bezüglich des Nickel-Komplexes (bpy)Ni(Br)(Ar) **15**.^{*} Eine Reaktion zwischen dem Komplex (bpy)Ni(Br)(Ar) **15** und Ar-Br unter Freisetzung des Kupplungsprodukts erscheint daher unwahrscheinlich.

Die Resultate legen den Schluss nahe, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kupplungsreaktion ((1.6)-(1.9)) ein *bimolekularer* Prozess unter Beteiligung des aus dem Intermediat (bpy)NiBr(COD) **15** hervorgegangenen Übergangszustands **16** ist (**Bild 1.12**). Die Beobachtung, dass sich die Biphenyl-Bildung (1.9) in **Bild 1.11** aus isoliertem (bpy)Ni(Br)(Ar) **15** in einem polaren Solvens wie DMF wesentlich schneller vollzieht als in einem unpolaren Lösungsmittel wie Toluol, weist andererseits auf die partielle Beteiligung eines ionischen Intermediats wie z.B. den Komplex **17** hin (**Bild 1.12**). Die Komplexe **16** und **17** konnten allerdings bisher weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden, so dass der eigentliche bimolekulare Disproportionierungsschritt, der zur Biphenylbildung führt, noch im Dunkeln bleibt.

Zur Synthese π -konjugierter Polymere mittels der Yamamoto-Kupplung wurde über einen langen Zeitraum hinweg ausschließlich DMF als Lösungsmittel verwendet,^[68,70] obwohl letzteres für die meist unpolaren Polymerisationsprodukte weniger geeignet ist und ein vorzeitiges Ausfällen des Produkts aus dem Reaktionsgemisch zur Folge hat. Es lassen sich aber problemlos Lösungsmittelgemische (z.B. wie das in dieser Arbeit verwendete DMF/Toluol-Gemisch im Verhältnis 1 : 4) einsetzen, so dass dies den Anwendungsbereich der Yamamoto-Kupplung nicht limitiert.

Bild 1.13 stellt die Ergebnisse der mechanistischen Untersuchungen zur Ni(0)-vermittelten Yamamoto-Kupplung nochmals vereinfacht analog zu **Bild 1.9** dar. Im Gegensatz zu Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki wird die Kupplung nach Yamamoto meist nicht katalytisch durchgeführt, sondern man verwendet stöchiometrische Mengen des Kupplungsreagenz Ni(COD)₂. Eine katalytische Durchführung ist aber möglich, wenn das entstehende NiX₂-Salz durch z.B. aktiviertes Zink wieder reduziert und damit in den Kreislauf zurückgeführt wird.^[94]

* Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion stellt die bimolekulare Disproportionierung des Komplexes (bpy)Ni(Br)(Ar) **15** dar. Die kinetischen Gleichungen der Gesamtreaktion können als Reaktion 2. Ordnung bezüglich [(bpy)Ni(Br)(Ar)] formuliert werden, ohne Berücksichtigung von [Ni(COD)₂].^[86]

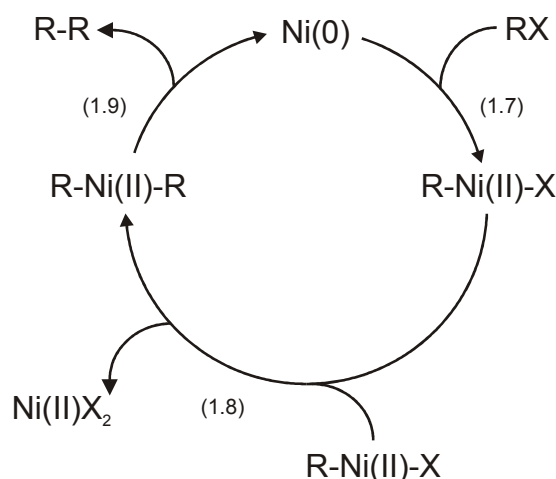


Bild 1.13: Vereinfachtes Schema einer Übergangsmetallkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplung nach Yamamoto ($R = \text{Aryl-}$)

1.4.4 Vergleich beider Synthesemethoden (Yamamoto- vs. Suzuki-Kupplung) für die Darstellung von Polyfluorenen

Obwohl die in dieser Arbeit vorgestellten Polymere ausschließlich durch eine Ni(0)-vermittelte Aryl-Aryl-Kupplung synthetisiert wurden, sollen beide Methoden kurz miteinander verglichen werden.

Ein nicht näher erörtertes Problem bei der Synthese π -konjugierter Polymere mittels einer Polykondensationsreaktion ist das oftmals am Kettenende verbleibende Halogen, so z.B. meist Bromid im Fall einer Yamamoto-Kupplung bzw. Bromid und/oder $-\text{B}(\text{OH})_2$ im Fall einer Kupplung nach der Suzuki-Methode. Selbst geringe Konzentrationen wirken sich mit Blick auf eine Anwendung dieser Polymere in PLEDs negativ auf die Lebensdauer der Emitterschicht aus.^[95] Endständiges Halogen wirkt in diesem Fall als „Ladungsfalle“ und kann sich als freies Radikal abspalten. Die Emitterschicht wird durch das Vorhandensein derart reaktiver Spezies sukzessive angegriffen, so dass das Ziel jeder Synthese eines π -konjugierten Polymers die Minimierung solcher Endfunktionalitäten sein sollte. Leider sind die Mittel zu diesem Zweck sehr beschränkt und sowohl die Übergangsmetallvermittelte Kupplung nach Yamamoto als auch die Suzuki-Kupplung lassen keine direkte Kontrolle darüber zu. Im Rahmen der Diskussion über die Ursachen des Abbruchs Ni(0)-katalysierter Polykondensationen zur Synthese von PPP-Derivaten 4 fanden Schlüter und Wegner oligomere PPPs 4 ($P_n < 15$) mit den unterschiedlichen Endgruppenkombinationen H/H, H/Br und Br/Br.^[73] An mittels Suzuki-Kupplung hergestellten oligomeren PPPs 4 fand man diese Endgruppen zunächst nicht. Witteler

fürte jedoch im gleichen Zeitraum Endgruppenanalysen an diesen Systemen durch und fand, dass Boronsäurereste $-B(OH)_2$ zwar schnell abgebaut werden, aber dennoch bei kleinem Polymerisationsgrad nachweisbar sind.^[96] Über die Konzentration an endständigem Bromid wird keine Aussage getroffen. Dagegen zeigen neuere Untersuchungen an Polyfluorenen PF 3, dass über Suzuki-Kupplung hergestellte Polymere noch ca. 5-20 ppm endständigen Bromids enthalten, obwohl das Rohprodukt der Polymerisation durch Lithiierung und Zusatz von Benzolboronsäure nachbehandelt wurde.^[97]

Bei geeigneter Reaktionsführung (z.B. Abbruch der Reaktion durch Säurezusatz) sollen über Ni(0)-katalysierte Aryl-Aryl-Kupplungen hergestellte π -konjugierte Polymere nach Yamamoto dagegen endgruppenfrei sein.^[70]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu diesem thematischen Komplex keine detaillierten Studien durchgeführt, jedoch stellten Schmitt et. al. bei Untersuchungen mittels MALDI-TOF-MS an PF2/6 (P1) fest, dass das über eine Yamamoto-Kupplung synthetisierte Polymer z.T. noch endständiges Bromid enthält, wenn auch nur in geringem Ausmaß.^[98] Die Ergebnisse legen jedoch zumindest den Schluss nahe, dass bei entsprechender Reaktionsführung (z.B. Zusatz eines monofunktionellen Endgruppenreagenz wie Brombenzol) und saurer Aufarbeitung des Rohprodukts die Konzentration endständiger Gruppen bei Ni(0)-vermittelten Kupplungsreaktionen minimiert werden kann.

Weitere Vor- und Nachteile der beiden Aryl-Aryl-Kupplungsmethoden sind stichwortartig nachstehend zusammengefasst:

Yamamoto-Kupplung:

- + liefert hochmolekulare Polymere (z.B. P16 mit $M_n = 200000 \text{ g mol}^{-1}$)
- + geringe Konzentration an Polymerendgruppen (Halogenid)
- erlaubt nur die Synthese statistischer Copolymere
- kostspielig durch stöchiometrischen Einsatz von $Ni(COD)_2$ (sofern Reaktionsführung nicht katalytisch ist)

Suzuki-Kupplung:

- + präparativ einfach durchführbar
- + Reaktion erfordert nur katalytische Mengen des Kupplungskatalysators
- + größere Kompatibilität mit weiteren, im Monomer vorhandenen funktionellen Gruppen (Toleranz von z.B. $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$)
- erfordert i.a. einen weiteren Reaktionsschritt zur Entfernung der Endgruppen
- erzielbare Molekulargewichte M_n sind geringer im Vgl. zur Yamamoto-Kuppl.

1.5 AUFGABENSTELLUNG

Basierend auf dem Kenntnisstand über *n*-alkylsubstituierte Polyfluorenderivate, die meist mittels Suzuki-Kupplung dargestellt wurden (z.B. PF8 (P2) von *Dow Chemical Corp.*), soll systematisch ein Portfolio neuer alkylsubstituierter Polyfluorene PF 3 (Homo- und Copolymere) synthetisiert werden. Im Vordergrund steht die Untersuchung des Einflusses des jeweiligen Alkylsubstituenten auf die optischen Eigenschaften in Lösung und im Festkörper, sowie auf die Phasenübergangstemperatur. Die Reaktionsbedingungen der Yamamoto-Kupplung zur Darstellung von Polyfluorenen werden auf die Erzielung möglichst hochmolekularer Derivate optimiert, um in Molekulargewichtsbereiche zu kommen, die mit der Suzuki-Kupplung nicht erreicht werden. Dazu wird zunächst eine effiziente Monomersynthese entwickelt, die es ermöglicht, die Substanzen im Gramm-Maßstab zu erhalten.

Neben den wenigen bekannten, mit linearen Seitenketten substituierten Polyfluorenen wird der Schwerpunkt auf die Synthese weitestgehend unbekannter, verzweigt-kettig substituierter Polyfluorene gelegt; Unterschiede in den optischen Eigenschaften dieser neuen Derivate werden untersucht. Vor allem mit Blick auf die bei π -konjugierten Systemen oftmals zu beobachtende Tendenz zur Excimer-Bildung im Festkörper, die einen signifikanten Einfluss auf die Emissionseigenschaften und damit auf die Farbstabilität der Polymere hat, wird nach geeigneten Alkylsubstituenten gesucht, die intermolekulare Wechselwirkungen auf ein Minimum reduzieren. Eng damit verbunden ist die Fragestellung, inwieweit sich durch Variation der Alkylsubstituenten intra- und intermolekulare Ordnungseffekte in Polyfluorenen unterdrücken lassen (die Bildung der sog. β -Phase, siehe Kapitel 2.3).

Die dargestellten PF-Derivate werden auf ihre Eignung zur Verwendung in PLEDs und in PolLEDs mit linear polarisierter Abstrahlung getestet. Die bei der Verwendung der PF-Derivate in lichtemittierenden Dioden mit unpolarisierter Abstrahlung erzielten Ergebnisse sowie die bei der Orientierung der PF-Derivate gewonnenen Erkenntnisse (z.B. Übergangstemperatur, Polarisationsverhältnis, Excimer-Bildung) fließen in die Synthese neuer Derivate ein.

In einem weiteren Schritt wird versucht, durch chemische Modifikation die Ladungstransporteigenschaften von Polyfluorenen für die Verwendung in PLEDs/PolLEDs zu verbessern, ohne die für die Verwendung in PolLEDs notwendigen Eigenschaften, wie z.B. die Flüssigkristallinität, zu beeinträchtigen.

Die Verwendung chiraler Alkylseitenketten soll zudem die bislang unbekannte Klasse chiral-substituierter Polyfluorene erschließen, deren chiroptische Eigenschaften (Circulardichroismus, CPPL, CPEL) dann studiert werden.

2 ALKYLSUBSTITUIERTE POLYFLUORENE

2.1 SYNTHESE DER POLYMERE

Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polyfluorene PF 3 wurden mittels der in **Kapitel 1.4.3** beschriebenen Ni(0)-vermittelten Yamamoto-Kupplung dargestellt (**Bild 2.1**, Gl.(2)). Die Methode wurde der Suzuki-Kupplung vorgezogen, da man hierbei zur Polykondensation nur ein difunktionelles Monomer benötigt, das zudem verhältnismäßig leicht durch Alkylierung von 2,7-Dibromfluoren zugänglich ist^[99] (**Bild 2.1**, Gl.(1)). Sofern das erforderliche Alkylbromid kommerziell nicht erhältlich war, wurde es aus dem korrespondierenden primären Alkohol synthetisiert.

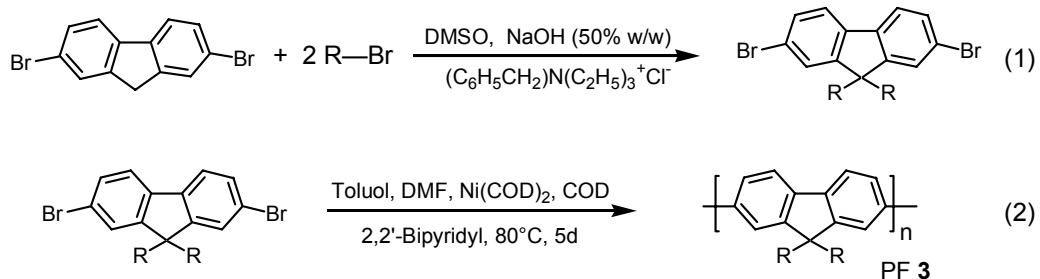
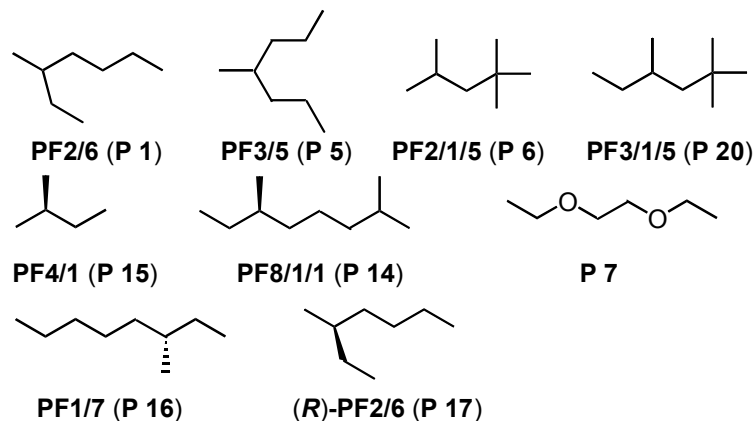


Bild 2.1: Allgemeine Syntheseroute zu Poly(9,9-dialkylfluoren)en mittels Yamamoto-Kupplung



R = -C₄H₉(PF4-12, P9); n-C₆H₁₃(PF6-10, P8); n-C₈H₁₇(PF8, P2);
n-C₈D₁₇(P3); n-C₁₀H₂₁(P4); n-C₁₂H₂₅(PF4-12, P9);

Bild 2.2: Substitutionsmuster der nach Bild 2.1 dargestellten Monomere und den daraus dargestellten Polymeren

Mit den in **Bild 2.2** aufgeführten Substituenten $-R$ konnten 9,9-dialkylsubstituierte Polyfluorene mit Molekulargewichten im Bereich von $M_n = 3 \times 10^4 - 2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ dargestellt werden (GPC in THF mit Polystyrol als Referenz). Die mittels Yamamoto-Kupplung erzielbaren Molekulargewichte liegen somit zum Teil erheblich höher als bei der Darstellung vergleichbarer Verbindungen mittels Suzuki-Kupplung.^[76,77]

Sowohl das Molekulargewicht als auch die Löslichkeit der resultierenden Polymere zeigten erwartungsgemäß eine große Abhängigkeit von der Länge der Alkylseitenkette, ein Optimum wird für 6-10 Kohlenstoffatome pro Seitenkette erreicht. Alle dargestellten Polyfluorene (P1-P22) sind in Toluol und verwandten aromatischen Lösungsmitteln, in THF, sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen wie z.B. CH_2Cl_2 oder CHCl_3 löslich. Neben den in **Bild 2.2** aufgeführten Homopolymeren wurden auch einige statistische Copolymere, bestehend aus zwei unterschiedlich substituierten Monomereinheiten (**Kapitel 2.5**), sowie chiral-substituierte Polyfluorene synthetisiert (**Kapitel 3**). Die für Polykondensationsreaktionen typische Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität D) von $M_w / M_n \geq 2$ konnte durch eine Extraktion des Polymerisats bei vielen Verbindungen auf $D = 1,5$ verringert werden, da dadurch auf einfache Weise oligomere Bestandteile entfernt wurden. Die Untersuchung von fünf Polymerproben aus unterschiedlichen Polymerisationsansätzen auf Nickel-Rückstände mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ergab einen Nickelgehalt von weniger als 1 ppm, d.h. der Ni-Gehalt lag unterhalb der Nachweisgrenze dieser Methode.^[100] Die Synthese des mit perdeuterierten Seitenketten substituierten PF8 (**P3**) erfolgte zur Kontrastverbesserung für Untersuchungen der Grenzschicht zwischen Polymer und Polyimid-Orientierungsschichten mittels Neutronenbeugung. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen allerdings noch aus.

2.2 SUBSTANZKLASSENÜBERGREIFENDE EIGENSCHAFTEN

2.2.1 Optische Eigenschaften

Die hier vorgestellten alkylsubstituierten Polyfluorene besitzen sehr ähnliche optische Eigenschaften, vor allem in isotroper Lösung, mit Einschränkungen auch im Festkörper. Diese substanzklassenübergreifenden Eigenschaften sollen daher zunächst allgemein qualitativ erläutert werden. Das Absorptionsmaximum aller Polyfluorene befindet sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper bei 383-389 nm mit einem Extinktionskoeffizienten ϵ von z.B. $38000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für PF2/6 (**P1**) (CHCl_3 -Lsg.). Die

Emissionsspektren weisen in Lösung ein Maximum bei 415-420 nm auf, begleitet von zwei vibronischen Progressionsbanden bei 438-445 nm und 470-475 nm. Die Photolumineszenzspektren des Festkörpers können dagegen stärker variieren, in Abhängigkeit von der Länge und dem Verzweigungsgrad der verwendeten Alkylsubstituenten. Für Poly(9,9-bis(2-ethylhexylfluoren)-2,7-diyl) PF2/6 (P1) sind jedoch (siehe Bild 2.3) die PL-Spektren in verdünnter Lösung und im Film nahezu identisch. Die geringere Intensität des 0-0-Peaks ist auf Selbstabsorptionseffekte zurückzuführen. Für andere PFs (z.B. Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl) (P2)) treten jedoch Unterschiede in den PL-Spektren in Lösung bzw. im Festkörper auf (siehe Kapitel 2.3).

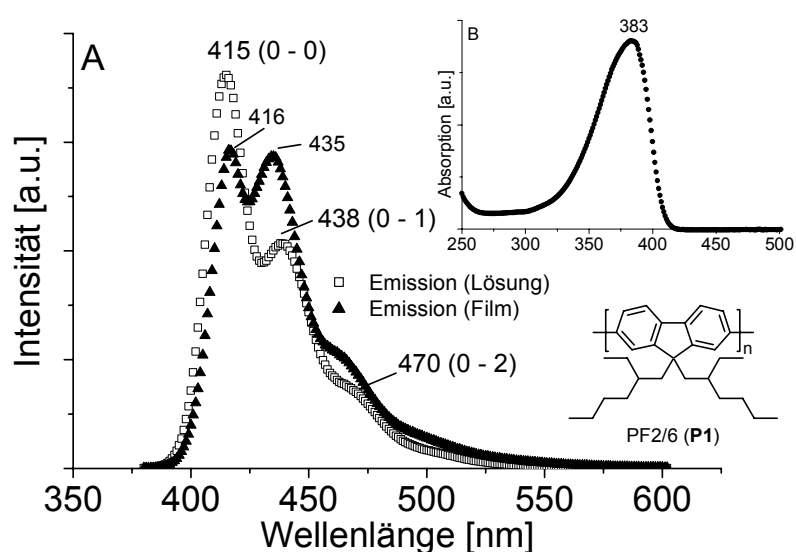


Bild 2.3: Photolumineszenzspektren und UV-Vis-Spektrum des Polyfluorens P1
 (A) Fluoreszenz in CHCl_3 -Lösung und im Festkörper
 (B) Absorptionsspektrum in CHCl_3

Die Stokes-Verschiebung beträgt somit bei allen Polyfluorenen ca. 30 nm und ist damit doppelt so groß wie beim PIDF 5 bzw. etwa dreimal so hoch wie beim LPPP 6.

Exemplarisch sind in Bild 2.3 Absorptions-/ Photolumineszenzspektren des Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl)s PF2/6 (P1) aufgeführt. Diesem Polymer kommt im Vergleich zu den restlichen dargestellten Verbindungen in dieser Arbeit eine besondere Bedeutung zu, da dessen Eigenschaften mit Bezug auf die Verwendung in LEDs mit polarisierter Abstrahlung zum jetzigen Zeitpunkt das mit dieser Substanzklasse erzielbare Optimum repräsentieren. Das Absorptionsmaximum dieses verzweigt-kettig substituierten Polyfluorens befindet sich bei 383 nm (3,24 eV). In Lösung wie im Film liegen die

Emissionsmaxima des PF2/6 (**P1**) im Bereich von ca. 415-416 nm (0-0), begleitet von einer vibronischen Progression bei etwa 435/438 nm (0-1) und ca. 470 nm (0-2).

Die geringe hypsochrome Verschiebung um 6 nm in der Absorption des PF2/6 (**P1**) im Vergleich zu Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-2,7-diyl) (**P2**) ($\lambda_{\text{max}} = 389$ nm) lässt sich einem geringfügig erhöhten Torsionswinkel zwischen den Monomereinheiten zuordnen, der auf den sterisch anspruchsvolleren Ethylhexyl-Substituenten zurückzuführen ist. Ähnliches wird auch bei einem ethylhexyl-substituierten Polyindenofluoren PIDF 5 (Formel siehe Seite 3) beobachtet.^[10]

Die PL-Quantenausbeuten der Polyfluorene in Lösung betragen laut Pei und Yang ca. 80%,^[83] im Festkörper variieren diese im Bereich von 25-73%.^[83,101,102] Klärner et al. ermittelten aus der Extrapolation der Absorptionsmaxima von einer homologen Serie von Oligofluorenen die effektive Konjugationslänge zu $n_{\text{eff}} = 11,8$, und damit zu ca. 24 Phenylen-Einheiten.^[103] Die sogenannte effektive Konjugationslänge gibt dabei an, mit welcher Moleküllänge eine Konvergenz der optischen Eigenschaften gegen die der des entsprechenden Polymers auftritt.

2.2.2 Thermische Analyse / Viskositätsmessungen / Molekulargewichtsbestimmung

Neben den optischen Eigenschaften der Polyfluorene ist vor allem ihre Fähigkeit, thermotrop flüssigkristalline Phasen in der Schmelze auszubilden, ein hervorstechendes Merkmal dieser Verbindungsklasse. Mit Blick auf die Verwendung dieser Substanzen in LEDs mit polarisierter Abstrahlung, die zuvor eine Ausrichtung des Polymers, z.B. auf geriebenen Orientierungsschichten erfordert, stellt die Charakterisierung bzgl. der Übergangstemperaturen in die flüssigkristalline Phase ($T_{\text{c} \rightarrow \text{LC}}$) ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Verwendbarkeit dar. Übergangstemperaturen oberhalb von 200°C ziehen meist eine verringerte Quanteneffizienz in Elektrolumineszenz nach sich, da sich bei diesen Temperaturen über die Zeitspanne des Ausrichtungsprozesses hinweg bereits Degradationserscheinungen bemerkbar machen.^[49,104,105] Andererseits sollte die „eingefrorene“ LC-Phase auch unter Umgebungsbedingungen stabil bleiben, d.h. mit Blick auf zukünftige Applikationen oberhalb von 100°C liegen. Die meisten der hier dargestellten Polyfluorene besitzen Übergangstemperaturen $T_{\text{c} \rightarrow \text{LC}}$ im Bereich von 100-250°C, abhängig vom Molekulargewicht und dem Substitutionsmuster. Die thermogravimetrische Analyse weist bei den meisten Verbindungen eine außerordentlich hohe Temperaturstabilität bis

ca. 400°C auf; nur sehr niedermolekulare Polyfluorene im Bereich von $M_n = 10^4$ - $1,5 \times 10^4 \text{ gmol}^{-1}$ zeigten bereits einen Gewichtsverlust oberhalb von 360°C.

Die Bestimmung der Übergangstemperatur $T_{C \rightarrow LC}$ erfolgte in vielen Fällen rein optisch unter dem Polarisationsmikroskop. Die meisten hochmolekularen Polyfluorene weisen keinen ausgeprägten Glasübergang auf, die Phasenübergänge sind im DSC-Thermogramm oft nur schwer zu beobachten.^[81]

Nachfolgend sind aber klar auswertbare DSC-Thermogramme für PF2/6 (P1) abgebildet. PF2/6 (P1) kristallisiert nicht beim Erhitzen und weist einen $T_{C \rightarrow LC}$ Phasenübergang bei 167°C auf (Bild 2.4), beim Abkühlen ist der Phasenübergang $T_{LC \rightarrow C}$ bei 132°C zu beobachten. PF2/6 (P1) beginnt bereits bei ca. 155°C zu erweichen.

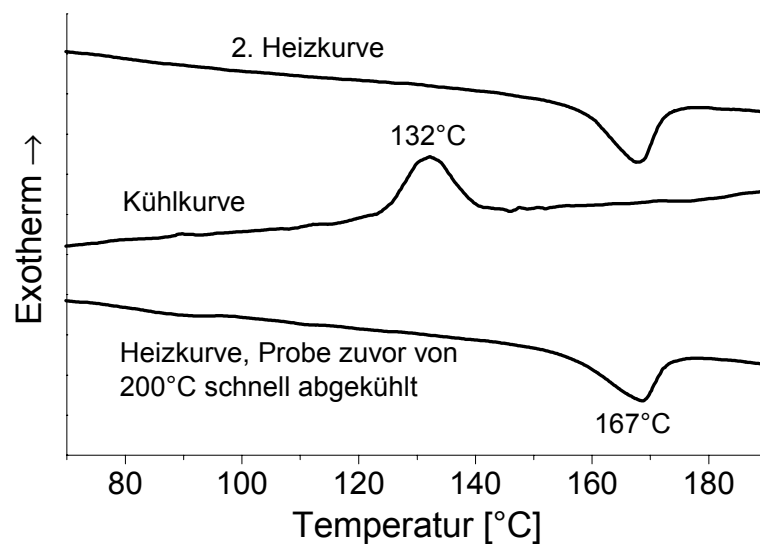


Bild 2.4: DSC-Thermogramm von PF2/6 (P1)

Oberhalb der Übergangstemperatur kann unter dem Polarisationsmikroskop eine doppelbrechende und damit flüssigkristalline Phase identifiziert werden, die nach dem Abkühlen der Probe erhalten bleibt (Bild 2.5).

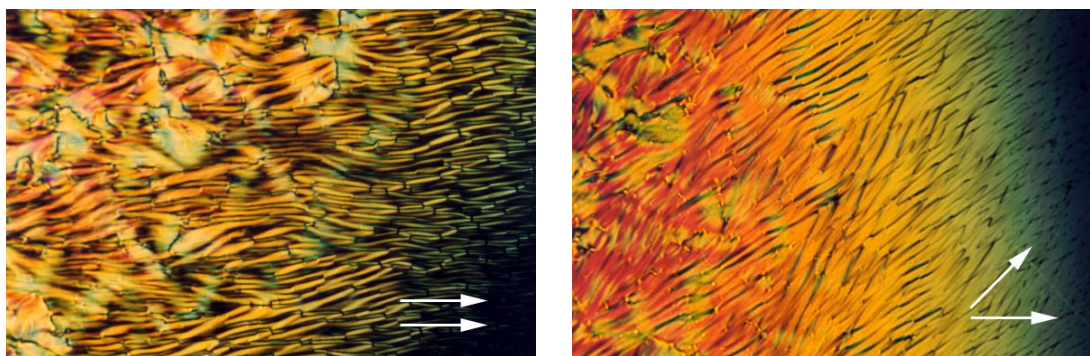


Bild 2.5: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines gescherten und getemperten Tropffilms des Polymers PF2/6 (P1) / Links: Polarisator und Analysator parallel / Rechts: Analysator um 45° gedreht

Neben den typischen Schlieren-Texturen einer nematischen Phase sind in den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen eine Vielzahl von Disklinationen erkennbar, in denen der molekulare Direktor durch das Scheren der Proben parallel zum Analysator steht.

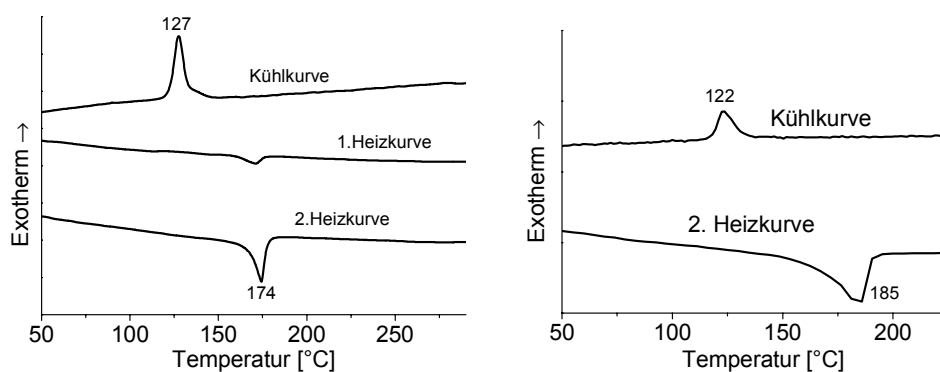


Bild 2.6: DSC-Thermogramme von PF8 (P2) (links) und Poly(9,9-bis(3,6-dioxaoctyl)-fluoren-2,7-diyl) (P7) (rechts)

PF8 (P2) mit einem Molekulargewicht von $M_n = 150 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ zeigt beim Aufheizen bei ca. 174°C einen Phasenübergang (Bild 2.6 links). Bei einem Molekulargewicht von $M_n = 86000 \text{ g mol}^{-1}$ liegt dieser Phasenübergang dagegen bei ca. 156°C.^[26] Die Phasenübergangstemperatur erhöht sich auf etwa 185°C, wenn jeweils zwei -CH₂-Gruppen der Seitenketten durch Sauerstoff ersetzt werden, wie dies an einem Bis(3,6-dioxaoctyl)-substituierten Derivat (P7) demonstriert werden kann (Bild 2.6 rechts). Die sauerstoffhaltigen Seitenketten verleihen dem PF-Derivat P7 zwar eine etwas höhere Polarität im Vergleich zu anderen alkylsubstituierten Polyfluorenen, P7 ist jedoch noch nicht in polaren Solventien wie Methanol oder Wasser löslich.

Zur Untersuchung der Molekulargewichtsabhängigkeit der Übergangstemperatur $T_{C \rightarrow LC}$ wurde eine Polymerprobe PF2/6 (P1) mittels präparativer HPLC in fünf Fraktionen separiert und die Phasenübergangstemperatur jeder dieser Fraktionen bestimmt. Der Vergleich der DSC-Thermogramme der hochmolekularen Fraktion F1 mit $M_n = 373000 \text{ g mol}^{-1}$ mit dem der niedermolekularen Fraktion F5 ($M_n = 62000 \text{ g mol}^{-1}$) weist eine in Anbetracht des fünfmal höheren Molekulargewichts verhältnismäßig geringe Temperaturdifferenz $\Delta T_{C \rightarrow LC}$ von 17°C aus (Bild 2.7). Die Übergangstemperatur $T_{C \rightarrow LC}$ konvergiert für das hier betrachtete PF2/6 (P1) gegen ca. 180°C .

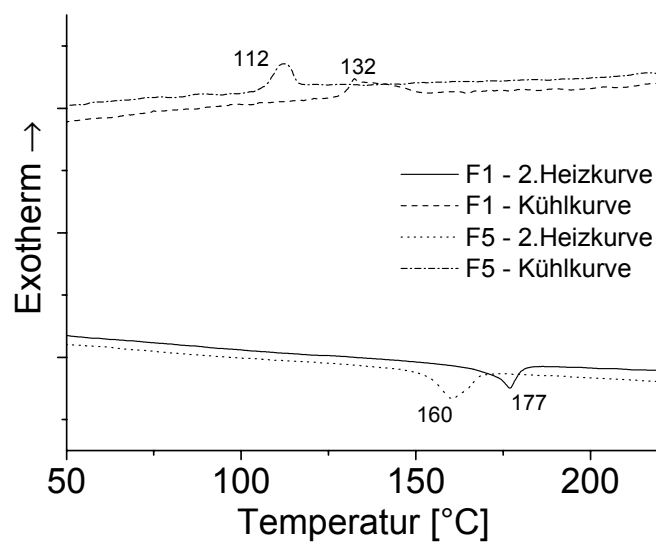


Bild 2.7: DSC-Thermogramme einer hoch- und niedermolekularen Fraktion des Polymers PF2/6 (P1)

Ein Vergleich der aus GPC-Daten gewonnenen Molekulargewichte dieser Proben mit den durch statische Lichtstreuung ermittelten Werten^[28] zeigt, dass die auf konventionelle Polystyrol-Standards bezogenen Ergebnisse ca. um einen Faktor 1,8 abweichen (Tabelle 2.1). Grell et. al. geben in der Literatur einen Faktor von 2-3 an.^[106]

Tabelle 2.1: Vergleich der mittels GPC und statischer Lichtstreuung ermittelten Molekulargewichte

Polymer-Fraktion PF2/6 (P1)	Statische Lichtstreuung M_w [$\text{g mol}^{-1} \cdot 10^{-3}$]	GPC M_n [$\text{g mol}^{-1} \cdot 10^{-3}$]	GPC M_w [$\text{g mol}^{-1} \cdot 10^{-3}$]	M_w/M_n	$M_w(\text{GPC})$ / $M_w(\text{SL})$
F0	—	110	246	2,22	—
F1	253	373	455	1,22	1,8
F2	146	253	308	1,22	2,1
F3	125	154	210	1,37	1,7
F4	89	101	165	1,64	1,8
F5	—	62	138	2,22	—
Polymer					
P4	81	69	171	2,47	2,1

Da das Molekulargewicht der Polymerproben einen erheblichen Einfluss auf die Viskosität der Substanz in flüssigkristalliner Phase besitzt und sich zudem herausstellte, dass Proben mit einem Molekulargewicht im Bereich von $M_n = 60000\text{-}100000 \text{ g mol}^{-1}$ (GPC) besonders gut zur Ausrichtung auf Polyimidschichten geeignet waren,^[105] wurde von einigen Polyfluorenen die Grenzviskosität η in Toluol bestimmt (Tabelle 2.2). Dies geschah unter der Annahme, dass die Viskosität in Lösung mit der Viskosität in der LC-Phase der Polymere korreliert ist.

Tabelle 2.2: Grenzviskositäten von Polyfluorenen unterschiedlichen Molekulargewichts

Polymer	Grenzviskosität η [dl g^{-1}]	M_n [g mol^{-1}]
PF2/6 (P1)	1,96	193 000
PF2/6 (P1)	1,55	83 500
PF2/6nap9* (P22)	0,46	12 100
PF7/1 (P16)	1,74	203 000
PF2/1/6am2* (P21)	1,26	70 800

Wie zu erwarten, zeigen Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht eine entsprechend geringere Viskosität in Lösung. Polymer PF2/6 (P1) mit einem $M_n = 193000 \text{ g mol}^{-1}$ ließ sich z.B. außerordentlich schlecht auf Polyimidschichten ausrichten, während man mit dem

* siehe Kapitel 2.7

gleichen Polymer mit einem M_n im Bereich von 60000-100000 g mol^{-1} dagegen hervorragende Ergebnisse erzielen konnte.^[49]

2.3 ORDNUNGSEFFEKTE IN ALKYL SUBSTITUIERTEN POLYFLUORENEN

Der ausgedehnte Chromophor eines kettensteifen, π -konjugierten Polymers tritt im Festkörper häufig in Wechselwirkung mit dem delokalisierten π -System der benachbarten Polymerstränge. Diese Wechselwirkung, die man oft als *Aggregation* bezeichnet, sofern die Wechselwirkung im elektronischen Grundzustand erfolgt, kann die optoelektronischen Eigenschaften des Polymers signifikant beeinflussen, d.h. zu einer unerwünschten Rotverschiebung der Emission führen. Demgegenüber steht eine Wechselwirkung des angeregten Zustands einer Polymerkette mit dem Grundzustand eines oder mehrerer räumlich benachbarter Polymerstränge, die zu *Excimeren* führt (engl. „excited dimer“). Excimere führen ebenso zu einer Rotverschiebung des Emissionsspektrums^[107] und können die Effizienz der Elektrolumineszenz in PLEDs verringern (durch strahlungslose Desaktivierung des angeregten Excimer-Zustands).^[108,109] Stark verbreiterte, rotverschobene Emissionsbanden von Aggregaten und Excimeren sind häufig in den Filmemissionsspektren π -konjugierter Polymere zu beobachten, da dort ein effizienter Energietransfer zum energetisch tiefer liegenden Aggregat- oder Excimer-Zustand stattfinden kann (Förster-Transfer).^[110-114] Daneben soll explizit der Begriff *Agglomeration* nur dann verwendet werden, wenn bei einer Zusammenlagerung von Polymerketten im Festkörper keine elektronische Wechselwirkung auftritt (**Bild 2.8**).

