

*„Synthese von Blockcopolymeren mit leitfähigen Segmenten
basierend auf kontrollierten Polymerisationstechniken“*

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät der Naturwissenschaften
der Universität Paderborn

von

Dipl.-Chem. Antje Britze

geboren am 18. März 1982 in Bad Muskau

Gutachter:
Prof. Dr. Dirk Kuckling
Prof. Dr. Gregor Fels

eingereicht am: 25. Februar 2009

Tag der Verteidigung: 24. April 2009

Meinem Opa.

Unter allem, was ihn in Erstaunen versetzte, ist nicht die Elektrizität an erster Stelle zu nennen, nicht das Flugzeug, das eines Tages vor seinen Augen von der schmalen Landzunge aufstieg, nicht der Radioempfänger, aus dem die »sündige Weibsstimme« der Pugatschowa erklang; am meisten beeindruckte ihn eine durchsichtige Tüte aus Polyäthylen: »Herr, was haben sie da erdacht: Glas, das sich knittern lässt!«

(Der Autor, Wassili Peskow, über den Altgläubigen Karp Ossipowitsch.)

„Die Vergessenen der Taiga“, Hoffmann und Campe Verlag 1994, Hamburg

Anerkennung der Promotionsordnung

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät der Naturwissenschaften der Universität Paderborn vom 10. Dezember 2004 an, welche aufgrund des § 2 Abs. 4 und des § 97 Abs. 4 des Gesetzes über die Hochschulen des Landes Nordrhein-Westfalen (Hochschulgesetz – HG) vom 14. März 2000 (GV NRW S. 190), zuletzt geändert durch ein Gesetz vom 16. Dezember 2003 (GV. NRW. S. 772), von der Universität erlassen wurde. Bisher wurde weder an der Universität Paderborn noch an einer anderen Hochschule im In- oder Ausland ein Promotionsversuch vorgenommen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde an der Professur für Makromolekulare Chemie und Textilchemie der Technischen Universität Dresden im Oktober 2005 begonnen und am Department Chemie der Universität Paderborn unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Dirk Kuckling angefertigt.

Antje Britze

1 Einleitung	8
1.1 Motivation der Arbeit	8
1.2 Zielstellung	9
1.3 Aufgabenstellung.....	10
2 Theoretische Grundlagen	12
2.1 Nitroxid-vermittelte Radikalische Polymerisation.....	12
2.2 Click-Chemie	14
2.3 Leitfähige Polymere.....	15
2.4 Ausgewählte elektroaktive Polymere.....	18
2.4.1 Poly(<i>N</i> -vinylcarbazol).....	19
2.4.1.1 Synthese von Poly(<i>N</i> -vinylcarbazol).....	19
2.4.1.2 Kontrollierte Radikalische Polymerisation von <i>N</i> -Vinylcarbazol	20
2.4.2 Poly(<i>p</i> -phenylen).....	21
2.4.2.1 SUZUKI-Polykondensation	22
2.4.3 Poly(3-alkylthiophen)	24
2.4.3.1 Synthese von Poly(3-alkylthiophen)en	25
2.4.3.2 Grignard-Metathesis-(GRIM)-Technik	27
2.5 Knäul-Stäbchen-Blockcopolymere.....	31
2.5.1 Synthesestrategien	33
2.5.2 Blockcopolymere mit Poly(<i>N</i> -vinylcarbazol)	35
2.5.3 Blockcopolymere mit Poly(<i>p</i> -phenylen)en	36
2.5.4 Blockcopolymere mit Poly(3-alkylthiophen)en.....	36
3 Experimenteller Teil.....	38
3.1 Chemikalien.....	38
3.1.1 Lösungsmittel.....	38
3.1.2 Reagenzien.....	40
3.1.3 Salze	45
3.1.4 Hilfsstoffe	46
3.2 Geräte und Charakterisierung	47
3.3 Synthesevorschriften	50
3.3.1 Niedermolekulare Verbindungen.....	50
3.3.2 Bestimmung von Übertragungskonstanten	70
3.3.3 Homopolymeren und Makroinitiatoren.....	72
3.3.3.1 Freie Radikalische Polymerisation von NVCz in Gegenwart von MEO zur Darstellung von PNVCz-OH	72
3.3.3.2 Endgruppenmodifikation von PNVCz-OH zur Darstellung von PNVCz-TIPNO	72

3.3.3.3 SUZUKI-Polykondensation zur Darstellung von EHPPP	73
3.3.3.4 Grignard-Methathesis Polymerisation zur Darstellung von P3HT-ethinyl.....	74
3.3.3.5 Endgruppenmodifikation von P3HT-ethinyl mittels „Click“-Chemie zur Darstellung von P3HT-TIPNO.....	74
3.3.4 Blockcopolymere	75
4 Auswertung und Diskussion	76
4.1 Synthesestrategien.....	76
4.2 Blockcopolymere mit einem Poly(<i>N</i>-vinylcarbazol)-Segment.....	77
4.2.1 Synthese des Übertragungsreagenz	78
4.2.2 Bestimmung der Übertragungskonstanten von <i>ThioAcTIPNO</i> (6)	82
4.2.3 Blockcopolymerisationen ausgehend von frei radikalisch hergestellten Polymeren ..	91
4.2.3.1 Umsetzung der Makroinitiatoren ausgehend von <i>ThioAcTIPNO</i>	91
4.2.3.2 Makroinitiatoren durch Reaktion mit 2-Mercaptoethanol und nachfolgender Substitution	98
4.3 Blockcopolymere mit einem Poly(<i>p</i>-phenylen)-Segment.....	103
4.3.1 Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -Brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (<i>pBrStTIPNO</i>) (16)	103
4.3.2 Synthese von 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (20)	104
4.3.3 Darstellung von bifunktionellen aromatischen Boroganylen	105
4.3.3.1 Synthese von Benzol-1,4-bis-(boronsäurepropandiolester) (57).....	105
4.3.3.2 Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan- 2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (24).....	106
4.3.4 Synthese von TIPNO-funktionalisierten EHPPP-Makroinitiatoren (25).....	106
4.3.4.1 Konventionelle Synthese	107
4.3.4.2 Mikrowellen-Synthese	109
4.3.5 Charakterisierung von Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen] mittels MALDI-ToF-MS.....	114
4.3.6 Synthese von EHPPP-Blockcopolymeren	120
4.4 Blockcopolymere mit einem Poly(3-hexylthiophen)-Segment.....	131
4.4.1 Monomersynthese für GRIM-Reaktion	131
4.4.1.1 Darstellung von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (27)	131
4.4.1.2 Darstellung von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen (29).....	132
4.4.2 Endgruppenmodifikation von P3HT	134
4.4.2.1 Einführung der TIPNO-Gruppe mittels Grignard-Reaktion	134
4.4.2.2 Einführung der TIPNO-Gruppe mittels „Click“-Chemie	136
4.4.2.2.1 Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -azidomethyl)phenylethoxy)-4-phenyl- 3-azahexan (<i>AzTIPNO</i>) (33).....	137
4.4.2.2.2 Synthese von ethinyl-terminiertem P3HT (34)	137
4.4.2.2.3 Synthese von Tris(triphenylphosphin)kupferbromid (35)	145
4.4.2.2.4 Synthese von 2-Brom-5-ethinyl-3-hexylthiophen (37).....	145

4.4.2.2.5	Synthese von P3HT-Makroinitiatoren (39)	147
4.4.3	Blockcopolymersynthese mittels „Click“-Chemie	151
4.4.3.1	P3HT-Blockcopolymere ausgehend von Makroinitiatoren.....	151
4.4.3.2	Blockcopolymere durch Verknüpfung von Präpolymeren.....	172
5	Zusammenfassung	176
6	Ausblick.....	179
7	Anhang.....	182
7.1	Abkürzungsverzeichnis.....	182
7.2	Abbildungsverzeichnis.....	187
7.3	Tabellenverzeichnis.....	192
7.4	Auswertung von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren	194
8	Literaturverzeichnis.....	196

1 Einleitung

1.1 Motivation der Arbeit

Polymere sind - in Bezug auf die Herstellung elektroaktiver Materialien - zum Gegenstand wissenschaftlichen Interesses geworden, da die Möglichkeit ihrer Verarbeitung in Lösung auf Basis von Spin-Coat- und Tintenstrahl-Druckverfahren existiert. Dadurch steht eine erheblich kostengünstigere Produktion opto-elektronischer Bauelemente in Aussicht.¹ Vielversprechend ist hierbei die Kombination von Polymer als „Wirtsmaterial“ mit phosphoreszierenden „Gastmolekülen“, zwischen denen ein Energie- oder Ladungsaustausch stattfindet. Es können sowohl konjugierte als auch unkonjugierte Polymere zum Einsatz kommen, wobei erstere u. a. aufgrund ihres kettensteifen Charakters und der damit verbundenen eingeschränkten Löslichkeit zunächst weniger attraktiv erscheinen.

Kontrollierte radikalische Polymerisationstechniken werden entwickelt, um Homopolymere und Copolymeren verschiedenster Architektur (statistische Copolymeren, Blockcopolymere, kammartige und verzweigte Strukturen) mit definiertem Molekulargewicht bei enger Molekulargewichtsverteilung darzustellen. Unter den bekannten Methoden – **Nitroxide-Mediated Radical Polymerization** (NMRP), **Atom Transfer Radical Polymerization** (ATRP), **Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer Polymerization** (RAFT) und **Ring Opening Metathesis Polymerization** (ROMP) – kristallisiert sich erstere als besonders geeignet zur Synthese elektroaktiver Polymere heraus. Zum einen wird eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert, zum anderen kommen keine Zusatzstoffe wie Metallkatalysatoren, Liganden oder schwefelhaltige Verbindungen, welche in Bezug auf spätere Anwendungen die Leistungsfähigkeit opto-elektronischer Bauelemente beeinträchtigen können, zum Einsatz. BOITEAU et al. berichteten über die Synthese eines Blockcopolymers aus einem Oligo(phenylenethylen) und einem Oxadiazol-Block auf TEMPO-Basis und belegten damit die generelle Möglichkeit elektroaktive Blockcopolymere mit einem unkonjugierten Polymerrückgrat auf diesem Wege herzustellen.² Weitere Forschungen wurden u.a. von BEHL et al. unternommen und lieferten bezüglich des Molekulargewichts engverteilte „Loch-leitende“/„Elektron-leitende“-Blockcopolymere.^{3,4}

Bestimmte Vinylpolymere, vor allem aber π -konjugierte Polymere (**Conjugated Polymers** (CPs)) sind vielversprechende Materialien in der Mikro- und Optoelektronik, sowie der Photonik.⁵ Einer breiten Anwendung dieser Verbindungen standen bisher Schwierigkeiten bei der Herstellung von Bauteilen und der Reproduzierbarkeit der Schichtpräparation des aktiven Materials entgegen. Die Eigenschaften mikroelektronischer Bauelemente hängen essentiell vom Aufbau von Stromkreisen im Mikrometermaßstab ab. In der konventionellen Mikroelektronik werden die notwendigen Strukturen mittels Photolithographie erzeugt. Dabei werden Polymere als „Photoresists“ verwendet, die sowohl nach ihrer Empfindlichkeit für bestimmte Wellenlängen, als auch ihrer Löslichkeit ausgewählt werden. Auf dem Gebiet der makromolekularen Elektronik muss das organische

Material in der Lage sein, die gewünschten optischen oder elektronischen Eigenschaften zu liefern. Um das zu erreichen, müssen entweder die photolithographischen Prozesse modifiziert oder alternative Strategien für die räumlich kontrollierte Abscheidung von CPs entwickelt werden. Die mesoskopische Ordnung in π -konjugierten Systemen bestimmt deren Materialeigenschaften beim Einsatz in opto-elektronischen Bauelementen, Solarzellen, Leuchtdioden und Feldeffekttransistoren erheblich. Deswegen ist die genaue Steuerung der räumlichen Anordnung, der molekularen Packung und der Konformation der CPs wichtig.