1. Agglomeration
(keine π - π -Interaktion)
2. π - π -Interaktion
 - a. Aggregation
(Grundzustands-Wechselwirkung)
 - b. Excimere
(Wechselwirkung im angeregten Zustand)

Bild 2.8: Wechselwirkungsmöglichkeiten π -konjugierter Polymere im Festkörper, bzw. in konz. Lösung

Während die Excimeren-Bildung^[108] in π -konjugierten Polymeren wie z.B. dem PPV **1**^[115,116] bereits seit langem diskutiert wird und die Ausbildung von Aggregaten in Derivaten des LPPP **6** ($R_1 = \text{Alkyl-}$; $R_2 = \text{H}$) für eine breite, gelbe Emission im Festkörper verantwortlich

ist,^[13] war lange Zeit unklar, ob eine Aggregat- oder Excimer-Bildung die Ursache der Rotverschiebung des Festkörperemissionsspektrums bei Polyfluorenen ist (**Bild 2.9 (D)**). Auf der Grundlage der Beobachtung, dass bei Verwendung eines für Polyfluorene bedingt geeigneten („schlechten“) Lösungsmittels wie Cyclohexan oder dem langsamen Erwärmen eines auf 80 K abgekühlten Films des Polyfluorens PF8 (**P2**) im Absorptionsspektrum eine rotverschobene, zusätzliche Bande bei 437 nm auftaucht, machte man zunächst die naheliegende Annahme, diese neue Bande einer Aggregation des Polymers zuzuordnen, d.h. einer zusätzlichen π - π -Interaktion im Grundzustand und damit einem *intermolekularen* Effekt.^[117] Dieses in der Literatur lange Zeit als Aggregat-Bande bezeichnete Phänomen^[106] lässt sich ebenfalls auf einfache Weise durch Zusatz eines „Nicht-Lösungsmittels“ wie z.B. Methanol zu Lösungen von PF8 (**P2**) in Chloroform induzieren. Die dabei zu beobachtende zusätzliche Absorptionsbande bei ca. 437 nm tritt dann sehr deutlich in Erscheinung (**Bild 2.9 (A)**). Für eine nähere Untersuchung dieses Verhaltens von PF8 (**P2**) ist es zunächst erforderlich, sich ein Bild über die Geometrie der Polymerkette zu machen. Obwohl nur unzureichende Strukturdaten über Polyfluorene PF **3** in Lösung und im Festkörper vorliegen (mit Ausnahme der in **Kapitel 2.4.2** vorgestellten Ergebnisse zur Struktur *orientierter* PF2/6 (**P1**))-Schichten, scheint es gerechtfertigt, Strukturdaten der Stammverbindung PPP **1** bzw. von PPP 4-Derivaten für eine Betrachtung der Konformation von Polyfluorenketten heranzuziehen. Der Torsionswinkel zwischen benachbarten Phenylringen beträgt bei unsubstituiertem PPP **1** 23° und steigt bis auf 60-80° bei 2,5-dialkylsubstituierten PPP 4-Derivaten an (in Abhängigkeit von der Kettenlänge), was zu einer deutlichen Verminderung der π -Konjugation führt.^[118-121] Demgegenüber hat eine Substitution an der 9-Position des Fluorenmonomers keinen bzw. nur einen marginalen Einfluss auf den Torsionswinkel benachbarter Monomereinheiten, bedingt durch die große Distanz von C(9) zur Polymerkette. Auf der Basis von ab-initio Rechnungen (unter Vernachlässigung von Substituenten in 9-Position) wurde der Dihedralwinkel zwischen benachbarten Fluoren-Monomereinheiten zu 35° berechnet.^[122] In Übereinstimmung mit Strukturuntersuchungen an orientierten PF2/6 (**P1**)-Filmen und -Fasern^[122] (**Kapitel 2.4.2**) liegen die Fluoren-Bausteine der Polyfluoren-Hauptkette damit in einer leicht verdrillten Konformation vor. Röntgenbeugungsexperimente an gezogenen Fasern des PF8 (**P2**) lassen jedoch auf die Existenz einer hochgeordneten, planaren „Zickzack“-Konformation dieses Polymers in kristallinem Zustand schließen^[97,123] (sog. β -Phase).^[124]

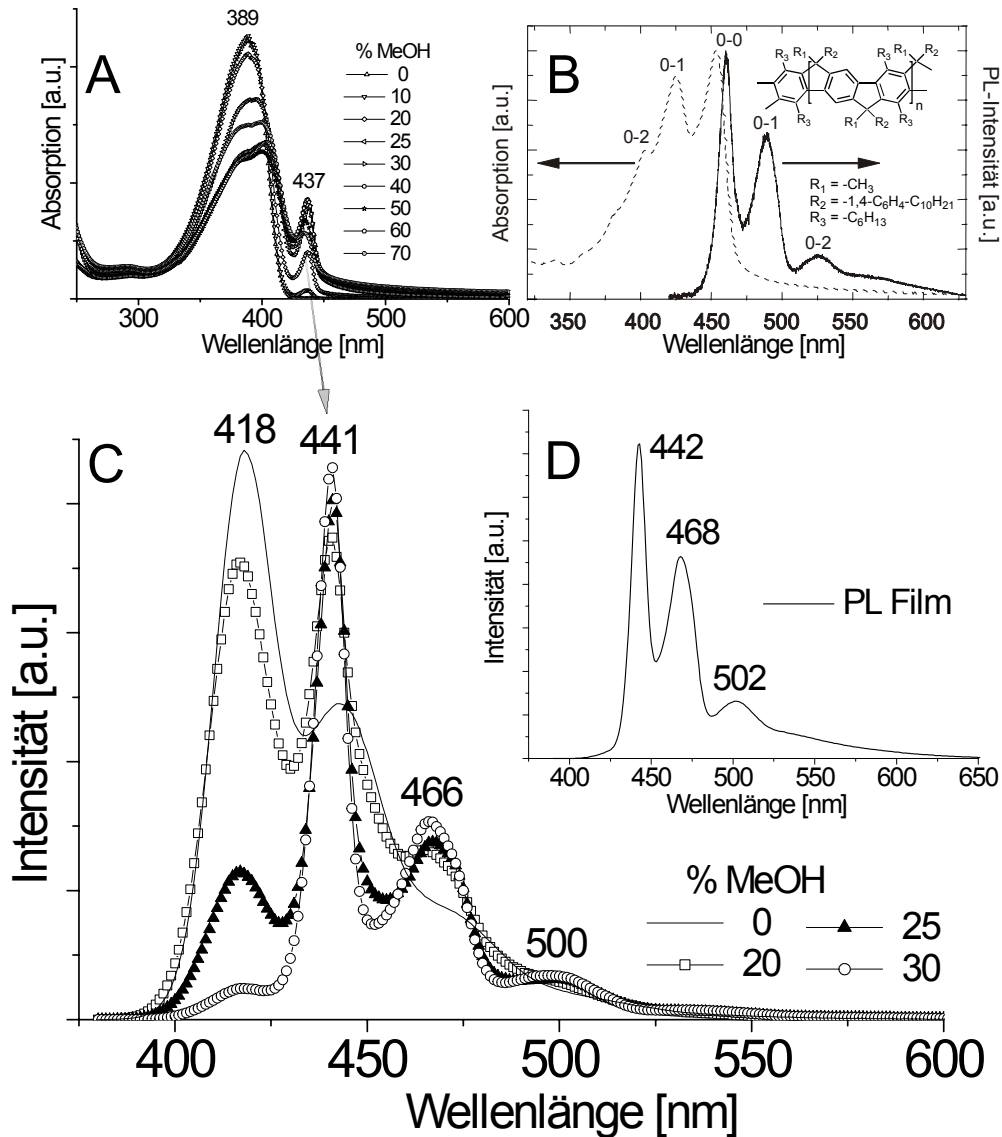


Bild 2.9: Induzierte Planarisierung anhand des Vergleichs der UV/VIS-Photolumineszenzspektren von PF8 (P2) in Lösungsmittelgemischen und dem inhärent planaren LPPP 6

(A) UV/Vis-Spektrum von PF8 (P2) in Lösungsmittelgemischen CHCl_3 / Methanol

(B) PL-Spektrum des Leiter-Polymer LPPP 6 im Festkörper (Film)

(C) PL-Spektrum von PF8 (P2) in Lösungsmittelgemischen CHCl_3 / Methanol

(D) PL-Spektrum von PF8 (P2) im Festkörper (Film)

Das Photolumineszenzspektrum des PF8 (P2) (Bild 2.9 (C)) in Lösungsmittelgemischen aus CHCl_3 /Methanol mit steigender Methanolkonzentration stellt eine Überlagerung zweier PL-Bandenserien dar. Die erste Emissionsserie (isolierten Polymerketten zuzuordnen) besitzt ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$ (0-0) mit einer vibronischen Progression bei $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ (0-1) und bei $\lambda_{\text{max}} = 466 \text{ nm}$ (0-2) (Bild 2.9 (C)). Mit zunehmender Methanolkonzentration nimmt die Intensität der Emission bei 441 nm zu und dominiert das Emissionsspektrum bei 30% Methanolgehalt, während das

ursprüngliche Maximum bei 418 nm in seiner Intensität signifikant abnimmt. Gleichzeitig tritt eine weitere vibronische Progression bei ca. 500 nm (0'-2') auf, die der zweiten Emissionsserie zuzuordnen ist. Das Emissionsspektrum des PF8 (P2) entspricht bei dieser Methanolkonzentration dem des Festkörpers (**Bild 2.9 (D)**). Der vibronische Übergang der ersten Serie bei ca. 441 nm (0-1) fällt mit dem Emissionsmaximum (0'-0') der zweiten Serie zusammen, der 0-2-Übergang der ersten Serie mit dem 0'-1'-Übergang der rotverschobenen Serie. Der durch den Zusatz von Methanol im UV/Vis-Spektrum von PF8 (P2) hervorgerufene zusätzliche Absorptionspeak bei 437 nm korreliert mit dem PL-Emissionsmaximum der zweiten Serie (0'-0') bei 441 nm (**Bild 2.9 (A und C)**).

Dies legt den Schluss nahe, dass hier eine Mischung zweier Spezies vorliegt (isolierte Polymermoleküle identisch zur verdünnten Lösung und eine zweite Spezies). Die kleine Stokes-Verschiebung von 4 nm (Absorption: 437 nm, Emission: 441 nm) lässt zudem darauf schließen, dass diese zweite Spezies eine *planarisierte* Phase des PF8 (P2) ist, wie die Analogie der Spektren zum inhärent planaren LPPP 6 aufzeigt (**Bild 2.9 (B)**).

Die weitgehende Planarisierung der Polymerkette des PF8 (P2) im agglomerierten Zustand führt zu einer effektiveren π -Konjugation, die sich in einer Absenkung der Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO äußert, und u.a. zu dem bei 437 nm auftauchenden, zusätzlichen Absorptionspeak und der rotverschobenen Serie von PL-Peaks führt. Das Photolumineszenzspektrum des LPPP 6 in Lösung erfährt dagegen keine Änderung durch Zusatz von Methanol (nicht abgebildet), da in diesem Fall keine weitere Einebnung des bereits planarisierten Chromophors erfolgen kann.

Diese Beobachtungen lassen nun den Schluss zu, dass die Agglomeration des PF8 (P2) in Chloroform/Methanol-Gemischen bzw. im Festkörper nicht zur Aggregation, sondern zu einer induzierten Konformationsänderung in Form einer Planarisierung der Polymerketten führt. Damit handelt es sich bei den beobachteten Effekten um ein *intramolekulares* Phänomen, während man lange Zeit glaubte, dies auf intermolekulare Effekte zurückführen zu können.^[102] Erst kürzlich wurde diese Interpretation durch weitere photophysikalische Messungen bestätigt. Heute wird die vormals einem Aggregationseffekt zugeschriebene Änderung der optischen Spektren in PF8 (P2) (**Bild 2.9**) allgemein einer planarisierten β -Phase zugeschrieben.^[97,124]

Demgegenüber demonstriert das unter gleichen Bedingungen aufgenommene Photolumineszenzspektrum des PF2/6 (P1) in Lösungsmittelgemischen mit steigendem Methanolgehalt, dass dieses Polymer keinen Konformationsänderungen unterworfen ist

(Bild 2.10). Der im UV/Vis-Spektrum bei 40% Methanolgehalt erkennbare Abfall der Absorptionsintensität ist auf ein Ausfallen des Polymers aus der Lösung und damit auf Streueffekte zurückzuführen (Bild 2.10 (B)). UV/Vis- als auch das PL-Spektrum in Lösung verändern sich durch den Zusatz von Methanol nicht.

Im Gegensatz zum PF8 (P2) ist die beim PF2/6 (P1) nicht zu beobachtende Konformationsänderung ein erstes wichtiges Ergebnis dieser Studie. Generell zeigen die *verzweigt-kettig* substituierten Polyfluorene eine weitaus geringere Tendenz, im Festkörper eine planarisierte Konformation (β -Phase) einzunehmen. Entsprechend zeigen diese Derivate keine, oder eine nur in geringem Ausmaß vorhandene rotverschobene Komponente in der Emission, wobei in PLEDs unter allen hier vorgestellten Derivaten der Ethylhexyl-Substituent zum jetzigen Zeitpunkt das Optimum repräsentiert. Eine zusätzliche Excimer-Bildung im Festkörper bleibt von den Ergebnissen aus den Agglomerationsstudien (breite Bande bei ca. 530-570 nm) jedoch unberührt, und kann in PLEDs zu rotverschobenen Emissionsanteilen führen (siehe Bild 2.23, Seite 50 oder Bild 2.28, Seite 54).

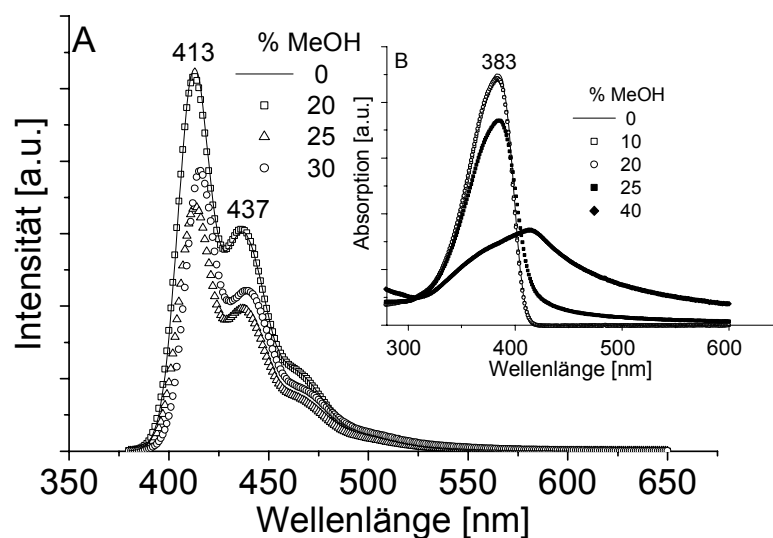


Bild 2.10: Photolumineszenz- und UV/Vis-Spektrum von PF2/6 (P1) in Gemischen aus CHCl₃ / Methanol
(A) PL-Spektrum (B) UV/Vis-Spektrum

2.4 THERMISCHE AUSRICHTUNG IN FLÜSSIGKRISTALLINER PHASE

Die thermotrop flüssigkristalline Phase alkylsubstituierter Polyfluorene erlaubt eine Ausrichtung des Polymers auf geriebenen Polyimidschichten. Details zu den Bedingungen der thermischen Ausrichtung finden sich bei Meisel^[49] und Grell et al.^[27] Das Polyfluoren wird dazu aus einer Toluol-Lösung auf das zuvor mechanisch geriebene Substrat aufgeschleudert und unter Inertatmosphäre oberhalb der Übergangstemperatur der flüssigkristallinen Phase getempert. Darauf folgt eine schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur, um den Grad der erzielten Orientierung „einzufrieren“. Derart vorbehandelte Polyfluorenefilme weisen in Absorption, Photo- und Elektrolumineszenz eine Anisotropie auf,^[26,27,47,125,126] deren Ausmaß wesentlich durch das Substitutionsmuster in 9,9-Position des Fluoren-Bausteins geprägt wird.^[46] Bild 2.11 zeigt den Einfluss der verwendeten Substituenten anhand der dichroischen Verhältnisse der Absorption für das grad-kettig substituierte Copolymer P9 (Kapitel 2.5) sowie das verzweigt-kettig substituierte Derivat PF2/6 (P1).

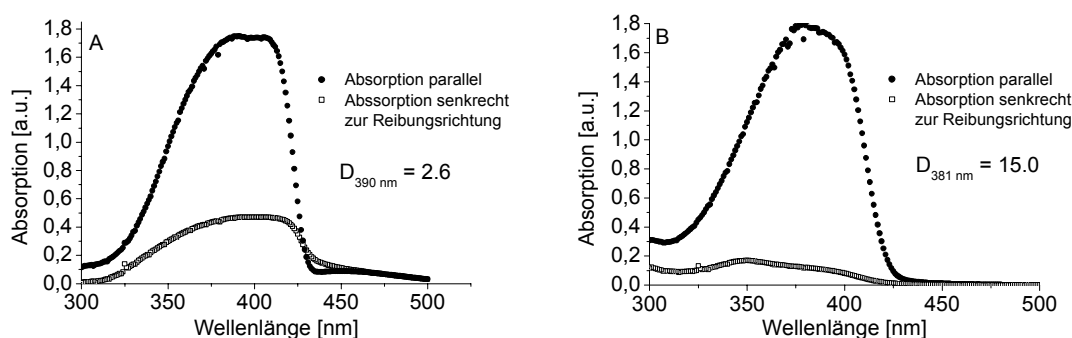
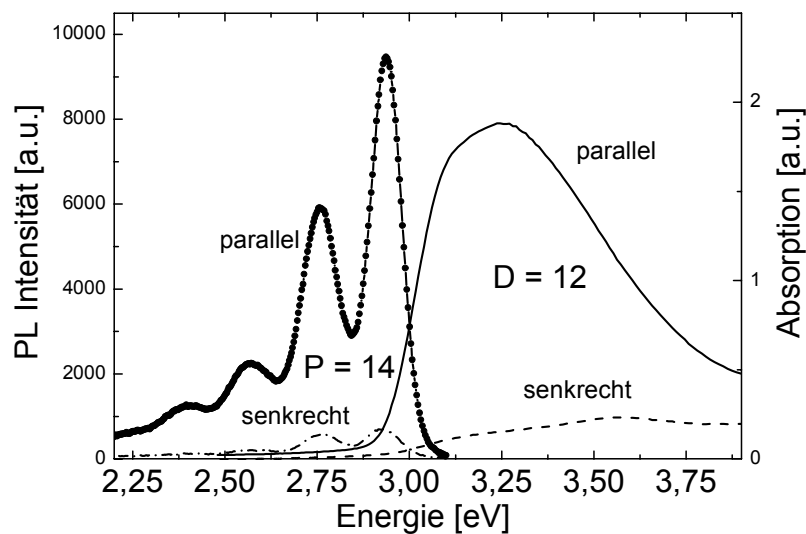


Bild 2.11: UV/Vis-Absorptionsspektren thermisch ausgerichteter Polyfluorenefilme parallel und senkrecht zur Reibungsrichtung des Polyimids
 (A) PF4-12 (P9) auf geriebenem Polyimid
 (B) PF2/6 (P1) auf geriebenem Polyimid

Die höchsten dichroischen Verhältnisse mit $D = 15$ konnten bisher mit verzweigt-kettig substituierten Derivaten wie dem PF2/6 (P1) erzielt werden. Die Ursache für das unterschiedliche Ausrichtungsvermögen von Polyfluorenen liegt vermutlich in der geringeren intermolekularen Wechselwirkung der Seitenketten, was zu einer erhöhten Fluidität führt. Der beim PF8 (P2) unter analogen Bedingungen erzielte Ordnungsparameter $S \sim 0,9$ ^[127] wird für PF2/6 (P1) übertroffen ($S \sim 0,95$). Dazu treten die in Kapitel 2.3 diskutierten Ordnungseffekte (Ausbildung der β -Phase) beim Polyfluoren

PF4-12 (**P9**) besonders deutlich in Erscheinung (zusätzliche breite Absorptionsschulter im Bereich von 400-430 nm), da dieses Derivat ausschließlich gerad-kettige Substituenten trägt. Das dazugehörige Lumineszenzspektrum (nicht abgebildet) weist eine breite und unstrukturierte Emissionsbande mit einem Maximum bei ca. 530 nm (Excimer-Bande) auf, die zu einer signifikanten Rotverschiebung der Emissionsfarbe (im Vergleich zur blauen Emission des PF2/6 (**P1**)) führt.

Bild 2.12 verdeutlicht die mit thermisch ausgerichtetem PF2/6 (**P1**) erzielbare hohe Anisotropie der Photolumineszenz, deren Ursprung in der parallelen Orientierung der abstrahlenden PF-Ketten liegt. Da diese Probe zur Aufnahme des PL-Spektrums auf 80 K abgekühlt wurde, findet man eine deutlicher ausgeprägte vibronische Bandenstruktur mit den Maxima bei 2,93, 2,76, 2,56 und 2,39 eV. Das mit dieser Probe erzielte Polarisationsverhältnis der Photolumineszenz beträgt $P = 14$ und liegt damit im Bereich des für PF2/6 (**P1**) gefundenen Optimums mit $P = 15$.^[49]

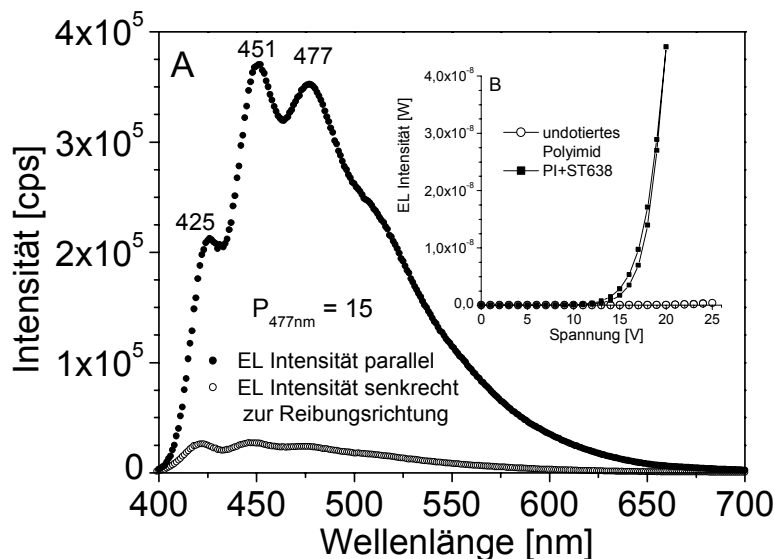


*Bild 2.12: Absorptionsspektren bei Raumtemperatur und Photolumineszenzspektren bei 80 K von thermisch ausgerichtetem PF2/6 (**P1**) parallel und senkrecht zur Reibungsrichtung des Polyimids*

2.4.1 PolLEDs mit PF2/6 (**P1**) als aktiver Schicht

Der Aufbauprozess einer Leuchtdiode mit polarisierter Abstrahlung (PolLED) wurde bereits in **Kapitel 1.3.2** besprochen (**Bild 1.6**, Seite 10). Dort wurde auch bereits erwähnt, dass eine Dotierung der Orientierungsschicht zwingend notwendig ist, um einen

Stromtransport zwischen Anode und Kathode zu ermöglichen (Seite 10), da das verwendete Polyimid ein Isolator ist. Die Strukturen der dem konvertiertem Polyimid (Orientierungsschicht) mit bis zu 17% (w/w) zugesetzten Lochleiter (kommerziell erhältlich durch z.B. die Fa. Syntec GmbH)^[45] finden sich in der Formeltafel in **Kapitel 6.4** auf Seite 125. Der Lochleiter wird zusammen mit der Polyimid-Vorstufe **8** gelöst und auf die ITO-Anode mittels „spin coating“ aufgetragen. Im Anschluss wird durch thermische Konversion das Polyimid **9** erzeugt, welches nach Reiben als Orientierungsschicht für die Emitterschicht dient. Das Polyfluoren wird dann ebenfalls mittels „spin coating“ auf die Orientierungsschicht aufgetragen und thermisch ausgerichtet.



*Bild 2.13: Elektrolumineszenzspektrum einer PolLED mit PF2/6 (P1) als aktiver Schicht
Diodenstruktur: ITO / (17% ST638 / 83% PI) / PF2/6 (P1) / Ca / Al
(A) Polarisierte Emission thermisch ausgerichteten PF2/6 (P1), 45Cdm^{-2} @ 19 V
(B) Intensitäts-/Spannungscharakteristik dieser Diode (Vorwärts-/Rückwärts-Scan)*

Bild 2.13 (A) zeigt das Elektrolumineszenzspektrum einer blauen Licht emittierenden PolLED mit PF2/6 (P1) als aktiver Schicht mit einer Lichtintensität von 45Cdm^{-2} bei einer Betriebsspannung von 19 V. Das dichroische Verhältnis der Emission (parallel und senkrecht zur Reibungsrichtung des Polyimids) beträgt bei 477 nm $P = 15$. Der breite Ausläufer der Emissionsbande bis ca. 600 nm ist einer Excimeremission zuzuordnen. Die Intensitäts-/Spannungscharakteristik dieser Diode (**Bild 2.13 (B)**) zeigt deutlich den Einfluss der Dotierung der Orientierungsschicht mit dem Lochleiter-Molekül ST638 auf den elektrischen Widerstand dieser Schicht. Während undotiertes PI bei Spannungen über

20 V kaum eine Leitfähigkeit aufweist, setzt die Lichtemission der PolLED bei mit 17% dotiertem PI bei ca. 15V ein.

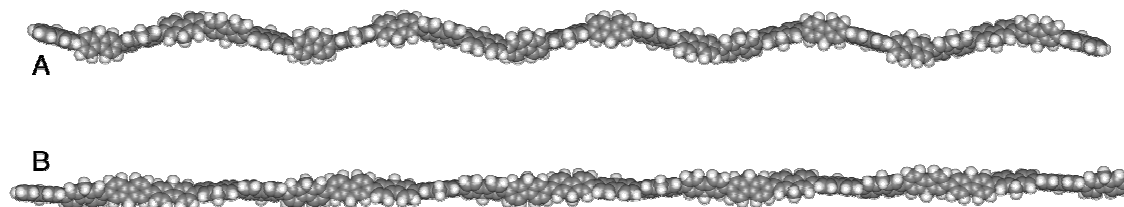
Mit PF2/6 (**P1**) als Emitterschicht konnten in einer modifizierten Konfiguration (Diodenstruktur: ITO / ST638 / (PI + ST16/7) / PF2/6 / Ca) (Struktur von ST16/7 siehe **Kapitel 6.4**, Seite 125) PolLEDs hergestellt werden, die in der Elektrolumineszenz ein dichroisches Verhältnis von bis zu $P = 21$ aufweisen (Einsetzspannung: 19V; Leuchtintensität 100 Cdm^{-2}).^[46]

2.4.2 Struktur des Polymergrundkörpers in ausgerichtetem Zustand

Aufgrund der Beobachtung, dass das Polarisationsverhältnis in Photolumineszenz für thermisch ausgerichtete Polyfluorene mit linearen Seitenketten wie dem PF8 (**P2**) einen Wert von 10 nicht überschreitet,^[26] während mit verzweigt-kettig substituierten Derivaten wie dem PF2/6 (**P1**) höhere Werte erzielbar sind, wurden intensive Studien zur Strukturklärung von PF2/6 (**P1**) im Festkörper vorgenommen. Es wurden dazu sowohl auf Polyimid orientierte Filme des Derivats PF2/6 (**P1**) mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) als auch aus der Schmelze gezogene und anschließend in die LC-Phase getemperte Fasern mittels Röntgenbeugung untersucht. Details dieser Untersuchungen wie das Elektronenbeugungsmuster eines orientierten PF2/6 (**P1**)-Films, das Röntgenbeugungsmuster der Fasern sowie zur Polyfluorenstruktur angestellte Modellrechnungen finden sich bei Lieser et. al.^[122] An dieser Stelle sollen die Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammengefasst werden.

Die experimentellen Daten, als auch theoretische Überlegungen auf der Basis von ab-initio Modellrechnungen,^[128] unterstützen die Annahme einer helikalen Konformation einzelner Polymerketten (**Bild 2.14**). Dabei legen die Modellrechnungen eine 5/2-Helix mit einem Winkel von 144° (entspricht 36° Torsion aus der Planarität) zwischen den Monomereinheiten nahe (fünf Fluoreneinheiten auf zwei Drehungen) (**Bild 2.14 (B)**), während die Daten der Beugungsmuster eine 5/1-Helix leicht favorisieren (**Bild 2.14 (A)**). Der Torsionswinkel von 36° für eine 5/2-Helix (π -Konjugation zwischen den Monomereinheiten möglich) spricht jedoch eindeutig für eine 5/2-Helix. Eine 5/2-helikale Polyfluorenkette ist zudem beinahe linear. Dieses Ergebnis steht mit den guten Orientierungseigenschaften des Polyfluorenderivats PF2/6 (**P1**) in Einklang, da in unserem Modell ein nahezu ideales „hairy-rod“-Molekül vorliegt, in dem der Grundkörper von einer zylindrischen Schale flexibler Seitenketten umgeben ist, was dem Polymer eine niedrige

Viskosität im LC-Zustand verleiht. Da bekannt ist, dass derartige „hairy-rod“-Moleküle sich gut auf Orientierungsschichten ausrichten lassen,^[96] kann das hohe dichroische Verhältnis von orientiertem PF2/6 (**P1**) in Absorption und das hohe Polarisationsverhältnis in Photo- und Elektrolumineszenz erklärt werden.



*Bild 2.14: Computer-Modellierung eines Oligo(25)fluorens mit einer 5/q Helix; die Strukturen basieren auf RHF/6-31G-Berechnungen eines Bi- und Terfluorens; Ethylhexyl-Seitenketten wurden in der Darstellung durch Wasserstoff ersetzt.
(A) $q=1$ (B) $q=2$
Die aus den Beugungsdaten ermittelten Parameter der hexagonalen Elementarzelle lauten:
 $a = b = 16.7\text{Å}$, $c = 40.4\text{Å}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 3$, $\rho = 0.996\text{ gcm}^{-3}$*

Die Ergebnisse unserer Strukturuntersuchungen für PF2/6 (**P1**) stehen im Kontrast zu den Resultaten von Grell et al. für PF8 (**P2**).^[97,123] Die Röntgenbeugungsdaten für PF8 (**P2**) ergeben für dessen hochgeordnete β -Phase eine „planare Zickzack“-Struktur (**Kapitel 2.3**). Eine derart planarisierte Struktur kommt unter Berücksichtigung der vorliegenden Daten für PF2/6 (**P1**) nicht in Betracht. Die erhöhte π -Konjugation der β -Phase des PF8 (**P2**) mit ihrer zusätzlichen, rotverschobenen Serie von Emissionsbanden kann für PF2/6 (**P1**) im Festkörper nicht beobachtet werden. Die raumerfüllenden Substituenten (Ethylhexyl-Seitenketten) lassen die Ausbildung einer planarisierten Struktur (β -Phase) nicht zu.

2.5 POLYFLUOREN-COPOLYMERE

Die Synthese statistischer Polyfluoren-Copolymere (**P8-P13**) sollte im wesentlichen die Frage klären, ob sich durch die Einführung unterschiedlicher Substituenten innerhalb einer Polymerkette die Orientierungsfähigkeit eines Polyfluorens gezielt verbessern lässt (**P8, P9, P11**) und ob sich z.B. die elektronischen Transporteigenschaften durch die Einführung eines elektrophilen Bausteins (Fluorenon-Einheit) (**P10**) beeinflussen lassen (**Bild 2.15**).

Exemplarisch sind zur ersten Fragestellung in **Bild 2.16** die PL-Spektren des Polyfluoren-Copolymers **P8** (Dihexyl- und Didecylfluoren-Bausteine im Verhältnis 1 : 1) sowie des Copolymers **P11** (Didecylfluoren- und 9,9'-Spirobifluoren-Bausteine im Verhältnis 1 : 1) abgebildet.

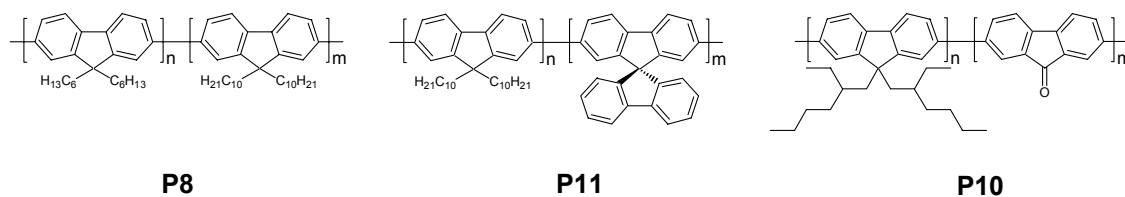


Bild 2.15: Strukturformeln der näher untersuchten statistischen Polyfluoren-Copolymere
P8 und **P11**: $m : n = 1 : 1$; **P10**: $m : n = 7 : 3$

In beiden Fällen ist erkennbar, dass die Emissionseigenschaften dieser Copolymere im Vergleich zu entsprechenden Homopolymeren nicht verbessert sind. Beim mit linearen Alkylketten substituierten **P8** treten die schon in **Kapitel 2.3** diskutierten Agglomerationseffekte gerad-kettig substituierter PFs auffällig in Erscheinung und führen zu einer signifikanten Rotverschiebung des Festkörperemissionsspektrums (**Bild 2.16 links**). Mit **P8** als Emittler hergestellte PLEDs emittierten daher grünes Licht.^[129] Ähnliches gilt für das hier nicht näher diskutierte Copolymer **P9** mit Dibutylfluoren- und Didodecylfluoren-Bausteinen im Verhältnis 1 : 1.

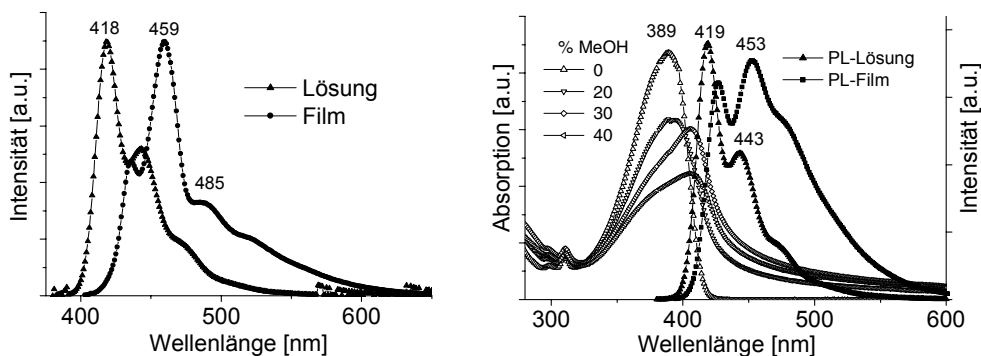


Bild 2.16: Photolumineszenzspektren der Polyfluoren-Copolymere in Lösung (CHCl_3) und im Festkörper
 Links: PL-Spektren des statistischen Copolymers **P8**
 Rechts: PL-Spektren des statistischen Copolymers **P11**

Das mit dem Ziel der Verminderung bzw. vollständigen Unterdrückung der Bildung von Excimeren synthetisierte Copolymer **P11** enthält zur Hälfte Monomerbausteine mit einer sperrigen Spirobifluoreneinheit, die intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper abschwächen sollte. Diese strukturelle Besonderheit verhindert in spiro-verknüpften *para*-Oligophenylenen eine dichte Packung und führt zu glasartigen, amorphen Festkörpern.^[35-39] Offenbar hatte der Einbau der Spirobifluorenbausteine in unserem Fall den gegenteiligen Effekt. Das Festkörper-PL-Spektrum weist eine intensiv rotverschobene Excimeremission mit einem Ausläufer der PL-Bande bis ca. 600 nm auf (**Bild 2.16 rechts**). Ein gegenüber

anderen Polyfluorenen schmalbandigeres Emissionsspektrum kann bei diesem spiro-funktionalisierten Derivat also nicht beobachtet werden.

Yu et. al.,^[130] die P11-ähnliche Polyfluorene mit Spirobifluorenbausteinen synthetisierten, attestierten diesen Derivaten eine stabilere Emission in Photo- und Elektrolumineszenz aufgrund schwächerer intermolekularer Wechselwirkungen. Die Autoren berichten allerdings von einer relativ schlechten Verarbeitbarkeit ihrer Derivate (d.h. eingeschränkte Löslichkeit in z.B. Toluol), die auf die Verwendung relativ kurzer Alkylsubstituenten des Comonomers (Hexyl-, Octyl-) zurückzuführen ist.

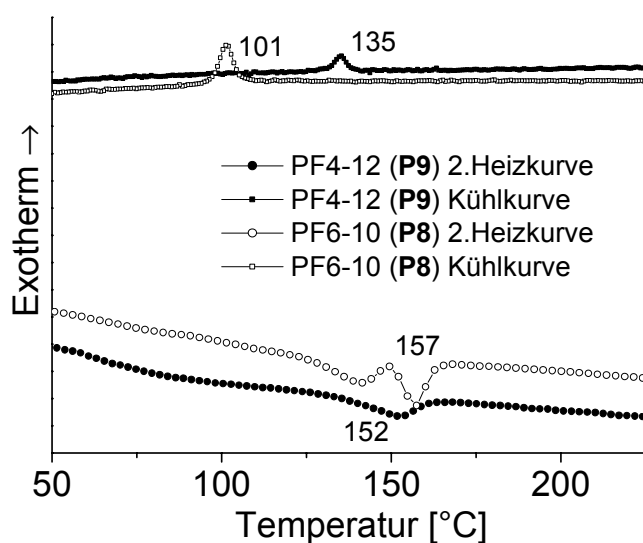


Bild 2.17: DSC-Thermogramme (2.Heiz- und Kühlkurve) der Polyfluoren-Copolymere P8 und P9

Obwohl die Derivate P8 und P9 Phasenübergänge im Bereich von ca. 150-160°C in den flüssigkristallinen Zustand aufweisen (Bild 2.17), ist ihre Fähigkeit zur Orientierung auf geriebenen Polyimidschichten nicht sehr stark ausgeprägt (siehe auch Kapitel 2.4, Seite 36), so dass mit diesen Derivaten keine weiteren Experimente zur thermischen Orientierung vorgenommen wurden. Zu beachten sind bei P8 zwei Phasenübergänge $T_{C \rightarrow LC}$ (ca. 135/157°C) und der dadurch zu tieferen Temperaturen verschobene $T_{LC \rightarrow C}$ -Peak beim Abkühlen (Bild 2.17).

Zur Variation der Emissionsfarbe von Polyfluorenen PF 3 wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen Benzothiadiazol-, Perylen- oder Anthracen-Comonomere mit alkylsubstituierten Fluorenmonomeren copolymerisiert.^[101,131-133] Das von Uckert et. al.^[134,135] dargestellte Poly(9-fluorenon)-2,7-diyl, welches auf Grund fehlender, solubilisierender

Substituenten einen unlöslichen Feststoff bildet und so nur über eine Vorläufer-Route synthetisiert werden kann, gab Anlass zur Synthese eines 9-Fluorenon-2,7-diyl/9,9-Bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl Copolymers **P10** (30 : 70 Mol.%). Das orangefarbene Derivat ist gegenüber dem aus 9-Fluorenon aufgebauten Homopolymer sehr gut in gängigen organischen Solventien löslich und lässt sich analog anderen alkylsubstituierten Polyfluorenen mittels „spin coating“ zu Filmen verarbeiten.

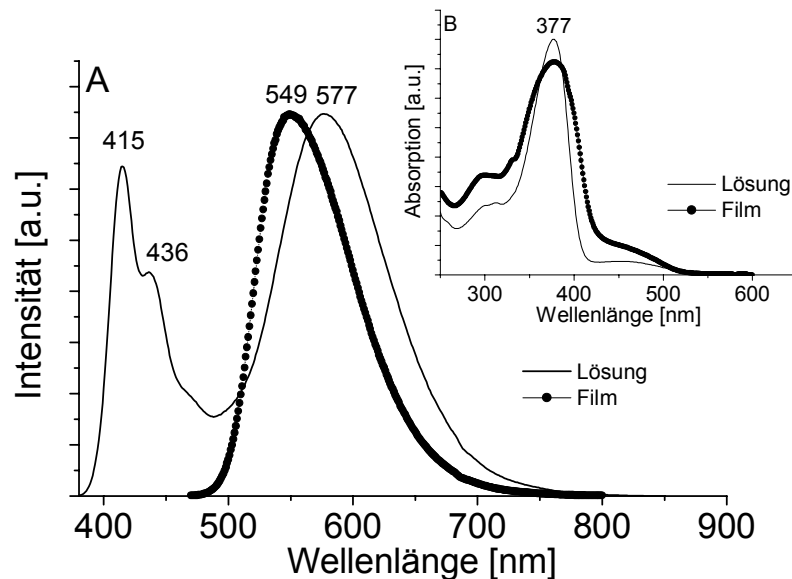


Bild 2.18: UV/Vis- und Photolumineszenzspektren des stat. Copolymers **P10** in Lösung und im Festkörper
(A) PL-Spektrum (B) UV/Vis-Spektrum

Das erste Absorptionsmaximum dieses Copolymers liegt bei ca. 377 nm (**Bild 2.18 (B)**), was der „normalen“ PF-Absorption entspricht. Ein zweites, weniger intensives, rotverschobenes Absorptionsmaximum bei ca. 460 nm ist dem $n-\pi^*$ -Übergang der Fluorenon-Bausteine zuzuordnen. Auf **P10** als Emitter basierende PLEDs emittieren gelb-/orangefarbenes Licht, deren Intensität bei vergleichbarer Stromdichte jedoch weit unterhalb der Kenndaten anderer alkylsubstituierter Polyfluorene liegt.^[136] Dies sollte seine Ursache in der geringeren Lumineszenz-Quantenausbeute des Fluorenon-Chromophors haben.^[137-139]

Die Emissionsfarbe kommt dabei durch einen Förster-Transfer^[112-114] zustande, bei dem die aufgenommene Anregungsenergie (in Lösung teilweise und im Festkörper vollständig) auf 9-Fluorenon-Bausteine übertragen wird. Dies ist deshalb gut möglich, weil das

Emissionsspektrum des Polyfluorens (Donor) und das Absorptionsspektrum der 9-Fluorenon-2,7-diyl-Bausteine (Akzeptor) überlappen.

Das im Zusammenhang mit chiroptischen Untersuchungen dargestellte Polyfluoren-Copolymer **P12**, (siehe Formeltafel im Anhang, **Kapitel 6.4**, Seite 125), welches 2-Ethylhexyl-substituierte und (3S)-3,7-dimethyloctyl-substituierte Fluoren-Bausteine in einem Verhältnis von ca. 9 : 1 enthält, weist wie alle anderen Polyfluoren-Copolymere kein verbessertes Orientierungsverhalten auf. Mit diesem Derivat wurden jedoch Studien zum Einfluss von in die Polyfluorenmatrix eingebetteter Lochleiter (HTM, engl. „hole-transport molecules“) durchgeführt. Neben einer moderaten Steigerung der Effizienz wurde vor allem eine deutliche Verminderung rotverschobener Emissionsanteile durch Unterdrückung der Excimer-Bildung gefunden. Dabei wirken die eindotierten HTMs als sogenannte Loch-„traps“.^[140]

2.6 VERSTÄRKTE SPONTANEMISSION IN ORIENTIERTEN PF2/6-FILMEN

Die kürzliche Entdeckung der stimulierten Emission (sog. „amplified spontaneous emission“, ASE) in elektrolumineszenten, konjugierten Polymeren führte zu einer intensiven Forschung mit dem Ziel der Konstruktion von Lasern auf Polymerbasis.^[141,142]

Mit LPPP **6** als aktivem Medium und „distributed feedback“-Resonatoren auf Plastikbasis (DFB-Resonatoren) konnte bereits ein optisch gepumpter Laser demonstriert werden, der bei einer Schwellenenergie E_p von ca. 2 nJ/Puls blau-grünes Licht emittiert.^[143] Polyfluorene stellen unter Berücksichtigung ihrer hohen PL-Quantenausbeuten ein gleichfalls vielversprechendes Material für Lasing-Anwendungen dar. Deshalb wurde das Derivat PF2/6 (**P1**) von Bauer et. al. zunächst daraufhin untersucht, ob ein ASE-Effekt auch bei dieser Substanzklasse zu beobachten ist.^[144]

Bild 2.19 zeigt den Effekt bei steigender Pumpenergie des anregenden Lasers auf das PL-Spektrum orientierter PF2/6 (**P1**)-Schichten. Bei Pulsenergien größer als 1 μ J kann eine spektrale Verengung des $S_1 \rightarrow S_0$ (0-1) Übergangs in Kombination mit einer starken Intensitätssteigerung dieses Signals beobachtet werden. Die höheren Pumpenergien resultieren hier aus der „resonatorfreien“ Versuchsanordnung.

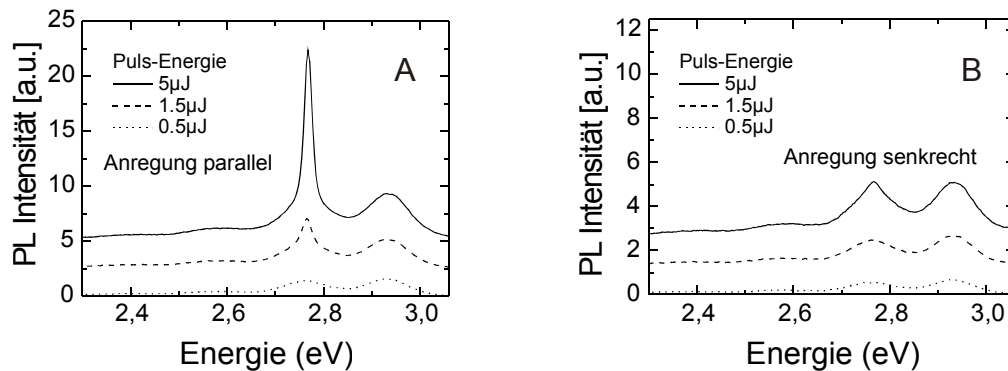


Bild 2.19: Photolumineszenzspektren von PF2/6 (P1) bei unterschiedlichen Anregungsenergien (A) parallel und (B) senkrecht zur Filmorientierung

Dieses Verhalten ist typisch für einen ASE-Prozess, der neben LPPP 6 auch in anderen konjugierten Polymeren (PPV 1-Derivate) auftritt.^[145-147] Auffallend ist jedoch, dass dieser Effekt nur bei einer Anregung parallel zur Orientierungsrichtung auftritt (Orientierungsrichtung = Polarisation des linear polarisierten Anregungsstrahls) (Bild 2.19 (A) + (B)). Photonen werden innerhalb des Polymerfilms in Richtung der Orientierung bevorzugt geleitet und verursachen eine stimulierte Emission anderer Segmente.

Dieses Resultat demonstriert, dass die Orientierung des PF2/6 (P1) die Energieschwelle für eine stimulierte Emission stark beeinflusst.

2.7 ENDFUNKTIONALISIERTE POLYFLUORENE

2.7.1 Das Konzept

Die in OLEDs/PLEDs verwendeten Emitter-Materialien haben zwei Aufgaben zu erfüllen: Sie müssen zum einen sowohl positive als auch negative Ladung *transportieren* als auch Licht *emittieren*. Im Idealfall leitet die emittierende Schicht Elektronen und positive Ladungen („Löcher“) gleichermaßen gut, wobei eine derartige Kombination bei keinem der bekannten lichtemittierenden Polymere erfüllt ist, so dass man zur Kompensation einem Mehrschicht-Aufbau der OLED mit elektronen- und/oder lochleitenden Materialien den Vorzug gibt.

In Polyfluorenen ist die Effizienz der Elektrolumineszenz lochstrom-begrenzt.^[148] Es besteht eine relativ hohe Barriere zwischen dem HOMO des Polyfluorens (5,8 eV für PF8 (P2))^[149] und dem ITO-Anode-Injektionspotenzial (4,5-5,1 eV),^[95] so dass neben der Verwendung von Lochinjektionsschichten eine chemische Modifizierung von Polyfluorenen angestrebt wurde, die die Effizienz der PF-PLEDs erhöht. Der Einbau von stickstoffhaltigen

Triarylamin-Bausteinen in den Polymergrundkörper^[133,148] war deshalb naheliegend, da man bereits seit längerem Triarylamin-Derivate als Loch-Injektionsschicht verwendet.^[150,151] Der Einbau derartiger Strukturen in das Polymergerüst ändert jedoch einige wesentliche Eigenschaften wie die $T_{C \rightarrow LC}$ -Phasenübergangstemperatur (Erhöhung) oder die geometrische Form (gewinkelte Struktur). Deshalb sind derart modifizierte Derivate für die Verwendung in PoLEDs nicht geeignet.

Um solchen Komplikationen aus dem Weg zu gehen, wurde statt des Einbaus einer HTM-Einheit (engl. „hole-transport moiety“) in die Polymerkette eine Endfunktionalisierung (engl. „end-capping“) vorgenommen (**Bild 2.20**). Dazu wurden dem Polymerisationsansatz vor Beginn der Polymerisation 2-9 mol % eines monohalogenierten, kommerziell erhältlichen Triarylaminderivates^[45] beigemischt. Diese Strategie erlaubt zusätzlich die Kontrolle über das Molekulargewicht endfunktionalisierter Polyfluorenderivate, wie auch aus **Tabelle 2.3** ersichtlich ist. Zur Endfunktionalisierung wurden dabei die Monobrom-Triarylaminverbindungen ST1234 ((4-Brom-phenyl)-di-*p*-tolyl-amin) und ST1298 ((4'-Brom-biphenyl-4-yl)-naphthalin-2-yl-phenyl-amin) eingesetzt (**Bild 2.20**).

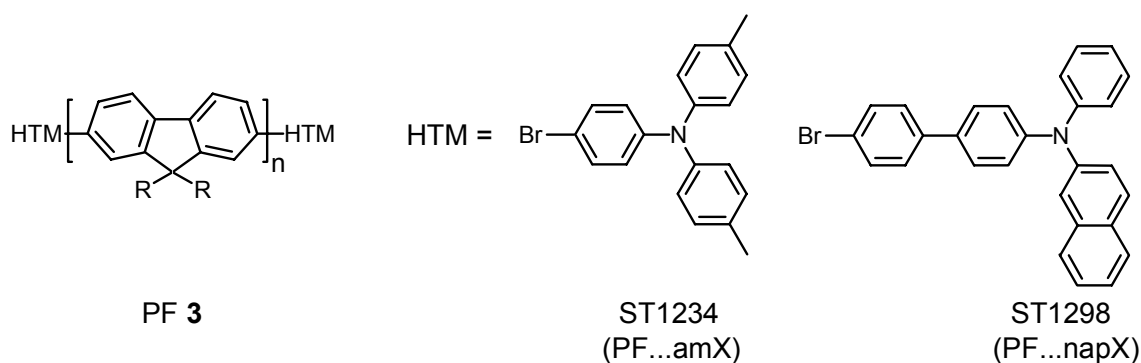


Bild 2.20: Konzept der Endfunktionalisierung mittels Triarylaminen

Da die Vorteile der Verwendung verzweigt-kettig substituierter Polyfluorene schon in **Kapitel 2.4** umfangreich beschrieben wurden, sind PF3/5-, PF2/1/5-, PF3/1/5- und PF2/6-Derivate mit Triarylamin-Endgruppen mit unterschiedlichen Konzentrationen des Endcappers synthetisiert worden.

Tabelle 2.3: Endfunktionalisierte Polyfluorene

Polymer	Monomer / Endgr.- Reagenz [mol/mol]	M_n (GPC) [g/mol]	M_w/M_n (GPC)	Endgruppen- konzentr. nach NMR [mol-%]	T_m [°C]
PF2/6 (P1)	100:0	122 000	2,0	0,0	169
PF2/6am2 (P18)	98:2	102 000	1,4	1,8	163
PF2/6am4 (P18)	96:4	48 000	1,6	3,0	152
PF2/6am9 (P18)	91:9	12 000	2,6	8,3	135
PF2/6nap3 (P22)	97:3	59 000	1,5	—	151
PF2/6nap9 (P22)	91:9	12 000	2,6	—	130
PF3/5am6 (P19)	94:6	29 500	1,8	3,8	—
PF2/1/5am4 (P20)	96:4	32 000	1,9	4,3	—
PF3/1/5am2 (P21)	98:2	70 800	1,9	~2,0	—

Die Steuerung des Molekulargewichts kann dabei sehr gezielt vorgenommen werden, wie die identischen M_n -Werte zwischen PF2/6am9 (P18) und PF2/6nap9 (P22) zeigen (Tabelle 2.3). Die aus NMR-Daten ermittelte Endgruppen-Konzentration im Polymer entspricht annähernd der ursprünglichen Endcapper-Konzentration im Polymerisationsansatz, was einen vollständigen Einbau der Endgruppen belegt. Zur Endfunktionalisierung von PF2/6 (P1) wurde auch versucht, *p*-Bromnitrobenzol bzw. *p*-Bromacetanilid als Endcapping-Reagenz einzusetzen. In beiden Fällen konnte die Endgruppe im Polymer jedoch nicht nachgewiesen werden, was die Yamamoto-Kupplung bzgl. ihrer Anwendungsbreite zur Darstellung endfunktionalisierter Polymere einschränkt. Eine Auswahl tolerierter funktioneller Gruppen findet sich bei Semmelhack et al. (z.B. -NH₂, -CHO, -CN).^[88]

Die gezielte Steuerung des Molekulargewichts durch Endfunktionalisierung erlaubt zudem die Kontrolle über die Phasenübergangstemperatur der Polyfluorenderivate. Die in Bild 2.21 dargestellten DSC-Thermogramme endfunktionalisierter PF2/6amX-Derivate lassen erkennen, dass abhängig von der Endcapper-Konzentration der Phasenübergang im Bereich von ca. 165°C für unmodifiziertes PF2/6 (P1) bis hinunter zu ca. 135°C für PF2/6am9 (P18) variiert werden kann.

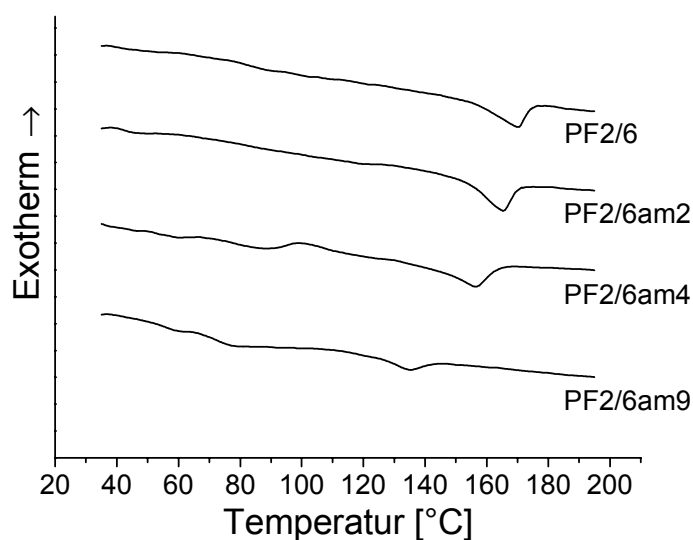


Bild 2.21: DSC-Thermogramme endfunktionalisierter PF2/6amX-Derivate im Vergleich zu PF2/6 (P1)

2.7.2 Charakterisierung der optischen Eigenschaften endfunktionalisierter Polyfluorene

Im Hinblick auf die Verwendung der endständig Triarylamin-modifizierten Polyfluorene in PLEDs bzw. PoLEDs ist es entscheidend, dass die elektrooptischen Eigenschaften dieser Derivate, als auch die Fähigkeit zur Orientierung auf einer PI-Schicht durch die Endfunktionalisierung nicht beeinträchtigt werden.

Mit Bezug auf die optischen Eigenschaften sind in **Bild 2.22** die Photolumineszenzspektren des endfunktionalisierten Derivats PF3/5am6 (P19) und der unmodifizierten Verbindung PF3/5 (P5) gegenübergestellt. Sie belegen, dass die Emissionsmaxima sowohl in Lösung als auch im Festkörper durch die endständigen Gruppen keine signifikante Veränderung erfahren. Die elektronischen Eigenschaften des Polymergrundkörpers werden nur wenig beeinflusst. Im Vergleich zum nicht endfunktionalisierten PF3/5 (P5) ist im endfunktionalisierten Derivat PF3/5am6 (P19) das Festkörper-PL-Maximum jedoch gegenüber dem der verdünnten Lösung um 10 nm rotverschoben, wobei nur ein Teil des Effektes auf Selbstabsorption der PL zurückgeht.

Das endfunktionalisierte Derivat PF3/5am6 (P19) zeigt sogar eine deutlich verminderte Tendenz zur Excimer-Bildung im Festkörper (**Bild 2.22 (A)**) im Vergleich zu seinem unmodifizierten Pendant (**Bild 2.22 (B)**), da der Anteil rotverschobener Emission deutlich niedriger ist. Die Ursache dafür liegt in einer Zurückdrängung der Exciton-Bildung, wobei die Endgruppen als Fallenzustände fungieren, während bei unmodifizierten Derivaten ein

effizienter Energietransfer in lokalisierte, weniger effizient emittierende Excimer-Zustände erfolgt.^[48] Besonders deutlich wird dies im Elektrolumineszenzspektrum einer (nicht optimierten) PLED (**Kapitel 2.7.4, Bild 2.25**, Seite 52) des Polymers PF3/5am6 (**P19**), das ein relativ schmalbandiges Emissionsspektrum aufweist.^[46]

Die Elektrolumineszenz der endfunktionalisierten PF-Derivate wird ausführlich in **Kapitel 2.7.4** beschrieben.

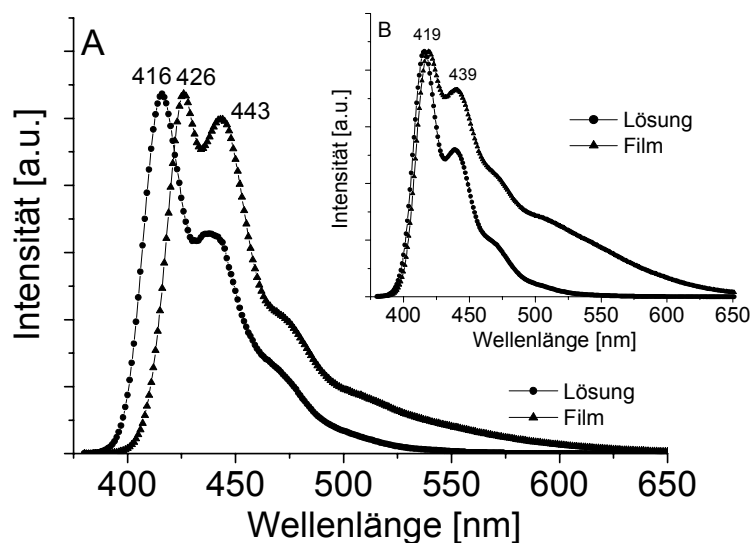


Bild 2.22: Vergleich der Photolumineszenzspektren in Lösung (CHCl_3) und im Festkörper des endfunktionalisierten PF3/5am6 (**P19**) (A) mit unmodifiziertem PF3/5 (**P5**) (B)

Da PF3/5am6 (**P19**) trotz des moderaten Molekulargewichts von $M_n \sim 30000 \text{ gmol}^{-1}$ erst oberhalb von 200°C einen Phasenübergang $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}}$ besitzt, war es zur Herstellung von PoLEDs weniger geeignet.^[105] Ferner besitzt **P19** aufgrund des symmetrischen Substitutionsmusters eine gewisse Tendenz zur Kristallisation, was ungünstig für die optischen Eigenschaften der Filme ist.

Auffällig ist in diesem Zusammenhang, dass sich von diesem Derivat kein hochmolekulares Homopolymer herstellen ließ. Die Löslichkeit dieses Derivats ist offenbar wesentlich kleiner als die anderer Polyfluorene mit C_8 -Seitenketten (z.B. PF2/6 (**P1**)). Ein frühzeitiges Ausfällen aus der Polymerisationslösung verhindert hier ein weiteres Kettenwachstum.

Bild 2.23 zeigt die Photolumineszenzspektren zweier anderer endfunktionalisierter Polyfluorenderivate (PF2/1/5am4 (**P20**) und PF3/1/5am2 (**P21**)).

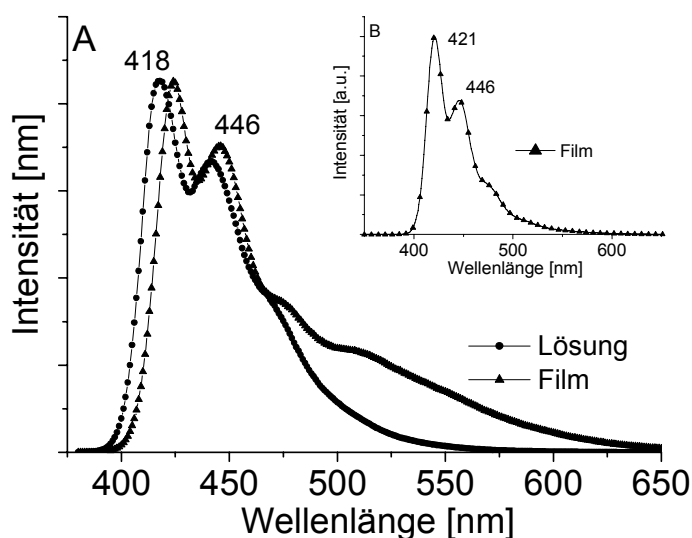


Bild 2.23: Vergleich der Photolumineszenzspektren in Lösung (CHCl_3) und im Festkörper des endfunktionalisierten PF2/1/5am4 (P20) mit dem Festkörper PL-Spektrum des PF3/1/5am2 (P21)

Das Festkörperemissionsspektrum des PF3/1/5am2 (P21) (Bild 2.23 (B)) zeichnet sich vor allem durch einen sehr geringen Excimer-Anteil aus.

Das Derivat PF3/1/5am2 (P21) besitzt zwar oberhalb von ca. 180°C eine flüssigkristalline Phase, in der es sich jedoch nur beschränkt auf geriebenen Polyimidschichten orientieren lässt.^[129] Demgegenüber weist es im Gegensatz zu PF2/6 (P1) oder anderen Polyfluorenen PF 3 eine außergewöhnlich gute Kompatibilität mit solubilisierten Perylenfarbstoffen auf, was zur Herstellung rot-emittierender PLEDs auf der Basis einer PF3/1/5am2 (P21)-Matrix mit zudotiertem Perylen-Derivat führte.^[152]

2.7.3 Cyclovoltammetrische Charakterisierung

Die elektronischen Eigenschaften endfunktionalisierter PF2/6-Derivate wurden weiterhin mittels Cyclovoltammetrie (CV) in Lösung untersucht (Bild 2.24). In den CVs der Derivate PF2/6am9 (P18) und PF2/6nap9 (P22) dominieren die Signale der Oxidation ($E_{\text{Ox}}^0 = 1,08 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) bzw. Reduktion (partiell irreversibles Signal bei $E_{\text{Red}}^0 = -1,9 \text{ V}$) der PF-Kette, die beinahe identisch zu den Signalen unmodifizierten PFs sind. Geringfügig höhere Potentiale ($E_{\text{Ox}} = 1,4 \text{ V}$, $E_{\text{Red}} = -2,28 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) wurden an PF8 (P2)-Filmen gemessen,^[149] die Redoxreaktionen an dünnen Filmen finden jedoch meist bei höheren Potentialen statt (Gegeniondiffusion).^[153]

Zusätzlich zu den Redoxprozessen an der Polymerkette werden bei den endfunktionalisierten Derivaten gut separierte Signale für die Oxidation der Endgruppen ($E_{\text{ox}}^0 = 0,68 \text{ V}$ für PF2/6am9 und $E_{\text{ox}}^0 = 0,80 \text{ V}$ für PF2/6nap9) beobachtet. Das Oxidationspotential von Tris(*p*-tolylamin) als Modellverbindung für die Endgruppen von PF2/6am9 beträgt $E_{\text{ox}}^0 = 0,67 \text{ V}$. Infolgedessen agieren die beteiligten Endgruppen als unabhängige, elektroaktive Einheiten und bilden „Lochfallen“ (engl. „hole traps“) in der Polyfluorenmatrix aus, die die Lochinjektion erleichtern und an denen (optisch oder elektrisch gebildete) Excitonen bevorzugt rekombinieren können.

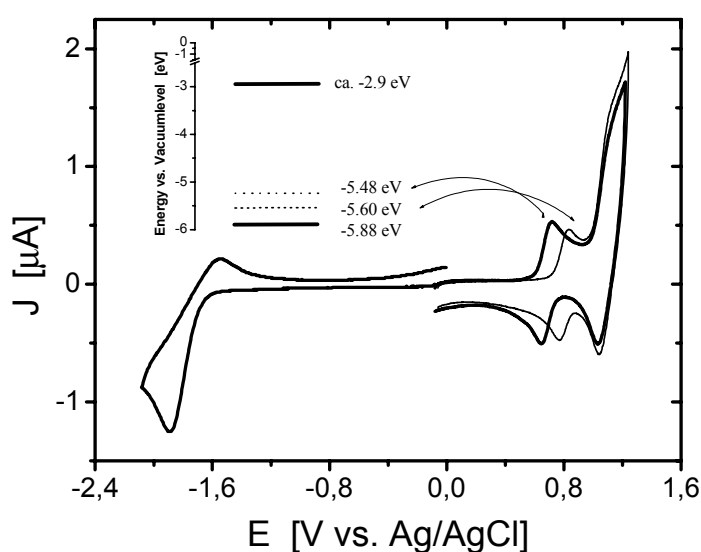


Bild 2.24: Cyclovoltammogramme der Polyfluorene PF2/6am9 (P18) und PF2/6nap9 (P22) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_6$ -Lsg.; Messgeschwindigkeit: 100 mV/s; Die Reduktionskurve ist beinahe identisch in beiden Fällen, so dass nur die für PF2/6am9 abgebildet ist.
Innere Graphik: Energie-Diagramm der Orbitalniveaus
— PF2/6am9 — PF2/6nap9

Andererseits gibt es kein Anzeichen für eine Reduktion der Endfunktionalitäten innerhalb des zur Verfügung stehenden Potenzialfensters, was aufgrund der hohen Bandlücke der Triarylamin-Einheit zu erwarten ist. Die Naphtyldiphenylamin-Einheit in den Derivaten PF2/6napX ist trotz des größeren π -Systems etwas schwieriger zu oxidieren ($\Delta E = 120 \text{ mV}$).

2.7.4 PLEDs und PoLEDs auf der Basis endfunktionalisierter Polyfluorene

Mit der Verwendung endfunktionalisierter Polyfluorene in lichtemittierenden Dioden lässt sich vor allem bei den PF2/6amX-Derivaten eine drastische Erhöhung sowohl der Effizienz als auch der maximalen Leuchtstärke darauf basierender PLEDs erzielen.^[48,49]

Die Lichtemission bei PLEDs mit PF3/5am6 als aktiver Schicht und einer PEDT-Lochleiter-Injektionsschicht setzt bei etwa 3-4 V ein, bei einer wesentlich niedrigeren Spannung als bei vergleichbaren PLEDs mit nicht-endfunktionalisiertem PF2/6 (P1),^[46] was auf den elektronischen Einfluss der Endgruppen zurückzuführen ist (Erleichterung der Lochinjektion). Hervorzuheben ist bei dem in **Bild 2.25** gezeigten EL-Spektrum die bereits in **Kapitel 2.7.2** erwähnte und diskutierte schmalbandigere Emission endfunktionalisierter PF-Derivate.

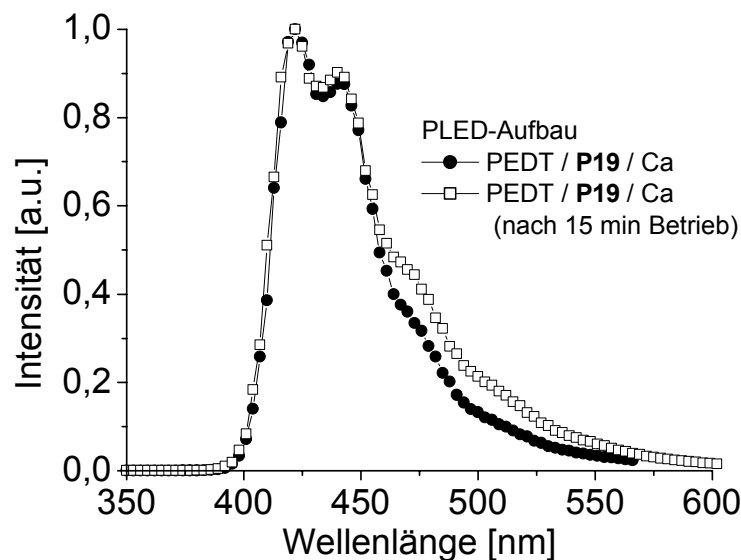


Bild 2.25: Elektrolumineszenzspektrum des endfunktionalisierten Polyfluorens PF3/5am6 (P19) mit PEDT (Poly(3,4-ethylendioxythiophen)) als Lochleiter-Injektionsschicht

Bei PLEDs mit PF2/6am4 (P18) als Emmitter setzt die Lichtemission bei etwa 3,5 V ein, es wurde eine maximale Helligkeit von 1600 Cdm^{-2} mit einer Effizienz von $1,1 \text{ CdA}^{-1}$ bei 8,5 V erreicht (CIE-Koordinaten 0,150/0,08; **Bild 2.26** und **Bild 2.27**).^[48]

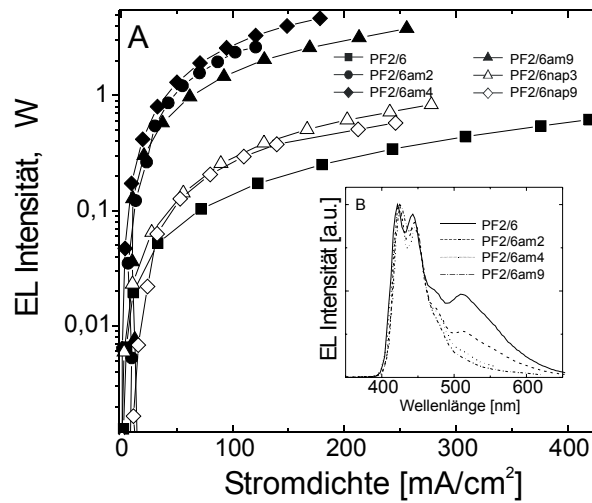


Bild 2.26: (A) Intensität in Abhängigkeit von der Stromdichte der auf endfunktionalisierten Polyfluorenen basierenden PLEDs
 (B) Emissionsspektren der auf PF2/6amX (P18) basierenden PLEDs bei Betriebsspannungen zwischen 4,5 und 5 V.

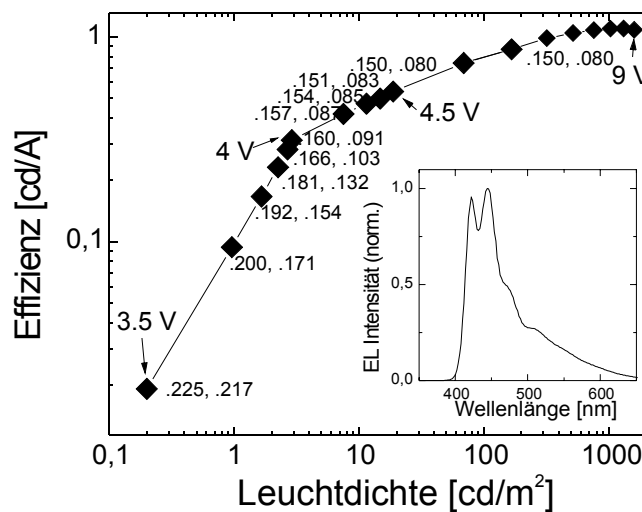


Bild 2.27: Effizienz in Abhängigkeit von der Leuchtdichte für eine PLED (unpolarisiertes Licht abstrahlend) basierend auf dem Polyfluorenderivat PF2/6am4 (P18)
 Die Zahlenpaare entlang der Kurve repräsentieren die dem jeweiligen Helligkeitsgrad entsprechenden CIE-Koordinaten des emittierten Lichts. Die innere Graphik zeigt das Elektrolumineszenzspektrum dieser Diode bei einer Betriebsspannung von 3,6 V.

Ein rotverschobener Anteil im Emissionsspektrum bei ca. 515 nm (Excimer-Bildung) ist kaum noch vorhanden. Im Vergleich zum unmodifizierten PF2/6 (P1) erfolgt eine

kontinuierliche Verminderung des Excimer-Emissionsbeitrags mit steigender Konzentration der Endfunktionalität (PF2/6 → PF2/6am9) (Bild 2.28).

Die Anknüpfung der hier beschriebenen HTM-Einheiten an den PF-Grundkörper führt demnach neben einer Steigerung der Effizienz auch zu einer Unterdrückung der Excimer-Bildung, und zwar weitaus wirkungsvoller als bei in der Literatur beschriebenen Ansätzen (z.B. die Einführung endständiger Dendrimere).^[154,155]

Bei einer Endcapperkonzentration oberhalb von 4% stellt man keine weitere Erhöhung der PLED-Effizienz fest, da sich nun ein zunehmender Dunkelstrom bemerkbar macht, d.h. Ladungsträger werden ohne Rekombination durch die aktive Schicht transportiert.