Es ist bekannt, dass Blockcopolymere definierte, phasenseparierte Morphologien sowohl in Lösung, als auch in Substanz bilden können. Durch Selbstorganisation wird eine Vielzahl von Überstrukturen mit charakteristischen Abmessungen im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern realisiert. Entsprechend der Polymerzusammensetzung ist es möglich, Längenskalen über einen weiten Bereich zu variieren, die Überstruktur zu kontrollieren und spezifische Funktionen im System zu verankern.⁶ Zudem kann mit Hilfe des Einbaus von konjugierten Polymeren in Blockcopolymeren dem eingangs erwähnten eingeschränkten Löslichkeitsverhalten dieser Stoffe mit zunehmendem Polymerisationsgrad begegnet werden. Obendrein erweitern sie die anwendungstechnischen Möglichkeiten, da durch morphologische Effekte auf Substratoberflächen Emissionseigenschaften beeinflussbar sind. Entscheidend ist ebenfalls, dass die Self-Assembly-Fähigkeit von Blockcopolymeren möglicherweise den Schlüssel zur Herstellung elektronischer Bauelemente im Nanomaßstab darstellt.

1.2 Zielstellung

Unter dem Titel „Synthese von Blockcopolymeren mit leitfähigen Segmenten auf der Basis kontrollierter Polymerisationstechniken“ sollen durch neuartige Kombinationen von geeigneten Synthesestrategien, in deren Mittelpunkt das Verfahren der Nitroxid-vermittelten radikalischen Polymerisation steht, funktionelle Polymere präpariert werden. Es werden Blockcopolymere des AB- bzw. ABA-Typus angestrebt, welche elektrisch anregbare Segmente enthalten und durch Phasenseparation Domänenbildung in der Größenordnung von 20 bis 50 nm ermöglichen. **Poly(*N*-vinylcarbazol)** (PVVCz), **Poly(*para*-phenylen)** (PPP), sowie **Poly(3-hexylthiophen)** (P3HT) werden als kettensteife, leitfähige Segmente gewählt. Den zweiten Block soll zunächst **Poly(styrol)** (PS) darstellen (Abb. 1.2.1).

Im Mittelpunkt der Dissertation stehen die Synthese dieser Materialien, sowie deren eingehende molekulare Charakterisierung. Den Abschluss der Arbeit bilden Untersuchungen zur Charakterisierung der Polymere in dünnen Schichten.

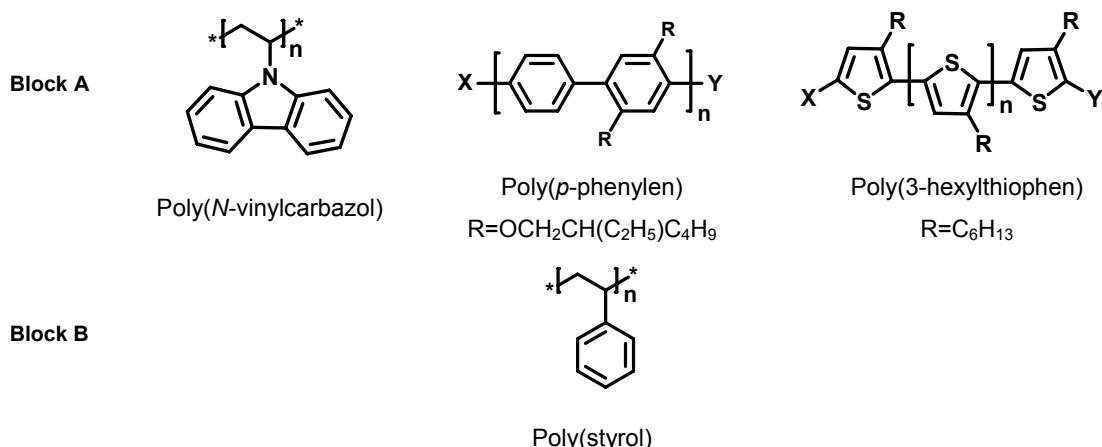


Abb. 1.2.1: Segmente für Knäul-Stäbchen-Blockcopomere, X/ Y = definierte Endgruppen

1.3 Aufgabenstellung

Die Synthese der in der Zielstellung genannten Blockcopomere auf Basis kontrollierter Reaktionsmechanismen erfordert die Kombination der NMRP mit:

- der **Freien Radikalischen Polymerisation** (FRP) zur Darstellung von PNVCz-*b*-PS,
- der **Suzuki-Polykondensation** (engl., SPC) zur Darstellung von PPP-*b*-PS,
- sowie der **Grignard-Metathesis-Technik** (GRIM) zur Darstellung von P3HT-*b*-PS.

Die Kombination der Freien Radikalischen mit der Nitroxid-vermittelten Radikalischen Polymerisation soll durch die Darstellung eines bifunktionellen Initiators auf Basis eines Alkoxyamins ermöglicht werden, welcher in der FRP als Radikalüberträger wirken kann.

Zum Aufbau von Poly(*p*-phenylen)en und Poly(3-hexylthiophen)en gilt es zunächst, die benötigten und nicht kommerziell erhältlichen Monomere herzustellen und sich mit den, der Literatur bekannten, Polymerisationsmethoden SPC und GRIM vertraut zu machen. Es sollen geeignet funktionalisierte Alkoxyamine so in den Syntheseablauf eingebunden werden, dass eine effiziente Endgruppenfunktionalisierung gewährleistet wird, welche wiederum die Voraussetzung für erfolgreiche anschließende Blockcopolymerisationen darstellt.

Es besteht besonderes Interesse daran Synthesestrategien zu entwickeln, welche die Darstellung der gewünschten Blockcopomere mit geringer Molekulargewichtsverteilung und definierter Zusammensetzung ermöglichen. Das Potential der als „Click-Chemie“ bezeichneten [3+2]-Cycloaddition zwischen Aziden und Alkinen soll dabei speziell für das System P3HT-*b*-PS geprüft werden. Abschließend gilt es, an ausgesuchten Beispielen die Fähigkeit der erhaltenen Knäul-Stäbchen- Blockcopomere bezüglich ihrer Mikrophasenseparation zu untersuchen.

Die Charakterisierung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen erfolgt durch NMR-, IR- und UV-vis-Spektroskopie, GC-MS sowie Elementaranalyse zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung, wobei sich im Falle der Blockcopolymere aus den ^1H -NMR-Spektren die Blocklängenverhältnisse ermitteln lassen. Die **Gelpermeationschromatographie** (GPC) dient zur Bestimmung von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung. Massenspektrometrische Untersuchungen erlauben die Endgruppenbestimmung der Polymere, welche in Hinblick auf deren Einsatz als Makroinitiatoren und Präpolymere für polymeranaloge Umsetzungen von höchster Wichtigkeit sind. DSC-Messungen (**Differential Scanning Calorimetry**) werden zur Bestimmung der Glasübergangs- und Schmelztemperaturen eingesetzt, während die Polymere hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen mittels Polarisationsmikroskopie untersucht werden. Die Beobachtung von Phasenmorphologien in dünnen Schichten erfolgt mit Hilfe der **Atomic Force Microscopy** (AFM).

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Nitroxid-vermittelte Radikalische Polymerisation

Radikalisches Kettenwachstum lässt sich kontrollieren, wenn es gelingt Abbruch- und Übertragungsreaktionen wirksam zu unterdrücken, indem die Anzahl wachstumsfähiger Radikale niedrig gehalten wird. Da dabei die Kombinationsfähigkeit wachsender Ketten grundsätzlich erhalten bleibt, handelt es sich nicht um wirklich lebende Polymerisationen.⁷

Es ergeben sich drei prinzipielle Wege radikalische Polymerisationen kontrolliert durchzuführen:

- 1) Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)
- 2) Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT)
- 3) Stable Free Radical Polymerization (SFRP)

Eingangs (Abschnitt 1.1) wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich die vorliegende Arbeit der Nitroxid-vermittelten radikalischen Polymerisation widmet, welche das letztgenannte Prinzip erfüllt. Die Kontrolle über den Polymerisationsprozess wird durch die Bildung einer labilen, kovalenten Bindung zwischen dem wachsenden Radikal und einem persistenten *N*-Oxyl-Radikal erreicht. Diese Variante bewährte sich vor allem für die Umsetzung styrolartiger Monomere. Eine erfolgreiche NMRP (Abb. 2.1.1) basiert auf dem Abbruch wachstumsfähiger Polymerketten mit radikalischer Endgruppe durch *N*-Oxyle unter Knüpfung einer kovalenten C-O-N-Bindung. Die auf diese Weise gebildeten thermisch labilen Alkoxyamine sind zur weiteren Anlagerung von Monomeren nicht in der Lage und stellen somit die „schlafende“ Spezies dar. Bei hohen Temperaturen ($T > 100^\circ\text{C}$) zerfallen sie in ein nicht reaktives und ein initiierend wirkendes Radikal, an welches sich als aktive Spezies eine begrenzte Anzahl Monomere addieren kann, bevor es erneut zur Terminierung kommt. Die vielfache Wiederholung dieses „Homolyse-Monomeraddition-Rekombination“-Zyklus erlaubt das Wachstum von Makromolekülen, für dessen Kontrolle der Persistent Radical Effect⁸ verantwortlich ist. Die *N*-Oxyle sind in der Lage, frei in der Reaktionsmischung zu diffundieren. Dies ist ein wichtiger Aspekt in Hinblick auf die Endgruppenfunktionalisierung von Polymeren unter milden Bedingungen durch den Austausch funktionalisierter Nitroxide.⁹ In der Pionierarbeit zur NMRP von RIZZARDO und MOAD¹⁰ wird 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid (TEMPO) als stabiles Radikal eingesetzt. Da das TEMPO-Radikal keine initiierende Wirkung zeigt, werden bei dessen Verwendung bimolekulare Initiatorsysteme (z.B. BPO/TEMPO) verwendet. Der Einsatz unimolekularer Initiatorsysteme verspricht demgegenüber eine deutlich höhere Kontrolle über Molekulargewicht und Architektur der Produkte, da sie in 1:1-Stöchiometrie wachstumsfähiges und terminierendes Radikal liefern. Dadurch kann über das Stoffmengenverhältnis [ini]/[mon] Einfluss auf das Molekulargewicht genommen werden. HAWKER¹¹ berichtet ausgehend von TEMPO über Initiatoren mit Alkoxyaminstruktur, die sich zum einen von AIBN-Derivaten, zum anderen von substituierten Benzylverbindungen ableiten lassen.

Polymerisationen mit diesen Initiatoren zeigen, dass eine α -Methylgruppe in Nachbarschaft zum Sauerstoff notwendig ist, um „lebenden“ Charakter zu erreichen. Vor allem wurde erkannt, dass die Einführung verschiedenster Substituenten in den Phenylring keinen negativen Einfluss auf die Initiatoreffektivität zeigt.