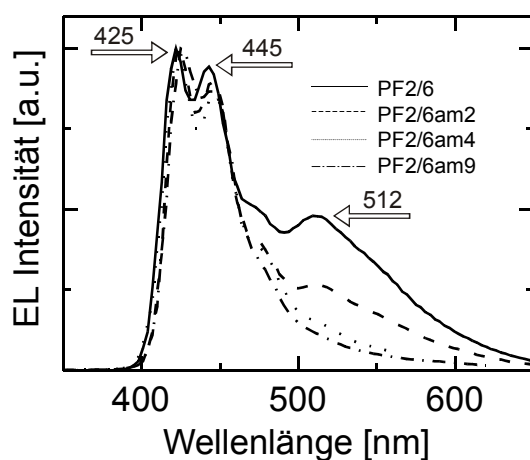


Bild 2.28: Emissionsspektren der auf PF2/6amX (P18) basierenden PLEDs bei Betriebsspannungen zwischen 4,5 und 5 V (Inset aus Bild 2.26 (B))

Verglichen mit PLEDs, in denen unmodifiziertes PF2/6 (P1) als Emmitter zum Einsatz kommt, konnte mit Triarylamin-endfunktionalisierten Polyfluorenen eine Steigerung der Effizienz um mehr als eine Größenordnung erzielt werden.^[49]

Alle endfunktionalisierten Polyfluorene PF2/6amX (P18) und PF2/6napX (P22) können analog zum unmodifizierten PF2/6 (P1) auf geriebenen Polyimidschichten orientiert werden. Mit PF2/6am9 konnte ein dichroisches Verhältnis in Absorption von 22 (389 nm), in Emission (PL) von 33 (422 nm) bzw. 14 (447 nm) erzielt werden.^[49] In lichtemittierenden Dioden mit polarisierter Abstrahlung werden die besten Ergebnisse ebenfalls mit PF2/6am9 als Emmitter erhalten, da trotz des Zusatzes von 10% ST1163 als lochleitendem Dopand der PI-Schicht der Lochstrom den die Effizienz limitierenden Faktor darstellt.

Das über die Intensität integrierte Polarisationsverhältnis der Elektrolumineszenz beträgt für Dioden mit einer ST1163-dotierten Orientierungsschicht (10% w/w) ca. 21, am Emissionsmaximum (450 nm) 22, bei einer Helligkeit von maximal 200 Cdm^{-2} und einer maximalen Effizienz von $0,25 \text{ CdA}^{-1}$ (**Bild 2.29**).^[48]

Für PolLEDs mit einem Gehalt von 15% ST1163 in der Polyimidschicht kann eine erhöhte Helligkeit von bis zu 800 Cdm^{-2} @18 V Betriebsspannung erzielt werden, jedoch bei einem leicht reduzierten Polarisationsverhältnis von 14. Das im Vergleich zu PLEDs mit unpolarisierter Abstrahlung (**Bild 2.28**) leicht veränderte Emissionsspektrum der PolLEDs (**Bild 2.29**) wird vermutlich durch den Temperungsprozess verursacht, bei dem die PF-Ketten parallel orientiert werden.

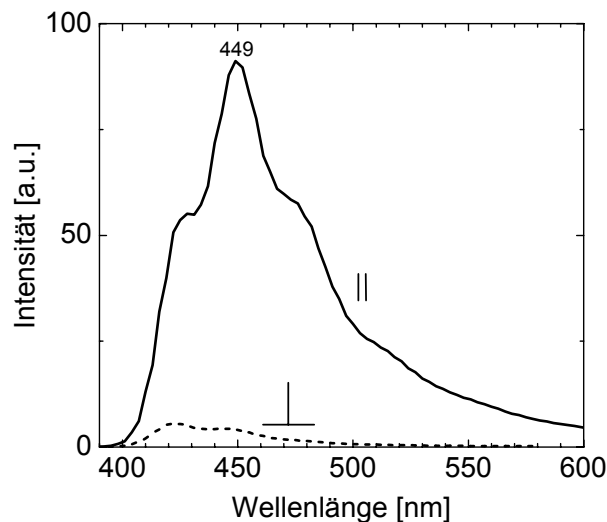


Bild 2.29: Elektrolumineszenzspektrum einer PolLED mit orientiertem PF2/6am9 (P18) als Emitter; Messung der Emission parallel und senkrecht zur Reibungsrichtung; Diodenstruktur: ITO / ST1163 / (PI+ST1163) / PF2/6am9 / Ca/Al

Dabei sollte der sehr intensitätsschwache 0-0-Peak auf die starke Anisotropie der Probe zurückzuführen sein, da durch die „Streckung“ (Ausrichtung) der Polymerketten der erste vibronische Zustand des S_1 -Zustands höher populiert ist, so dass die Emission verstärkt aus dem 0-1-Zustand bei ca. 449nm erfolgt.

Die Ursache der leicht veränderten PolLED-Emissionsspektren ist aber noch nicht vollständig geklärt und immer noch Gegenstand der Diskussion.^[156]

3 ALKYLSUBSTITUIERTE CHIRALE POLYFLUORENE

3.1 CIRCULAR POLARISIERTE PHOTO-/ELEKTROLUMINESZENZ

In den vorangehenden Kapiteln wurde bereits erläutert, welche Bedeutung die Kontrolle der Polarisation des Lichts im Rahmen optischer Datenverarbeitung oder für Displayanwendungen haben kann. Während die Verwendung *linear* polarisierten Lichts zur optischen Datenanzeige in Flüssigkristallanzeigen bereits alltäglich ist, wurden die Möglichkeiten bei der Verwendung *circular* polarisierten Lichts bis zum heutigen Tag noch bei weitem nicht ausgeschöpft. Potenzielle Anwendungsmöglichkeiten circular polarisierten Lichts liegen im Bereich der optischen Datenspeicherung^[157-162] und in der Verwendung als Hintergrundbeleuchtung für Flüssigkristallanzeigen.^[41] Während breitbandig reflektierende Polarisationsfilter als passive Komponenten denkbar sind, ist eine direkte Erzeugung circular polarisierten Lichts wesentlich vorteilhafter im Hinblick auf Energieeffizienz und Produktionskosten.

Circular polarisierte Elektrolumineszenz (CPEL) wurde zum ersten Mal anhand eines chiral-substituierten Poly(*para*-phenylenvinyl)-Derivats (PPV 1) demonstriert^[163]. Lichtemittierende Dioden (LED) basierend auf diesen mit chiralen Alkylketten versehenen PPV-Derivaten wiesen einen geringen Überschuss der Emission rechtshändig circular polarisierten Lichts (I_R) gegenüber der linkshändigen Komponente (I_L) auf. Der Grad der circularen Polarisation in der Elektrolumineszenz, ausgedrückt durch den Anisotropiefaktor (auch Dissymmetriefaktor genannt) $g_{EL} = 2(I_L - I_R)/(I_L + I_R)$, war jedoch mit einem Wert von $g_{EL} = 1,3 \times 10^{-3}$ äußerst gering. Der Ursprung der chiroptischen Eigenschaften in derartig chiral-substituierten konjugierten Polymeren wird vornehmlich einer intermolekularen (d.h. zwischen den Polymersträngen erfolgenden) Kopplung von Excitonen innerhalb chiraler Aggregate zugeschrieben. Die Anisotropiefaktoren (g_{PL}) der circular polarisierten Photolumineszenz (CPPL) überstiegen dabei kaum einen Wert von 1%. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation zeigten Langmuir-Blodgett Filme chiral-substituierter Poly(*para*-phenylene) (PPP 4) eine vernachlässigbar kleine optische Aktivität, da in diesen Filmen die Ausbildung dreidimensionaler chiraler Aggregate nicht möglich ist.^[164] Zur Erzeugung circular polarisierter Photolumineszenz kann auch die Einbettung

eines lumineszenten Chromophors in einen chiral-nematischen Flüssigkristall dienen, wie erstmals Pollmann et al. vorschlugen.^[165] Die erzielten Anisotropiefaktoren in der Photolumineszenz lagen im Bereich von $g_{PL} = 0,3$, wobei die Wellenlänge des emittierten Lichts deutlich unterhalb der Ganghöhe („pitch“) der chiralen Matrix lag. Kürzlich beschrieben Chen et al. einen kommerziell erhältlichen chiral-nematischen flüssigkristallinen Film, der mit 0,2% eines ebenso kommerziell erhältlichen Fluoren-Oligomers dotiert wurde.^[166,167] Es konnten damit Anisotropiefaktoren in Photolumineszenz bis zu einem Wert von $g_{PL} = 0,8$ erzielt werden. In Seitenketten-LC-Polymeren vom Typus flüssigkristalliner Polythiophene/-phenylene gelang es ebenfalls, eine stark circular polarisierte Photolumineszenz zu erzeugen.^[168-170]

In all diesen Fällen wurde die chiroptische Aktivität einer helikalen Anordnung intrinsisch achiraler Luminophore zugeschrieben, die durch die chirale Gastmatrix vermittelt wurde. Man kann sich diesen Effekt folgendermaßen vorstellen: Innerhalb jeder Einzelschicht des Polymerfilms wird linear polarisiertes Licht lokal erzeugt. Beim Passieren der Lichtwelle durch den doppelbrechenden, chiral-nematischen Film wird aus der linearen Polarisation des Lichts eine Circularpolarisation. Bedingt durch die nicht-lokale Natur dieses Effektes ist eine außerordentlich starke Abnahme des Anisotropiefaktors in der Emission mit sinkender Schichtdicke des chiral-nematischen Films festzustellen.

Die bis dato von Pollmann und Chen beschriebenen CPPL-Messungen wurden an Filmen mit einer Dicke von einigen Mikrometern durchgeführt, was einem Mehrfachen der Ganghöhe der Gastmatrix entspricht. Die aktiv emittierende Schicht in lichtemittierenden Dioden besitzt dagegen eine Schichtdicke von typischerweise 50-200 nm. Es war daher naheliegend, die in **Kapitel 2** erläuterten Vorzüge alkylsubstituierter, flüssigkristalliner Polyfluorene als aktive Schicht in OLEDs mit chiroptischen Eigenschaften zu verbinden. Dies kann auf einfache Weise durch die Einführung chiraler Seitenketten geschehen.

3.2 SEITENKETTENCHIRALE POLYFLUORENE

Rault-Berthelot et al. berichteten kürzlich über die elektrochemische anodische Polymerisation kommerziell erhältlicher, optisch aktiver *N*-(9-fluorenylmethoxy-carbonyl)aminosäuren, die zu chiralen, *mono*-substituierten Polyfluorenderivaten führt, die sich auf der Elektrode abscheiden.^[58] Vor allem die fehlende Regioselektivität der Elektropolymerisation ist nachteilig für einen Einsatz als aktive Schicht in LEDs. Die in diesem Zusammenhang dargestellten Substanzen wurden nicht hinsichtlich ihrer

chiroptischen Eigenschaften charakterisiert, was wohl mit deren unzureichender Löslichkeit in Zusammenhang stehen dürfte.

Die nachfolgend vorgestellten seitenkettenchiralen Polyfluorene wurden mit einer Ausnahme (P17) ausgehend von kommerziell erhältlichen, enantiomerenreinen Alkylbromiden bzw. der korrespondierenden Alkoholvorstufe synthetisiert. Das zur Darstellung von Poly(9,9-bis((3*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl) (P14) benötigte (3*S*)-3,7-Dimethyloctylbromid wurde mittels einer Reduktion im Autoklaven aus (*S*)-Citronellylbromid mit 10% Palladium auf Aktivkohle als Hydrierungskatalysator hergestellt. Die unter 4.3.14 aufgeführte, zeit- und apparativ aufwendige Versuchsvorschrift lässt sich jedoch durch die Verwendung von Adams-Katalysator (PtO₂) für die Klasse aliphatischer, ungesättigter Alkenole nach Schouten et. al. durch eine Reduktion mit Wasserstoff bei Raumtemperatur unter Normaldruck über einige Stunden hinweg ersetzen.^[171] Zur Darstellung von Poly(9,9-bis((*R*)-2-ethylhexylfluoren)-2,7-diyl) (P17) konnte auf enantiomerenreines (99% e.e.) (*R*)-2-Ethylhexanol zurückgegriffen werden, welches biokatalytisch über eine kinetische Racematspaltung in der Arbeitsgruppe um Prof. Šunjić hergestellt wurde^[172] und im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stand.

Mit Ausnahme von P15 zeigen alle hier vorgestellten chiralen Polyfluorene (Bild 3.1) flüssigkristallines Verhalten mit Übergangstemperaturen in die LC-Phase T_{C→LC} zwischen 100 – 200°C (Tabelle 3.1), abhängig vom Substitutionsmuster der Seitenkette sowie dem Molekulargewicht. Eine Isotropisierung oder Zersetzung der Verbindungen konnte unterhalb von 200°C nicht beobachtet werden.

Tabelle 3.1: Molekulargewichte (GPC/PS-Std.) und Übergangstemperaturen der auf ihre chiroptische Aktivität hin untersuchten Polyfluorene (achirales PF2/6 (P1) diente zu Vergleichszwecken)

Verbindung	M_n	M_w	$T_{C \rightarrow LC}$ (°C)
P 1	127000	210000	167
P 13	125000	282000	190
P 14	170000	290000	105
P 15	30000	56000	> 250
P 16	203000	405500	n.b.
P 17	85500	184000	165

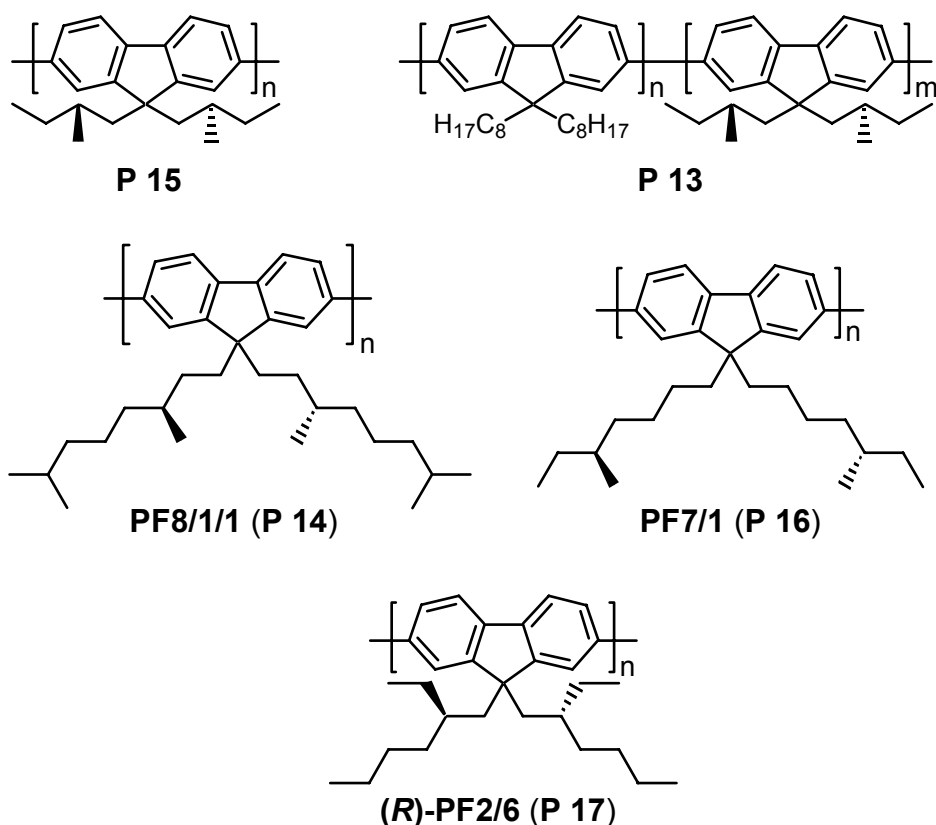


Bild 3.1: Seitenkettenchirale Polyfluorene (für P13 gilt $m/n = 1/1$)

Die optischen Eigenschaften der Polyfluorene P13-P17 in isotroper Lösung unterscheiden sich nicht von denen der in Kapitel 2.2.1 diskutierten, mit achiralen Alkylseitenketten versehenen Polyfluorene. Die Absorptionsmaxima betragen bei allen Verbindungen ca. $\lambda_{\max} = 389$ nm in Lösung sowie im Festkörper (UV/Vis-Spektren wurden nicht abgebildet). Die Fluoreszenzspektren in Lösung sind ebenfalls nahezu identisch und weisen die gleiche Bandenstruktur auf, wie aus Bild 3.2 und Bild 3.3 (jeweils Spektrum B) ersichtlich ist, in denen beispielhaft die Spektren drei der Polyfluorene aus Bild 3.1 aufgeführt sind. Im Festkörper weist das Copolymer P13 mit C_5 - und C_8 -Seitenketten im Gegensatz zu den anderen Polyfluorenen eine etwas ausgeprägtere, d.h. breitere Aggregationsbande auf (Bild 3.3 links). Dies lässt sich drauf zurückführen, dass die in Kapitel 2.3 erläuterte Tendenz des PF8 (P2) zur Ausbildung einer hohen intramolekularen Ordnung im Polymer P13 noch durch die Einführung kürzerer Seitenketten unterstützt wird, da die C_5 -Kette einen geringeren Torsionswiderstand zwischen den Monomereinheiten impliziert und somit der Ordnungsprozess vereinfacht wird.

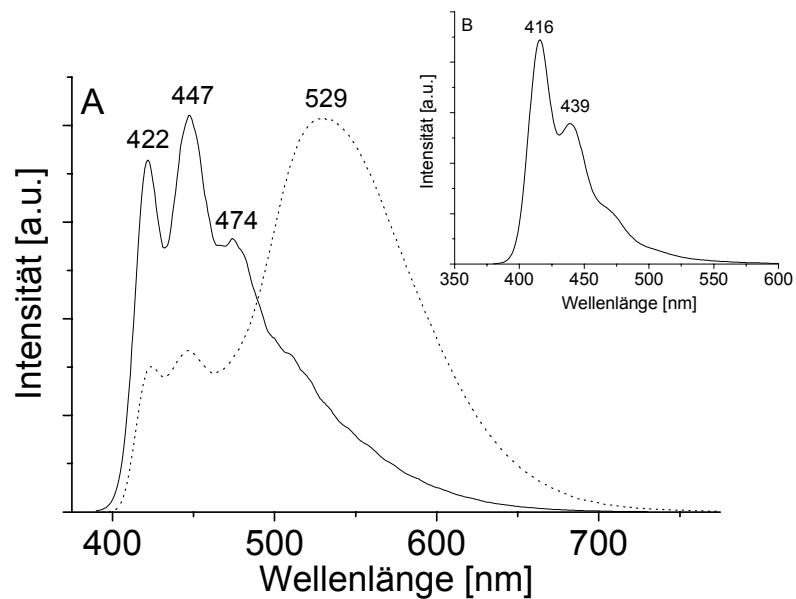


Bild 3.2: Photolumineszenzspektren des Polyfluorens P15

(A) — Emission im Festkörper

..... Emission im Festkörper nach 2 h Temperung bei 220°C / 0,1 bar CO₂-Atmosphäre

(B) Photolumineszenz in verdünnter CHCl₃-Lsg.

Die angeführten π - π -Wechselwirkungen dominieren folglich in einem mit (chiralen) C₅-Alkylketten substituierten Homopolymer (P15), wie aus dem Festkörper-Fluoreszenzspektrum in Bild 3.2 hervorgeht. Neben der bekannten Doppelbande bei ca. 420 und 440 nm tritt noch eine dritte Bande bei 474 nm auf, die bei keinem anderen der längerkettig alkylsubstituierten Polyfluorene derart ausgeprägt ist.

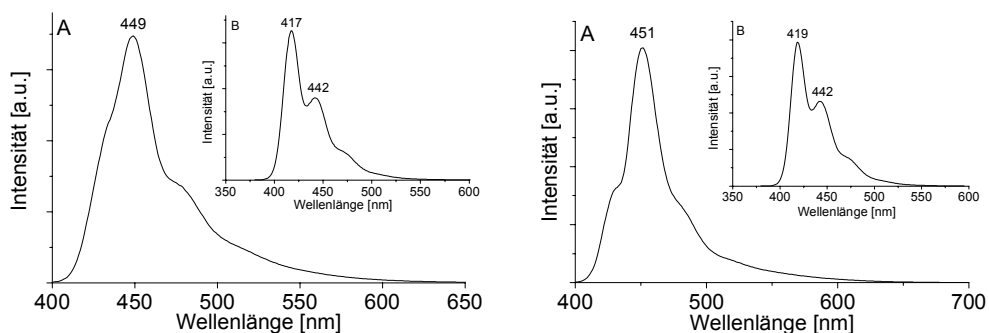


Bild 3.3: Photolumineszenzspektren der Polyfluorene P13 und P14 in Lösung und im Festkörper

Links (A) Emission im Festkörper (getropfter Film) von P13

Links (B) Photolumineszenz in verdünnter CHCl₃-Lsg. (P13)

Rechts (A) Emission im Festkörper (getropfter Film) von P14

Rechts (B) Photolumineszenz in verdünnter CHCl₃-Lsg. (P14)

Eine im Gegensatz zu anderen Polyfluorenen stark ausgeprägtes Emissionsmaximum bei ca. 530 nm weist ein bei 220°C getemperter Film des Polyfluorens **P15** auf. Die intensive Bande tritt auch im Elektrolumineszenzspektrum des Polymers **P15** in Erscheinung (**Bild 3.11**) und ist der Emission von Excimeren zuzuordnen.^[108]

3.3 CHIROPTISCHE METHODEN

„Es sei daran erinnert, dass alle *Dinge und Lebewesen* (außer Vampiren natürlich) einschließlich aller Moleküle ein Spiegelbild besitzen.“*

Eine der häufigsten Anwendungen linear polarisierter Strahlung in der Spektroskopie ist die Untersuchung der optischen Drehung durch chirale Substanzen. Linear polarisierte Strahlung kann man als Überlagerung gleicher Anteile links- und rechts-circular polarisierten Lichts auffassen (**Bild 3.4 (A)**). Das Phänomen der optischen Drehung (optische Rotation) ist darauf zurückzuführen, dass optisch aktive Medien für links- und rechts-circular polarisiertes Licht unterschiedliche Brechungsindizes $n_l \neq n_r$ besitzen, wobei $n = c/v$ ist, d.h. das Verhältnis von Vakuumlichtgeschwindigkeit zur Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in dem betrachteten Medium. Daraus folgen verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten und damit verschiedene Winkelgeschwindigkeiten der Projektionen der elektrischen Feldvektoren des rechts- und links-circular polarisierten Lichts. Es resultiert damit eine Drehung der Polarisationssebene des Lichts (**Bild 3.4 (B)**).

Sofern das optisch aktive Medium linear polarisierte Strahlung absorbiert, muss berücksichtigt werden, dass links- und rechts-circular polarisierte Komponenten auch unterschiedliche Extinktionskoeffizienten besitzen, d.h. $\epsilon_l \neq \epsilon_r$. Der *Circulardichroismus* wird nun durch den Zusammenhang $\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r$ definiert. Die Projektionen der elektrischen Feldvektoren in **Bild 3.4 (B)** besitzen damit nicht nur eine unterschiedliche Winkelgeschwindigkeit, sondern daneben eine unterschiedliche Länge. Das Licht erfährt somit eine elliptische Polarisation (**Bild 3.4 (C)**).

Sowohl die optische Rotation als auch der Circulardichroismus sind von der Wellenlänge abhängig (*Dispersion*). Die Veränderung des optischen Drehwinkels mit der Wellenlänge wird als *optische Rotationsdispersion* (ORD-Spektrum) bezeichnet, die Auftragung der Abhängigkeit des Circulardichroismus von der Wellenlänge als *CD-Spektrum*.

* R. T. Morrison, R. N. Boyd in *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 151.

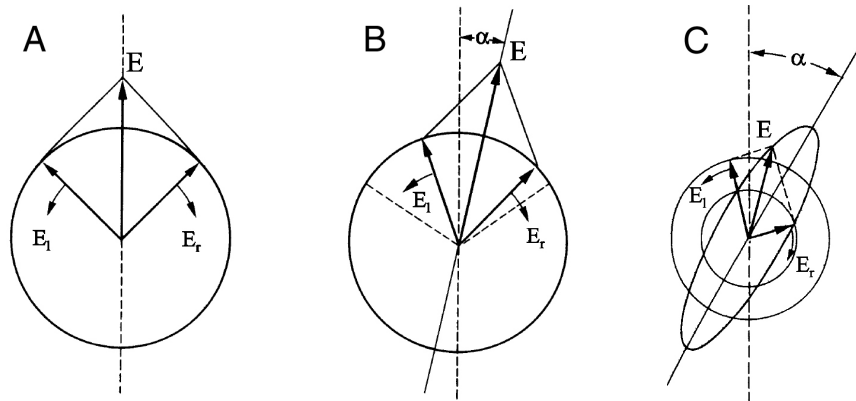


Bild 3.4: (A) Zusammensetzung von linear polarisiertem Licht aus gleich großen Anteilen an links- und rechts-polarisiertem Licht (Projektionen der elektrischen Feldvektoren)
 (B) Drehung der Polarisationssebene nicht absorbierten Lichts nach Austritt aus dem opt. Medium
 (C) Elliptische Polarisation bei Austritt des Lichts aus einem Medium im Absorptionsbereich eines optisch aktiven Elektronenübergangs

Bild 3.5 zeigt schematisch das ORD- und CD-Spektrum im Bereich einer Absorptionsbande. Beide spektralen Eigenschaften werden nach ihrem Entdecker als *Cotton-Effekt* bezeichnet. Entsprechend dem Vorzeichen der CD-Bande unterscheidet man positive und negative Cotton-Effekte.^[173]

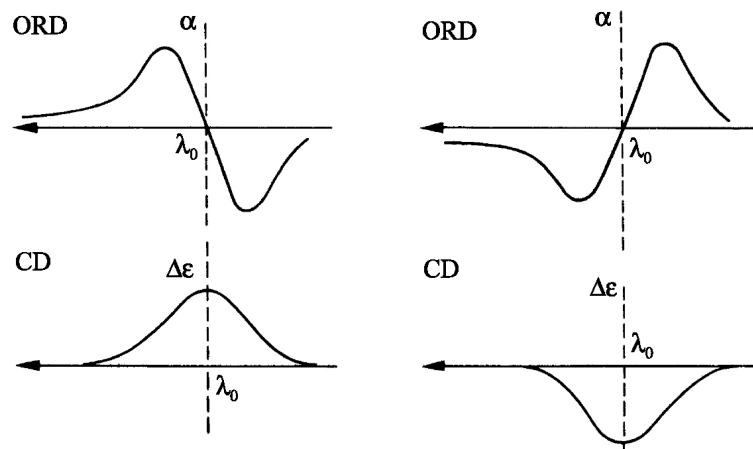


Bild 3.5: Positiver und negativer Cotton-Effekt im Bereich einer Absorptionsbande (diese idealisierten Formen werden nur dann beobachtet, wenn keine Überlappung mit einer benachbarten Absorptionsbande vorliegt)

3.4 CD-MESSUNGEN AN CHIRALEN POLYFLUORENEN

Die chiralen Polyfluorene P13 - P17 sind optisch *inaktiv* in verdünnter Lösung, im Festkörper kann jedoch bei allen Polymeren ein Circular dichroismus nachgewiesen werden. Zum Vergleich wurde ebenfalls das achirale PF2/6 (P1) in die chiroptischen Untersuchungen miteinbezogen. Das Fehlen jeglicher optischer Aktivität in verdünnter

Lösung kann auf die statistische Konformation der Polymerstränge zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang wurden Messungen in schlechten Lösungsmitteln wie Chloroform/Methanol-Mischungen analog den Studien zum Aggregationsverhalten in Lösung achiral-substituierter Polyfluorenderivate (**Kapitel 2.3**) durchgeführt. Es können zwar für die Polymere **P13 - P17** in schlechten Lösungsmitteln CD-Banden und damit ein Circular dichroismus nachgewiesen werden, eine detaillierte Auswertung hinsichtlich des Anisotropiefaktors bleibt jedoch aufgrund starker Streueffekte versagt.

Die in **Bild 3.6** und **Bild 3.7** dargestellten, bei Raumtemperatur aufgenommenen CD-Spektren der Verbindungen **P14/P15** wurden gemessen, nachdem die Proben bei steigender Temperatur jeweils 3 Stunden getempert wurden. Während die nicht-getemperten Filme nur äußerst schwache CD-Signale erzeugen, werden diese in signifikantem Ausmaß verstärkt, nachdem das Polyfluoren sich ausreichend lang im flüssigkristallinen Zustand befand bzw. über die jeweiligen Glasübergangstemperaturen hinaus erhitzt wurde (**P15**). Der aus dem abgebildeten CD-Spektrum berechnete Anisotropiefaktor g_{CD} beträgt für die Verbindung **P14** in diesem Fall 0,07, was sich mit der relativ kurzen Temperungszeit erklären lässt. Durch eine Verlängerung dieser Zeitspanne auf bis zu 14 Stunden ließen sich wesentlich höhere CD-Signale erzielen, die den Messbereich des verwendeten CD-Spektrometers überschritten. Für die Verbindung **P15** (**Bild 3.7**) errechnet sich g_{CD} ebenfalls zu etwa 0,07. Die Ausläufer der Hauptbande über den π - π^* -Übergang hinweg werden dabei durch Streueffekte verursacht. Generell gestalteten sich die CD-Messungen an den stark optisch aktiven Polyfluorenen (**P14 / P17**) durch die relativ hohe Absorption des Materials im Festkörper ($\epsilon \cong 38500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in CHCl_3 -Lösung) als äußerst schwierig, da die Filme eine Dicke von 100 nm nicht überschreiten durften, um noch innerhalb des Messbereichs des CD-Spektrometers zu bleiben (s.o.), andererseits bei Filmdicken ≤ 50 nm eine Art Entnetzungseffekt („Dewetting“) während der Temperung eintrat. Polyfluorenefilme mit einer Dicke von weniger als 40 nm sind zudem nicht mehr zuverlässig über einen Aufschleuderprozess auf ein Glassubstrat herstellbar, so dass die Messung des Anisotropiefaktors in Absorption (g_{CD}) bei chiroptisch stark aktiven, konjugierten Polymeren zunächst nur Anhaltspunkte über deren Potenzial in Emission (CPPL, CPEL) liefert.

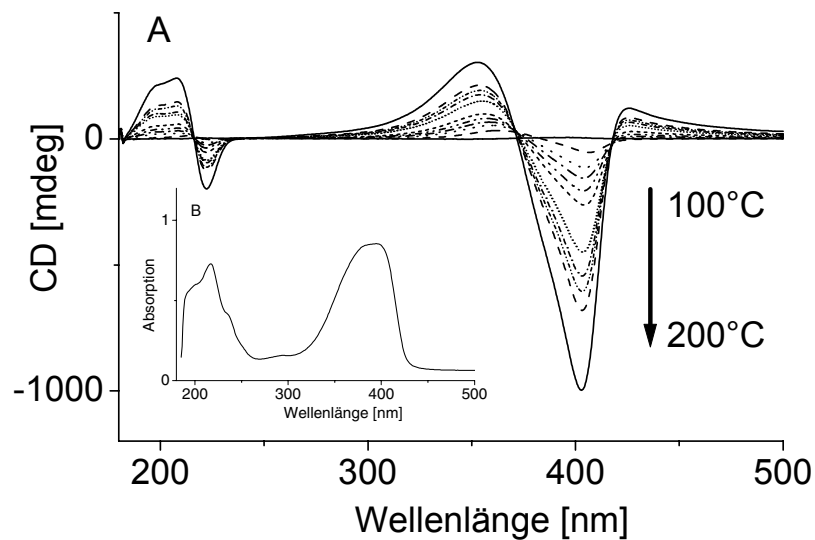


Bild 3.6: CD- und UV/Vis-Spektrum eines ca. 100 nm dicken Films des Polyfluorens P14
 (A) Circulardichroismus in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur
 (B) Unpolarisiertes Absorptionsspektrum der bei 200°C getemperten Probe

Alle CD-Spektren weisen zwei Absorptionsmaxima auf (bei P16 wurde ab 250 nm detektiert), wobei das Maximum um 370 nm in z.B. Bild 3.6 dem $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang ($\pi-\pi^*$) zuzuordnen ist. Die im UV-Bereich liegende Absorptionsbande bei ca. 220 nm ist lokalisierten Chromophoren (Monomereinheiten) zuzuordnen.

Für alle hier vorgestellten seitenkettenchiralen Polyfluorene gilt, dass die CD-Spektren im Bereich des $\pi-\pi^*$ -Übergang der Hauptkette (320-420 nm) einen *bisignanten* Cotton-Effekt aufweisen. Das CD-Signal wechselt zudem näherungsweise im Maximum des $\pi-\pi^*$ -Übergang der Hauptkette sein Vorzeichen. Der positive Ausläufer des CD-Spektrums bei Wellenlängen > 420 nm ist auf Streueffekte zurückzuführen. Ferner ist eine Inversion der Vorzeichen der CD-Banden für P15 (P13) in Relation zu P14/P16/P17 zu beobachten. Beim Vergleich von P15 (P13) mit P17 lässt sich dies durch die entgegengesetzte Konfiguration ((S) für P15 und (R) für P17) des asymmetrischen C-Atoms C(2) der Seitenkette erklären.

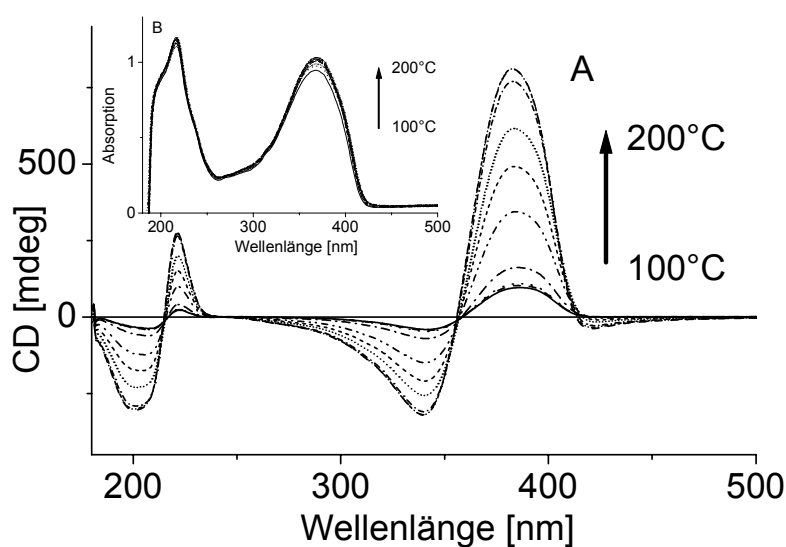


Bild 3.7: CD- und UV/Vis-Spektrum eines ca. 100 nm dicken Films des Polyfluorens P15
 (A) Circulardichroismus in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur
 (B) Unpolarisierte Absorptionsspektren der von 100-200°C getemperten Proben

Die Polymere P14/P16 besitzen allerdings beide eine (S)-Chiralität des asymmetrischen C-Atoms in der Seitenkette, jedoch befindet sich dieses nicht mehr in 2-Position wie bei P13/P15/P17, sondern in 3-Position (P14) bzw. 5-Position (P16). Das Vorzeichen des CD-Signals hängt demnach sowohl von der absoluten Position als auch der absoluten Konfiguration des Chiralitätszentrums in der Seitenkette ab.

Wie erwartet, wird kein Cotton-Effekt für das nicht-chirale (racemische) PF2/6 (P1) beobachtet, obwohl die Filmpräparation als auch die CD-Messungen unter identischen Bedingungen erfolgten. Dieses Resultat belegt weiterhin, dass die z.T. hohen chiroptischen Aktivitäten, die für die Polyfluorene P13-P17 gefunden wurden, nicht durch Artefakte wie z.B. lineare Doppelbrechung hervorgerufen werden. In Anlehnung an einfache Modellvorstellungen über optisch angeregte Zustände (Excitonen-Chiralitäts-Modell^[174]) sollte eine Integration über die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Spektrums (mit der Frequenz als Abszissenwert anstelle der Wellenlänge) Null ergeben. Dies heißt nichts anderes, als dass die Flächen im positiven wie im negativen Bereich der CD-Absorptionsbanden gleich groß sein sollten. Im CD-Spektrum des Polyfluorens P14 (Bild 3.6) besitzt dagegen die Absorptionsbande im negativen Bereich eine weitaus größere Amplitude im Vergleich zum korrespondierenden positiven Teil des Spektrums. Dies deutet auf zusätzliche CD-Anteile hin, wie sie z.B. durch intramolekulare Effekte hervorgerufen werden können (Helikalität einzelner Polymerstränge, siehe Kapitel 2.4.2).