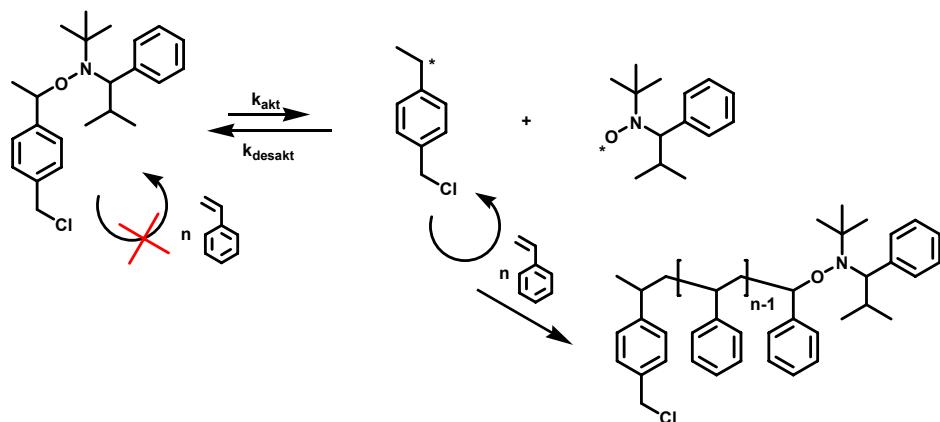


Abb. 2.1.1: Mechanismus der NMRP am Beispiel der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von *BnC/TIPNO*

Die Synthese acyclischer *N*-Oxyle (Abb. 2.1.2) eröffnet deutlich erweiterte synthetische Möglichkeiten. Unimolekulare Initiatoren aus *N*-Oxylen mit einem Wasserstoffatom am α -Kohlenstoff zum Stickstoff, wie sie von GNANOU und TORDO¹² bzw. HAWKER¹³ (Abb. 2.1.3) eingeführt wurden, erlauben die Polymerisation einer Vielzahl von Monomerfamilien (Acrylate, Acrylamide, 1,3-Diene und Acrylnitril) mit Polydispersitäten zwischen 1.05 und 1.15 bei Molekulargewichten bis 200 000 g/mol.¹⁴

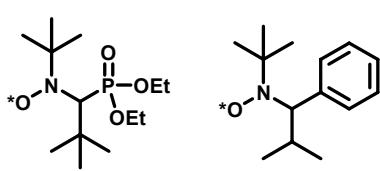


Abb. 2.1.2: Acyclische *N*-Oxyle

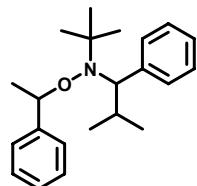


Abb. 2.1.3: 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan

Die unwahrscheinliche Zersetzung entsprechender Alkoxyamine über einen sterisch anspruchsvollen fünfgliedrigen Übergangszustand,¹⁵ sowie die Möglichkeit kontrollierbarer Polymerisationen styrolfremder Monomere, begründen die Überlegenheit der unimolekularen Initiatoren zweiter Generation gegenüber den TEMPO-Derivaten. Funktionalisierte Alkoxyamine ermöglichen die Darstellung telecheler Polymere.¹⁶

2.2 Click-Chemie

Metall-katalysierte Azid/Alkin-„Click“-Reaktionen stellen eine Variante der HUISGEN (1,3-dipolare) Cycloaddition¹⁷ zwischen C-C- oder C-N-Dreifachbindungen und Alkyl-, Aryl- oder Sulfonylaziden dar, wobei Tetrazole, 1,2,3-Triazole oder 1,2-Oxazole entstehen (Abb. 2.2.1). Nach SHARPLESS werden „Click“-Reaktionen durch eine hohe thermodynamische Triebkraft charakterisiert, die üblicherweise 20 kJ/mol übersteigt,¹⁸ wodurch hohe Ausbeuten gewährleistet werden. Der Entdeckung der Cu¹-Katalyse in den Jahren 2001/02 folgten um 2004 die ersten Veröffentlichungen zu deren Anwendung in der Polymersynthese. Seitdem steigen die Publikationszahlen diesbezüglich enorm an. Die Vorteile der Methode sind hohe Effektivität, Toleranz funktioneller Gruppen, so sie nicht selbst reaktiv sind oder den Katalysator durch Komplexbildung deaktivieren können, Unempfindlichkeit gegenüber Lösungsmitteln und die mögliche Reaktionsführung unter homogenen oder heterogenen Bedingungen. Typischen Problemen der Polymersynthese kann mittels „Click“-Chemie begegnet werden. Dazu zählen der niedrige Funktionalisierungsgrad der meisten polymeranalogen Reaktionen, besonders in Hinblick auf die Synthese von Graft-, Stern-, Blockcopolymeren oder Dendrimeren, Aufarbeitungsschwierigkeiten der Produktmischungen, welche durch unterschiedliche Funktionalisierungsgrade entstehen, unvollständige Reaktionen an Grenz- und Oberflächen und harsche Reaktionsbedingungen. Die erfolgreiche Kombination von kontrollierten Polymerisationsmethoden und Azid/Alkin-„Click“-Reaktionen eröffnet vielfältigste Möglichkeiten zur Synthese neuer funktionalisierter Polymerarchitekturen.¹⁹

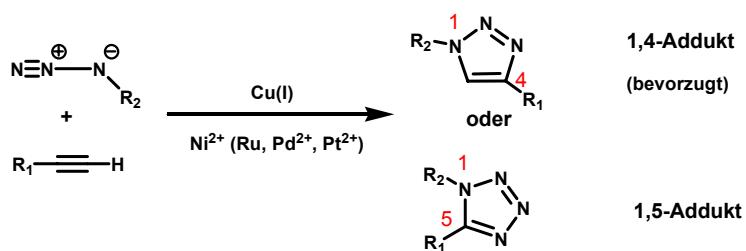


Abb. 2.2.1: Azid/Alkin – „Click“-Reaktion^{19,20}

Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion zeigen eine 1,4-Regioselektivität des Cu^I-katalysierten Prozesses (Abb. 2.2.2). Es handelt sich um eine Reaktion zweiter Ordnung in Hinblick auf die Konzentration der Kupferspezies. Man geht davon aus, dass zwei Kupferzentren in den Reaktionsablauf, wahrscheinlich zur Verknüpfung zweier Acetylene über eine μ -Brücke, involviert sind. Die primäre Struktur des Kupferacetylids, sowie dessen Aktivität im Übergangszustand können noch nicht genau benannt werden.¹⁹

Eine Zusammenfassung der Anwendungen der „Click“-Chemie auf dem Gebiet der Polymersynthese würde an dieser Stelle den Rahmen sprengen. Eine vollständige Übersicht bietet die 29. Ausgabe (Nr. 12-13) der *Macromolecular Rapid Communications* 2008, welche diesem Thema gewidmet ist.

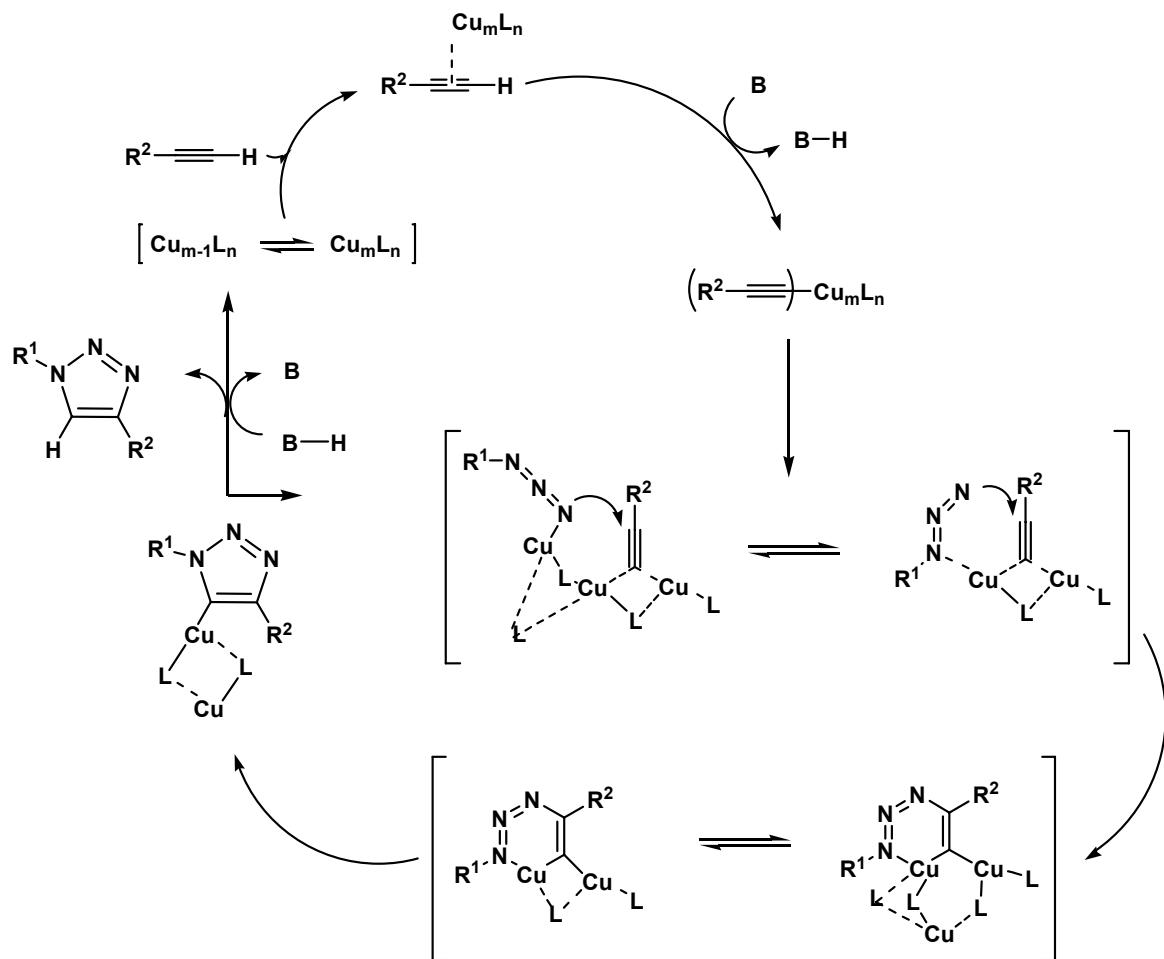


Abb. 2.2.2: Azid/Alkin – „Click“-Reaktion - Mechanismus¹⁹

2.3 Leitfähige Polymere

Während konventionelle Kunststoffe isolierende Materialien darstellen, weisen π -konjugierte organische Polymere (Abb. 2.3.1) unter bestimmten Voraussetzungen metallähnliche intrinsische Leitfähigkeit auf (Abb. 2.3.3). Über entsprechende Beobachtungen an Poly(acetylen) berichteten zunächst SHIRAKAWA, HEEGER und MACDIARMID (Nobelpreisträger 2000).²¹⁻²³ Die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen, wie thermoplastische Verarbeitbarkeit, Film- und Faserbildung, Zähigkeit, sowie Visko- oder Gummielastizität führten, in Kombination mit der Fähigkeit elektrische Ladung zu transportieren, zum Einzug dieser Materialien in die Kommunikations-, Informations- und Energietechnik.

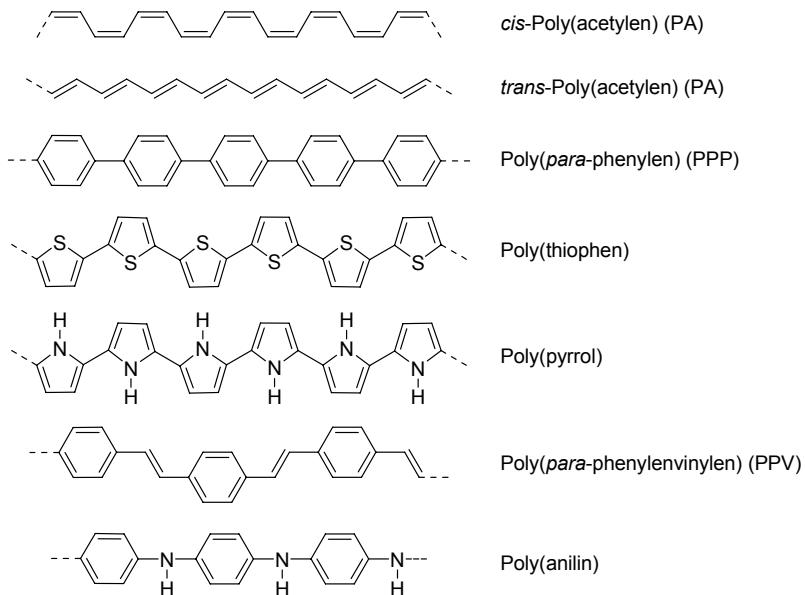


Abb. 2.3.1: Grundstrukturen elektrisch leitfähiger Polymere²⁴

Die Leitfähigkeit derartiger „synthetischer Metalle“ lässt sich nicht klassisch mit Hilfe des Bändermodells erklären, da entlang der makromolekularen Ketten Bindungslängenalternanz auftritt. Dieses - als PEIERLS-Instabilität eindimensionaler Metalle beschriebene - Phänomen, ist eine Folge der Kopplung von Wellenfunktionen der π -Elektronen mit Gitterschwingungsmoden (Phononen). Dies führt zur Ausbildung eines Valenz- (π^-) und eines Leitungs- (π^* -)Bandes. Die Bandlücke beträgt im Falle von Poly(*p*-phenylen) 3.5 eV und liegt damit im Bereich typischer Isolatoren.²⁴ Die Leitfähigkeit entsprechender Materialien erhöht sich stark in Gegenwart von Oxidationsmitteln. Man spricht von „Dotierung“. Polaronen, Einheiten aus Ladungsträgern und Gitter-(Struktur)-verzerrungen, sind die im Falle der Polyaromaten für den Ladungstransport verantwortlichen Quasiteilchen. Sie werden durch chinoide Substrukturen in aromatischen (benzoiden Ketten) gebildet. Neutrale Polaronen (Abb. 2.3.2, A) sind aufgrund ihres diradikalischen Charakters instabil, die aromatische Einheit wird rasch zurückgebildet. Durch Oxidation werden Elektronen entfernt und es können positive Polaronen oder Bipolaronen gebildet werden, welche sich beim Aufeinandertreffen entlang der polymeren Kette aufgrund der gleichnamigen Ladungen nicht gegenseitig vernichten können. Im Bändermodell besetzen sie sogenannte „Midgap-Zustände“ zwischen Valenz- und Leitungsband und senken dadurch die zu überwindende Energielücke.