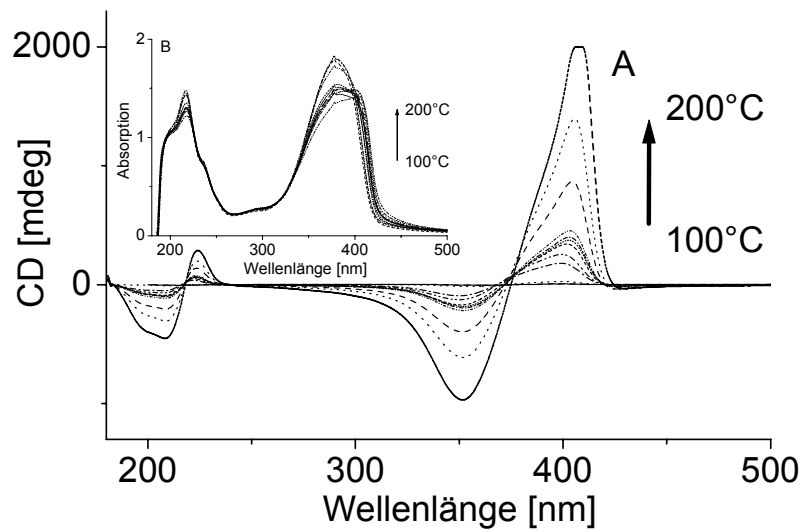
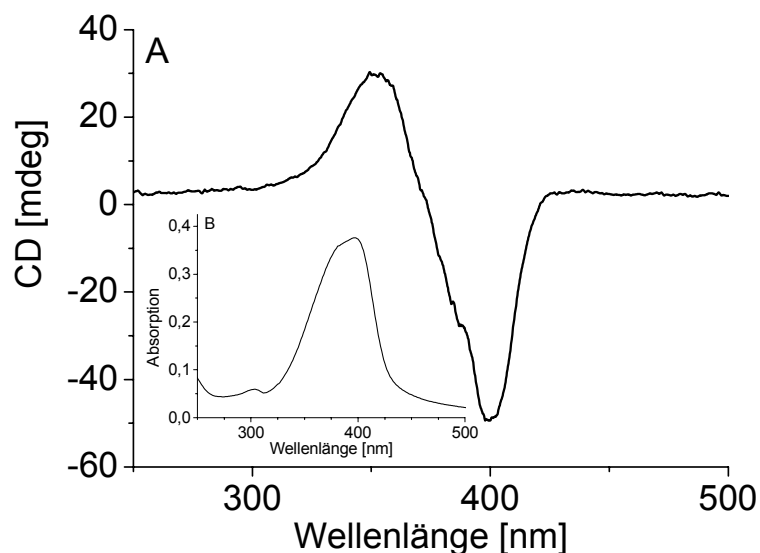


Bild 3.8: CD- und UV/Vis-Spektrum eines ca. 150 nm dicken Films des Polyfluorens P13
 (A) Circulardichroismus in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur
 (B) Unpolarisierte Absorptionsspektren der von 100-200°C getemperten Proben

Das CD-Spektrum des Copolymers P13 (Bild 3.8), bei dem die Hälfte der Monomereinheiten eine achirale Seitenkette trägt, zeigt erneut, wie sich durch eine Temperung der Proben bei kontinuierlich steigender Temperatur ein zunehmender Anisotropiefaktor g_{CD} erzielen lässt. Die recht hohe Übergangstemperatur $T_{C \rightarrow LC}$ von ca. 180°C sowie die hohen Glasübergangspunkte dieses Polymers sind jedoch für einen etwas kleineren Tempereffekt im Bereich von 100-200°C verantwortlich. Die Verringerung der Absorption in dieser Messreihe ist auf die wiederholt langen Temperzeiten zurückzuführen (Bild 3.8 (B)), innerhalb derer sich die Schichtdicke des Polymerfilms um ca. 15-20% im Bereich des Strahlengangs verminderte.

Der Einbau solubilisierender (achiraler) C_8 -Alkylketten führt zwar zu einem weitaus besser verarbeitbarem Polymer mit höherer Löslichkeit und einem viermal höheren Molekulargewicht im Vergleich zu P15, der maximal erreichbare Anisotropiefaktor beträgt nur $g_{CD} = 0,04$.

Beim Polymer **P16** wurde auf die Herstellung sukzessiv getemperter Proben verzichtet, da sich bereits im bei 200°C getemperten Film keine hohe Anisotropie ($|g_{CD}| = 4 \cdot 10^{-3}$) erzielen ließ. Der bisignante Cotton-Effekt ist jedoch trotz der geringen Anisotropie deutlich ausgeprägt (**Bild 3.9**).



*Bild 3.9: CD- und UV/Vis-Spektrum eines ca. 40 nm dicken Films des Polyfluorens P16
(A) Circular dichroismus in Abhängigkeit von der Wellenlänge einer bei 200°C getemperten Probe
(B) Unpolarisiertes Absorptionsspektrum der bei 200°C getemperten Probe*

Ein Vergleich der CD-Spektren des Polymers **P14** mit der erst kürzlich dargestellten und daher bzgl. chiroptischer Eigenschaften noch nicht vollständig charakterisierten Verbindung (*R*)-PF2/6 (**P17**) offenbart allerdings das Potenzial dieses *nicht-racemischen* PF2/6 (**P1**) (**Bild 3.10**). Während für **P14** ein $|g_{CD}| = 0,06$ erzielt wird, erreicht man bereits mit der annähernd halben Schichtdicke des Polymers **P17** die gleiche Signalintensität, woraus ein $|g_{CD}| = 0,11$ für das abgebildete Spektrum des (*R*)-PF2/6 (**P17**) resultiert (**Bild 3.10**). Die Streueffekte an den Ausläufern der Banden sind auch hier noch erheblich und man ist bestrebt, zur Eliminierung dieses Effekts entsprechend apparative Vorkehrungen zu treffen, wie dies bereits bei der erst kürzlich erstellten Aufnahme des CPPL-Spektrums der Verbindung **P17** geschehen ist (senkrechter Einfall des Anregungsstrahls) (**Bild 3.13**). Die unterschiedliche Signallage der Absorptionsmaxima ($\Delta\lambda = 10$ nm) lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht befriedigend erklären.

Da die Filme für die Herstellung lichtemittierender Dioden auf einem Glassubstrat mit ITO-Beschichtung Verwendung fanden, sind die Spektren erst ab 300 nm aufgezeichnet worden.

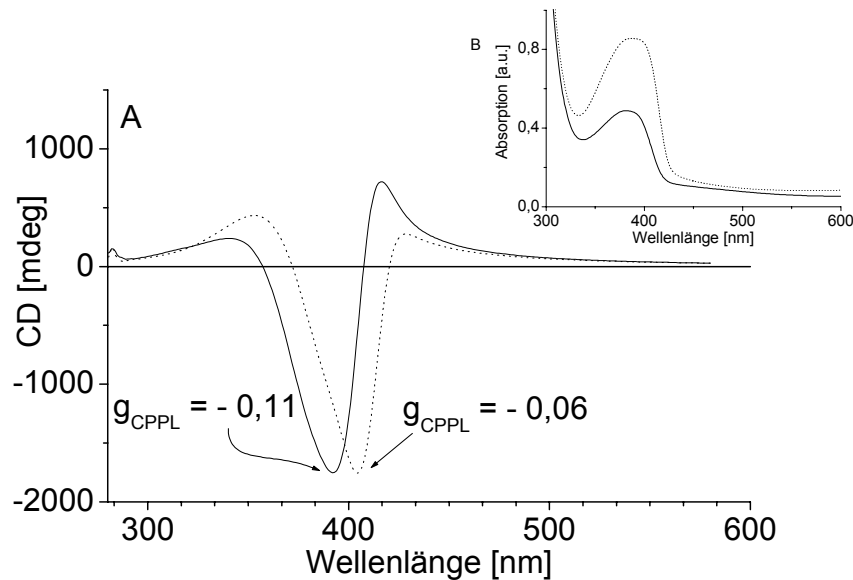


Bild 3.10: Vergleich der CD-Spektren der Polyfluorene P14 (80 nm Film) und P17 (50 nm Film)
 — CD-Spektrum des Polyfluorens P17
 CD-Spektrum des Polyfluorens P14

3.5 CPEL-/CPPL-MESSUNGEN AN CHIRALEN POLYFLUORENEN

Die Untersuchungen zur circular polarisierten Elektrolumineszenz wurden an *Einschicht*-LEDs durchgeführt, deren Aufbau herkömmlichen OLEDs entspricht. Die transparente Unterseite bestand aus einer ITO-Elektrode, welche auf einem Glassubstrat aufgebracht wurde. Als Kathodenmaterial diente aufgedampftes Aluminium. Auf die Verwendung zusätzlicher Schichten zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion und damit der Effizienz wurde verzichtet, da die Optimierung der hier untersuchten LEDs nicht Gegenstand der Untersuchungen ist. Als Spektralanalysator diente eine Apparatur, die im wesentlichen dem Aufbau des von Rexwinkel et al. benutzten Geräts entspricht.^[175] Vor dem Aufdampfen des Kathodenmaterials wurden die Proben unter Vakuum 12 h auf 200°C erhitzt. Die Polymere P13-P15 zeigen alle eine bläuliche Elektrolumineszenz analog der des im vorhergehenden Kapitel diskutierten PF2/6 (P1). Von P16 wurde aufgrund des

kleinen Anisotropiefaktors in der Absorption (**Bild 3.9**) keine LED hergestellt, da eine nur unwesentliche Zunahme in der Elektrolumineszenz zu erwarten ist.

Alle CPEL-Messungen wurden an nicht speziell verkapselten Dioden sowie ohne besondere Vorkehrungen unter Normalbedingungen durchgeführt. Die Präparation der Dioden sowie vor allem der Aufschleuderprozess der aktiven, lichtemittierenden Schicht fand unter Atmosphärenbedingungen statt. Vor allem der Einschluss von Sauerstoff wirkt sich in diesem Zusammenhang besonders schädlich aus. Daher sind zur Vermeidung von Degradationserscheinungen sowohl die Betriebsspannung als auch der Stromdurchfluss auf niedrigem Niveau begrenzt worden, zumal unter dem Gesichtspunkt des Studiums der CPEL an Polyfluorenen Effizienz und Leuchtintensität der Dioden zunächst einmal keine Rolle spielten. Sowohl das unpolarisierte Elektrolumineszenzspektrum als auch das CPEL-Spektrum der Polymere **P14** (**Bild 3.12**) und **P15** (**Bild 3.11**) weisen ein Emissionsmaximum bei ca. 425 nm auf. Eine zusätzliche, rotverschobene Bande, die für **P14** bei ca. 512 nm das Maximum aufweist, kann einer Excimeren-Bildung durch π - π -Wechselwirkungen zugeschrieben werden.^[108] Dabei ist bemerkenswert, dass diese Excimer-Banden *nicht* in den entsprechenden CPEL-Spektren zu beobachten sind. Dies belegt, dass die gebildeten Excimere kein circular polarisiertes Licht emittieren, was aus einer *koplanaren* Anordnung der Polyfluorenchromophore in den Excimeren resultieren sollte, so dass die chirale Information und damit die CD-Aktivität verloren geht.^[124,176]

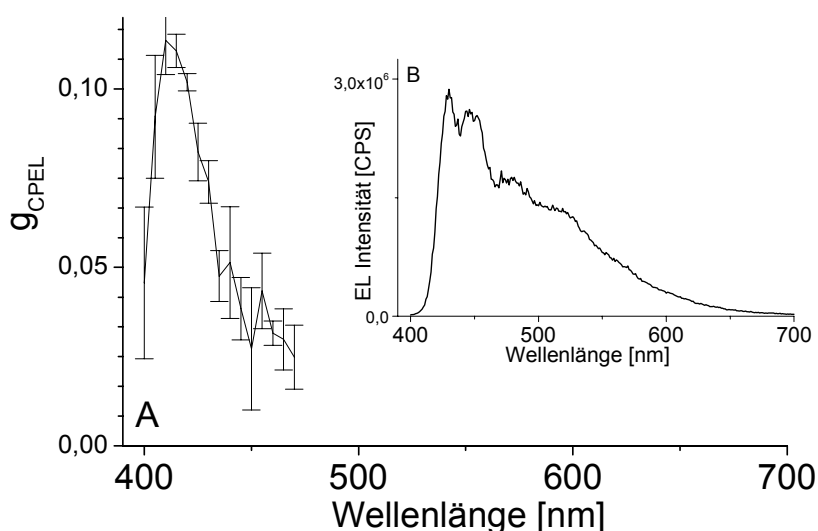


Bild 3.11: CPEL- / EL-Spektrum einer LED mit einer ca. 100 nm dicken Schicht P15
 (A) Circular polarisierte Elektrolumineszenz (mit Fehlerbalken)
 (B) Unpolarisiertes Elektrolumineszenzspektrum

Tabelle 3.2: Maximale Anisotropiefaktoren der chiralen Polyfluorene P13-P15 sowie der Grad der linearen Polarisierung in Elektrolumineszenz

Verbindung	g_{CD}	g_{CPPL}	g_{EL}	p_{EL}
P 13	0,04	0,02	0,01	0,006
P 14	> -0,15	-0,25	-0,25	0,0012
P 15	> 0,15	0,15	0,16	0,005
P 16	-0,004	—	—	$<10^{-3}^{(*)}$
P 17	$\sim -0,15$	-0,28	$\sim -0,24^{(\dagger)}$	$<10^{-3}$

Tabelle 3.2 listet die maximal erzielten Anisotropiefaktoren in Absorption (g_{CD}), circular polarisierter Photolumineszenz (g_{CPPL}), circular polarisierter Elektrolumineszenz (g_{EL}) als auch den Grad der Linearpolarisation in EL (p_{EL}) für die einzelnen Polymere auf, soweit diese bestimmt wurden.

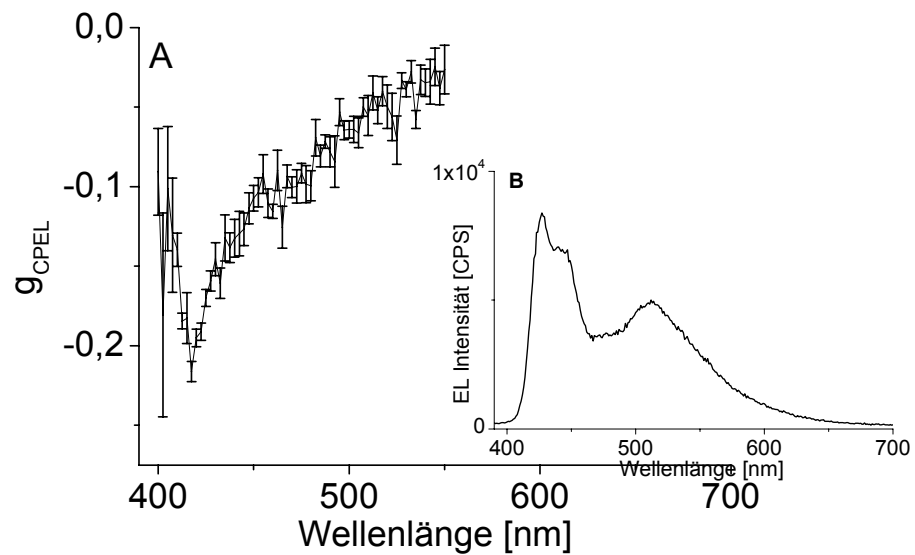


Bild 3.12: CPEL-/EL-Spektrum einer LED mit einer ca. 100 nm dicken Schicht P14
 (A) Circular polarisierte Elektrolumineszenz (mit Fehlerbalken)
 (B) Unpolarisiertes Elektrolumineszenzspektrum

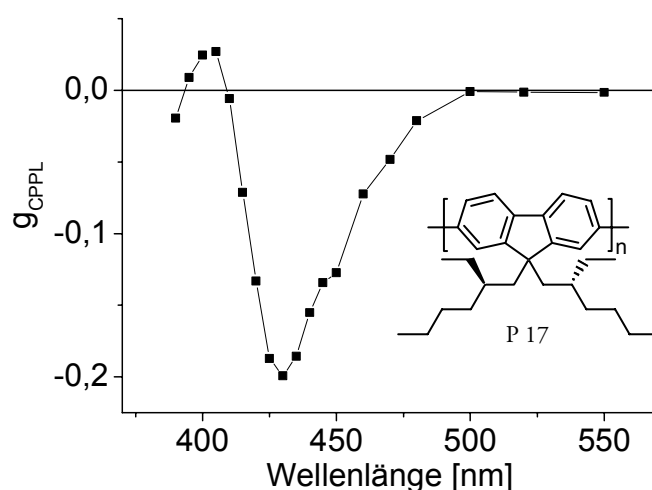
Der Grad der Linearpolarisation, welcher durch $p_{EL} = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ definiert ist, wurde im Anschluss an die Messung der CPEL an der selben Stelle gemessen. Die Emissionsintensitäten I_{\parallel} und I_{\perp} beziehen sich dabei auf zwei orthogonale Polarisationsrichtungen.

* Grad der linearen Polarisierung in Absorption

† Vorläufiger Wert, da die CPEL-Messungen bei diesem PF-Derivat noch nicht abgeschlossen sind

Auch hier wurden sämtliche Werte bei Raumtemperatur gemessen, wobei die einzelnen Proben zuvor 14 h bei 200°C getempert wurden. Der signifikante Größenunterschied zwischen den Werten für p_{EL} und g_{EL} weist erneut darauf hin, dass die in Emission gemessenen circular polarisierten Komponente des Lichts nicht von Artefakten herrührt.

Aus **Tabelle 3.2** sind besonders die CPEL-Werte für **P15** (0,16) und **P14** mit $g_{EL} = -0,25$ sowie der vorläufig erzielte Anisotropiefaktor für **P17** mit $g_{EL} = -0,24$ hervorzuheben. Danach ist die rechtshändige Emissionskomponente der LED beim Polyfluoren **P14** um beinahe 30% intensiver als der links-circular polarisierte Anteil. Aufgrund der unterschiedlichen Distanz des Chiralitätszentrums zur Polyfluorenhauptkette besitzen in Übereinstimmung mit den Resultaten aus der Messung des Circular dichroismus (**Kapitel 3.4**) die Anisotropiefaktoren g_{EL} für die Verbindungen **P14** und **P15** ein unterschiedliches Vorzeichen.



*Bild 3.13: CPPL-Spektrum des Polyfluorens (R)-PF2/6 (P17)
(60 nm Schichtdicke, zweimal 3 h bei 200°C getempert)
Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 365 nm auf der Probenrückseite mit folgendem Strahlengang: Strahlungsquelle → Substrat (ITO auf Glas) → Polymerfilm → Detektor*

Abschließend ist in **Bild 3.13** das CPPL-Spektrum (circular polarisierte Photolumineszenz) des Polymeren (R)-PF2/6 (**P17**) aufgeführt. Jeder Messpunkt wurde darin aus einer Messung des g_{PL} -Wertes bei einer definierten Wellenlänge erhalten. Die maximale Anisotropie beträgt hier $|g_{PL}| = 0,2$ bei 430 nm, in anderen Messungen bis zu $|g_{PL}| = 0,3$. Von (R)-PF2/6 (**P17**) sind die Daten zu den Messungen der CPEL nur vorläufig. Es deutet jedoch daraufhin, dass ein Absolutwert von $|g_{EL}|$ von 0,3 für Filme mit einer maximalen Schichtdicke von 100 nm ebenfalls nicht überschritten wird.

3.6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE AUS DEN CD-/CPPL-/CPEL-MESSUNGEN

Der Grad der Circularpolarisation der Elektrolumineszenz der hier vorgestellten und auf chiralen Polyfluorenen basierenden lichtemittierenden Dioden übertrifft bei weitem die bis dato publizierten Ergebnisse.^[163] Die hier verwendeten Polymere unterscheiden sich in einigen wesentlichen Aspekten von den chiral-substituierten Poly(*para*-phenylvinyl)-Derivaten, die in [163] zum Einsatz kamen. Substituierte PPVs weisen eine eher glasartige Struktur ohne weitreichende Fernordnung auf, wobei die Kettenkonformation *linear* ist.^[177] Sämtliche zum Studium der circular polarisierten Lumineszenz synthetisierten Polyfluorene gehören zur Gruppe der thermotropen, flüssigkristallinen Hauptketten-Polymere. Die bereits in Kapitel 2.4.2 erwähnten Elektronenbeugungsexperimente an ausgerichteten Filmen des Polyfluorenderivats PF2/6 (P1) lassen demgegenüber auf eine hochgeordnete hexagonale Packung individueller Polyfluorenketten mit einer *helikalen* Struktur der Hauptketten schließen. Diese Zuordnung wird durch Röntgenbeugungsexperimente an gescherten Polyfluorenenfilmen sowie an gezogenen PF-Fasern gestützt.^[122] Wie sich im weiteren Verlauf der Diskussion herausstellen wird, hat die Struktur der Polyfluorene eine große Ähnlichkeit mit der *chiral-nematischer* Mesogene.*

3.6.1 Supramolekulare Chiralität

Langeveld-Voss et. al. studierten intensiv die chiroptischen Eigenschaften chiral-substituierter Poly(3,4-dialkoxythiophen)e und führten die chiroptische Aktivität dieser Substanzklasse innerhalb der Gruppe chiraler, π -konjugierter Polymere auf die Ausbildung einer chiralen Überstruktur zurück. Auf Grund überwiegend *planarer* Polymerketten schloss man die intramolekulare Ausbildung einer Helix nahezu aus und postulierte eine chirale Anordnung eines Ensembles von Polymerketten, um die chiroptische Aktivität dieser Polymere zu erklären.^[170,178,179]

Der drastische Anstieg der Circularpolarisation (CD, CPEL) nach Temperung der chiralen Polyfluorene wird ebenfalls durch die *chirale Induktion*^[180] der chiralen Alkylsubstituenten am Polyfluorengerüst hervorgerufen. Während des Temperungsprozesses wird die Ausbildung einer helikalen Struktur eines der beiden möglichen, energetisch bevorzugten Konformeren induziert, d.h. einer rechts- oder linksgängigen Helix.

* frühere Bezeichnung: *cholesterische* Phasen

Eine *supramolekulare Ordnung* dieser Helices in Form miteinander wechselwirkender Polymerketten erklärt die hohen chiroptischen Aktivitäten der hier vorgestellten chiralen Polyfluorene. Diese chirale Überstruktur, wie sie auch für chiral-substituierte Poly(3,4-dialkoxythiophen)e diskutiert wird (s.o.), kann anhand zweier wechselwirkender Schrauben veranschaulicht werden (**Bild 3.14**) und als „kooperative Antwort eines helikalen Polymers auf chirale Information“ verstanden werden.^[181]

Die Kombination aus hochgeordneter Polymerkettenstruktur und einer offensichtlichen, chiralen Wechselwirkung der Polymerstränge untereinander ist der Schlüssel zur Erzielung und zum Verständnis der ungewöhnlich hohen chiroptischen Aktivität dieser Verbindungsklasse.

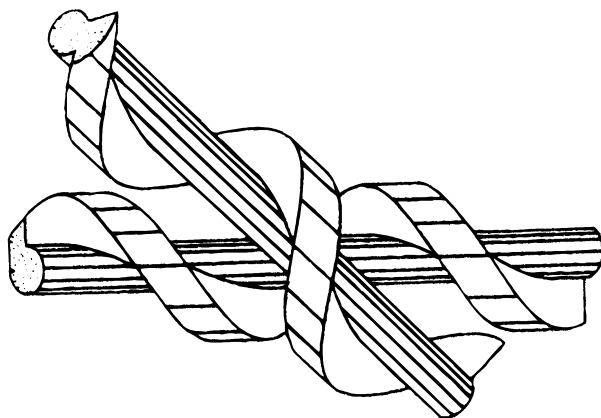


Bild 3.14: Einpassung zweier rechtsgängiger Schrauben^[181] zur Veranschaulichung der supramolekularen Ordnung miteinander wechselwirkender, chiraler Polyfluorenketten

Die bisignate Natur der CD-Spektren weist zudem auf eine starke Excitonen-Kopplung in den chiralen Aggregaten hin (S.66).^[182] Es ist bemerkenswert, dass die beobachteten chiroptischen Effekte am deutlichsten für Filme des Polyfluorens **P14** hervortreten, die zuvor bei 200°C über einen verhältnismäßig langen Zeitraum hinweg getempert wurden. Der Übergang dieses Polyfluorenderivats in die flüssigkristalline Phase findet dagegen bereits bei ca. 110°C statt. Eine Erklärung dafür wäre die sinkende Viskosität bei höherer Temperatur.

Die Anisotropiefaktoren werden allerdings sowohl in Absorption als auch in der Emission signifikant erniedrigt, sofern die Hälfte der chiralen Monomereinheiten der Polyfluorenkette durch achirale, lineare *n*-Octyl-Seitenketten ersetzt werden, wie der Vergleich zwischen den Polyfluorenen **P15** und **P13** zeigt. Letzteres geht bei $T_{C \rightarrow LC} = -180^\circ\text{C}$ in die flüssigkristalline Phase über, und der gemessene Anisotropiefaktor g_{CD} ist mit einem Wert von 0,04 in der Größenordnung der Werte, die für andere amorphe,

chiral-substituierte konjugierte Polymere gemessen wurden.^[163] In diesem Zusammenhang spielt die in **Kapitel 2.3** diskutierte Kettenordnung des *n*-octyl-substituierten Polyfluorens PF8 (**P2**) eine entscheidende Rolle, da für dieses Derivat unter bestimmten Bedingungen eine planare „Zickzack“-Struktur im Festkörper vorgeschlagen wird.^[97,123] Die partielle Integration dieses Strukturelements behindert somit die chirale Induktion erheblich, wie die Abnahme des Anisotropiefaktors g_{CD} im Polymer **P13** zeigt. Dies führt zu dem Schluss, dass lineare, nicht-verzweigte Seitenketten die Ausbildung einer helikalen Struktur behindern.

Mit zunehmender Distanz zwischen dem Chiralitätszentrums in der Seitenkette und der Polymerhauptkette verringert sich der Anisotropiefaktor g_{CD} stark, was bereits an optisch aktiven Poly(3,4-dialkoxythiophen)en nachgewiesen werden konnte.^[183] Es ist jedoch bemerkenswert, dass keine weitere Zunahme in Absorption (g_{CD}) oder Emission (g_{EL}) erfolgt, wenn man Polymer **P14** (Chiralitätszentrum an Position 3 in der Seitenkette) mit Polymer **P17** vergleicht, in dem das Chiralitätszentrum an Position C(2) aus synthetischer Sicht in maximaler Nähe zum Polymergrundkörper platziert ist.

3.6.2 Die Sol-Rel / Sed-Rod-Regel

Der mit zunehmender Entfernung des asymmetrischen C-Atoms generell zu beobachtende Vorzeichenwechsel des CD-Signals bei entsprechend substituierten Mesogenen fand unter dem Namen „*odd-even effect*“ („gerade-ungerade Effekt“) Eingang in die Literatur.^[183]

Für chiral-nematisch flüssigkristalline Phasen wurde dies bereits früher von Gray und McDonnell^[184] untersucht, die eine empirische Beziehung zwischen der helikalen Ordnung mesogener Moleküle der chiral-nematischen Phase und der Chiralität der flexiblen Seitenkette aufstellten. Gemäß dieser Regeln hängt die Rotationsebene polarisierten Lichts, welches eine helikale Mesophase passiert, von der absoluten Konfiguration des Chiralitätszentrums (*S* oder *R*) und von der Distanz zum mesogenen Grundkörper ab, d.h. gerader oder ungerader Anzahl von Atomen in der Seitenkette (Sol-Rel / Sed-Rod-Regel)*.

Das Vorzeichen der chiroptischen Parameter g_{CD} , g_{PL} und g_{EL} wird anhand des Vorzeichens des Maximums der langwelligen Bande im CD-Spektrum bzw. des Vorzeichens des Maximums der langwelligen CPL-Bande (CPPL, CPEL) willkürlich definiert.

* *S*, *R* entspricht der abs. Konf. des Chiralitätszentrums; *e*, *o* bezieht sich auf eine gerade („*even*“) oder ungerade („*odd*“) Anzahl von Atomen in der Seitenkette; *d*, *l* korrespondieren mit dem Schraubungssinn der chiral nematischen Phase (*d* ≈ *dexter*, *l* ≈ *laevo*)

Für alkylsubstituierte chirale Polyfluorene lässt sich das Vorzeichen des Absorptionsmaximums im CD-Spektrum mit der Struktur der Seitenkette korrelieren (Tabelle 3.3), was zu einer Art Sol-Rel / Sed-Rod-Regel führt. Zur vollständigen Verifikation dieses Zusammenhangs wurde noch ein Polyfluoren mit ungerader Parität und *R*-Konfiguration hergestellt, Poly(9,9-bis((*R*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl), d.h. ein (*R*)-3,7-Dimethyloctyl-substituiertes Polymer ((*R*)-P14). Erste CD-Messungen an (*R*)-P14 bestätigen dabei das Vorzeichen von g_{CD} (+).^[185]

Tabelle 3.3: Vorzeichen der langwelligen Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Konfiguration und der Position n des Chiralitätszentrums in der Seitenkette bei alkylsubstituierten chiralen Polyfluorenen ($k = 1, 2, \dots, m$)

Position n des Chiralitätszentrums in der Seitenkette	Absolute Konfiguration		chirales Polyfluoren	
	R	S	R	S
$n = 2k$	-	+	P17	P13, P15
$n = 2k + 1$	+	-	(R)-P14	P14, P16

3.6.3 Polyfluorene als chiral-nematische Mesogene

Die abschließende Arbeitshypothese ist somit, dass eine helikale Hauptkettenkonformation in Verbindung mit flüssigkristallinen Eigenschaften der chiralen Polyfluorene zu den hohen Anisotropiefaktoren im Festkörper führt und eine wohldefinierte chirale Anordnung der Polyfluorenketten erzwingt. Ein ähnliches Wechselspiel zwischen helikaler Kettenkonformation und der Ausbildung lyotroper und thermotroper LC-Phasen wurde bereits in anderen (Bio-)Polymeren wie z.B. Polyisocyanaten,^[180] Polysacchariden,^[186] DNS^[187] oder Polypeptiden^[188] beobachtet. Die genannten Beispiel-(Bio-)Polymere besitzen jedoch keine *zusätzliche* aktive Funktion vergleichbar der hier vorgestellten Photo- oder Elektrolumineszenz.

Einen chiral-nematischen Flüssigkristall kann man sich als Stapel zweidimensionaler nematischer Flüssigkristalle vorstellen, wobei der Direktor einzelner aufeinanderfolgender Ebenen jeweils leicht verschoben ist (Bild 3.15).

Kennzeichnend für die molekulare, helikale Anordnung ist dabei die Ganghöhe („pitch“) P , die bei bekanntem mittleren Brechungsindex n mit der Wellenlänge λ_{\max} der Totalreflexion über $\lambda_{\max} = nP$ verknüpft ist.

* Die Position n bezieht sich dabei auf das n -te Kohlenstoffatom der Alkyl-Seitenkette

Bei Polyfluorenen konnte jedoch noch *keine* chiral-nematische Phase eindeutig identifiziert werden, da die Bestimmung der Ganghöhe bei den polymeren, hochviskosen Flüssigkristallen schwer ist.

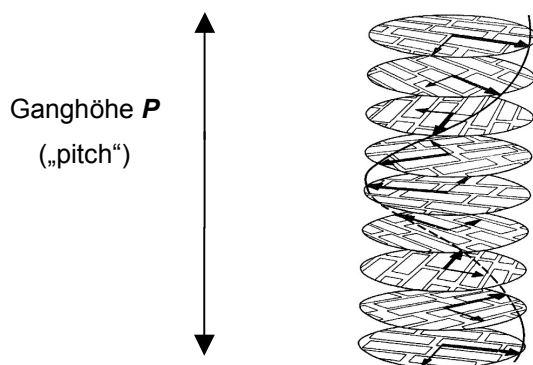


Bild 3.15: Chiral-nematische Helixstruktur (schematisch nach Stegemeyer et. al.^[189])

3.6.4 Induktion einer chiral-nematischen Phase in achirale Polyfluorene

Eine weitere Gemeinsamkeit zwischen flüssigkristallinen Polyfluorenen und anderen nematischen Mesogenen offenbart sich in der Möglichkeit der Induktion einer chiroptischen Aktivität in achiralen LC-Phasen durch ein chirales Gastmolekül.^[190,191] Bei Zusatz von 2% eines chiralen Makrozyklus **18** (Bild 3.16) zu den achiralen Polyfluorenen PF8 (**P2**) sowie PF2/6 (**P1**) kann in beiden Fällen nach Temperung oberhalb der Übergangstemperatur $T_{C \rightarrow LC}$ der Proben ein Circulardichroismus innerhalb des π - π^* -Übergangs detektiert werden.^[192,193] Für **P2** ergab sich mit $g_{CD} = 4 \cdot 10^{-4}$ eine sehr geringe Anisotropie in Absorption, wobei sich vor dem Tempern des Polymers kein Circulardichroismus messen ließ. Beim PF2/6 (**P1**) ließ sich dagegen bereits im nicht-getemperten Film ein schwacher Circulardichroismus nachweisen, der nach einer Temperung bei 200°C, die den Polymerfilm temporär in die flüssigkristalline Phase überführte, auf $g_{CD} = 16 \cdot 10^{-3}$ anstieg.

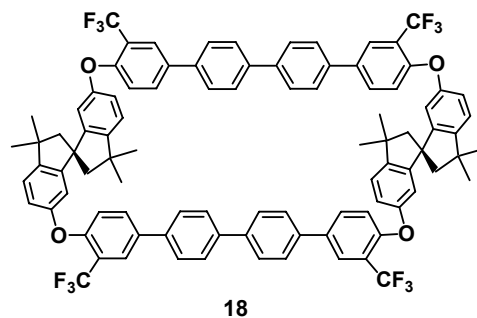


Bild 3.16: Strukturformel des chiralen Makrozyklus **18**, mit dem PF2/6 (**P1**) und PF8 (**P2**) dotiert wurden^[192]

4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 METHODEN UND GERÄTE

Reagenzien:

Ausgangsverbindungen wurden in den jeweils kommerziell erhältlichen Qualitäten verwendet.

Schutzgas:

Für Arbeiten unter Inertbedingungen wurde Argon verwendet, welches durch Überleiten über Trockentürme und einen BTS-Katalysator von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit wurde.

Chromatographie:

Für die präparative Säulenchromatographie diente als stationäre Phase Kieselgel der Korngröße 70-230 mesh der Fa. Merck, Geduran Si 60.

Schmelzpunkte:

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren bestimmt.

NMR-Spektroskopie: Bruker DPX 250, AMX 300, AMX 500

Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard angegeben.

Angabemodus $^1\text{H-NMR}$ (Messfrequenz, Lösungsmittel, Temperatur in Kelvin): δ -Werte (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Kopplungskonstante, Zuordnung). Angaben zur Multiplizität: b breit, s Singulett, d Dublett, pd Pseudodublett, dd Dublett von Dubletts, t Triplett, q Quartett, m Multipllett.

Massenspektroskopie: Zab 2 SE FPD

UV/VIS-Spektroskopie: Perkin Elmer Lambda 9, Lambda 15, Jasco J-751

Fluoreszenzspektroskopie: Spex Fluorolog 1680B

CD-Spektren: Jasco Spectropolarimeter: J-600, J-715

Wärmeflußkalorimetrie: Mettler DSC TA 3000

Thermogravimetrische Analyse: Mettler TG 50

Gelpermeationschromatographie: Waters GPC, Säule: PL-Gel, 10 μ Partikel (10⁵, 10⁴, 500 Å), Dimension 0.8x30 cm, Eluent: Tetrahydrofuran, UV-Detektion, Eichung gegen Polystyrol- Standards von PSS, Pumpe: Waters 590, Probenaufgabe: Waters 717plus, UV-Detektor S-3702 der Firma SOMA, Datenaufnahme und Datenauswertung: PSS-WinGPC (PSS).

Für die Synthese der Polymere (4.2.2) wurden einheitlich folgende Reagenzien und Lösungsmittel verwendet:

Reagenz	Lieferant	Kat.-Nr.
Bis-(1,5-cyclooctadien)nickel(0) Ni(COD) ₂ ; 98%+	STREM	28-0010
2,2'-Bipyridyl puriss.; p.a.; $\geq 99\%$	FLUKA	14454
1,5-Cyclooctadien (COD) redest.; 99+%; unstabilisiert	Aldrich	24,605-0
4.0M HCl-Lösung in 1,4-Dioxan	Aldrich	34,554-7
Toluol; puriss.; absolut; über Molsieb; (H ₂ O < 0.005%)	FLUKA	89677
N,N-Dimethylformamid; puriss.; absolut; über Molsieb; (H ₂ O < 0.005%)	FLUKA	40228

4.2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

4.2.1 Synthese von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren

50 g 2,7-Dibromfluoren (154 mmol, $M_r = 324,01 \text{ g mol}^{-1}$, 1 Äqu.), 1,9 g Benzyltriethylammoniumchlorid (8,4 mmol, $M_r = 227,78 \text{ g mol}^{-1}$, 0,055 Äqu.) werden in einem 500 ml-Einhalskolben mit Gaseinlass vorgelegt und mit 100 ml DMSO versetzt. Die Mischung wird ca. 2 Minuten unter einem Inertgasstrom gerührt. Im Anschluss werden 100 ml Natronlauge (50 Gewichts.%) hinzugefügt und das Gemisch kurz gerührt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Viskosität der Reaktionsmischung nicht zu stark zunimmt. Nachfolgend wird das Alkylbromid (370 mmol, 2,4 Äqu.) zugegeben und die sich anfänglich auf ca. 80°C erwärmende Lösung noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit ca. 200 ml Butylmethylether sowie etwa 100 ml H₂O

versetzt und weitere 15 Minuten gerührt. Das in einen Scheidetrichter überführte Gemisch wird mit weiteren 200 ml 'Butylmethylether verdünnt und die wässrige Phase nach Abtrennung der Etherphase erneut mit ca. 200 ml 'Butylmethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit gesättigter NaCl-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über MgSO_4 wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert.