Abb. 2.3.2: Polaronen in Poly(*p*-phenylen)²⁴

Da die chinoiden Substrukturen Knicke im ansonsten stäbchenartig gestreckten Molekül verursachen, wird zur Verschiebung der Polaronen oder Bipolaronen entlang der Kette zusätzliche Aktivierungsenergie benötigt. Dementsprechend wird der Ladungstransport in den Polyaromaten sowie verwandten Strukturen wie Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) als sporadischer Hüpfprozess aufgefasst.

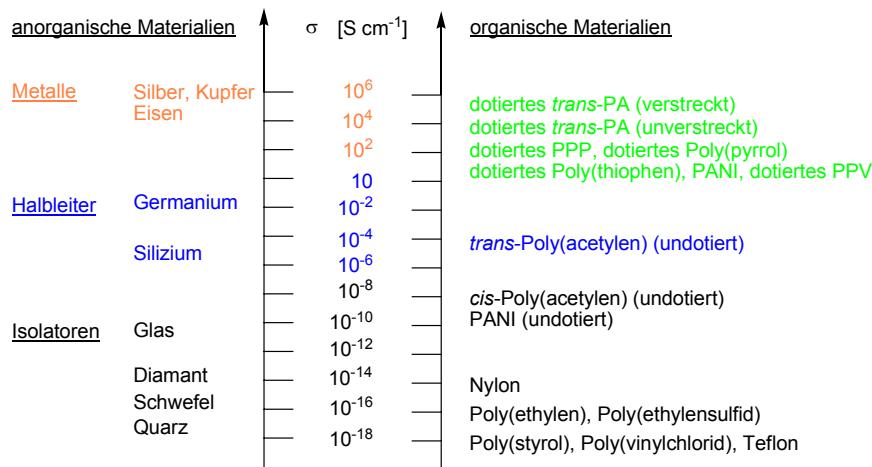


Abb. 2.3.3: Leitfähigkeiten typischer Feststoffe²⁴

Aufgrund der starken Elektronentransfer-Wechselwirkungen zwischen Ketten konjugierter Polymere sind diese Materialien üblicherweise unlöslich und unschmelzbar. Es wurden verschiedene Methoden entwickelt, um Fortschritte in der Synthese, der Analytik und der Verarbeitbarkeit zu erzielen. Dazu zählen

- 1) die Funktionalisierung des Polymerrückgrats mit flexiblen, löslichkeitsvermittelnden Seitenketten,
- 2) die Darstellung löslicher Precursor-Verbindungen und deren anschließende Umsetzung zu konjugierten Polymeren,
- 3) die Erhöhung der Löslichkeit unter Vermittlung der Gegenionen und
- 4) die Aufbereitung der Polymere in Form wässriger Dispersionen.

Bezüglich der Anwendung elektrisch leitfähiger, organischer Materialien unterscheidet man zwischen dem Einsatz von permanent dotierten Polymeren, sogenannten „synthetischen Metallen“ und halbleitenden Basispolymeren, die nur temporär in den leitfähigen Zustand überführt werden. Für „synthetische Metalle“, wie Poly(acetylen) und Poly(pyrrol) wird der Einsatz in Batterien und Akkumulatoren diskutiert. Für die Verwendung leitfähiger Polymere sprechen in diesem Falle geringes Gewicht, geringe Giftigkeit, große Formfreiheit, einfache Verarbeitung, mechanische Stabilität, Flexibilität und günstiger Preis.

Halbleitende Polymere finden vielfältige Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Optoelektronik. Man unterscheidet drei Arten optoelektronischer oder photonischer Bauelemente:

- 1) Lichtquellen (Leuchtdioden, Diodenlaser),
- 2) Photodetektoren (Photoleiter, Photodioden) und
- 3) Bauelemente zur Energieumwandlung (photovoltaische Zellen).

Anwendungen im Sinne der Kategorien 1) und 2) konnten bereits realisiert werden. Unter Photodotierung versteht man die Bestrahlung von halbleitenden Polymeren mit Energie, welche die Bandlücke E_g übersteigt. Elektronen werden aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Diese durch Photoanregung gebildeten Elektronen-Loch-Paare können durch Anlegen einer Spannung getrennt werden. „Isolierte“ Elektronen und Löcher wandern daraufhin unter der Wirkung des elektrischen Feldes in entgegengesetzte Richtungen zu den jeweiligen Elektroden, man spricht von Photoleitfähigkeit. Xerographische Prozesse nutzen diesen Effekt der Isolatorwirkung im Dunkeln und der Leitfähigkeit bei Belichtung. Die Oberfläche eines photoleitenden Filmes wird mit elektrischer Ladung beaufschlagt, die unter der Wirkung eines elektrischen Feldes im Folgenden nur an den Stellen abfließen kann, die durch Belichtung mittels Schablone oder Laser in ihre leitfähige Form überführt wurden. An den geladenen Stellen werden Farbpigmente fixiert und beispielsweise auf Papier übertragen (Kopier-, Druckvorgang). Gute Photoleiter sind u.a. Poly(carbazol) und Poly(*p*-phenylenvinylens).

In organischen Leuchtdioden (**Light-Emitting Diodes; LEDs**) werden die entsprechenden Materialien durch kontinuierliche Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden bei Anlegen einer hinreichend hohen Spannung temporär dotiert. Leuchtdioden bestehen aus einer transparenten Anode (meist nicht-stöchiometrisches Indium-Zinnoxid (ITO)), einem dünnen Film des halbleitenden Polymeren und einer aufgedampften Kathode aus Aluminium, Calcium, Magnesium oder Gold. Bei Anlegen einer Spannung injizieren Anode und Kathode ab einem bestimmten Schwellenwert Löcher bzw. Elektronen in der Polymerschicht. Diese wandern unter dem Einfluss des elektrischen Feldes aufeinander zu und vereinigen sich unter Ausbildung eines elektronisch angeregten Zustandes. Das Polymer muss so gewählt werden, dass dieser Anregungszustand mit hoher Effizienz strahlend deaktiviert. Erste technische Anwendungen finden Leuchtdioden in Mobiltelefon- und Autoradiodisplays. Ziel ist u.a. die Entwicklung von farbigen und flexiblen Großmonitoren. Dies erfordert die Erhöhung der Dauerhaftigkeit und der Leuchteffizienz der Dioden, sowie die Miniaturisierung der notwendigen Ansteuerelektronik. Einen weiteren Grundstein Polymer-basierter Elektronik stellen Nanodrähte dar. Beispielsweise sind Fasern ($\varnothing \leq 100 \text{ nm}$) in Form von permanent dotierten Nanodrähten aus Poly(anilin) und Poly(pyrrol) durch Elektrospinning verfügbar, welche die einfache und billige Herstellung von nanoelektronischen Schaltungen und Bauelementen ermöglichen.

2.4 Ausgewählte elektroaktive Polymere

Unter der Vielzahl an Polymeren, die elektrische Leitfähigkeit sowie hohe Kettensteife aufweisen, konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf Poly(*N*-vinylcarbazol), Poly(3-hexylthiophen) sowie

Poly(*p*-phenylen). Die folgenden Abschnitte stellen diese Verbindungen vor und fassen den aktuellen Kenntnisstand bezüglich dieser Materialien zusammen.

2.4.1 Poly(*N*-vinylcarbazol)

N-Vinylcarbazol wird aus Steinkohleteer durch Vinylierung mit Acetylen bei 160 bis 180°C und einem Druck von 2 MPa in Gegenwart von ZnO/KOH hergestellt. Es ist weiß, kristallin und schmilzt bei 65°C. Das Monomer ist löslich in den meisten aromatischen, chlorierten und polaren organischen Lösungsmitteln. Polymere mit elektronisch isolierten Carbazolgruppen werden in zwei Gruppen unterteilt:

- 1) Poly- und Oligomere mit Carbazoleinheiten als Seitengruppe und
- 2) Polymere mit in der Hauptkette isolierten Carbazolgruppen.

Poly(*N*-vinylcarbazol), welches in der vorliegenden Arbeit eine Rolle spielt, gehört in die erste Klasse. Es handelt sich um den ersten und meistuntersuchten polymeren Photoleiter. Die erste erfolgreiche Synthese gelang REPPE und Mitarbeitern 1934. Struktur und Eigenschaften des Monomeren bzw. des Polymeren werden stark von elektronischen und sterischen Eigenarten der Carbazolgruppe beeinflusst. Neben der Verwendung als Isolierschicht in Hochfrequenzbausteinen löste die Entdeckung der Photoleitfähigkeit von PNVCz in den 60er Jahren des 20. Jhd. eine erste große Interessenswelle aus. Zusammen mit Elektronendonatoren wie Chloranil oder Tetracyanethylen fand es Anwendung in Photokopiergeräten. Carbazol absorbiert im nahen UV, dementsprechend ist das Homopolymer bzw. sind carbazol-haltige Copolymeren nur im ultravioletten Bereich photoleitfähig. Die aktuelle Forschung an PNVCz ist eine Folge der Entwicklung polymerer LEDs, sowie der Suche nach photorefraktiven Materialien, welche Komponenten in photovoltaischen Bauelementen darstellen.²⁵

Poly(*N*-vinylcarbazol) besitzt eine Glasübergangstemperatur von 227 °C, bei einer hohen Wärmeformbeständigkeitstemperatur von 160 °C.²⁶ Ursache dafür ist die sterisch anspruchsvolle Carbazolgruppe, welche die Kettenbeweglichkeit einschränkt. Die extreme Sprödigkeit des Polymeren kann durch Copolymerisation mit Isopren vermindert werden. UV-Spektren von PNVCz erscheinen auch in verdünnten Lösungen breit und strukturlos ($\pi \rightarrow \pi^*$: 345 nm (${}^1\text{L}_\text{b}$), 295 nm (${}^1\text{L}_\text{a}$), 262 nm (${}^1\text{B}_\text{a}$), 236 nm (${}^1\text{B}_\text{b}$)).

2.4.1.1 Synthese von Poly(*N*-vinylcarbazol)

Die Polymerisation erfolgt kationisch oder wird durch nicht-oxidierende, radikalisch wirkende Initiatoren, wie AIBN oder Peroxide ausgelöst. Radikalische Polymerisation wird zur Herstellung

der Produkte eingesetzt, die unter den Handelsnamen Luvican® (BASF AG) und Plectron® (General Aniline and Film Corporation) vermarktet werden. Die freie radikalische Polymerisation ermöglicht die Synthese einer Vielzahl von Copolymeren des *N*-Vinylcarbazols mit z.B. Vinylacetat, Methacrylat, Methylmethacrylat²⁷, Butylacrylat und Butylmethacrylat. Intensive Studien zu deren photophysikalischen Eigenschaften liegen vor.²⁸ Aufgrund seiner Elektronegativität entzieht der Stickstoff der Doppelbindung im Monomeren Elektronen. Diesen induktiven Effekt wiegt der mesomere Effekt des freien Elektronenpaares am Stickstoff jedoch auf, wodurch ein elektronenreiches konjugiertes System entsteht. Dennoch ist der Literatur die erfolgreiche anionische Polymerisation von NVCz in Gegenwart von *tert*-Butyllithium bekannt.²⁹ Thermische Polymerisation ist in Substanz möglich, liefert allerdings keine reproduzierbaren Ergebnisse. Es entstehen farbige Produkte. Als Photoinitiator kommen *o*-Chlorhexaphenyl-*bis*-imidazol oder 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinphenyl)butanon in Frage. Schlussendlich können Polymerisationen von *N*-Vinylcarbazol auch durch Ziegler-Natta-Katalysatoren, ladungsübertragende oder elektrochemische Prozesse, aber auch γ -Strahlung ausgelöst werden.²⁶ In Hinblick auf die Steigerung der Lumineszenzeffizienz in Leuchtdioden wird der Ansatz verfolgt, reines PNVCz als Emitterschicht durch ein Blendsystem zu ersetzen. Höhere Erwartungen werden jedoch an den Einsatz eines entsprechenden Copolymeren gestellt. Es wird über die freie radikalische Polymerisation von *p*-Bromstyrol mit NVCz berichtet, wobei die halogenierten Einheiten im resultierenden statistischen Copolymer im Nachhinein mit Chromophoreinheiten verknüpft werden.³⁰ Die Eigenschaften des Produkts wurden bisher nicht veröffentlicht. Die Modifizierung von Homo- und Copolymeren des *p*-Bromstyrols wird bereits in der Literatur beschrieben.³¹ Unter anderem ist die Pd-katalysierte Verknüpfung mit Carbazolen bekannt, wodurch letztere als Seitenketten in ein entsprechendes Polymer eingeführt werden. Von diesen Strukturen werden vorteilhafte elektronische und photonische Eigenschaften erwartet.

2.4.1.2 Kontrollierte Radikalische Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol

Die kontrollierte radikalische Homopolymerisation von *N*-Vinylcarbazol, mittels NMRP-Technik, gelingt nicht.³² Demgegenüber wurde jedoch die Copolymerisation mit Styrol in Gegenwart des bimolekularen Initiatorsystems TEMPO/BPO erfolgreich durchgeführt.^{33,34} Dabei zeigte sich, dass die Copolymerisationsparameter der kontrollierten radikalischen Copolymerisation von Styrol ($r > 1$) und *N*-Vinylcarbazol ($r < 1$) ähnliche Werte annehmen wie die der freien radikalischen Copolymerisation. Bis zu einem Umsatz von 15 % - 20 % wurde eine lineare Zunahme des Molekulargewichts beobachtet. Mit steigendem NVCz-Gehalt in der Monomermischung sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Neben Polydispersitäten kleiner als 1.45 belegt die erfolgreiche Blockcopolymerisation mit Styrol den „lebenden“ Charakter der Polymerisation. Es wird eine lineare Zunahme des Molekulargewichts, geringe Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung sowie ein nahezu vollständiger Umsatz des ersten Blocks beobachtet. Die mangelnde Fähigkeit zur thermischen Selbstinitiierung wird für die Schwierigkeiten *N*-Oxyl-vermittelter Homopolymerisationen von *N*-Vinylcarbazol angesehen.³⁵ Da vor allem Styrolderivate auf NMRP-

Basis umgesetzt werden, sollte die Polymerisation von *N*-Ethyl-2-vinylcarbazol eher gelingen. Versuche auf diesem Gebiet zeigen jedoch, dass höchstens 20 % der erhaltenen Polymere zum weiteren Kettenwachstum befähigt sind.³⁶

Es ist möglich, den Mangel an Selbstinitiierung durch den Zusatz geringer Mengen Radikalinitiatoren mit langer Halbwertszeit, wie Dicumylperoxid, auszugleichen. Diese Reaktionsführung senkt die Polymerisationsdauer, damit das Auftreten von Nebenreaktionen und ermöglicht die Darstellung von Polymeren mit einem PNVCz-Gehalt von bis zu 95 %.³⁵

Umfangreiche Literaturrecherchen liefern lediglich einen Artikel, in dem über die gelungene Homopolymerisation von NVCz auf NMRP-Basis in Gegenwart vom „Hawker-Addukt“ berichtet wird.³⁷ Demnach soll nach einer Polymerisation in *p*-Xylol Poly(*N*-vinylcarbazol) mit einem Molekulargewicht von 5 700 g/mol bei einer Polydispersität von 1.16 isoliert worden sein. Das entspräche einem Polymerisationsgrad von etwa 29 Carbazoleinheiten.

Um einen vollständigen Überblick in Bezug auf die Anwendung kontrolliert radikalischer Polymerisationstechniken zur Darstellung von Poly(*N*-vinylcarbazol) zu liefern, sollten auch Versuche auf Basis der übrigen Methoden erwähnt werden.

So wird über die erfolgreiche kontrollierte radikalische Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol auf Basis der RAFT-Methode berichtet,³⁸ nachdem bereits entsprechende Ergebnisse anhand des Monomeren *N*-Ethyl-3-vinylcarbazol vorlagen.³⁹ In Gegenwart eines geeigneten Kettenübertragungsreagens gelang die Darstellung von Homopolymeren mit Molekulargewichten im Bereich $M_n = 3\,000$ g/mol bis 48 000 g/mol bei Polydispersitäten zwischen 1.15 und 1.20.

Des Weiteren existiert eine Veröffentlichung zur Darstellung von Poly(*N*-vinylcarbazol) mittels ATRP ausgehend von einem Initiatorsystem $C_{60}Cl_n/CuCl/bipy$ aus dem Jahre 2001.⁴⁰ Die darin vorgestellten Ergebnisse sind jedoch keineswegs überzeugend. Eine erfolgreiche Homopolymerisation von *N*-Vinylcarbazol ausgehend von *N*-2-Bromvinylcarbazol als Initiator und $CuBr/CuBr_2/bipy$ als Katalysatorsystem, sowie der Nachweis des kontrollierten Charakters der Polymeraufbaureaktion wurde 2006 im *Journal of Polymer Science* veröffentlicht.⁴¹

Die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der kontrollierten radikalischen Polymerisation liefern interessante und vielversprechende Ergebnisse, um den Herausforderungen der PNVCz-Synthese zu begegnen. Die „Xanthate-Mediated Radical Polymerization“ zeigt für Umsetzungen von NVCz eine lineare Abhängigkeit von Reaktionszeit und erreichtem Molekulargewicht, erlaubt enge Molekulargewichtsverteilungen und liefert wachstumsfähige Makroinitiatoren.⁴²

2.4.2 Poly(*p*-phenylen)

In Poly(*p*-phenylen) wird ein lineares Polymerrückgrat durch 1,4-verknüpfte Benzolderivate gebildet. Die beiden ältesten Methoden zur Darstellung von Poly(*p*-phenylen) sind das Verfahren nach KOVACIC⁴³ und das Verfahren nach YAMAMOTO.⁴⁴ Nach KOVACIC werden Benzolderivate in Gegenwart des Katalysatorsystems $AlCl_3-CuCl_3$ oxidativ kationisch polymerisiert.⁴⁵ Bei der Synthese nach YAMAMOTO handelt es sich um eine Polykondensation eines Grignardreagens

ausgehend von einem *p*-Dibromderivat in Gegenwart von $\text{NiCl}_2/\text{bipy}$.⁴⁵ Auf elektrochemischem Wege^{46,47} kann Poly(*p*-phenylen) z.B. durch anodische Oxidation von fluorierten Anisolderivaten, wie *p*-Fluoranisol, hergestellt werden.⁴⁸

Die chemischen Synthesestrategien zum Aufbau von Poly(*p*-phenylenen) lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen sind dies die direkten Verfahren, welche von aromatischen Monomeren ausgehen, zum anderen gibt es die indirekten Verfahren, welche sich Precursor-Polymere zunutze machen, die später in Poly(*p*-phenylen)e umgewandelt werden.^{49,50} Die letztgenannte Methode erlaubt das Erreichen höherer Polymerisationsgrade, allerdings verursachen Aufbaufehler im Precursor und nicht quantitative Umsetzungen zum vollständig aromatischen System Defektstellen im π -konjugierten Polymer.

Um weitestgehend lösliche Produkte zu erhalten, können flexible Alkylketten entlang des Polymerrückgrats verankert werden.⁵¹ Aufgrund enthalpischer Effekte, d.h. abnehmender Kristallisationsenergie resultierend aus einer gestörten Molekülpakung, und entropischer Effekte, dem Gewinn an Rotationsfreiheitsgraden, wird im Idealfall das Ausfallen der Ketten während der Polymeraufbaureaktion verhindert.⁵² Entsprechend substituierte Poly(*p*-phenylen)e können als Amphiphile mit kettensteifem Polymerrückgrat supramolekulare Aggregate in Form von Mizellen, Vesikeln oder Membranen bilden. Durch Längssegregation wurde das Auftreten von zylindrischen Mizellen beobachtet.⁵² Es liegen ebenfalls Untersuchungen zum Einbau von chiralen Seitenketten vor.⁵³ Des Weiteren wurde das Einbringen von Oligo(ethylenglykol)-Ketten diskutiert, um Li-Ionen-Transport zu ermöglichen.⁵⁴⁻⁵⁶ Häufig dienen modifizierte Poly(*p*-phenylen)e als kationische⁵⁷ oder anionische Polyelektrolyte,⁵⁸ sie wurden jedoch auch als Modellverbindungen für Ionenkanäle eingesetzt.⁵⁹⁻⁶¹ Zudem können Poly(*p*-phenylen)e als Precursor für Leiterpolymere dienen.⁶²

Für die Herstellung blauer LEDs sind Poly(*p*-phenylen)e aufgrund ihrer hohen Photolumineszenz von Interesse.⁶³⁻⁶⁵ Mit dem Ziel Protonen-leitende Polymere zu generieren, wurden von COUTANCEAU et al. Poly(*p*-phenylen)e mit Benzoylsubstituenten mittels COLON-Synthese hergestellt. Dabei handelt es sich um eine Polykondensation von dichlorierten Benzolderivaten in Gegenwart von NiCl_2 , Triphenylphosphin und Zink (auch Magnesium oder Mangan).⁶⁶ Anschließende Sulfonierung lieferte Produkte, welche in Form von Polymermembranen in Direktmethanolbrennstoffzellen (**Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)**) als Elektrolyt funktionieren sollen.⁶⁷ Poly(*p*-phenylen) wird weiterhin als Precursor zur Herstellung von nicht-graphitisierendem Kohlenstoff benutzt, um als Material für die negative Elektrode in Li-Batterien eingesetzt zu werden.⁶⁸

2.4.2.1 SUZUKI-Polykondensation

Die Suzuki-Reaktion stellt eine der am häufigst angewandten Kreuzkupplungen in der organischen Synthese dar. Die Kompatibilität mit verschiedensten funktionellen Gruppen erlaubt den Einsatz von Estern, Carbonsäuren, Aldehyden, geschützten Aminen und Alkoholen, sowie Ethern.