Das Produkt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Pentan als Eluent aufgereinigt ($R_f = 0,85$ bei nahezu allen in dieser Arbeit dargestellten 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluorenen; Ausnahmen sind beim jeweiligen Monomer vermerkt). Das so erhaltene hochviskose Öl wird in Ethanol gelöst (pro Gramm Produkt etwa 10 ml EtOH) und bei -20°C auskristallisiert. Man erhält farblose Kristalle oder ein farbloses Kristallpulver, sofern nichts anderes vermerkt wird.

4.2.2 Synthese der Polymere

Ein sorgfältig ausgeheiztes Schlenkrohr (100 ml Fassungsvermögen) wird mit 15,8 mmol des zu polymerisierenden Monomers (1 Äqu.) bzw. des Monomergemisches gefüllt und unter Inertgas verschlossen. Bei Verwendung eines monofunktionalisierten Endcapping-Reagenzes wird dieses dem Monomer zuvor beigemischt. Die Ausgangssubstanzen werden in 40 ml Toluol unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbads und/oder leichter Erwärmung gelöst.

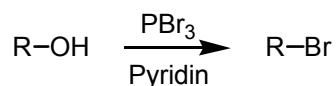
Ein zweites, sorgfältig ausgeheiztes Schlenkrohr (200 ml Fassungsvermögen) wird unter Inertatmosphäre (Glovebox-Bedingungen) mit 10 g $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (36,35 mmol, $M_r = 275,08 \text{ gmol}^{-1}$, 2,3 Äqu.) sowie mit 5,67 g 2,2'-Bipyridyl (36,35 mmol, $M_r = 156,18 \text{ gmol}^{-1}$, 2,3 Äqu.) gefüllt. Mittels einer Spritze werden 30 ml DMF sowie 80 ml Toluol zugeführt und die Mischung ca. 1 Minute im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wird das Schlenkrohr zur Bildung des reaktiven Komplexes unter Lichtausschluss (Aluminiumfolie) in einem Ölbad für 30 Minuten unter Rühren auf 80°C erhitzt und der Mischung noch 2,8 ml 1,5-Cyclooctadien (COD) (2,46 g, 22,8 mmol, $M_r = 108,18 \text{ gmol}^{-1}$, 1,45 Äqu.) zugesetzt. Das gelöste Monomer bzw. Monomergemisch wird mittels einer Spritze in das Reaktionsgefäß überführt und bei 80°C über 3-5 Tage hinweg bei mäßiger Rührgeschwindigkeit in der Dunkelheit polymerisiert. Bei Zusatz eines Endcapping-Reagenzes beträgt die Reaktionsdauer 2-3 Tage.

Zum Abbruch der Polymerisationsreaktion werden 10 ml einer Lösung von Chlorwasserstoff in 1,4-Dioxan ($c = 4 \text{ mol l}^{-1}$) eingespritzt und die Lösung weitere 15 Minuten gerührt*. Anschließend verdünnt man den Kolbeninhalt mit Chloroform, überführt das Gemisch in einen Scheidetrichter und fügt 200 ml 2N HCl sowie 200 ml Chloroform hinzu. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase erneut mit 200 ml 2N HCl ausgeschüttelt. Die organische Phase wird sukzessive mit 200 ml gesättigter Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz-Lsg. ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$), 200 ml gesättigter NaHCO_3 -Lsg. sowie erneut mit 200 ml gesättigter $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ -Lsg. gewaschen. Nachfolgend wird die organische Phase über Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert.

Man entfernt solange Lösungsmittel, bis die Viskosität der Polymerlösung signifikant zugenommen hat. Das Polymer wird aus dieser Lösung in 1,5 l eines Gemisches aus gleichen Volumenteilen Methanol/Aceton/ $\text{HCl}_{\text{aq/conc.}}$ gefällt, isoliert und in eine Glasfaserhülle überführt. In einer Soxhlet-Apparatur wird das Produkt zur Entfernung niedermolekularen Polymerisats 3-7 Tage mit Essigsäureethylester extrahiert und nach kurzer Trocknung bei Raumtemperatur in 300 ml Toluol gelöst. Bei niedermolekularen Polymeren wird anstelle des Essigsäureethylesters Aceton als Extraktionsmittel verwendet.

Diese Lösung wird mit 150 ml $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ unter Zusatz von 50 ml $\text{NH}_3_{\text{aq/conc.}}$ gewaschen und nach Abtrennung der wässrigen Phase über Kieselgel filtriert. Sofern Arylamine als Endcapping-Reagenz verwendet werden, verzichtet man auf eine Filtration über Kieselgel. Stattdessen kann das Produkt über basischem Aluminiumoxid abfiltriert werden. Das Lösungsmittel wird anschließend unter reduziertem Druck bei 40°C abdestilliert, bis eine ausreichend hohe Viskosität der Lösung erreicht ist. Das Polymer wird in 1,5 l einer Mischung aus 1 l Methanol und 0,5 l Aceton gefällt, isoliert und bei Raumtemperatur getrocknet.

4.2.3 Bromierung aliphatischer Alkohole mittels Phosphortribromid

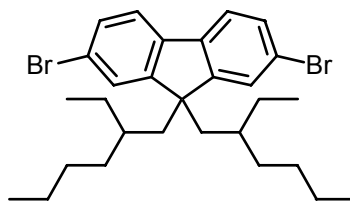


* In Abwandlung dieser Vorschrift wird empfohlen, 24 h vor Abbruch der Reaktion noch 0,05-0,1 Äqu. Brombenzol der Reaktionsmischung hinzuzufügen, um endständiges Halogen vollständig in halogenfreie Polymerendgruppen zu überführen.

153,6 mmol (1 Äqu.) des aliphatischen Alkohols sowie 3,8 ml Pyridin (3,72 g, 47 mmol, $M_r = 79,1 \text{ g mol}^{-1}$, 0,3 Äqu.) werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 5,77 ml (16,6 g, 61,4 mmol, $M_r = 270,7 \text{ g mol}^{-1}$, 0,4 Äqu.) Phosphortribromid versetzt. Das Reaktionsgemisch lässt man mindestens 1 Tag, vorzugsweise jedoch 2-3 Tage bei Raumtemperatur reagieren und fügt anschließend 20 ml Wasser hinzu. Die resultierende Lösung wird dreimal mit CCl_4 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit jeweils 50 ml 10%iger Na_2CO_3 -Lsg., gesättigter NaCl -Lsg., 5 %iger Schwefelsäure-Lösung sowie destilliertem Wasser gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über MgSO_4 wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das in hoher Reinheit ($\geq 95\%$) erhaltene Alkylbromid wird nicht weiter aufgereinigt (z.B. durch Destillation), da nicht umgesetztes Edukt bei der anschließenden Alkylierung des 2,7-Dibromfluorens nicht weiter stört und das Agens in relativ hohem Überschuss eingesetzt wird. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 – 75%.

4.3 MONOMERE

4.3.1 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren (M 1)



M 1

Ausbeute: 96 g (76%); $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Br}_2$ ($M_r = 548,44 \text{ g mol}^{-1}$)

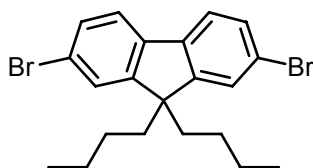
FD-Massenspektrum: $m/z = 548,4$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.53 - 7.39$ (m, 6H, Ar-H), 1.91 (d, 4H, $^3J = 5.7 \text{ Hz}$, Ar- CH_2 -), 1.00 – 0.35 (m, 30H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 152.4, 139.1, 130.0, 127.4, 121.0, 120.9, 55.3, 44.3, 34.7, 33.5, 28.0, 27.0, 22.7, 13.9, 10.3$

Schmelzpunkt: 51°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

4.3.2 2,7-Dibrom-9,9-di-n-butylfluoren (M 2)



M 2

Ausbeute: 9,5 g (89%); $C_{21}H_{24}Br_2$ ($M_r = 436,22 \text{ g mol}^{-1}$)

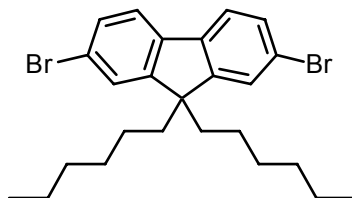
FD-Massenspektrum: $m/z = 436,2$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_H = 7.53 - 7.39$ (m, 6H, Ar-H), 1.9 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.15 – 0.97 (m, 4H, Alkyl-H), 0.70 – 0.61 (t, 6H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-CH_3$), 0.61 – 0.45 (m, 4H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_C = 152.5, 139.1, 129.1, 127.2, 121.4, 120.1, 55.3, 41.9, 25.8, 22.9, 14.6$

Schmelzpunkt: 115°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

4.3.3 2,7-Dibrom-9,9-di-n-hexylfluoren (M 3)



M 3

Ausbeute: 10,3 g (93%); $C_{25}H_{32}Br_2$ ($M_r = 492,33 \text{ g mol}^{-1}$)

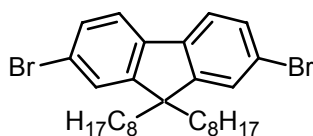
FD-Massenspektrum: $m/z = 492,3$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_H = 7.52 - 7.39$ (m, 6H, Ar-H), 1.92 – 1.85 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.18 – 0.91 (m, 12H, Alkyl-H), 0.76 (t, 6H, $-CH_3$), 0.61 – 0.45 (m, 4H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_C = 152.5, 139.1, 130.1, 126.1, 121.4, 121.1, 55.7, 40.2, 31.4, 29.5, 23.6, 22.5, 14.0$

Schmelzpunkt: 86°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

4.3.4 2,7-Dibrom-9,9-di-n-octylfluoren (M 4)



M 4

Ausbeute: 38 g (89%); $C_{29}H_{40}Br_2$ ($M_r = 548,44 \text{ g mol}^{-1}$)

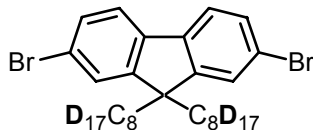
FD-Massenspektrum: $m/z = 548,4$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.53 - 7.39$ (m, 6H, Ar-H), 1.95 – 1.84 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.10 (q, 4H, ϵ - CH_2 -), 1.04 – 0.98 (m, 8H, γ -/ δ - CH_2 -), 0.76 (t, 6H, - CH_3), 0.61 – 0.52 (m, 4H, β - CH_2 -)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 152.3, 138.8, 129.8, 125.9, 121.1, 120.8, 55.4, 39.9, 31.1, 29.9, 29.2, 28.9, 23.3, 22.2, 13.6$

Schmelzpunkt: 55°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

4.3.5 2,7-Dibrom-9,9-bis(perdeutero-n-octyl)fluoren (M 5)



M 5

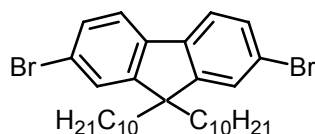
Ausbeute: 4,6 g (79%); $C_{29}H_6D_{34}Br_2$ ($M_r = 582,71 \text{ g mol}^{-1}$)

FD-Massenspektrum: $m/z = 582,7$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.52 - 7.47$ (m, 2H, Ar-H), 7.45 – 7.40 (m, 4H, Ar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 152.6, 139.0, 130.1, 126.2, 121.4, 121.1$

Aufgrund der ^{13}C - ^2H -Kopplung konnten keine Resonanzen im aliphatischen Bereich festgestellt werden.

4.3.6 2,7-Dibrom-9,9-di-n-decylfluoren (M 6)



M 6

Ausbeute: 6,1 g (39%); $C_{33}H_{48}Br_2$ ($M_r = 604,54 \text{ g mol}^{-1}$)

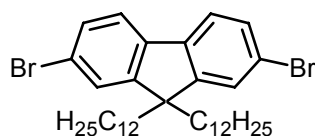
FD-Massenspektrum: $m/z = 604,5$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.52 - 7.39$ (m, 6H, Ar-H), 1.91 - 1.85 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.30 - 0.91 (m, 28H, Alkyl-H), 0.83 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.6 - 0.45 (m, 4H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 152.4, 139.1, 130.1, 126.1, 121.4, 121.1, 55.4, 40.2, 31.4, 30.8, 30.3, 29.9, 29.5, 29.2, 23.6, 22.5, 13.9$

Schmelzpunkt: 38°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

4.3.7 2,7-Dibrom-9,9-di-n-dodecylfluoren (M 7)



M 7

Ausbeute: 4,3 g (28%); $C_{37}H_{56}Br_2$ ($M_r = 660,65 \text{ g mol}^{-1}$)

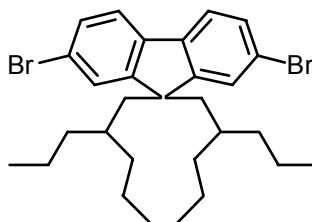
FD-Massenspektrum: $m/z = 660,6$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.52 - 7.40$ (m, 6H, Ar-H), 1.91 - 1.85 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.35 - 0.92 (m, 36H, Alkyl-H), 0.85 (t, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.6 - 0.45 (m, 4H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 152.2, 138.9, 130.0, 126.2, 121.5, 120.9, 55.6, 40.4, 31.5, 30.7, 30.3, 30.2, 29.9, 29.5, 29.4, 29.2, 23.6, 22.5, 13.8$

Schmelzpunkt: 30°C ($\pm 1^\circ\text{C}$)

4.3.8 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-propylpentyl)fluoren (M 8)



M 8

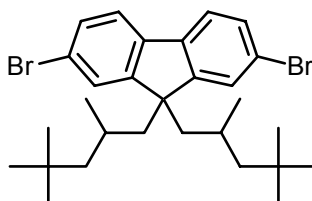
Ausbeute: 11,4 g (86%); $C_{29}H_{40}Br_2$ ($M_r = 548,44 \text{ g mol}^{-1}$)

FD-Massenspektrum: $m/z = 548,7$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.52 - 7.40$ (m, 6H, Ar-H), 2.15 – 2.01 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.05 – 0.73 (m, 18H, Alkyl-H), 0.52 (t, 12H, $^3J = 3.8 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 152.2, 138.9, 130.0, 126.2, 121.5, 120.9, 55.5, 45.6, 37.8, 33.3, 19.5, 14.3$

4.3.9 2,7-Dibrom-9,9-bis(2,4,4-trimethylpentyl)fluoren (M 9)



M 9

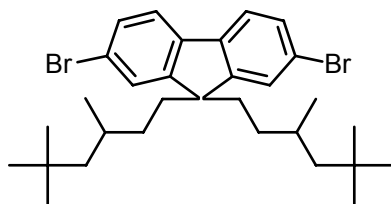
Ausbeute: 12.9 g (68%); $C_{29}H_{40}Br_2$ ($M_r = 548,44 \text{ g mol}^{-1}$)

FD-Massenspektrum: $m/z = 548,7$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.55 - 7.41$ (m, 6H, Ar-H), 2.05 – 1.79 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 0.91 – 0.59 (m, 6H, Alkyl-H), 0.52 (pd, 18H, $J = 6.6 \text{ Hz}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.33 – 0.22 (m, 6H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 152.2, 139.5, 130.2, 127.8, 127.4, 121.0, 55.7, 53.4, 51.3, 30.8, 29.8, 25.9, 24.4$

4.3.10 2,7-Dibrom-9,9-bis(3,5,5-trimethylhexyl)fluoren (M 10)



M 10

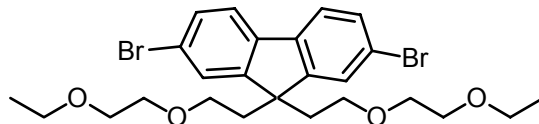
Ausbeute: 17 g (86%); $C_{31}H_{44}Br_2$ ($M_r = 576,49 \text{ g mol}^{-1}$); $R_f = 0,65$ (Hexan)

FD-Massenspektrum: $m/z = 576,5$ [100%, M^+]

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_H = 7.52 - 7.38$ (m, 6H, Ar-H), 2.01 – 1.80 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.23 – 1.11 (m, 2H), 0.97 – 0.59 (m, 28H, Alkyl-H), 0.58 – 0.35 (m, 4H, Alkyl-H)

^{13}C -NMR (62.86 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_C = 152.4, 139.1, 130.1, 126.2, 121.5, 121.1, 55.4, 51.5, 38.0, 33.5, 31.0, 30.3, 29.9, 22.6$

4.3.11 2,7-Dibrom-9,9-bis(2-(2-ethoxyethoxy)ethyl)fluoren (M 11)



M 11

Ausbeute: 5,6 g (37%); $C_{25}H_{32}Br_2O_4$ ($M_r = 556,33 \text{ g mol}^{-1}$)

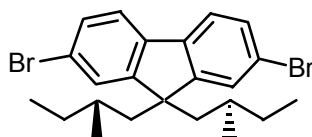
FD-Massenspektrum: $m/z = 556,3$ [100%, M^+]

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_H = 7.53 - 7.41$ (m, 6H, Ar-H), 3.40 (q, 4H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, Ar- CH_2 -), 3.33 – 3.29 (m, 4H, Alkyl-H), 3.19 – 3.16 (m, 4H, Alkyl-H), 2.76 (m, 4H, Alkyl-H), 2.36 – 2.30 (m, 4H, Alkyl-H), 1.12 (t, 3H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, $-CH_3$)

^{13}C -NMR (62.86 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_C = 151.4, 138.9, 131.0, 127.2, 121.5, 120.9, 47.8, 31.0, 30.5, 20.9, 10.8$

Schmelzpunkt: $70^\circ C (\pm 1^\circ C)$

4.3.12 2,7-Dibrom-9,9-bis((S)-2-methylbutyl)fluoren (M 12)



M 12

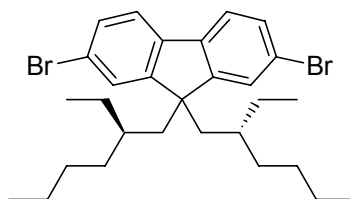
Ausbeute: 4 g (56%); $C_{23}H_{28}Br_2$ ($M_r = 464,28 \text{ g mol}^{-1}$)

FD-Massenspektrum: $m/z = 464,3$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K): $\delta_H = 7.53 - 7.41$ (m, 6H, Ar-H), 1.96 (dd, 2H, $^3J = 3.8 \text{ Hz}$, -C^{*}H-), 1.79 – 1.59 (m, 4H, -CH₂-), 0.89 – 0.65 (m, 4H, -CH₂-), 0.52 (t, 6H, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, -CH₃), 0.15 (d, 6H, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, -C^{*}-CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_C = 152.6, 139.1, 130.1, 127.1, 121.1, 47.8, 31.0, 30.5, 20.9, 10.9$

4.3.13 2,7-Dibrom-9,9-bis((R)-2-ethylhexyl)fluoren (M 13)



M 13

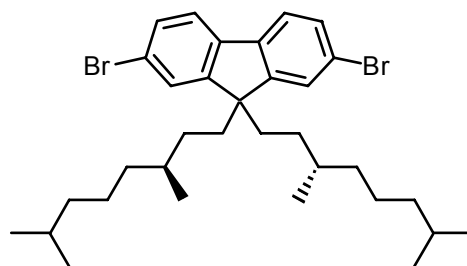
Ausbeute: 1,4 g (9%); $C_{29}H_{40}Br_2$ ($M_r = 548,44 \text{ g mol}^{-1}$); farbloses Öl

Das Produkt wurde aufgrund der geringen Ausbeute nicht zur Kristallisation gebracht.

FD-Massenspektrum: $m/z = 548,4$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ / $^{13}\text{C-NMR}$: siehe M 1

4.3.14 2,7-Dibrom-9,9-bis((3S)-3,7-dimethyloctyl)fluoren (M 14)



M 14

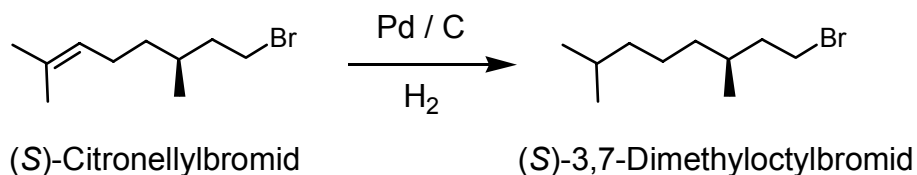
Ausbeute: 19,2 g (91%); $C_{33}H_{48}Br_2$ ($M_r = 604,54 \text{ g mol}^{-1}$); farbloses Öl; $R_f = 0,7$

FD-Massenspektrum: $m/z = 604,5$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_H = 7.53 - 7.41$ (m, 6H, Ar-H), 1.90 – 1.79 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 – 0.92 (m, 16H), 0.79 (d, 12H, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.67 (d, 6H, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, $-\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)$), 0.59 – 0.31 (m, 4H)

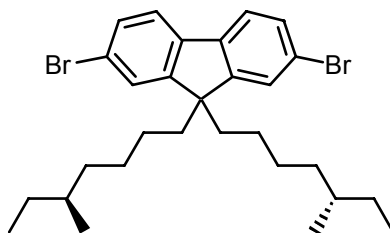
$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_C = 152.5, 139.1, 130.1, 126.1, 121.4, 121.1, 55.5, 39.1, 37.4, 36.8, 36.7, 32.8, 30.3, 27.9, 24.5, 22.6, 19.4$

Das zur Darstellung von M 14 benötigte (3S)-3,7-Dimethyloctylbromid wird aus (S)-Citronellylbromid folgendermaßen synthetisiert:



26.7 g (S)-Citronellylbromid (120 mmol, $M_r = 219,17 \text{ g mol}^{-1}$) und 3.3 g Palladium auf Aktivkohle (10% Pd/C, 3 mmol, $M_r = 106.42 \text{ g mol}^{-1}$) werden in einem Stahlautoklaven vorgelegt. Nach mehrmaligem Spülen der Apparatur mit Wasserstoff wird die Ausgangsverbindung bei einem Druck von etwa 100 bar bei 45°C über 14 Tage hinweg hydriert. Der Katalysator wird mittels Filtration über einen Millipore®-Spritzenvorsatzfilter (PTFE, SLCR025NB, 0.45µm) entfernt. Das Reaktionsprodukt wird ohne weitere Aufreinigung zur Darstellung von M 14 eingesetzt, da geringe Mengen des als Nebenprodukt entstandenen Alkans (2,6-Dimethyloctan, $C_{10}H_{22}$) in der nachfolgenden Umsetzung nicht reagieren (Ausbeute 18,9 g, 76%, farbloses Öl).

4.3.15 2,7-Dibrom-9,9-bis((S)-5-methylheptyl)fluoren (M 15)



M 15

Ausbeute: 8,4g g (70%); $C_{29}H_{40}Br_2$ ($M_r = 548,44 \text{ g mol}^{-1}$); farbloses Öl; $R_f = 0.7$

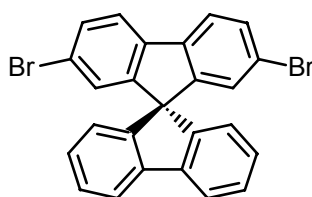
FD-Massenspektrum: $m/z = 548,4$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_H = 7.53 - 7.39$ (m, 6H, Ar-H), 1.97 – 1.83 (m, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.27 – 0.65 (m, 26H), 0.61 – 0.42 (m, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.86 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_C = 152.5, 139.0, 130.1, 126.2, 121.5, 121.1, 55.7, 40.2, 36.2, 34.4, 29.4, 27.4, 24.0, 19.1, 11.3$

Das zur Darstellung von M 15 erforderliche (S)-5-Methylheptylbromid wurde entsprechend der **Vorschrift 4.2.3** aus dem korrespondierenden Alkohol (S)-5-Methylheptanol gewonnen. (S)-5-Methylheptanol wurde von TCI Japan bezogen (Produktnummer M0965, Lot FIE01, 99% e.e.).

4.3.16 2,7-Dibrom-9,9'-spirobifluoren (M 16)



M 16

Eine Lösung von 1,7 g 2-Biphenylmagnesiumbromid in 20 ml Diethylether (6,5 mmol, $M_r = 257,42 \text{ g mol}^{-1}$, 1,1 Äqu.) wird tropfenweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2,0 g 2,7-Dibromfluoren-9-on (5,92 mmol, $M_r = 337,99 \text{ g mol}^{-1}$, 1 Äqu.) in 20 ml trockenem Diethylether / 30 ml trockenem Benzol hinzugefügt und 3 h zum Rückfluss erhitzt. Im Anschluss werden ca. 30 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung zugegeben, woraufhin 2,7-Dibromo-9-(2'-biphenyl)-9-hydroxyfluoren als gelblicher Feststoff ausfällt. Die Dispersion wird noch 2 h gerührt und der Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und

aus Ethanol umkristallisiert. Das so erhaltene 2,7-Dibromo-9-(2'-biphenyl)-9-hydroxyfluoren wird in ca. 10 ml Essigsäure gelöst und unter leichtem Rückfluss mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 2 h wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

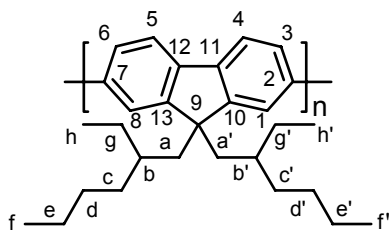
Ausbeute: 1,7 g (61%); $C_{25}H_{14}Br_2$ ($M_r = 474,19 \text{ g mol}^{-1}$); farblose Kristalle

FD-Massenspektrum: $m/z = 474,2$ [100%, M^+]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $CDCl_3$, 298 K): $\delta_H = 7.85 - 7.81$ (m, 1H), 7.70 - 7.64 (m, 1H), 7.47 (dd, 1H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.42 - 7.35 (m, 1H), 7.16 - 7.09 (m, 1H), 6.83 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 6.72 - 6.69 (m, 1H)

4.4 POLYMERE

4.4.1 Poly(9,9-bis(2-ethylhexylfluoren)-2,7-diyl) [PF2/6] (P 1)



P 1

Ausbeute: 7,4 g (60%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 353 K): $\delta_H = 7.89 - 7.45$ (bm, 6H, Ar-H), 2.35 - 1.90 (bm, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$ -), 1.10 - 0.45 (bm, 30H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 353 K): $\delta_C = 151.5$ (C10,C13), 140.6 (C2,C7), 140.4 (C11,C12), 126.4 (C4,C5), 123.3 (C1,C8), 120.0 (C3,C6), 55.4 (C9), 45.1 (a, a'), 35.3 (b, b'), 34.6 (c, c'), 28.8 (d, d'), 27.6 (g, g'), 23.0 (e, e'), 14.2 (f, f'), 10.7 (h, h')

GPC (THF): $M_n = 83500 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 162500 \text{ g mol}^{-1}$; $D = 1,95$

DSC: $T_{C \rightarrow LC} = 167^\circ\text{C}$; $T_{LC \rightarrow C} = 132^\circ\text{C}$

Alle alkylsubstituierten Polyfluorene besitzen sehr ähnliche optische Eigenschaften, vor allem in isotroper Lösung und, mit Einschränkungen, auch im Festkörper.

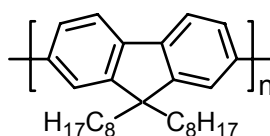
Exemplarische UV/Vis/PL-Daten für PF2/6 (P1):

UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 383 \text{ nm}$ ($\epsilon = 38000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

PL (CHCl₃-Lsg.) : $\lambda_{\max} = 415 \text{ nm}$; PL (Festkörper) : $\lambda_{\max} = 417 \text{ nm}$

Grenzviskosität $[\eta] = 1,55 \text{ dl g}^{-1}$

4.4.2 Poly(9,9-di-n-octylfluoren-2,7-diyl) [PF8] (P 2)



P 2

Ausbeute: 2,4 g (81%)

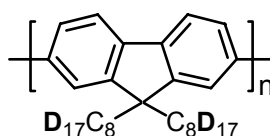
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.87 - 7.58 \text{ (bm, 6H, Ar-H)}$, 1.27 - 1.03 (bm, 28H), .80 (bt, 6H, ³J = 7.2 Hz, -CH₃)

¹³C-NMR (125.72 MHz, CDCl₃, 298 K): $\delta_{\text{C}} = 151.8, 140.5, 140.0, 126.2, 121.5, 120.0, 55.4, 40.4, 31.8, 30.0, 29.2, 28.0, 23.9, 22.6, 14.0$

GPC (THF): $M_{\text{n}} = 150000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_{\text{w}} = 300000 \text{ gmol}^{-1}$; D = 2,0

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 174^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{LC} \rightarrow \text{C}} = 127^{\circ}\text{C}$

4.4.3 Poly(9,9-bis(perdeutero-n-octyl)fluoren-2,7-diyl) (P 3)



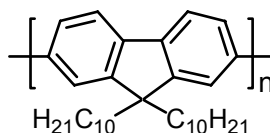
P 3

Ausbeute: 1,1 g (75%)

¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 8.20 - 7.35 \text{ (bm, 6H, Ar-H)}$

GPC (THF): $M_{\text{n}} = 84800 \text{ gmol}^{-1}$; $M_{\text{w}} = 187000 \text{ gmol}^{-1}$; D = 2,2

4.4.4 Poly(9,9-di-n-decylfluoren-2,7-diyl) (P 4)



P 4

Ausbeute: 0,6 g (81%)

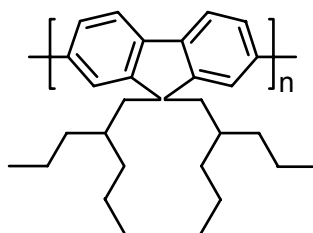
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.89 - 7.56$ (bm, 6H, Ar-H), 2.35 – 1.90 (bm, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$ -), 1.39 – 0.98 (bm, 32H, Alkyl-H), 0.83 (bt, 6H, 6H, $^3\text{J} = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.72 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 151.8, 140.5, 140.0, 126.2, 121.5, 120.0, 55.3, 40.4, 31.9, 30.1, 29.6, 29.6, 29.3, 24.0, 22.7, 14.1$

GPC (THF): $M_{\text{n}} = 69000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_{\text{w}} = 171000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,47$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 150^\circ\text{C}$

4.4.5 Poly(9,9-bis(2-propylpentyl)fluoren-2,7-diyl) [PF3/5] (P 5)



P 5

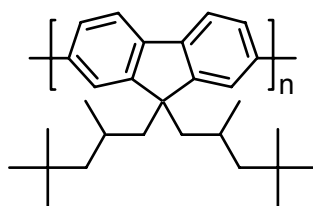
Ausbeute: 0,93 g (65%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.85 - 7.43$ (m, 6H, Ar-H), 2.22 – 1.95 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.1 – 0.65 (m, 18H, Alkyl-H), 0.52 (t, 12H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = 151.4, 140.8, 140.5, 126.5, 123.4, 120.0, 55.5, 45.6, 37.8, 33.3, 19.5, 14.3$

GPC (THF): $M_{\text{n}} = 32000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_{\text{w}} = 65300 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,04$

4.4.6 Poly(9,9-bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)fluoren-2,7-diyl) [PF2/1/5] (P 6)



P 6

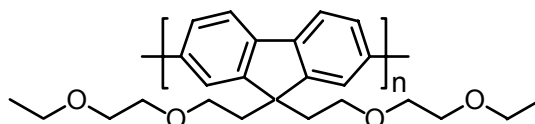
Ausbeute: 1,4 g (50%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.85 - 7.43$ (m, 6H, Ar-H), 2.22 – 1.95 (m, 4H, Ar- CH_2 -), 1.1 – 0.65 (m, 18H, Alkyl-H), 0.52 (t, 12H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = 151.4, 140.8, 140.5, 126.5, 123.4, 120.0, 55.5, 45.6, 37.8, 33.3, 19.5, 14.3$

GPC (THF): $M_{\text{n}} = 80000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_{\text{w}} = 172000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,15$

4.4.7 Poly(9,9-bis(3,6-dioxaoctyl)fluoren-2,7-diyl) (P 7)



P 7

Ausbeute: 0,8 g (74%)

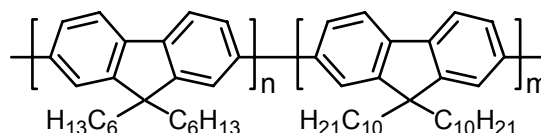
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 333 K): $\delta_{\text{H}} = 7.89 - 7.45$ (bm, 6H, Ar-H), 3.43 – 3.13 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 3.12 – 2.72 (bs, 6H, Alkyl-H), 2.70 – 2.25 (bs, 4H Alkyl-H), 1.03 (t, 6H, $^3\text{J} = 4.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = 150.6, 140.9, 139.8, 126.9, 122.2, 120.6, 70.2, 69.8, 67.5, 66.6, 52.0, 40.0, 15.4$

GPC (THF): $M_{\text{n}} = 138000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_{\text{w}} = 354000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,57$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 185^\circ\text{C}$; $T_{\text{LC} \rightarrow \text{C}} = 122^\circ\text{C}$

4.4.8 Poly[(9,9-di-n-hexylfluoren-2,7-diyl)-co-(9,9-di-n-decylfluoren)-2,7-diyl] [PF6-10] (P 8)



P 8

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung eines Monomerverhältnisses von $m / n = 1 / 1$.

Ausbeute: 0,9 g (40%)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.90 - 7.56$ (bm, 6H, Ar-H), 2.30 – 1.90 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.38 – .099 (bm, 24H), 0.83 (bt, 5.7H, $^3\text{J} = 7.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$), 0.78 (bt, 4.1H, $^3\text{J} = 6.9 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$)

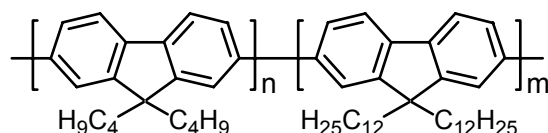
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.72 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 151.8, 140.6, 140.0, 126.2, 121.6, 120.0, 55.4, 40.4, 31.9, 31.5, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 24.0, 23.9, 22.6, 22.5, 14.1, 14.0$

GPC (THF): $M_n = 40000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 102000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,6$

DSC: $T_{C \rightarrow LC} = 157^\circ\text{C}$; $T_{LC \rightarrow C} = 101^\circ\text{C}$

PL (Festkörper) : $\lambda_{\text{max}} = 459 \text{ nm}$

4.4.9 Poly[(9,9-di-n-butylfluoren-2,7-diyl)-co-(9,9-di-n-dodecylfluoren-2,7-diyl)] [PF4-12] (P 9)



P 9

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung eines Monomerverhältnisses von $m / n = 1 / 1$.

Ausbeute: 1,0 g (58%)

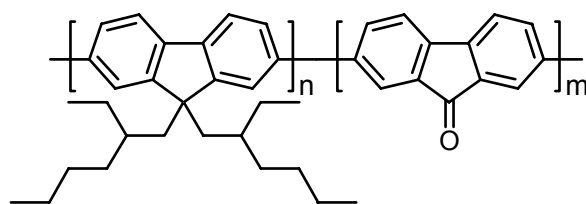
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.89 - 7.45$ (bm, 6H, Ar-H), 2.23 – 1.98 (bm, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$ -), 1.33 – 1.04 (bm, 26H), 0.84 (t, 6H, $^3\text{J} = 7.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$), 0.74 (t, 6H, $^3\text{J} = 7.0 \text{ Hz}$, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.72 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 151.9, 140.5, 140.1, 126.2, 121.5, 120.0, 55.4, 55.3, 40.4, 40.2, 31.9, 30.1, 29.6, 29.3, 26.2, 24.0, 23.1, 22.7, 14.0, 13.8$

GPC (THF): $M_n = 129000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 214000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 1,65$

DSC: $T_{C \rightarrow LC} = 152^\circ\text{C}$; $T_{LC \rightarrow C} = 135^\circ\text{C}$

4.4.10 Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl)-co-(9-fluorenon)-2,7-diyl] (P 10)



P 10

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung eines Monomerverhältnisses von $m / n = 3 / 7$.

Ausbeute: 1,2 g (63%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 333 K): $\delta_{\text{H}} = 8.05 - 7.35$ (bm, 6H, Ar-H), 2.40 – 1.8 (m, 1.7H, $-\text{CH}_2-$), 1.10 – 0.35 (bm, 27.5H, Alkyl-H)

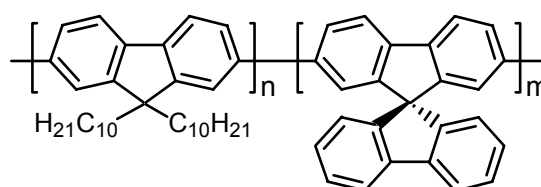
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = 193.8, 152.0, 151.5, 144.0, 143.2, 141.5, 141.0, 140.4, 140.0, 135.7, 133.5, 126.4, 123.2, 121.1, 120.3, 120.0, 55.5, 55.4, 45.1, 35.3, 34.6, 28.8, 27.6, 23.0, 14.1, 10.7$

GPC (THF): $M_n = 32000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 86400 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,7$

UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 377 \text{ nm}$ ($\epsilon = 29000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

PL (CHCl_3 -Lsg.): $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}, 577 \text{ nm}$; PL (Festkörper): $\lambda_{\text{max}} = 549 \text{ nm}$

4.4.11 Poly[(9,9-di-n-decylfluoren-2,7-diyl)-*co*-(9,9'-spirobifluoren-2,7-diyl)] (P 11)



P 11

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung eines Monomerverhältnisses von $m / n = 1 / 1$.