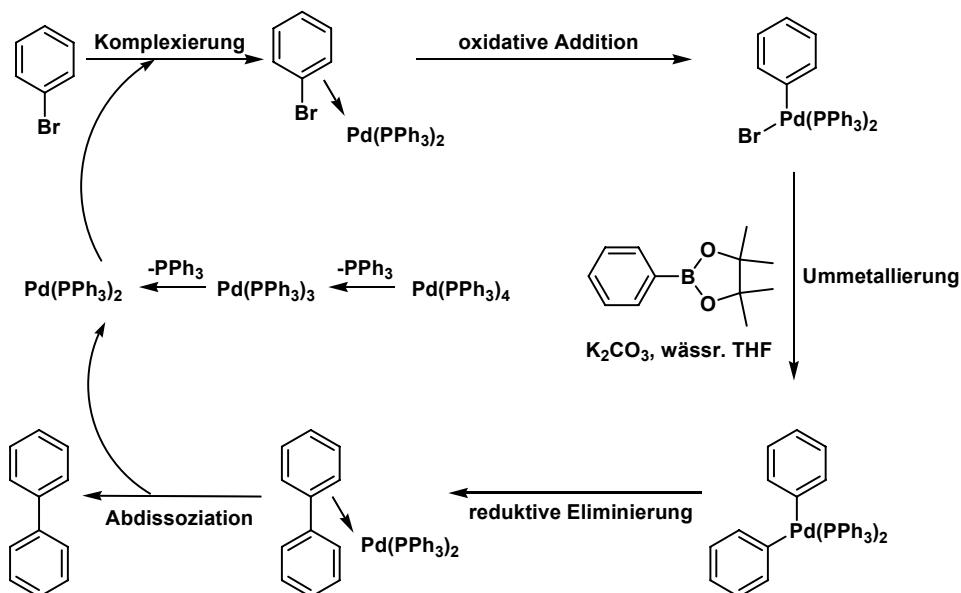


Abb. 2.4.1: Suzuki-Kupplung - Mechanismus⁶⁹

Die hier betrachtete Arylierung eines Bororganys (Boronsäure oder –ester) mit einem Arylbromid erfordert die Anwesenheit katalytischer Mengen an Pd-Komplexen. In der vorliegenden Arbeit wird der Pd⁰-Komplex Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) verwendet. In Lösung dissoziieren zwei Liganden ab, wobei sich der katalytisch aktive elektronendefiziente Pd⁰-Komplex Pd(PPh₃)₂ bildet. Dieser reagiert zunächst mit dem Arylbromid zum π -Komplex. Es folgt eine oxidative Addition, wobei Pd in die C(sp²)-Br-Bindung des Arylbromids eingeschoben wird. Dabei steigt die Oxidationszahl des Pd von 0 auf +2. Infolge einer Ummetallierung wird aus der Aryl-B-Verbindung eine Aryl-Pd-Verbindung. Hierbei handelt es sich um eine Ligandenaustauschreaktion am Palladium. Während der reduktiven Eliminierung werden die beiden organischen Reste miteinander verbunden. Die Oxidationszahl von Pd sinkt von +2 auf 0, das Kupplungsprodukt bleibt zunächst als π -Komplex an das Pd gebunden. Anschließend wird es durch Dissoziation freigesetzt. Der valenzmäßig ungesättigte Pd⁰-Komplex steht daraufhin einem weiteren Katalyzyklus zur Verfügung (Abb. 2.4.1).⁶⁹ Seit 1988 ist die Suzuki-Polykondensation so weit erforscht, dass sie nunmehr als Standardmethode zur Darstellung von Poly(*p*-phenylen)en benutzt wird. Dabei reagieren ein Arylbromderivat und eine Arylboronsäure bzw. deren Ester unter Bildung einer C-C-Verknüpfung. Die Anwendbarkeit der SUZUKI-Polykondensation zur Polymersynthese wurde von Gerhard WEGENER und Jim FEAST entdeckt.⁷⁰ Ein ausführlicher Übersichtsartikel⁷¹ fasst die Entwicklung dieser Methode zusammen. Als Standard-Reaktionsführung wird die Polymerisation einer äquivalenten Mischung der Brom- bzw. Boronsäureestermonomere im Zweiphasensystem Toluol/2 M Na₂CO₃-Lsg. mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium Pd(PPh₃)₄ als Katalysator unter kräftigem Rühren für 72 h angegeben.⁶³ Chemisch modifizierte Poly(*p*-phenylen)e können sowohl hydrophobe, als auch hydrophile Seitenketten tragen.⁷²

2.4.3 Poly(3-alkylthiophen)

Unsubstituiertes Poly(thiophen) ist amorph, während substituierte Poly(thiophen)e schwach kristalline Polymere darstellen. Das konjugierte π -System ist die Ursache für die elektrische Leitfähigkeit, deren Ausmaß abhängig von der Konstitution der Monomereinheiten, regiospezifischen Verknüpfungen, der Makrokonformation der Polymermoleküle, der Polymermorphologie, sowie der Art bzw. der Konzentration des Dotierungsmittels ist (Tab. 2.4.1).

Dotierungsmittel	Leitfähigkeit [S cm ⁻¹]
„undotiert“	10^{-10}
I_2	7
$SO_3CF_3^-$	100

Tab. 2.4.1: Leitfähigkeit von Poly(thiophen)²⁶

Poly(thiophen) zeigt elektro- und thermochrome Eigenschaften und findet Anwendung in antistatischen Filmen bzw. Überzügen. Weitere Möglichkeiten beziehen sich auf den Einsatz in Biosensoren, Batterien, Leuchtdioden und Feld-Effekt-Transistoren.

Unter den konjugierten Polymeren zeichnen sich Poly(thiophen)e durch eine außerordentliche thermische Stabilität, sowie Resistenz gegen Umwelteinflüsse aus.⁷³ Der entscheidende Punkt in der Herstellung leistungsfähiger Materialien für oben genannte Anwendungen, ist das Verständnis der jeweiligen Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Nur der gezielte Polymeraufbau, sowie dessen kontrollierte Modifizierung mit verschiedensten Funktionalitäten, gewährleisten optimale physikalische Eigenschaften in Bezug auf Verarbeitbarkeit und Leistungsfähigkeit. Somit kommt der Synthese dieser Stoffe eine außerordentliche Bedeutung zu. Dabei stehen eine möglichst geringe Anzahl an Fehlstellen, sprich Strukturdefekten, sowie ein weitreichend überlappendes π -System im Vordergrund. Letzteres wird durch die weitgehend planare Ausrichtung des Polymerrückgrates gewährleistet, welche das sogenannte π - π -stacking ermöglicht (Abb. 2.4.2).

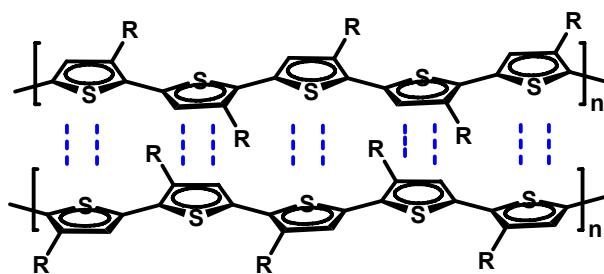


Abb. 2.4.2: π - π -stacking

Die Löslichkeit der Poly(3-alkylthiophen)e in gängigen organischen Lösungsmitteln ermöglicht eine verhältnismäßig einfache Charakterisierung mittels 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, wodurch Fragen zur Struktur und Regiochemie beantwortet werden können. Die Endgruppenanalyse in Poly(3-alkylthiophen)en kann sowohl mittels NMR-Spektroskopie, als auch durch MALDI-ToF-MS erfolgen.

Mit Hilfe von IR- und UV-vis-Spektroskopie gelingt die Bestimmung der Konjugationslänge der Polymere. Das Intensitätsverhältnis der Banden im IR-Spektrum, die der symmetrischen C=C-Streckschwingung im Thiophenring ($\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$) bzw. der asymmetrischen C=C-Streckschwingung ($\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden können, nimmt mit zunehmender Konjugation ab. Im Falle der regioregulären Makromoleküle liegt dieses Verhältnis zwischen 6 und 9, während für regioirreguläre Proben Werte zwischen 15 und 20 bestimmt wurden. Im UV-vis-Spektrum bedeutet ein Rotshift des Absorptionsmaximums, welcher dem $\pi-\pi^*$ -Übergang im Polymeren entspricht, eine Zunahme der Konjugationslänge. Polymerfilme regioirregulärer Proben sind wenig strukturiert und zeigen meist eine einzige breite Bande, welche dem $\pi-\pi^*$ -Übergang entspricht. Je nach Art und Weise der Filmpräparation, sowie in Abhängigkeit von der Filmdicke, kann für Kopf-Schwanz (head-to-tail, HT) verknüpfte Poly(3-alkylthiophen)e (vgl. Abschnitt 2.4.3.1) eine mehr oder minder ausgeprägte Feinstruktur der Adsorptionsspektren beobachtet werden. Es muss beachtet werden, dass der Grad der Konjugation und die Art der ausgebildeten makroskopischen Morphologie in Poly(3-alkylthiophen)filmen von der Schichtdicke abhängt. Je dicker der Film, desto höher die Wahrscheinlichkeit für makroskopische „Unordnung“. Dementsprechend können sehr dünne Filme regioirregulärer Poly(3-alkylthiophen)e ähnliche Leitfähigkeiten aufweisen, wie verhältnismäßig dicke Filme rein HT-verknüpfter Polymere.

2.4.3.1 Synthese von Poly(3-alkylthiophen)en

Die Synthese von Poly(thiophen)en beschränkte sich in ihren Anfängen zunächst auf die Darstellung unsubstituierter Ketten. Eine umfangreiche Zusammenfassung dazu bietet McCULLOUGH in einem Übersichtsartikel aus dem Jahre 1998.⁷³ Mit dem Ziel lösliche und leichter zu verarbeitende Poly(thiophen)e zu synthetisieren kam die Umsetzung von Alkylthiophenen in den Fokus des Interesses. Während sich Poly(3-methylthiophen) als unlöslich erwies, gelang ELSENBAUMER et al. 1985 die Synthese von löslichen und gegen äußere Einflüsse stabilen Poly(3-alkylthiophen)en. Es folgte die Entwicklung zahlreicher chemischer und elektrochemischer Herstellungsverfahren,⁷³ wobei ihnen zunächst jedoch der Makel der Irregularität der Endprodukte anhaftete. Diesem Nachteil war in der Entwicklung zur Synthese hochleistungsfähiger Materialien auf Poly(thiophen)basis auch nicht mit elektrochemischen Methoden beizukommen. Da es sich bei einem 3-Alkylthiophen um ein unsymmetrisches Molekül handelt, bestehen zwischen zwei Monomereinheiten, welche in 2- und 5-Position miteinander verknüpft werden sollen, drei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten:

- 2,5' – Kopf-Schwanz-Verknüpfung (head-to-tail, HT),
- 5,5' – Kopf-Kopf-Verknüpfung (head-to-head, HH) und
- 2,2' – Schwanz-Schwanz-Verknüpfung (tail-to-tail, TT),

welche die Ursache für die Ausbildung vier verschiedener Regiosomerer bei der Verknüpfung von 3-Alkylthiophenen zu Trimeren sind (Abb. 2.4.3). Diese Polymere werden in der Fachliteratur als

irregulär oder „non-HT“ bezeichnet. Durch Kopf-Kopf-Verknüpfung kommt es aus sterischen Gründen zu einer Verdrehung der Thiophenringe, wodurch die Konjugation des π -Systems gestört wird. Je größer die Torsionswinkel benachbarter Monomereinheiten, desto größer werden die Bandlücken, wodurch sich beispielsweise die elektrischen Leitfähigkeit des Materials verschlechtert. Kopf-Schwanz-Verknüpfungen erlauben hingegen eine energetisch günstige planare Anordnung, welche sich durch geringe Abstände zwischen Valenz- und Leitungsband auszeichnet. Untersuchungen hierzu ergaben, dass in einer Mischung aus 3-Butylthiophen-3'-Methylthiophen-Dimeren mit einem HT-HH-Verhältnis von 63:37 eine dreifach höhere Leitfähigkeit besteht, als in einer entsprechenden 50:50-Mischung.⁷⁴

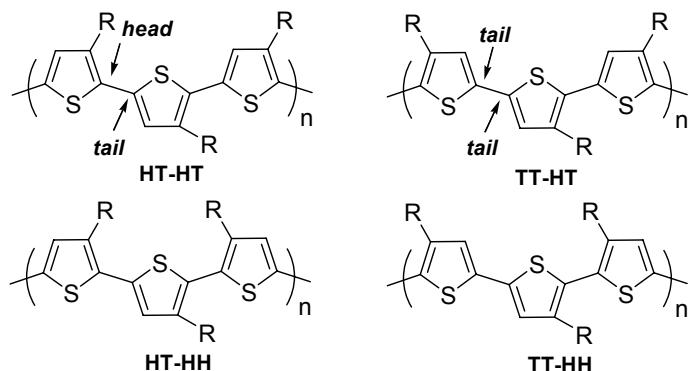


Abb. 2.4.3: Regiosomere von Trimeren der 3-Alkylthiophene

Bezüglich der Konformation regioregulär HT-verknüpfter Poly(3-alkylthiophene) liegen intensive Untersuchungen vor. Mittels „Molecular Mechanics“ und ab initio-Berechnungen wurde nachgewiesen, dass die Ringe eine trans-coplanare Orientierung bevorzugen. Strukturen, in denen die Ringe um bis zu 20° (Molecular Mechanics) oder bis 50° (ab initio) von volliger Coplanarität abweichen, unterscheiden sich in ihrem ohnehin sehr geringen Energiegehalt um weniger als 1 kcal. Treten HH-Fehlstellen auf, wird die *trans*-Konformation zwar beibehalten, doch die Abweichungen der Ringe von einer coplanaren Anordnung betragen nun ca. 40°. Berechnungen in der Gasphase belegen, dass das Erreichen von Planarität unmöglich ist. Die Konjugation des π -Systems wird gestört und die Beweglichkeit von Ladungsträgern entlang des Polymerrückgrates eingeschränkt bzw. unterbunden.⁷³ π -Orbitale dürfen nicht mehr als 30° von einer coplanaren Anordnung abweichen, um eine ausreichende Überlappung zu gewährleisten und damit Leitfähigkeit im Polymer zu ermöglichen.⁷⁵ Strukturell einheitliche Poly(3-alkylthiophene) werden als regioregulär bezeichnet und sind über zwei generelle Wege zugänglich. Eine Möglichkeit besteht in der Umsetzung symmetrischer Monomere und Oligomere auf Thiophenbasis. Den zweiten Weg stellt die asymmetrische Verknüpfung asymmetrischer Monomereinheiten dar. Dabei wird zwischen der Methode nach McCULLOUGH und der Methode nach RIEKE unterschieden.⁷³

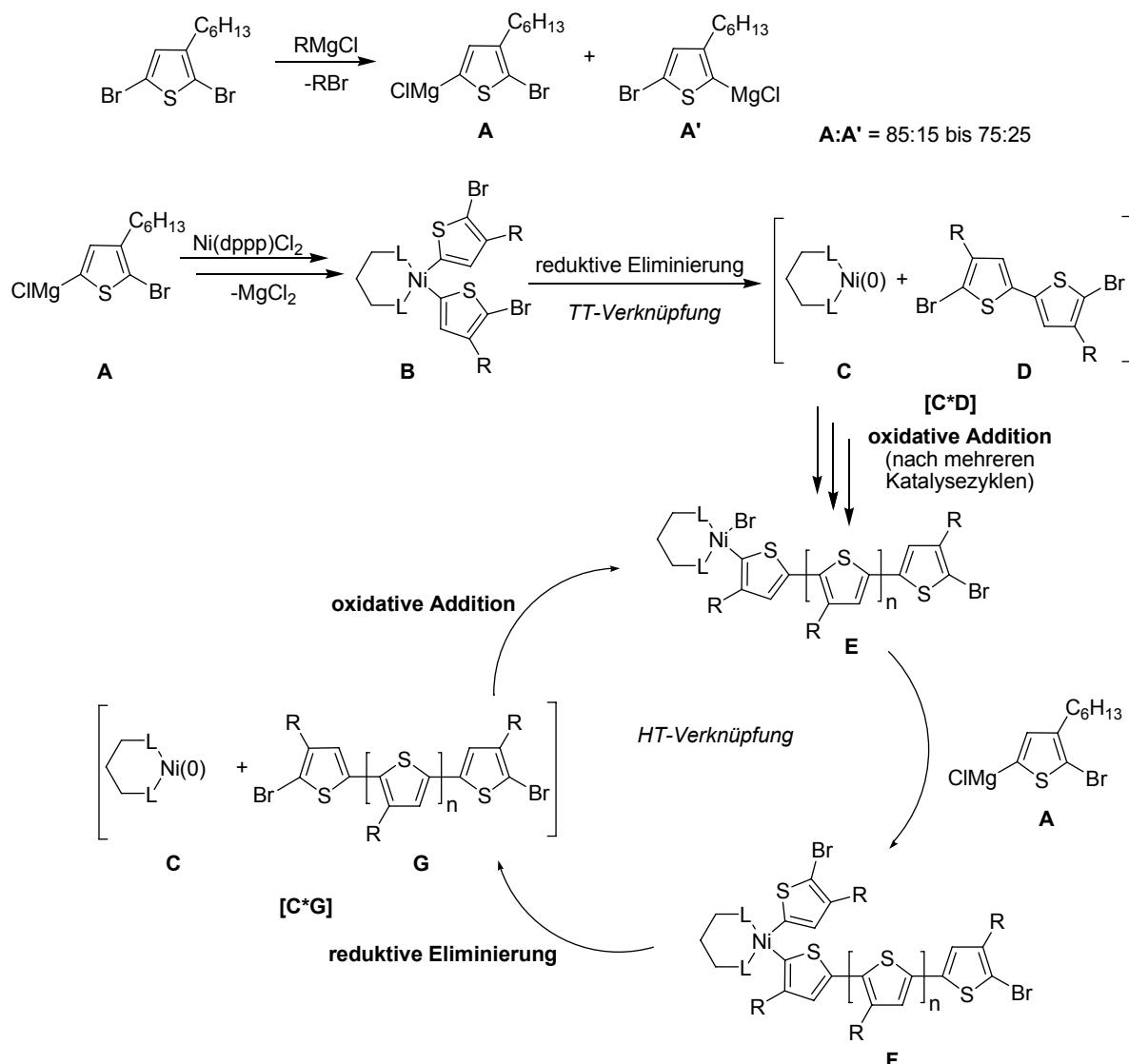
Das grundlegende Prinzip dieser Verfahren zur Synthese regioregulärer HT-verknüpfter Polythiophene sind Metall-katalysierte Kreuzkupplungen, deren Mechanismen sich in drei Teilschritte zerlegen lassen:

- 1) oxidative Addition zwischen einem organischen Halogenid und einem Metall Phosphin-Katalysator,
- 2) Transmetallierung zwischen dem Katalysatorkomplex und einem reaktiven Organometallreagenz, wodurch ein Diorganometallkomplex gebildet wird, und
- 3) reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes, sowie Regenierung des Katalysators.

Verschiedenste Organometallverbindungen können in Kreuzkupplungen zum Einsatz kommen. Dazu zählen sowohl Grignardreagenzien als auch Organozink-, -bor-, -aluminium- oder –zinnspezies. Die Wahl des Katalysators beeinflusst in entscheidender Weise das Verhältnis von Kreuzkupplungen zu Homokupplungen des Substrats, was sich wiederum direkt auf die Regioregularität des entstehenden Polymers auswirkt. Sowohl die Art des Metalls, als auch die Art des Liganden spielen hier eine Rolle. Sterisch anspruchsvolle Katalysatoren wie Ni(dppe)Cl₂ liefern ausschließlich Kreuzkupplungsprodukte, während der Einsatz von Pd(PPh₃)₄ zu einer statistischen Verteilung von Kreuz- und Homokupplungen führt.⁷³

2.4.3.2 *Grignard-Metathesis-(GRIM)-Technik*

Während nun durch RIEKE und McCULLOUGH zumindest prinzipielle Methoden zur Darstellung regioregulärer Poly(3-alkylthiophen)e zur Verfügung standen galt es im Folgenden, die Synthesestrategien zu optimieren. Ein Nachteil beider Verfahren bestand beispielsweise in der Notwendigkeit bei kryogenen Temperaturen zu arbeiten. Ein enormer Durchbruch gelang hier der Arbeitsgruppe um McCULLOUGH mit der Entwicklung der Grignard Metathesis-(GRIM)-Methode.^{76,77} Diese erlaubt Polymerisationen von 3-Alkylthiophenen sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückfluss, benötigt lediglich kurze Reaktionszeiten, ist kostengünstig und liefert hochmolekulare regioreguläre Polymere bei geringer Polydispersität, wobei zusätzlich das Potential zur Synthese in großem Maßstab besteht. Ursprünglich wurde angenommen, dass der Aufbau von Poly(3-alkylthiophen)en mittels Grignard Metathese ein Stufenwachstumsprozess ist.^{78,79} Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass es sich stattdessen um Kettenwachstum handelt. Diese Methode erfüllt zudem sämtliche Kriterien, um als „quasi-lebend“, als kontrollierte Polymerisation, bezeichnet werden zu können. Das erreichte Molekulargewicht der Proben stellt eine Funktion des Stoffmengenverhältnisses zwischen Monomer und Ni^{II}-Komponente dar, für die zunehmend der Begriff „Initiator“ anstelle von „Katalysator“ verwendet wird. Es gelingt die Vorhersage der zu erwartenden Kettenlänge bei geringer Polydispersität der Proben (PD = 1.2 bis 1.5). Außerdem ist, durch sequentielle Monomerzugabe in Form von strukturell unterschiedlichen Thiophenderivaten, mit Hilfe dieser Technik die Darstellung von Blockcopolymeren möglich.

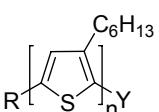
Abb. 2.4.4: GRIM Polymerisation - Mechanismus⁸⁰

Der Mechanismus der GRIM-Polymerisation^{80,81} (Abb. 2.4.4) beginnt mit dem Umsatz von 2,5-Dibrom-3-alkylthiophen mit einem Äquivalent einer Grignardverbindung RMgCl (R = Alkyl), wobei es zum Magnesium-Brom-Austausch kommt. Dieser Schritt wird als Grignard Metathese bezeichnet. Die Reaktion verläuft nicht völlig regioselektiv, wodurch eine Mischung zweier Regiosomere, 2-Brom-5-chlormagnesium-3-alkylthiophen **A** und 2-Chlormagnesium-5-brom-3-alkylthiophen **A'**, in den Verhältnissen 85:15 bis 75:25 entsteht. Findet der Magnesium-Halogen-Austausch bei geringen Temperaturen statt, so steigt der Anteil des Isomeren **A**. Mittels GC-MS konnte nachgewiesen werden, dass im weiteren Verlauf lediglich dieses Monomer am Polymeraufbau teilnimmt. Eine mögliche Begründung ist der erhöhte sterische Anspruch der 2-Position im Falle von 2-Chlormagnesium-5-brom-3-alkylthiophen **A'**.

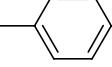
Im ersten Schritt des Katalyzyklus reagieren zwei Äquivalente 2-Brom-5-chlormagnesium-3-alkylthiophen **A** mit Ni(dppp)Cl₂ zur Bis(organo)nickelverbindung **B**, woraus unter reduktiver Eliminierung das assoziierte Paar aus 5,5'-Dibromdithienyl **D** und Ni⁰ **C** unter Schwanz-Schwanz-

(TT)-Verknüpfung entsteht. Es wird angenommen, dass der Zusammenhalt der beiden Spezies durch eine η^2 - oder η^4 -Koordination zwischen 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan-nickel⁰ zum Thiophenring zustande kommt. Diese Vermutung stützt sich auf Publikationen über einen Ni⁰- η^2 -Aren-Komplex.⁸²⁻⁸⁴ Am Dimer [C*D] findet eine rasche oxidative Addition am Ni⁰-Zentrum statt, wodurch eine neue Organonickelverbindung entsteht. Das Kettenwachstum erfolgt durch Insertion des Monomeren, während zeitgleich die Ni(dppp)-Gruppe als Endgruppe des sich bildenden Polymers E eingeführt wird. Der Einbau jeder neuen Monomereinheit erfolgt unter Kopf-Schwanz-(HT)-Verknüpfung. Somit besitzt jede Polymerkette durch das zuerst gebildete Dimer zweier Thiophenringe lediglich eine einzige Fehlstelle in Form einer TT-Verknüpfung. Ein Argument gegen den ursprünglich angenommenen Stufenwachstumsmechanismus ist die Tatsache, dass bei Polymeraufbaureaktionen nach der GRIM-Methode bereits sehr früh hohe Molekulargewichte erreicht werden.

Um den lebenden Charakter der Polymerisation zu beweisen, wurden die Einflüsse verschiedener Reaktionsparameter systematisch untersucht. So konnte beobachtet werden, dass eine Zunahme der Ni(dppp)Cl₂-Konzentration bei konstantem Monomergehalt einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Dabei beträgt die Reaktionszeit nur wenige Minuten. Die gängige Syntheseführung umfasst die Reaktion von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid in THF unter Inertgasatmosphäre bei RT zum hauptsächlich entstehenden 2-Brom-5-magnesiumbrom-3-hexylthiophen. Der eigentliche Polymerisationsstart wird durch den Zusatz des Ni^{II}-Katalysators ausgelöst. Nach 10 min Röhren bei RT, werden 20 bis 30 mol% einer Grignard-Lösung zugesetzt, welche als Abbruchreagenz fungiert. Auf diese Weise wurde in der Literatur die erfolgreiche Einführung verschiedenster Endgruppen wie Allyl-, Alkyl-, Aryl-, Benzyl- und Vinylfunktionalitäten beschrieben (Tabelle 2.4.2). Außerdem gelang es, die Polymerketten mit verschiedenen maskierten funktionellen Gruppen zu modifizieren und somit schlussendlich u.a. Aldehyde, Amine, Phenole und Thiole zu generieren.