Ausbeute: 0,6 g (73%)

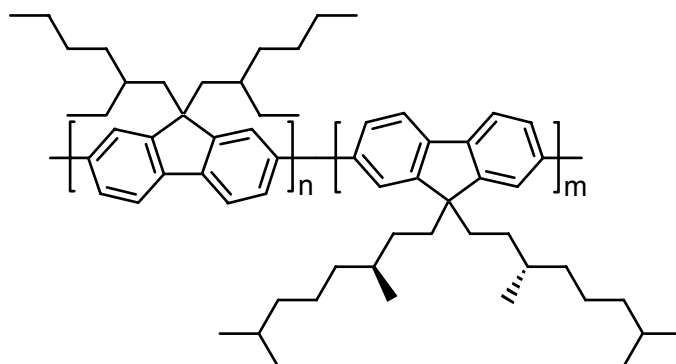
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.93$ (d, 2H, $J = 8.5 \text{ Hz}$), 7.89 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$), 7.66 (d, 2H, $J = 7.0 \text{ Hz}$), 7.53 (d, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$), 7.42 – 7.34 (m, 4H), 7.30 (d, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$), 7.14 (m, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.87 (d, 2H, $J = 7.5 \text{ Hz}$), 2.08 – 1.93 (bm, 4H), 1.32 – 0.75 (bm, 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.72 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 151.5, 149.8, 148.7, 141.9, 141.8, 141.4, 140.52, 139.9, 139.7, 127.9, 127.8, 127.1, 126.0, 124.3, 122.4, 121.1, 120.2, 120.1, 119.7, 55.5, 40.2, 31.4, 30.8, 30.3, 29.9, 29.5, 29.2, 23.6, 22.5, 13.9$

GPC (THF): $M_n = 153000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 334000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,17$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} \cong 200^\circ\text{C}$

4.4.12 Poly[(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl)-*co*-(9,9-bis((*S*)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl)] (P 12)



P 12

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung eines Monomerverhältnisses von $m / n = 1 / 9$.

Ausbeute: 1,33 g (75%)

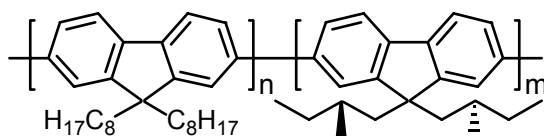
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.89 - 7.35$ (bm, 6H, Ar-H), 2.25 – 1.85 (bm, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.30 – 0.38 (bm, 30.8H, Alkyl-H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = 151.5, 140.4, 126.4, 123.3, 120.0, 55.4, 45.1, 39.5, 37.2, 35.3, 34.6, 33.3, 28.8, 28.1, 27.6, 25.0, 23.0, 22.9, 22.8, 19.8, 14.2, 10.7$

GPC (THF): $M_n = 173000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 288000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 1,66$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 149^\circ\text{C}$

4.4.13 Poly(9,9-di-*n*-octyl-*co*-9,9-bis((*S*)-2-methylbutyl)fluoren-2,7-diyl) (P 13)



P 13

Die Polymerisation erfolgte unter Verwendung eines Monomerverhältnisses von $m / n = 1 / 1$.

Ausbeute: 0,8 g (58%)

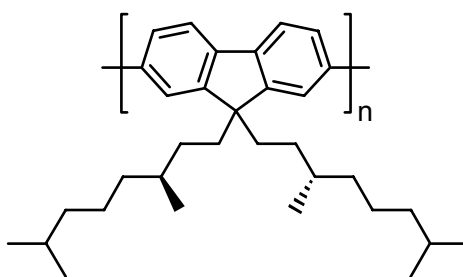
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 8.10 - 7.30$ (bm, 6H, Ar-H), 2.50 – 1.75 (m, 1.5H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 1.43 – 0.15 (bm, 38H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = 152.2, 152.0, 151.8, 141.0, 140.8, 140.7, 140.4, 126.3, 123.1, 123.0, 122.1, 122.0, 120.1, 55.6, 55.3, 48.1, 40.3, 31.9, 31.5, 31.0, 30.2, 29.3, 29.3, 24.3, 22.8, 22.7, 21.7, 21.6, 14.1, 11.1$

GPC (THF): $M_n = 125000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 282000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,25$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = \text{nicht detektierbar}$ ($\sim 180^\circ\text{C}$ ermittelt im Polarisationsmikroskop)

4.4.14 Poly(9,9-bis((3S)-3,7-dimethyloctyl)fluoren-2,7-diyl) [PF8/1/1] (P 14)



P 14

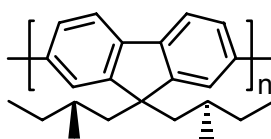
Ausbeute: 0,95 g (76%)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.89 - 7.45$ (bm, 6H, Ar-H), 2.19 – 2.05 (bm, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.51 – 1.39 (m, 4H), 1.28 – 0.85 (bm, 16H), 0.83 – 0.51 (m, 18H, -CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.72 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 151.7, 141.3, 140.8, 126.2, 121.6, 119.9, 55.1, 39.3, 36.8, 33.0, 30.9, 27.9, 24.7, 22.6, 22.6, 19.6$

GPC (THF): $M_n = 170000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 290000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 1,71$

4.4.15 Poly(9,9-bis((S)-2-methylbutyl)fluoren-2,7-diyl) (P 15)



P 15

Ausbeute: 0,2 g (23%)

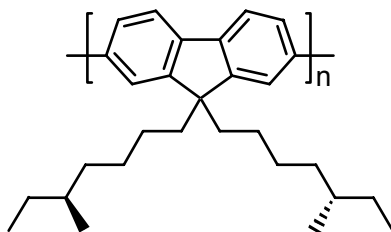
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.88 - 7.47$ (bm, 6H, Ar-H), 2.41 – 1.71 (bm, 6H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$, $\gamma\text{-CH}_2\text{-}$), 1.12 – 0.50 (bm, 12H), 0.48 – 0.15 (bm, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.72 MHz, CDCl_3 , 298 K): $\delta_{\text{C}} = 151.5, 140.3, 140.1, 126.1, 122.7, 119.9, 54.9, 47.7, 31.2, 30.7, 21.6, 11.5$

GPC (THF): $M_n = 43000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 183000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 4,25$

DSC: $T_{C \rightarrow LC} > 250^\circ\text{C}$

4.4.16 Poly(9,9-bis((S)-5-methylheptyl)fluoren-2,7-diyl) [PF7/1] (P 16)



P 16

Ausbeute: 1,4 g (64%)

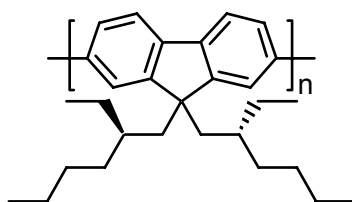
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.89 - 7.45$ (bm, 6H, Ar-H), 2.19 – 2.05 (bm, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$ -), 1.30 – 0.35 (bm, 30H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = 152.2, 140.8, 140.3, 126.3, 122.0, 120.1, 55.6, 40.4, 36.5, 34.6, 29.6, 27.8, 24.7, 19.4, 11.5$

GPC (THF): $M_n = 203000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 450500 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,21$

Grenzviskosität $[\eta] = 1,74 \text{ dl g}^{-1}$

4.4.17 Poly(9,9-bis((R)-2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) [(R)-PF2/6] (P 17)



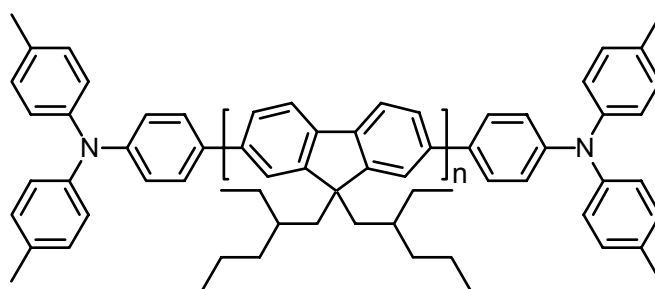
P 17

Ausbeute: 0,7 g (71%)

$^1\text{H-NMR}$ / $^{13}\text{C-NMR}$: siehe P 1

GPC (THF): $M_n = 85500 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 184000 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,15$

4.4.18 α , ω -Bis[N,N-di(4-methylphenyl)aminophenyl]-poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) (P 18)



P 18

Polymerisation mit Zusatz von 2 mol% ST1234 als Endcapping-Reagenz [PF2/6am2]:

Ausbeute: 3,0 g (55%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.85 - 7.30$ (bm, 6H, Ar-H), 7.06 – 6.95 (m, 0.114H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}$ -H), 2.35 – 1.85 (bm, 1.43H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 2.29 (s, 0.15H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}$ - CH_3), 1.18 – 0.33 (bm, 44H, Alkyl-H)

GPC (THF): $M_n = 102000 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 145000 \text{ g mol}^{-1}$; $D = 1,42$

Die Abschätzung des Polymerisationsgrads P_n aus der Bestimmung des Verhältnisses der Integrale (Summe aller Seitenkettenprotonen / Methylprotonen des Endcapping-Reagenz) im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum unter der Annahme von beidseitig endständigen Gruppen liefert folgendes Ergebnis: $P_n = 127 \Rightarrow M_n = 49300 \text{ g mol}^{-1}$

Die absolute Endcapper-Konzentration (c_{HTM}) kann aus dem Verhältnis der Signalintensitäten der Methylprotonen des Endcapping-Reagenzes (6 Protonen) zu den Seitenkettenprotonen der Polymerkette bestimmt werden: $c_{\text{HTM}} = 1,6\%$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 163^\circ\text{C}$

Polymerisation mit Zusatz von 4 mol% ST1234 als Endcapping-Reagenz [PF2/6am4]:

Ausbeute: 3,4 g (57%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.83 - 7.42$ (bm, 5.5H, Ar-H), 7.09 – 6.97 (m, 0.321H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}$ -H), 2.32 – 1.87 (bm, 1.6H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 2.29 (s, 0.23H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}$ - CH_3), 1.14 – 0.41 (bm, 38H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = C_{\text{Fluoren}}$ [151.5, 140.6, 140.4, 126.4, 123.4, 120.0], $C_{\text{endc.}}$ [145.6, 130.2, 127.8, 125.1, 125.0, 124.8], 55.4, 45.2, 35.3, 34.6, 28.7, 27.6, 23.0, 21.0 ($\text{CH}_3/\text{endc.}$), 14.2, 10.7

GPC (THF): $M_n = 40500 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 74900 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 1,85$

Polymerisationsgrad P_n (siehe 4.4.18): $P_n = 67 \Rightarrow M_n = 26000 \text{ gmol}^{-1}$; $c_{\text{HTM}} = 3,0\%$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 152^\circ\text{C}$

Polymerisation mit Zusatz von 9 mol% ST1234 als Endcapping-Reagenz [PF2/6am9]:

Ausbeute: 2,2 g (73%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.89 - 7.28$ (bm, 6H, Ar-H), 7.11 – 6.89 (m, 0.979H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}\text{-H}$), 2.34 – 1.85 (bm, 2.9H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 2.29 (s, 0.61H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}\text{-CH}_3$), 1.09 – 0.44 (bm, 36.6H, Alkyl-H)

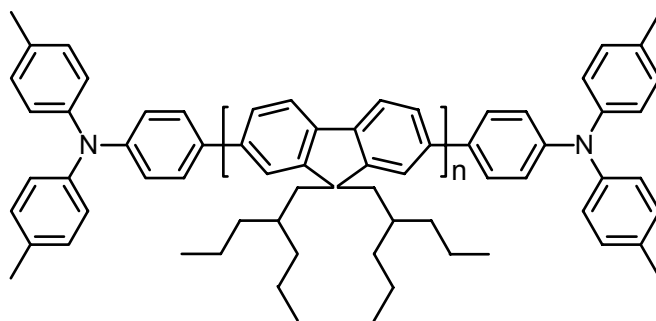
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = \text{C}_{\text{Fluoren}}$ [151.5, 140.6, 140.4, 126.4, 123.3, 120.0], $\text{C}_{\text{endc.}}$ [147.7, 145.6, 132.7, 130.2, 127.8, 125.1, 125.0, 124.9], 55.4, 45.1, 35.3, 34.6, 28.8, 27.6, 23.0, 21.0 ($\text{CH}_{3/\text{endc.}}$), 14.2, 10.7

GPC (THF): $M_n = 12000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 30800 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,57$

Polymerisationsgrad P_n (siehe 4.4.18): $P_n = 24 \Rightarrow M_n = 9300 \text{ gmol}^{-1}$; $c_{\text{HTM}} = 8,3\%$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 135^\circ\text{C}$

4.4.19 α, ω -Bis[N,N-di(4-methylphenyl)aminophenyl]-poly(9,9-bis(2-propylpentyl)fluoren-2,7-diyl) (P 19)



P 19

Polymerisation mit Zusatz von 6 mol% ST1234 als Endcapping-Reagenz [PF3/5am6]:

Ausbeute: 0,5 g (24%); Extraktion erfolgte mit Propylpropionat

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.92 - 7.39$ (bm, 6.37H, Ar-H), 7.09 – 6.97 (m, 0.249H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}\text{-H}$), 2.35 – 1.87 (bm, 4H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 2.29 (s, 0.438H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}\text{-CH}_3$), 1.09 – 0.42 (bm, 38H, Alkyl-H)

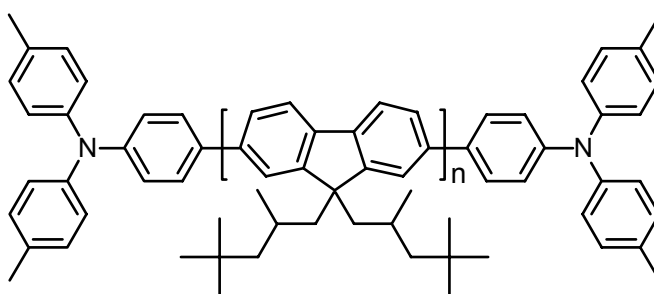
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = \text{C}_{\text{Fluoren}}$ [151.5, 140.8, 140.5, 126.4, 123.4, 120.0], $\text{C}_{\text{endc.}}$ [145.6, 132.7, 130.2, 127.8, 125.0, 123.0], 55.5, 45.6, 37.8, 33.3, 21.0 (CH_3 / endc.), 19.5, 14.3

GPC (THF): $M_n = 29500 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 54300 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 1,84$

Polymerisationsgrad P_n (siehe 4.4.18): $P_n = 53 \Rightarrow M_n = 20600 \text{ gmol}^{-1}$; $c_{\text{HTM}} = 3,8\%$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 210^\circ\text{C}$; $T_{\text{LC} \rightarrow \text{C}} = 178$

4.4.20 α, ω -Bis[N,N-di(4-methylphenyl)aminophenyl]-poly(9,9-bis(2,4,4-trimethylpentyl)fluoren-2,7-diyl) (P 20)



P 20

Polymerisation mit Zusatz von 4 mol% ST1234 [PF2/1/5am4]:

Ausbeute: 1,2 g (58%)

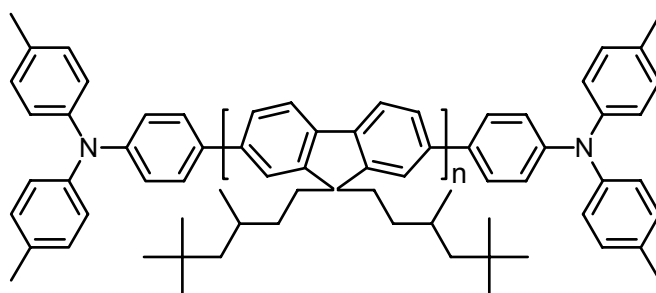
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.94 - 7.35$ (bm, 6H, Ar-H), 7.09 - 6.97 (m, 0.3H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}$ -H), 2.41 - 1.77 (bm, 2.5H, $\alpha\text{-CH}_2$ -), 2.29 (s, 0.32H, $\text{Ar}_{\text{endc.}}$ - CH_3), 1.11 - 0.27 (bm, 36.9H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = \text{C}_{\text{Fluoren}}$ [151.4, 140.7, 140.5, 126.5, 123.4, 120.2], $\text{C}_{\text{endc.}}$ [132.8, 130.2, 127.8, 125.0, 123.0], 55.8, 54.0, 52.1, 31.0, 30.4, 26.5, 24.7, 21.0 (CH_3 / endc.)

GPC (THF): $M_n = 32000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 61500 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 1,92$

Polymerisationsgrad P_n (siehe 4.4.18): $P_n = 46 \Rightarrow M_n = 17900 \text{ gmol}^{-1}$; $c_{\text{HTM}} = 4,3\%$

4.4.21 α, ω -Bis[N,N-di(4-methylphenyl)aminophenyl]-poly(9,9-bis(3,5,5-trimethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) (P 21)



P 21

Polymerisation mit Zusatz von 2 mol% ST1234 [PF3/1/5am2]:

Ausbeute: 4,1 g (64%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.91 - 7.44$ (m, 6.7H, Ar-H), 7.09 – 6.99 (m, 0.14H, Ar_{endc.}-H), 2.39 – 1.79 (bm, 3H, Ar-CH₂-), 2.29 (s, 0.15H, Ar_{endc.}-CH₃), 1.35 – 0.41 (bm, 44H, Alkyl-H)

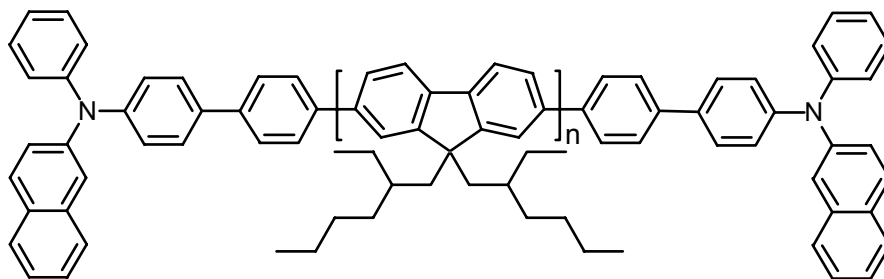
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = 151.9, 141.2, 140.35, 130.2$ (C_{endc.}), 127.8 (C_{endc.}), 126.4, 125.0 (C_{endc.}), 122.1, 120.1, 55.4, 51.5, 38.0, 33.5, 31.0, 30.3, 27.6, 22.5, 21.0

GPC (THF): $M_n = 70800 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 137300 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 1,94$

Polymerisationsgrad P_n (siehe 4.4.18): $P_n = 72 \Rightarrow M_n = 30100 \text{ gmol}^{-1}$; $c_{\text{HTM}} = -2,0\%$

Grenzviskosität $[\eta] = 1,26 \text{ dl g}^{-1}$

4.4.22 α, ω -Bis[N-(biphenyl-4-yl)-N-naph-2-yl-N-aminophenyl]-poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) (P 22)



P 22

Polymerisation mit Zusatz von 3 mol% ST1298 [PF2/6nap3]:

Ausbeute: 2,5 g (44%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 8.01 - 7.01$ (bm, 6H, Ar-H), 2.43 – 1.72 (bm, 1.9H, Ar- CH_2 -), 1.06 – 0.45 (bm, 38H, Alkyl-H)

GPC (THF): $M_n = 59000 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 91100 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 1,54$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 151^\circ\text{C}$

Polymerisation mit Zusatz von 9 mol% ST1298 [PF2/6nap9]:

Ausbeute: 2,8 g (66%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{H}} = 7.95 - 6.01$ (bm, 6.9H, Ar-H), 2.45 – 1.71 (bm, 2.5H, Ar- CH_2 -), 1.05 – 0.45 (bm, 33H, Alkyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): $\delta_{\text{C}} = \text{C}_{\text{Fluoren}}$ [151.4, 140.7, 140.5, 126.5, 123.4, 120.2], $\text{C}_{\text{endc.}}$ [147.9, 147.5, 145.6, 134.8, 130.5, 129.6, 129.2, 127.8, 127.6, 127.3, 127.0, 125.0, 124.8, 120.9], 55.4, 45.0, 35.3, 34.5, 28.7, 27.5, 22.9, 14.1, 10.7

GPC (THF): $M_n = 12100 \text{ gmol}^{-1}$; $M_w = 31500 \text{ gmol}^{-1}$; $D = 2,6$

Grenzviskosität $[\eta] = 0,46 \text{ dl g}^{-1}$

DSC: $T_{\text{C} \rightarrow \text{LC}} = 130^\circ\text{C}$

5 RESÜMEE UND AUSBLICK

5.1 ZUSAMMENFASSUNG

Von den im Rahmen dieser Arbeit hervorgegangenen und in **Kapitel 2** diskutierten 9,9-Dialkyl-Polyfluorenderivaten zeichnet sich vor allem das verzweigt-kettig 2-Ethylhexyl-substituierte Derivat PF2/6 (**P1**) durch seine Überlegenheit gegenüber anderen PF-Derivaten aus; als Emittor in konventionellen PLEDs sowie vor allem in polarisiertes Licht abstrahlenden PolLEDs. Mit PF2/6 (**P1**) bzw. PF2/6amX (**P18**) (**Bild 5.1**) konnten die bislang höchsten Polarisationsverhältnisse (**P1**: $D = 16$; $P_{PL} = 15$; $P_{EL} = 21$; **P18**: $D = 25$; $P_{PL} = 33$; $P_{EL} = 22$) unter Verwendung von Polyimid-Orientierungsschichten erzielt werden. Es wurde gezeigt, dass der Grad der Orientierung (erzieltes Polarisationsverhältnis) der vorgestellten PF-Derivate sowohl von den Alkylsubstituenten (linear oder verzweigt-kettig), als auch vom Molekulargewicht und damit von der Viskosität des Polymers in flüssigkristalliner Phase bestimmt wird.

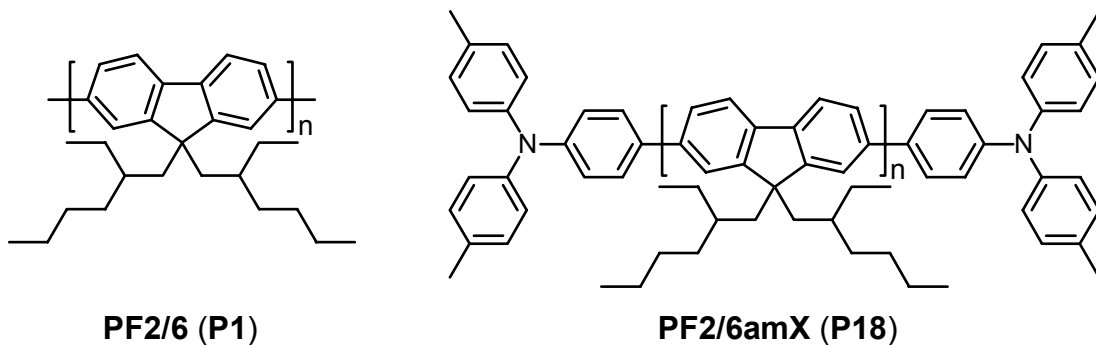


Bild 5.1: Strukturformeln der Polyfluorene PF2/6 (**P1**) und PF2/6amX (**P18**)

Anhand des PF-Derivats PF2/6 (**P1**) konnte unter Verwendung der Photolumineszenzspektroskopie belegt werden, dass verzweigt-kettig substituierte PF-Derivate eine geringere Tendenz zur Ausbildung einer planarisierten Konformation (sog. β -Phase) besitzen. Rotverschobene Emissionsanteile in Photo-/Elektrolumineszenz, die auf intramolekularen Ordnungseffekten beruhen, werden bei verzweigt-kettig substituierten Polyfluorenen auf ein Minimum reduziert.

Das Konzept der Endfunktionalisierung von Polyfluorenen durch Triarylamine (z.B. in **P18**) führt zu einer erheblichen Effizienzsteigerung darauf basierender Leuchtdioden, ohne

die wesentlichen Eigenschaften der Polymere (Emissionsfarbe, flüssigkristallines Verhalten) zu beeinträchtigen. Die Einführung der Endfunktionalitäten erlaubt zudem eine gezielte Steuerung des Molekulargewichts, welches einen signifikanten Einfluss auf die Viskosität der LC-Phase und damit die Orientierbarkeit der Polymere hat.^[49] Zudem neigen die endfunktionalisierten Materialien weniger zur Bildung von Excimeren, was hinsichtlich der Farbstabilität und Farbreinheit darauf basierender PLEDs/PolLEDs einen erheblichen Fortschritt bedeutet. Es ist naheliegend, dies auf die Ausbildung von Fallenzuständen durch die endständigen Triarylamin-Einheiten zurückzuführen, die der Bildung von Excimer-Zuständen entgegenwirken.

Durch die Verwendung chiraler Seitenketten konnten bis dato unbekannte, chiroptisch aktive, flüssigkristalline Polyfluorene synthetisiert werden, deren chiroptische Eigenschaften in **Kapitel 3** erörtert wurden. Nach Temperung in den flüssigkristallinen Zustand emittieren chiral-substituierte Polyfluorene Licht mit einem erheblichen circular polarisierten Anteil. Die aktiv emittierende Schicht weist dabei nur eine Filmdicke im 100 nm-Bereich auf, weit unterhalb der pitch-Länge cholesterischer Flüssigkristalle. Bei Verwendung des PF-Derivats **P14** (Bild 5.2) übersteigt der Anisotropiefaktor g_{CD} der Filme in Absorption 0,15, in Emission werden Anisotropiefaktoren bis zu 0,25 (Photo- bzw. Elektrolumineszenz) erzielt. Verglichen mit der ersten Demonstration circular polarisierter Elektrolumineszenz in konjugierten Polymeren^[163] bedeutet dies eine *200fache* Steigerung.

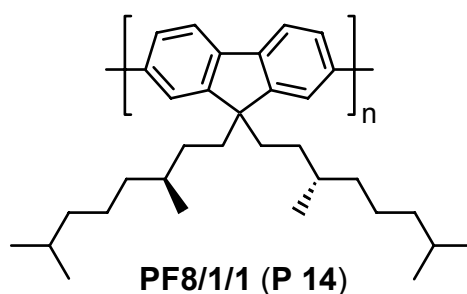


Bild 5.2: Strukturformel des chiral-substituierten Polyfluorens P14

5.2 AUSBLICK

Mit Blick auf die vielversprechenden chiroptischen Eigenschaften chiral-substituierter Polyfluorene stellt sich die Frage, ob eine Steigerung der chiralen Induktion durch eine weitere Annäherung des Chiralitätszentrums an die konjugierte Hauptkette möglich ist. Dazu wäre die Synthese eines Polyfluorenderivats erforderlich, welches das

Chiralitätszentrum an Position C(1) der Alkylseitenkette trägt. Die Verwendung eines sekundären (chiralen) Alkylhalogenids würde neben Eliminierungsprodukten (Konkurrenz der S_N2 - mit einer E2-Reaktion) aber wahrscheinlich eine partielle (oder vollständige) Racemisierung zur Folge haben (**Bild 5.3**).

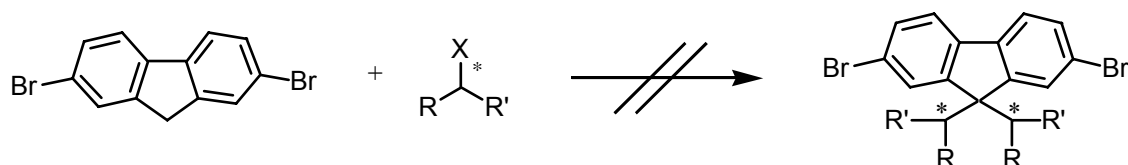


Bild 5.3: Hypothetische Synthese eines Fluorenderivats mit einem dem konjugierten System am nächsten stehenden Chiralitätszentrum

Eine tiefere Kenntnis des kooperativen Ordnungsprozesses in der Polyfluorenmatrix wäre von sehr großem Wert. Man kann sich in diesem Zusammenhang der Lyotropie des Polyfluorens^[28] in konzentrierten Lösungen bedienen und in Abhängigkeit von der Konzentration Absorption und Photolumineszenz, sowie bei chiral-substituierten Derivaten den Circular dichroismus und die circular polarisierte Photolumineszenz messen (bei Polymergehalten > 50%, z.B. in Toluol).

Zur weiteren Effizienzsteigerung der CPEL und zur nachhaltigen Unterdrückung einer Excimeremission in CPEL-Bauelementen können chirale Polyfluorene mit Triarylamin-Endgruppen versehen werden. Auch wenn für industrielle Applikationen ein höherer Anisotropiefaktor im Bereich von $g_{EL} \cong 1,5$ erstrebenswert ist, besitzen chirale Polyfluorene ein Potenzial zur Konstruktion von neuartigen Lichtquellen, die circular polarisiertes Licht emittieren.

Neben PLEDs beanspruchen Solarzellen und Photodetektoren auf der Basis organischer Polymermaterialien ein zunehmendes Interesse. Photovoltaische Elemente besitzen prinzipiell eine „Donor-/Akzeptor“-Heterophasenstruktur. Bei Verwendung konjugierter (polymerer) Materialien wurde dies bislang z.B. durch den Einsatz von Polymerblends oder Multischichtsystemen realisiert.^[7,194,195]

Eine andere Möglichkeit offenbart sich in der gezielten Synthese eines konjugiert-konjugierten Blockcopolymers, bestehend aus zwei Blöcken unterschiedlichen Oxidations- und Reduktionspotenzials. Erst kürzlich konnte das erste, konjugierte Blockcopolymer PF-*b*-PANI **19** bestehend aus 9,9-Bis-(2-ethylhexyl)-polyfluoren- und 2-Undecylpolyanilin-Blöcken synthetisiert und charakterisiert werden (**Bild 5.4**).^[196]

Der generelle Syntheseweg eröffnet die Möglichkeit, auch andere konjugiert-konjugierte Blockcopolymerer herzustellen.

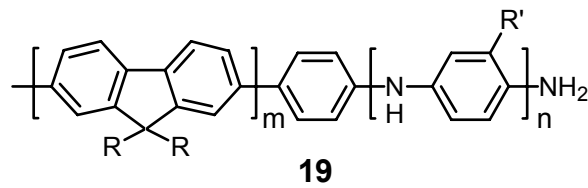


Bild 5.4: Blockcopolymer PF-*b*-PANI 19; R = Ethylhexyl-; R' = $n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$

Zusammenfassend haben sich die in dieser Arbeit vorgestellten Polyfluorene als effiziente und stabile Emitter in polymeren Leuchtdioden erwiesen, welche in LCD-Displays und aus Kunststoffen aufgebauten, optischen Speichermedien in nicht allzu ferner Zukunft eine Anwendung finden könnten.

6 ANHANG

6.1 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang C.K., Heeger, A. J., *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [2] Kanatzidis, M. G., *Chem. Eng. News* **1990**, *3*, 36.
- [3] Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., Dos Santos, D. A., Bredas, J. L., Logdlund, M., Salaneck, W. R., *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- [4] Horowitz, G., *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365-377.
- [5] Friend, R. H., *Phys. Scr.* **1996**, *T66*, 9-15.
- [6] Halls, J. J. M., Arias, A. C., MacKenzie, J. D., Wu, W. S., Inbasekaran, M., Woo, E. P., Friend, R. H., *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 498.
- [7] Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Hummelen, J. C., *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.
- [8] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Calbert, J. P., Holmes, A. B., *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [9] Kim, D. Y., Cho, H. N., Kim, C. Y., *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1089-1139.
- [10] Setayesh, S., Marsitzky, D., Scherf, U., Mullen, K., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série. IV* **2000**, *1*, 471-478.
- [11] Setayesh, S., Marsitzky, D., Mullen, K., *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016-2020.
- [12] Scherf, U., *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853-1864.
- [13] Scherf, U., "Oligo- and polyarylenes, oligo- and polyarylenevinylenes" in *Carbon Rich Compounds II: Macrocyclic oligoacetylenes and other linearly conjugated systems, Vol. 201*, (Ed.: A. deMeijere), Springer-Verlag, Berlin **1999**, S. 163-222.
- [14] Reinitzer, F., *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.
- [15] Greiner, A., Schmidt, H. W., "Aromatic Main Chain Liquid Crystalline Polymers" in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 3*, (Ed.: D. Demus, G. W. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess), Wiley-VCH, Weinheim **1998**, S. 1-23.

- [16] Akagi, K., Oguma, J., Shibata, S., Toyoshima, R., Osaka, I., Shirakawa, H., *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1287-1288.
- [17] Oguma, J., Akagi, K., Shirakawa, H., *Synth. Met.* **1999**, *101*, 86-87.
- [18] Clauswitz, K. U. W., Geffarth, F., Greiner, A., Lussem, G., Wendorff, J. H., *Synth. Met.* **2000**, *111*, 169-171.
- [19] Lussem, G., Festag, R., Greiner, A., Schmidt, C., Unterlechner, C., Heitz, W., Wendorff, J. H., Hopmeier, M., Feldmann, J., *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 923.
- [20] Lussem, G., Geffarth, F., Greiner, A., Heitz, W., Hopmeier, M., Oberski, M., Unterlechner, C., Wendorff, J. H., *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 903-907.
- [21] Lussem, G., Wendorff, J. H., *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, *9*, 443-460.
- [22] Oberski, J. M., Clauswitz, K. U., Lussem, G., Geffarth, F., Wendorff, J. H., Greiner, A., *Macromolecular Symposia* **2000**, *154*, 235-244.
- [23] Grell, M., Bradley, D. D. C., *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 895.
- [24] Li, A. K., Yang, S. S., Jean, W. Y., Hsu, C. S., Hsieh, B. R., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2741-2744.
- [25] Winkler, B., Tasch, S., Zojer E., Ungerank, M., Leising, G., Stelzer, F., *Synth. Met.* **1996**, *83*, 177.
- [26] Grell, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M., Woo, E. P., *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 798.
- [27] Grell, M., Knoll, W., Lupo, D., Meisel, A., Miteva, T., Neher, D., Nothofer, H. G., Scherf, U., Yasuda, A., *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671.
- [28] Vlassopoulos, D., Fytas, G., Scherf, U., Nothofer, H.-G., Meier, G., *Macromolecules* **2001**, in Vorbereitung.
- [29] Gedde, U. W., "Liquid-Crystalline Polymers" in *Polymer Physics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1995**, S. 109-129.
- [30] Tang, C. W., VanSlyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915.
- [31] Gross, M., Müller, D. C., Nothofer, H. G., Scherf, U., Neher, D., Bräuchle, C., Meerholz, K., *Nature* **2000**, *405*, 661-665.
- [32] Braun, D., Heeger, A. J., Kroemer, H., *J. Electron. Mater.* **1991**, *20*, 945.
- [33] Murray, M. M., Holmes, A. B., "Poly(arylene vinylene)s - Synthesis and Applications in Semiconductor Devices" in *Semiconducting Polymers* (Ed.: G. Hadziioannou, P. F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim **2000**, S. 1-35.

- [34] Scott, J., Kaufmann, J., Brock, P., DiPietro, R., Salem, J., Goitia, J., *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2745.
- [35] Weissörtel, F., Dissertation, Universität Regensburg, **1999**.
- [36] Steuber, F., Staudigel, J., Stossel, M., Simmerer, J., Winnacker, A., Spreitzer, H., Weissörtel, F., Salbeck, J., *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 130-133.
- [37] Johansson, N., Salbeck, J., Bauer, J., Weissörtel, F., Broms, P., Andersson, A., Salaneck, W. R., *Synth. Met.* **1999**, *101*, 405-408.
- [38] Salbeck, J., Weissörtel, F., Bauer, J., *Macromolecular Symposia* **1998**, *125*, 121-132.
- [39] Salbeck, J., Yu, N., Bauer, J., Weissörtel, F., Bestgen, H., *Synth. Met.* **1997**, *91*, 209-215.
- [40] *Flat Panel Display Handbook*, 1. Ed. (Ed.: B. T. Fedrow), **1999**.
- [41] Schadt, M., *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 305-379.
- [42] Ehrfeld, W., Hecker, K., Weber, M., Winzenick, M. in *Strategie zum Ausbau der deutschen Position auf dem Flachdisplay-Weltmarkt*, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, 55129 Mainz, Germany, **1999**.
- [43] Dyreklev, P., Berggren, M., Inganas, O., Andersson, M. R., Wennerstrom, O., Hjertberg, T., *Adv. Mat.* **1995**, *7*, 43-45.
- [44] *Flat Panel Displays 1998*, Nikkei BP Corp., Tokyo **1997**, S. 152.
- [45] Syntec GmbH, Industriepark Wolfen-Thalheim, Werkstattstr. 188, D-06766 Wolfen, Germany; <http://www.syntec-synthon.com>
- [46] Nothofer, H. G., Meisel, A., Miteva, T., Neher, D., Forster, M., Oda, H., Lieser, G., Sainova, D., Yasuda, A., Lupo, D., Knoll, W., Scherf, U., *Macromolecular Symposia* **2000**, *154*, 139-148.
- [47] Miteva, T., Meisel, A., Grell, M., Nothofer, H. G., Lupo, D., Yasuda, A., Knoll, W., Kloppenburg, L., Bunz, U. H. F., Scherf, U., Neher, D., *Synth. Met.* **2000**, *111*, 173-176.
- [48] Miteva, T., Meisel, A., Knoll, W., Nothofer, H.-G., Scherf, U., Yasuda, A., Neher, D., Müller C.D., Meerholz, K., *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 565-570.
- [49] Meisel, A., Dissertation, Universität Frankfurt a. M., **2001**.
- [50] Kovacic, P., Jones, M. B., *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357.
- [51] Schiavon, G., Zotti G., Bontempelli, G., *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *186*, 191-199.
- [52] Rault-Berthelot, J., Simonet, J., *New J. Chem.* **1985**, *10*, 169-177.

- [53] Rault-Berthelot, J., Angely, L., Delauney, J., Simonet, J., *New J. Chem.* **1987**, *11*, 487-494.
- [54] Tourillion, G., Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *135*, 173.
- [55] Janiszewska, L., Osteryoung, A., *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 116-122.
- [56] Lorcy, D., Rault-Berthelot, J., Poriel, C., *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 382-385.
- [57] Rault-Berthelot, J., Granger, M. M., Raoult, E., *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *486*, 40-47.
- [58] Rault-Berthelot, J., Raoult, E., Tahri-Hassani, J., Le Deit, H., Simonet, J., *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3409-3419.
- [59] Rault-Berthelot, J., Granger, M. M., Simonet, J., Le Deit, H., Le Menn-Questaigne, V., Massaoudi, M., Tahri-Hassani, J., *J. Chim. Phys.* **1995**, *92*, 867-870.
- [60] Rault-Berthelot, J., Orliac, M.-A., Simonet, J., *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 811-823.
- [61] Rault-Berthelot, J., Raoult, E., *Adv. Mater. Opt. Electron.* **2000**, *10*, 267-272.
- [62] Fukuda, M., Sawada, K., Yoshino, K., *J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465-2471.
- [63] Fukuda, M., Sawada, K., Yoshino, K., *Jap. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433-L1435.
- [64] Miyaura, N., Suzuki, A., *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [65] Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- [66] Suzuki, A., "Cross-coupling Reactions of Organoboron Compounds with Organic Halides" in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Ed.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim **1998**, S. 49-98.
- [67] Yamamoto, T., Xu, Y. Q., Inoue, T., Yamaguchi, I., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2000**, *38*, 1493-1504.
- [68] Yamamoto, T., *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 999-1008.
- [69] Yamamoto, T., Morita, A., Miyazaki, Y., Maruyama, T., Wakayama, H., Zhou, Z., Nakumura, Y., Kanbara, T., Sasaki, S., Kubota, K., *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- [70] Yamamoto, T., *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153-1205.
- [71] Kanbara, T., Saito, N., Yamamoto, T., Kubota, K., *Macromolecules* **1991**, *24*, 5883.
- [72] Yamamoto, T., Hayashida, N., *React. & Funct. Polym.* **1998**, *37*, 1-17.

- [73] Rehahn, M., Schlüter, A.-D., Wegner, G., Feast, W. J., *Polymer* **1989**, *30*, 1060.
- [74] Blondin, P., Bouchard, J., Beaupre, S., Belletete, M., Durocher, G., Leclerc, M., *Macromolecules* **2000**, *33*, 5874-5879.
- [75] Donat-Bouillud, A., Levesque, I., Tao, Y., D'Iorio, M., Beaupre, S., Blondin, P., Ranger, M., Bouchard, J., Leclerc, M., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1931-1936.
- [76] Ranger, M., Leclerc, M., *Macromolecules* **1999**, *32*, 3306-3313.
- [77] Ranger, M., Rondeau, D., Leclerc, M., *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691.
- [78] Ranger, M., Leclerc, M., *Chem. Commun.* **1997**, 1597-1598.
- [79] Inbasekaran, M., Woo, E., Wu, W. S., Bernius, M., Wujkowski, L., *Synth. Met.* **2000**, *111*, 397-401.
- [80] Bernius, M., Inbasekaran, M., Woo, E., Wu, W. S., Wujkowski, L., *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 55-57.
- [81] Bernius, M. T., Inbasekaran, M., O'Brien, J., Wu, W. S., *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737-1750.
- [82] Inbasekaran, M., Wu, W., Woo, E. P., *US5,777,070*, **1998**.
- [83] Pei, Q. B., Yang, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416-7417.
- [84] Troupel, M., Rollin, Y., Sibille, S., Perichon J., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 435-446.
- [85] Chang, S. C., Yang, Y., Pei, Q. B., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2081-2083.
- [86] Yamamoto, T., Wakabayashi, S., Osakada, K., *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223-237.
- [87] Jolly, P. W., Wilke, G., "Nickel-Olefin and -Alkyne Complexes" in *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press Inc., London **1974**, S. 257.
- [88] Semmelhack, M. F., Helquist, P. M., Jones, L. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5908-5910.
- [89] Ullmann, F., Bielecki, J., *Ber.* **1901**, *34*, 2174.
- [90] Yamamoto, T., Ito, T., Kubota, K., *Chem. Lett.* **1988**, 153.
- [91] Semmelhack, M. F., Helquist, P. M., Jones, L. D., Keller, L., Mendelson, L., Ryono, L. S., Smith, J. G., Stauffer, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6460-6471.
- [92] Tsou, T. T., Kochi, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7547-7560.
- [93] Abla, M., Yamamoto, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1255-1261.

- [94] Zembayashi, M., Tamao, K., Yoshida, J., Kumada, M., *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4089.
- [95] Scott, J. C., Malliaras, G. G., "The Chemistry, Physics and Engineering of Organic Light-Emitting Diodes" in *Semiconducting Polymers* (Ed.: G. Hadziioannou, P. F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim **2000**, S. 411-461.
- [96] Witteler, H., Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, **1993**.
- [97] Grell, M., Bradley, D. D. C., Ungar, G., Hill, J., Whitehead, K. S., *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810-5817.
- [98] Schmitt, C. und Scherf, U., persönliche Mitteilung, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, **2000**.
- [99] Woo, E. P., Inbasekaran, M., Shiang, W. R., Roof, G. R., *WO97/05184*, **1997**.
- [100] Fritz, J. S., Schenk, G. H., "Atomabsorptionsspektrometrie" in *Quantitative Analytische Chemie*, Vieweg, Braunschweig **1989**, S. 597-609.
- [101] Klaerner, G., Davey, M. H., Chen, W. D., Scott, J. C., Miller, R. D., *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 993.
- [102] Teetsov, J., Fox, M. A., *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117-2122.
- [103] Klaerner, G., Miller, R. D., *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007-2009.
- [104] Lee, J. I., Klaerner, G., Miller, R. D., *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1083-1088.
- [105] Miteva, T. und Meisel, A., persönliche Mitteilung, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, **2000**.
- [106] Grell, M., Bradley, D. D. C., Long, X., Chamberlain, T., Inbasekaran, M., Woo, E. P., Soliman, M., *Acta Polym.* **1998**, *49*, 439-444.
- [107] Weinfurtner, K. H., Fujikawa, H., Tokito, S., Taga, Y., *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2502-2504.
- [108] Conwell, E. M., *Trends Polym. Sci.* **1997**, *5*, 218-222.
- [109] Prieto, I., Teetsov, J., Fox, M. A., Bout, D. A. V., Bard, A. J., *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 520-523.
- [110] Mahrt, R. F., Pauck, T., Lemmer, U., Siegner, U., Hopmeier, M., Hennig, R., Bassler, H., Gobel, E. O., Bolivar, P. H., Wegmann, G., Kurz, H., Scherf, U., Mullen, K., *Physical Review B-Condensed Matter* **1996**, *54*, 1759-1765.
- [111] Graupner, W., Leising, G., Lanzani, G., Nisoli, M., Desilvestri, S., Scherf, U., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 847-850.
- [112] Förster, T., *Ann. D. Phys.* **1947**, *2*, 55.

- [113] Stryer, L., Haugland, R. P., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1967**, *58*, 719.
- [114] Klessinger, M., Michl, J., "The Coulomb Mechanism of Nonradiative Energy Transfer" in *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers Inc., New York **1995**, S. 290-295.
- [115] Conwell, E. M., *Synth. Met.* **1997**, *85*, 995-999.
- [116] Wu, M. W., Conwell, E. M., *Physical Review B-Condensed Matter* **1997**, *56*, 10060-10062.
- [117] Bradley, D. D. C., Grell, M., Long, X., Mellor, H., Grice, A., Inbasekaran, M., Woo, E. P., *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, *3145*, 254-259.
- [118] Park, K. C., Dodd, L. R., Levon, K., Kwei, T. K., *Macromolecules* **1996**, *29*, 7149.
- [119] Elsenbaumer, R. L., Shacklette, L. W., in *Handbook of Conducting Polymers* (Ed.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, New York **1986**, S. Kap. 7.
- [120] Pasco, S. T., Baker, G. L., *Synth. Met.* **1997**, *84*, 275.
- [121] Brédas, J. M., Street, G. B., Thémans, B., André, J. M., *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1323.
- [122] Lieser, G., Oda, M., Miteva, T., Meisel, A., Nothofer, H. G., Scherf, U., Neher, D., *Macromolecules* **2000**, *33*, 4490-4495.
- [123] Grell, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M., Ungar, G., Whitehead, K. S., Woo, E. P., *Synth. Met.* **2000**, *111*, 579-581.
- [124] Cadby, A. J., Lane, P. A., Mellor, H., Martin, S. J., Grell, M., Giebeler, C., Bradley, D. D. C., Wohlgenannt, M., An, C., Vardeny, Z. V., *Physical Review B* **2000**, *62*, 15604-15609.
- [125] Whitehead, K. S., Grell, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M., Woo, E. P., *Synth. Met.* **2000**, *111*, 181-185.
- [126] Whitehead, K. S., Grell, M., Bradley, D. D. C., Jandke, M., Strohriegel, P., *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2946-2948.
- [127] Schartel, B., Wachtendorf, V., Grell, M., Bradley, D. D. C., Hennecke, M., *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 277-283.
- [128] Oda, M., Neher, D., Lieser, G., Nothofer, H.-G., Scherf, U., *J. Phys. Chem. B* **2001**, zur Publikation eingereicht.
- [129] Meisel, A., Miteva, T., Neher, D., Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, unpublizierte Ergebnisse, **1999**.

- [130] Yu, W. L., Pei, J., Huang, W., Heeger, A. J., *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 828-831.
- [131] He, Y., Gong, S., Hattori, R., Kanicki, J., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2265-2267.
- [132] Kreyenschmidt, M., Klaerner, G., Fuhrer, T., Ashenurst, J., Karg, S., Chen, W. D., Lee, V. Y., Scott, J. C., Miller, R. D., *Macromolecules* **1998**, *31*, 1099-1103.
- [133] Bernius, M., Inbasekaran, M., Woo, E., Wu, W. S., Wujkowski, L., *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2000**, *11*, 111-116.
- [134] Uckert, F., Tak, Y. H., Mullen, K., Basser, H., *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 905-908.
- [135] Uckert, F., Setayesh, S., Mullen, K., *Macromolecules* **1999**, *32*, 4519-4524.
- [136] Müller C.D., persönliche Mitteilung, Institut für Physikalische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999**.
- [137] Yatsushashi, T., Nakajima, Y., Shimada, T., Inoue, H., Tachibana, H., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8657-8663.
- [138] Mitchel et.al., *J. Phys. Chem.* **1977**, *67*, 4832.
- [139] Yatsushashi, T., Nakajima, Y., Shimada, T., Inoue, H., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3018-3024.
- [140] Sainova, D., Miteva, T., Nothofer, H. G., Scherf, U., Glowacki, I., Ulanski, J., Fujikawa, H., Neher, D., *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1810-1812.
- [141] Hide, F., Diazgarcia, M. A., Schwartz, B. J., Andersson, M. R., Pei, Q. B., Heeger, A. J., *Science* **1996**, *273*, 1833-1836.
- [142] Theander, M., Granlund, T., Johanson, D. M., Ruseckas, A., Sundstrom, V., Andersson, M. R., Inganas, O., *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 323-327.
- [143] Kallinger, C., Hilmer, M., Haugeneder, A., Perner, M., Spirkl, W., Lemmer, U., Feldmann, J., Scherf, U., Mullen, K., Gombert, A., Wittwer, V., *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 920.
- [144] Bauer, C., Urbasch, G., Giessen, H., Meisel, A., Nothofer, H.-G., Neher, D., Scherf, U., Mahrt, R. F., *ChemPhysChem* **2000**, 142-146.
- [145] Tessler, N., Denton, G. J., Friend, R. H., *Nature* **1996**, *382*, 695-697.
- [146] Denton, G. J., Tessler, N., Harrison, N. T., Friend, R. H., *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 733-736.
- [147] Gelinck, G. H., Warman, J. M., Remmers, M., Neher, D., *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 320-326.
- [148] Redecker, M., Bradley, D. D. C., Inbasekaran, M., Wu, W. W., Woo, E. P., *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 241.

- [149] Janietz, S., Bradley, D. D. C., Grell, M., Giebeler, C., Inbasekaran, M., Woo, E. P., *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453-2455.
- [150] Inada, H., Yonemoto, Y., Wakimoto, T., Imai, K., Shirota, Y., *Molecular Crystals & Liquid Crystals Science & Technology Section A-Molecular Crystals & Liquid Crystals* **1996**, *280*, 331-336.
- [151] Jonda, C., Mayer, A. B. R., Thelakkat, M., Schmidt, H. W., Schreiber, A., Haarer, D., Terrell, D., *Advanced Materials for Optics & Electronics* **1999**, *9*, 117-128.
- [152] Meisel, A., Herrmann, A., Miteva, T., Nothofer, H.-G., Scherf, U., Müllen, K., Neher, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, zur Publikation eingereicht.
- [153] Meerholz, K., Gregorius, H., Müllen, K., Heinze, J., *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 671.
- [154] Klaerner, G., Miller, R. D., Lee, J.-I., *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 1047-1048.
- [155] Klaerner, G., Miller, R. D., Hawker, C. J., *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 1006-1007.
- [156] Miteva, T. und Neher, D., persönliche Mitteilung, Universität Potsdam und Sony International (Europe) GmbH, Stuttgart, **2001**.
- [157] Wang, C. S., Fei, H. S., Qiu, Y., Yang, Y. Q., Wei, Z. Q., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 19-21.
- [158] Lim T.K., Choi T.K., Lee S.D., Park Y.I., *Jap. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L1281.
- [159] Suarez M., Schuster G.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6732.
- [160] Zhang Y.F., Schuster G.B., *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7192.
- [161] Huck, N. P. M., Jager, W. F., Delange, B., Feringa, B. L., *Science* **1997**, *276*, 341.
- [162] Huck, N. P. M., Jager, W. F., Delange, B., Feringa, B. L., *Science* **1996**, *273*, 1686-1688.
- [163] Peeters, E., Christiaans, M. P. T., Janssen, R. A. J., Schoo, H. F. M., Dekkers, H. P. J. M., Meijer, E. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9909-9910.
- [164] Fiesel, R., Neher, D., Scherf, U., *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1457-1458.
- [165] Pollmann P., Mainusch K.J., Stegemeyer H., *Z. Phys. Chem.* **1976**, *103*, 295-309.
- [166] Chen, S. H., Katsis, D., Schmid, A. W., Mastrangelo, J. C., Tsutsui, T., Blanton, T. N., *Nature* **1999**, *397*, 506-508.
- [167] Shi, H. Q., Conger, B. M., Katsis, D., Chen, S. H., *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 163-172.
- [168] Chen, S. H., Conger, B. M., Mastrangelo, J. C., Kende, A. S., Kim, D. U., *Macromolecules* **1998**, *31*, 8051-8057.
- [169] Fiesel, R., Scherf, U., *Acta Polym.* **1998**, *49*, 445-449.

- [170] Langeveld-Voss, B. M. W., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., *J. Mol. Struct.* **2000**, *521*, 285-301.
- [171] Schouten, P. G., van der Pol, J. F., Zwikker, J. W., Drenth, W., Picken, S. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *195*, 291-305.
- [172] Cisko-Anic, B., Majeric-Elenkov, M., Hamersak, Z., Sunjic, V., *Food Technol. Biotechnol.* **1999**, *37*, 65-70.
- [173] Snatzke, G., *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 15-26.
- [174] Harada, N., Nakanishi, K., *Circular Dichroic Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books: New York, **1983**.
- [175] Rexwinkel, R. B., Schakel, P., Meskers, S. C. J., Dekkers, H. P. J. M., *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 731.
- [176] Cadby, A. J., Lane, P. A., Wohlgenannt, M., An, C., Vardeny, Z. V., Bradley, D. D. C., *Synth. Met.* **2000**, *111*, 515-518.
- [177] Winokur, M. J., "Structural Studies of Conducting Polymers" in *Handbook of Conducting Polymers* (Ed.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds), Marcel Dekker, New York **1998**, S. 707-726.
- [178] Langeveldvoss, B. M. W., Christiaans, M. P. T., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., *Macromolecules* **1998**, *31*, 6702-6704.
- [179] Langeveldvoss, B. M. W., Beljonne, D., Shuai, Z., Janssen, R. A. J., Meskers, S. C. J., Meijer, E. W., Bredas, J. L., *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1343.
- [180] Lifson, S., Andreola, C., Peterson, N. C., Green, M. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850.
- [181] Green, M. M., Peterson, N. C., Sato, T., Teramoto, A., Cook, R., Lifson, S., *Science* **1995**, *268*, 1860-1866.
- [182] Fiesel, R., Huber, J., Apel, U., Enkelmann, V., Hentschke, R., Scherf, U., Cabrera, K., *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2623-2650.
- [183] Lermo, E. R., Langeveld-Voss, B. M. W., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., *Chem. Commun.* **1999**, 791-792.
- [184] Gray, G. W., McDonnell, D. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *34*, 211-217.
- [185] Köhler, B., persönliche Mitteilung, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, **2000**.
- [186] Dong, X. M., Gray, D. G., *Langmuir* **1997**, *13*, 3029-3034.
- [187] Livolant, F., Levelut, A. M., Doucet, J., Benoit, J. P., *Nature* **1989**, *339*, 724.

- [188] DuPre, D. B., Samulski, E. T., in *Liquid Crystals - The Fourth State of Matter*, (Ed.: F. D. Saeva), Dekker, New York, 1979.
- [189] Stegemeyer H., Stille, W., Pollmann P., *Isr. J. Chem.* **1979**, *18*, 312-317.
- [190] Stegemeyer H., Mainusch K.J., *Naturwissenschaften* **1971**, *58*, 599.
- [191] Stegemeyer H., Mainusch K.J., *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 5.
- [192] Köhler, B., Enkelmann, V., Oda, M., Pieracinni, S., Spada, G. P., Scherf, U., *Chem. Eur. J.* **2001**, im Druck.
- [193] Köhler, B. in *Synth. Met.*, ICSM2000, Conf. Proc. **2001**.
- [194] Kraabel, B., Hummelen, J. C., Vacar, D., Mosos, D., Sariciftci, N. S., Heeger, A. J., Wudl, F., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4267.
- [195] Morita, S., Zakhidov, A., Yoshino, K., *Solid State Commun.* **1992**, *82*, 249.
- [196] Schmitt, C., Nothofer, H.-G., Falcou, A., Scherf, U., *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, im Druck.
- [197] Garten, F., Hilberer, A., Cacialli, F., Esselink, F. J., Vandam, Y., Schlatmann, A. R., Friend, R. H., Klapwijk, T. M., Hadziioannou, G., *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1253-1254.

6.2 VERZEICHNIS VERWENDETER ABKÜRZUNGEN

bpy	2,2-Bipyridyl
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
DMF	N,N-Dimethylformamid
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HTM	„ <u>H</u> ole <u>T</u> ransport <u>M</u> oiety“ oder „ <u>H</u> ole <u>T</u> ransport <u>M</u> olecule“
ITO	Indium-Zinnoxid (Indium-Tin-Oxide)
LC / LCD	Flüssigkristall / Flüssigkristall-Bildschirm
MALDI-TOF-MS	„Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight – Mass Spectrometry“
Ni(COD) ₂	Bis-(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
OLED	Organische Leuchtdiode (Organic Light-Emitting Diode)
PEDT / PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PF	Polyfluoren(e)
PF2/6amX	ST1234-endfunktionalisiertes PF2/6 (P18)
PF2/6napX	ST1298-endfunktionalisiertes PF2/6 (P22)
PLED	Polymer Leuchtdiode (Polymer Light-Emitting Diode)
PolLED	Leuchtdiode mit polarisierter Abstrahlung
ST1163	N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4'-(N,N-bis(naphth-1-yl)-amino)-biphen-1-yl)-benzidin
ST1234	(4-Brom-phenyl)-di- <i>p</i> -tolyl-amin
ST1298	(4'-Brom-biphenyl-4-yl)-naphthalin-2-yl-phenyl-amin
ST16/7	N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin
ST638	4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin
THF	Tetrahydrofuran

6.3 PUBLIZIERTE ERGEBNISSE DIESER ARBEIT

6.3.1 Veröffentlichungen

- [1] M. Gross, D. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, Improving the performance of doped π -conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes, *Nature* **2000**; *405*, 661-665.
- [2] T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H.G. Nothofer, U. Scherf, D.C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda, D. Neher, Improving the performance of polyfluorene-based organic light-emitting diodes via endcapping, *Adv. Mater.* **2001**; *13* (8), 565-570.
- [3] D. Hertel, S. Setayesh, H.-G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen, H. Bäßler, Phosphorescence in conjugated poly(*para*-phenylene)-derivatives, *Adv. Mater.* **2001**; *13* (1), 65-70.
- [4] C. Schmitt, H.-G. Nothofer, A. Falcou, U. Scherf, Conjugated Poly(fluorene)/Polyaniline Block Copolymers, *Makromol.Chem., Rapid Commun.* **2001**; *22*, im Druck.
- [5] M. Oda, D. Neher, G. Lieser, H.G. Nothofer, U. Scherf, Torsional potential, bond angle and conformational characteristics of polyfluorene, *J. Phys. Chem. B*; zur Publikation eingereicht.
- [6] G. Lieser, M. Oda, T. Miteva, A. Meisel, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, Ordering, graphoepitaxial orientation and conformation of a polyfluorene derivative of the "hairy-rod-type" on an oriented substrate of polyimide, *Macromolecules* **2000**; *33* (12), 4490-4495.
- [7] H.-G. Nothofer, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, M. Forster, M. Oda, G. Lieser, D. Sainova, A. Yasuda, D. Lupo, W. Knoll, U. Scherf, Liquid crystalline polyfluorenes for blue polarized electroluminescence, *Macromol. Symp.* **2000**; *154*, 139-148.
- [8] C. Bauer, G. Urbasch, H. Giessen, A. Meisel, H.-G. Nothofer, D. Neher, U. Scherf, R. F. Mahrt, Polarized photoluminescence and spectral narrowing in an oriented polyfluorene thin film, *Chem. Phys. Chem.* **2000**, *1* (3), 142-146.
- [9] D. C. Müller, T. Braig, H.-G. Nothofer, M. Arnoldi, M. Gross, U. Scherf, O. Nuyken, K. Meerholz, Efficient blue organic light-emitting diodes with graded hole-transport layers, *Chem. Phys. Chem.* **2000**, *1* (4), 207-211.
- [10] D. Sainova, T. Miteva, H. G. Nothofer, U. Scherf, I. Glowacki, J. Ulanski, H. Fujikawa, D. Neher, Control of color and efficiency of light-emitting diodes based on polyfluorenes blended with hole-transporting molecules, *Appl. Phys. Lett.* **2000**; *76* (14), 1810-1812.

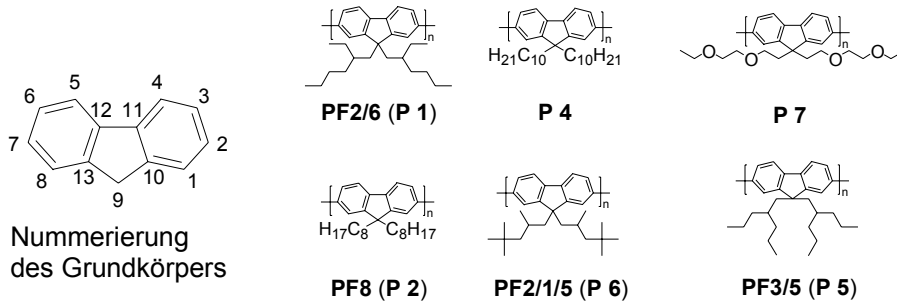
- [11] M. Oda, H. G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S. C. J. Meskers, D. Neher, Circularly polarized electroluminescence from liquid-crystalline chiral polyfluorenes, *Adv. Mater.* **2000**; *12* (5), 362-365.
- [12] M. Grell, W. Knoll, D. Lupo, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H. G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, Blue polarized electroluminescence from a liquid crystalline polyfluorene, *Adv. Mater.* **1999**; *11* (8), 671-675.
- [13] M. Oda, S. C. J. Meskers, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, Chiroptical properties of chiral-substituted polyfluorenes, *Synth. Met.* **2000**; *111-112*, 575-577.
- [14] T. Miteva, A. Meisel, M. Grell, H.-G. Nothofer, D. Lupo, A. Yasuda, W. Knoll, L. Kloppenburg, U. H. F. Bunz, U. Scherf, D. Neher, Polarized electroluminescence from highly aligned liquid crystalline polymers, *Synth. Met.* **2000**; *111-112*, 173-176.
- [15] D. Vlassopoulos, U. Scherf, H.G. Nothofer, G. Meier, G. Fytas, Dynamics of non-dilute polyfluorene solutions, *Macromolecules*, in Vorbereitung.
- [16] A. Meisel, A. Herrmann, T. Miteva, H.-G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen, D. Neher, High brightness light-emitting diodes based on dendronized perylene, *Phys. Rev. B*, zur Publikation eingereicht.
- [17] R. Schroeder, B. Ullrich, W. Graupner, H.-G. Nothofer, U. Scherf, Two-photon absorption saturation effects in polyfluorene solutions, *Appl.Phys. Lett.* **2001**, zur Publikation eingereicht.
- [18] F. C. Grozema, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, A. Meisel, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, Electrodeless measurement of the in-plane anisotropy in the photoconductivity of a rub-aligned polyfluorene film, *Adv. Mater.*, zur Publikation eingereicht.

6.3.2 Patentschriften

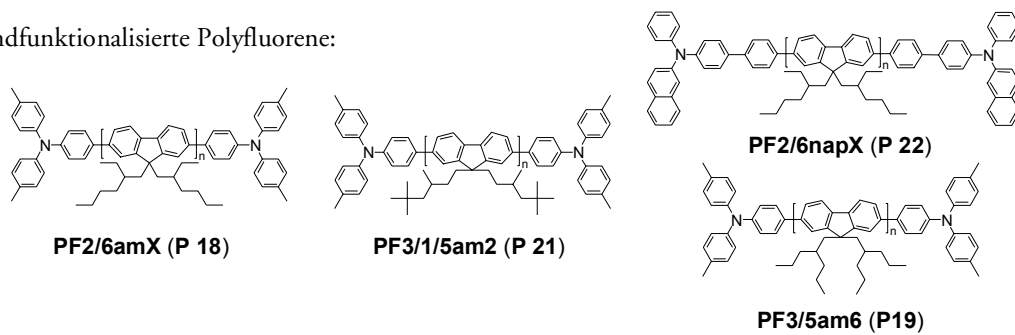
- [1] W. Knoll, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, M. Grell, D. Lupo, Novel layer comprising polyimide and functional materials, *WO 00/36660 (PCT/EP99/09976)*, 06/22/2000 (Internationales Publikationsdatum).
- [2] W. Knoll, A. Meisel, T. Miteva, D. Neher, H.-G. Nothofer, U. Scherf, A. Yasuda, End-capped polyfluorenes, films and devices based thereon, *European Patent Application (Application No. 00108877.2-2203)*, beantragt am 26/04/2000 durch Sony International (Europe) GmbH.

6.4 FORMELTAFEL HÄUFIG VERWENDETER VERBINDUNGEN DIESER ARBEIT

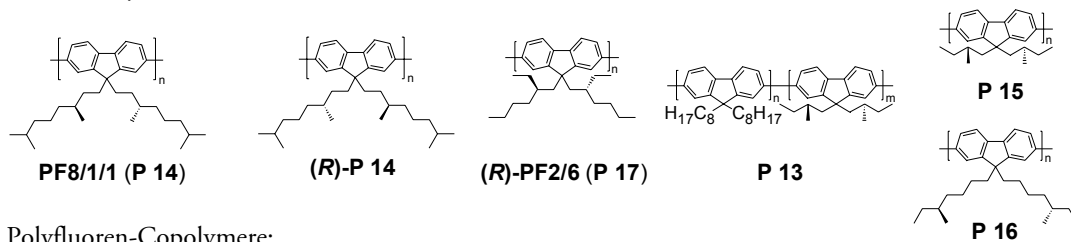
Polyfluoren-Homopolymere:



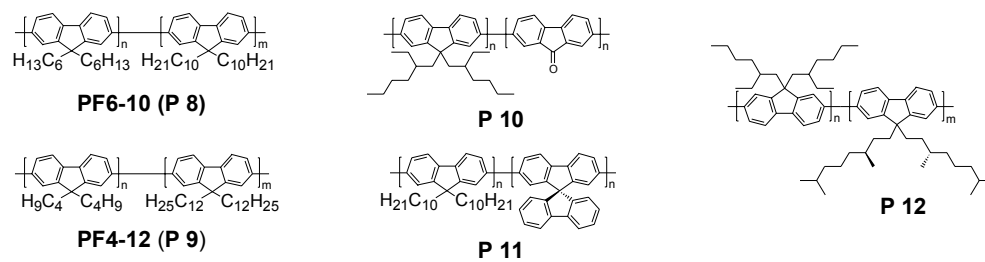
Endfunktionalisierte Polyfluorene:



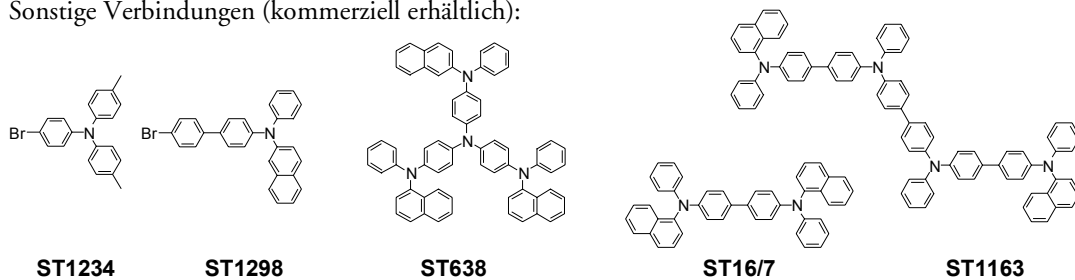
Chirale Polyfluorene:



Polyfluoren-Copolymere:



Sonstige Verbindungen (kommerziell erhältlich):



6.5 DANKSAGUNG

Naturgemäß haben viele Personen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, und daher hoffe ich, dass in der folgenden Liste niemand vergessen wurde. Die Reihenfolge ist übrigens ziemlich willkürlich. Dennoch möchte ich an erster Stelle *Ulli Scherf* für das in mich gesetzte Vertrauen, die während der Zeit am MPI für Polymerforschung gewährte wissenschaftliche Freiheit, sowie die fachliche Hilfestellung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken. Gleich im Anschluss darf ich dem Nachwuchs „*Klein-Ulli*“ für die unterhaltsamen Störmanöver während der Arbeit danken, die zur Beschäftigung mit der Installation und Konfiguration von Computer-Games führten (ohne Cheat-Codes schafft er eh keinen Level), und damit für ausreichend Abwechslung neben der Laborarbeit sorgten. Meinen Kollegen der Arbeitsgruppe und aus dem Schreibraum danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, insbesondere *Michael Forster* für die Einführung in die Kunst des Whiskey-Trinkens, den Alt-Doktoranden *Rainer Fiesel* und *Helge Reisch* für den tapferen Versuch, den Mechanismenabend zu retten und *Jörg Leuninger*, dessen fachliche Kompetenz ich immer zu schätzen wusste, *Jutta Schnee* für den Glühwein und das stete Bestreben, die CHIS-Liste und die Tetris High-Score Tabelle aktuell zu halten.

Den Jung-Doktoranden *Cristopher Schmitt* und *Bernhard Köhler* danke ich für das kollegiale Verhältnis und die unterhaltsamen Diskussionen über Gott, die Welt, das MPI und was weiß ich nicht noch alles – sofern *Cris* nicht gerade mal wieder Urlaub machte.

Meinem Laborkollegen und Freund *Michel Sieffert* (wohl der einzige Franzose, der weiß, was eine „Pommes Schranke“ ist) danke ich für die stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft in fachlicher Hinsicht (vor allem in der Anfangsphase meiner Laborarbeit), für die zahlreichen Gespräche über alle anderen lebenswichtigen Dinge sowie das geduldige Ertragen meiner (Labor-)Launen. Ich hoffe, dass ich noch des öfteren die Gelegenheit haben werde, die italienische und franz. Küche von *Annette Wewel-Sieffert* sowie die damit verbundenen, zahlreichen Weinabende genießen zu dürfen. *Aurélie Falcou* danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die Realisierung eines gemeinsamen wissenschaftlichen Projekts; ich freue mich schon darauf, die French Connection mit *Anne Veyland* bald zu wiederzusehen. Meiner Kollegin *Kristina Margrit-Puri* (hoffentlich ist das jetzt richtig geschrieben) gilt ebenso mein Dank für das gute Nebeneinander im Labor. Ein ganz besonderer Dank gilt den MPI-Serviceabteilungen – zu nennen sind da *Sandra*

Seywald für die Aufnahme der vielen GPC-Kurven und Viskositätsmessungen sowie ihrer Hilfestellung bei so mancher, wenig löslichen Probe; *Petra Kindervater* und *Dr. Manfred Wagner* für die Bereitstellung so mancher (Nacht-) Messzeit am NMR; *Bernhard Zimmer* für die Aufnahme der vielen Fluoreszenzspektren. Die Arbeit wäre ohne den unermüdlichen Einsatz des „Supermarkt-Teams“ unmöglich gewesen – zu nennen sind da vor allem *Jürgen Fablich* und *Markus Thull*, die auch die seltsamsten Bestellungen ohne bürokratischen Aufwand ermöglichten. In diesem Zusammenhang dürfen die *Mitarbeiter* des *Max-Planck-Instituts für Polymerforschung* nicht unerwähnt bleiben, da dessen Infrastruktur und hervorragende Arbeitsbedingungen ein sehr effizientes Arbeiten erst möglich machten und so wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beitrugen.

Meinen Kollegen von der physikalisch-chemischen Seite *Tzenka Miteva* und *Andreas Meisel* möchte ich für die außerordentlich gute Zusammenarbeit über 3 Jahre hinweg einen besonders herzlichen Dank aussprechen, vor allem dafür, dass sie aus meinen Polymeren so wunderschön blau-leuchtende und effiziente LEDs gebaut haben und wir uns trotz mancher Probleme immer gut verständigt haben. Nicht zu vergessen ist *Dessislava Sainova*, die ebenfalls interessante Untersuchungen an den Substanzen vornahm und dabei schöne Resultate erzielte. Damit verbunden ist das Engagement von *Prof. Dieter Neher*, der sich größte Mühe gab, dass auch ich wenigstens ansatzweise die diskutierten Probleme verstanden habe (zumindest glaubte ich, eine Ahnung zu haben, worum's geht). *Masao Oda* möchte ich für die unzähligen Messungen zu den chiralen Verbindungen danken, aus denen man eine eigenständige Doktorarbeit hätte machen können. An dieser Stelle auch noch ein herzliches Dankeschön nach München (*PD Klaus Meerholz, David Müller und Markus Groß*) für die Verwendung der Substanzen in der Herstellung sehr effizienter Bauelemente.

Herrn *Prof. Wolfgang Knoll* möchte ich für die Aufnahme in das PLED-Projekt und *Dr. Gabi Nelles* von Sony möchte ich für die gute Betreuung der Endphase des Projekts danken. *Dr. Akio Yasuda-san* und der Firma *Sony* danke ich für die Initiierung und finanzielle Unterstützung des Projekts, das in mich gesetzte Vertrauen, auch weiterhin für die Firma tätig zu sein, sowie die Geduld, die meine neuen Kollegen in Stuttgart aufbringen mussten, da ich zu Beginn meiner Tätigkeit bedingt durch den Abschluss dieser Arbeit noch ein wenig abgelenkt war.

*These are the days of lasers in the jungle /
- Lasers in the jungle somewhere Staccato signals of constant information
These are the days of miracle and wonder / This is the long distance call
The way the camera follows us in slo-mo
The way we look to us all*

Paul Simon, The Boy In The Bubble