Funktionalisierung*

#	Grignard-Reagenz RMgX	Endgruppe R	Di- (R = Y)	Mono- (R ≠ Y)
1	VinylMgBr		0 %	91 %
2	AllylMgBr		0 %	87 %
3	EthynylMgBr		14 %	86 %
4	PhenylMgBr		76 %	24 %

5	TolyIMgBr		80 %	20 %
<hr/>				
6	BenzylMgCl		80 %	20 %
<hr/>				
7	p-OTHP-PhenylMgBr**		75 %	12 %
<hr/>				
8	MethylMgBr		76 %	24 %
<hr/>				
9	n-ButylMgCl		67 %	21 %
<hr/>				
10	t-ButylMgCl		0 %	0 %

Tab. 2.4.2: Endgruppenfunktionalisierung von Poly(3-alkylthiophen)en⁸⁵

* Ergänzung zu 100 % entspricht unfunktionalisiertem Anteil, ** durch Entschützen in Phenol überführt

Es wurde beobachtet, dass in Abhängigkeit von der Struktur der gewünschten Endgruppe in den meisten Fällen keine ausschließliche Monofunktionalisierung der wachsenden Ketten möglich ist. Syntheseparameter wie Konzentration des Grignardreagens oder Reaktionszeit haben keinerlei Auswirkung auf das Verhältnis von mono- zu difunktionalisiertem Endprodukt. Erklärungen wurden hierzu auf Basis des Reaktionsmechanismus versucht. Demnach bildet monofunktionalisiertes Poly(3-alkylthiophen), welches noch immer ein Halogen an einem Kettenende trägt, mit hochreaktivem dpppNi⁰ eine Art assoziatives Paar, wobei zwischen dem Katalysator und der Bromfunktion eine rasche Reaktion stattfinden kann. Die hierbei gebildete Spezies reagiert in Folge mit einem weiteren Äquivalent des Abbruchgrignard zum difunktionalisierten Polymer. Es zeigte sich, dass nur Vinyl- und Allylgrignardreagenzien ausschließlich monofunktionalisierte Poly(3-alkylthiophen)e liefern. Eine Erklärung ist die Bildung eines stabilen π-Komplexes zwischen der ungesättigten Gruppe und der Ni⁰-Spezies, welcher möglicherweise nicht in der Lage ist, mit dem verbleibenden Bromid im monofunktionalisierten Polymer zu reagieren. Ebenso wird diskutiert, ob ein Überschuss des Abbruchgrignard-Reagens hier eine Rolle spielt. Bis zu einem Umsatz von ~ 60 % wird ein linearer Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Monomerverbrauch beobachtet. Die Abweichungen vom linearen Verhalten im Fortgang der Polymerisation sprechen für das Auftreten von Abbruchreaktionen, wofür die Aggregation wachsender Polymerketten verantwortlich gemacht wird.⁸⁶ In einem heterogenen Reaktionsmedium sind die aktiven Zentren nicht länger für Monomerinsertionen zugänglich. Erwartungsgemäß wurde nach der Auswertung von GPC-Ergebnissen der Anstieg des Molekulargewichtes mit fortschreitendem Umsatz ermittelt. Dabei besteht ein funktionaler Zusammenhang bezüglich dem Stoffmengenverhältnis von

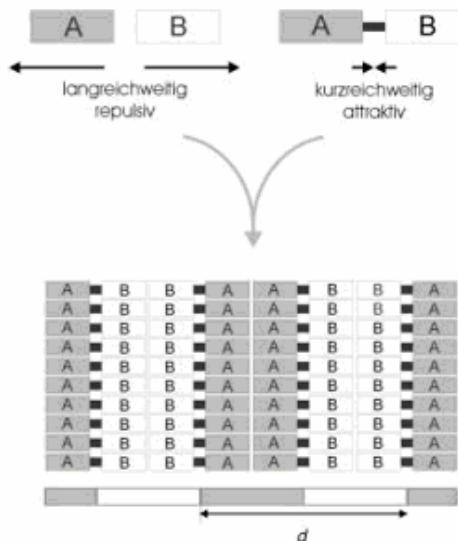
Monomer **A** zu Ni(dppp)Cl₂. Eine Vorhersage des zu erwartenden Polymerisationsgrades gelingt mit Hilfe von Gleichung 2.4.1.

$$DP_n = \frac{\Delta [mon]_t}{[Ni(dppp)Cl_2]_0} \quad (Gl. 2.4.1)$$

In der gängigen Literatur herrscht keine Eindeutigkeit darüber, ob die Ni^{II}-Komponente in diesem Mechanismus als „Katalysator“ oder „Initiator“ bezeichnet werden soll. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird jedoch der Begriff „Katalysator“ bevorzugt, um Verwechslungen mit den Initiatoren für die NMRP vorzubeugen. Durch Variation der Monomerkonzentration konnte bei konstanter Konzentration an Ni(dppp)Cl₂ die Reaktionsordnung bezüglich des Monomeren zu ~ 1 bestimmt werden. Durch sequentielle Zugabe eines weiteren Monomeren gelangen McCULLOUGH et al. erstmals die Bildung von Blockcopolymeren auf Basis der GRIM-Methode. Anstelle eines Abbruchreagens wurde während einer Synthese von Poly(3-hexylthiophen) ($M_n = 7\ 200$ g/mol) dem Ansatz 2-Brom-5-chlormagnesium-3-dodecylthiophen zugefügt. Ein erneuter Anstieg des Molekulargewichtes belegte die Bildung des Blockcopolymeren PHT-*b*-PDdT ($M_n = 21\ 200$ g/mol, PD = 1.44).

2.5 Knäul-Stäbchen-Blockcopolymere

„Self-assembly“ ist eine vielversprechende Möglichkeit zur Darstellung nanostrukturierter Materialien. Mit Hilfe von „Top-down“-Ansätzen, wie der Photolithographie, in denen versucht wird, kleinste Strukturen aus Bulkmaterial herauszuarbeiten, sind Größenordnungen bis 100 nm zugänglich. Die Anwendung von „Bottom-up“-Techniken erlaubt Molekül für Molekül den Aufbau von Strukturen kleiner als 100 nm. Dementsprechend sind die Entwicklungen der Nanotechnologie auf die Möglichkeiten der Synthese von Materialien definierter Form, Größe und Funktionalität angewiesen.⁸⁷ Man bedient sich dabei der Mikrophasentrennung von Blockcopolymeren, die aus der chemischen Verknüpfung zweier inkompatibler Polymerketten resultiert (Abb. 2.5.1). Können diese Polymere mit definiertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden, so wird gewährleistet, dass die geordnete periodische Mikrostruktur makroskopische Dimensionen erreicht.

Abb. 2.5.1: Phasenseparation von Diblockcopolymeren⁶

In Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung wird von Blockcopolymeren durch Selbstorganisation eine Vielzahl von Überstrukturen erzeugt. Die molekulare Voraussetzung zur Bildung geordneter Strukturen besteht im gleichzeitigen Auftreten weitreichender Abstoßungs- und kurzreichender Anziehungskräfte zwischen zwei Bereichen A und B (Abb. 2.5.1). Ein solches Kräftepaar wird in Diblockcopolymeren durch die Inkompatibilität zweier Segmente und deren Verknüpfung über eine kovalente chemische Bindung realisiert. Das Blocklängenverhältnis und der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter der Segmente entscheiden über die jeweils auftretenden Morphologien (kugelförmig, zylindrisch, gyroidal oder lamellar). Die Periodizität der sich ausbildenden Domänen wird vom Molekulargewicht der Blockcopolymere bestimmt und bewegt sich zwischen 10 und 100 nm. Daraus resultieren interessante Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Nanowissenschaften bzw. der Nanotechnologie bezüglich Oberflächenstrukturierung, Lithographie und der Templsynthese zur Herstellung von Datenspeichern, magnetischen und optischen Materialien, Nanodrähten und Nanomembranen. In verdünnten Lösungen bilden Diblockcopolymere Mizellen, sofern das Lösungsmittel selektiv für eines der Segmente ist. Diese zeigen einen Kern-Hülle-Aufbau, in dem der unlösliche Block den Kern, der lösliche Block die „gequollene“ Hülle bildet.⁶ Knäul-Stäbchen-Blockcopolymere weckten wissenschaftliches Interesse aufgrund ihrer Fähigkeit in Schmelzen und Lösungen flüssigkristalline Phasen auszubilden.⁸⁸ Die Länge des stäbchenförmigen Blockes nimmt entscheidenden Einfluss auf die durch self-assembly entstehende Morphologie.⁸⁹ Zur Darstellung dieser Materialien werden verschiedene Synthesewege benutzt, einschließlich der lebenden anionischen⁹⁰ und kationischen⁹¹ Polymerisation, Gruppentransfermechanismen⁹² (**group transfer polymerization**), polymeranaloger Umsetzungen, dem Einsatz von Makroinitiatoren und Kombinationen dieser Methoden. Die erste Synthese von Knäul-Stäbchen-Diblockcopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung unter Anwendung der TEMPO-Methode (Abschnitt 2.1) wurde von WAN⁹³ beschrieben. Die dargestellten Blockcopolymere aus Styrol und 2,5-Bis[(4-methoxyphenyl)oxycarbonyl]styrol bilden nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur des steifen Blockes eine flüssigkristalline Phase aus.

Mit Hilfe der 2. Generation unimolekularer Initiatoren für die NMRP wurden Synthesen von zahlreichen weiteren Knäul-Stäbchen-Blockcopolymeren beschrieben. Begonnen wird mit der Darstellung des Stäbchen-Blockes (z.B. Diphenylesteroligomere)⁹⁴, wobei die Alkoxyaminfunktion neben der initiierenden Funktion für das zweite Monomer auch das Löslichkeitsverhalten des Makroinitiators positiv beeinflusst. Zur Darstellung des zweiten Blocks, welcher eine Knäul-Struktur aufweisen soll, wurden erfolgreich Styrole, Acrylate aber auch 1,3-Diene eingesetzt. Knäul-Stäbchen-Blockcopolymeren, welche in dünnen Schichten Poren in der Größenordnung von Mikrometern ausbilden, finden Anwendung in der Photonik,^{95,96} in optoelektronischen Geräten,⁹⁷ in der Katalyse, in thermisch isolierenden Materialien⁹⁸ und Membranen.⁹⁹

2.5.1 Synthesestrategien

Die Einführung von halbleitenden Polymeren, wie Poly(*p*-phenylen), Poly(thiophen) und Poly(acetylen) in Blockcopolymeren geschieht gewöhnlich über lebende ionische Mechanismen zur Darstellung des Knäul-Blocks, nachfolgende Endgruppenmodifikationen und Verknüpfungsreaktionen. Auf diese Weise wird beispielsweise die Synthese der Blockcopolymeren Poly(styrol)-*b*-Poly(*p*-phenylen) und Poly(methylmethacrylat)-*b*-Poly(*p*-phenylen) beschrieben.¹⁰⁰ Die Wahl der thermoplastischen Komponente richtet sich nach den jeweiligen Anwendungsansprüchen. Auch auf Basis der NMRP ist der Einsatz von Makroinitiatoren zur Synthese von Knäul-Stäbchen-Blockcopolymeren beschrieben worden. Dazu wird das kettensteife Präpolymer zunächst mit einem Nitroxid endfunktionalisiert. Beispielsweise wird die Überführung von Mono-Aldehydfunktionalisiertem **Poly(2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenvinyl)** (PDOOPV) in das entsprechende TEMPO-Derivat beschrieben, welches zur Blockcopolymerisation mit Styrol und Styrolderivaten befähigt ist (Abb. 2.5.2).¹⁰¹

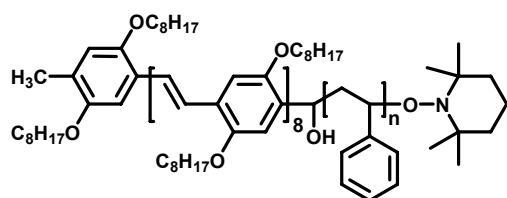
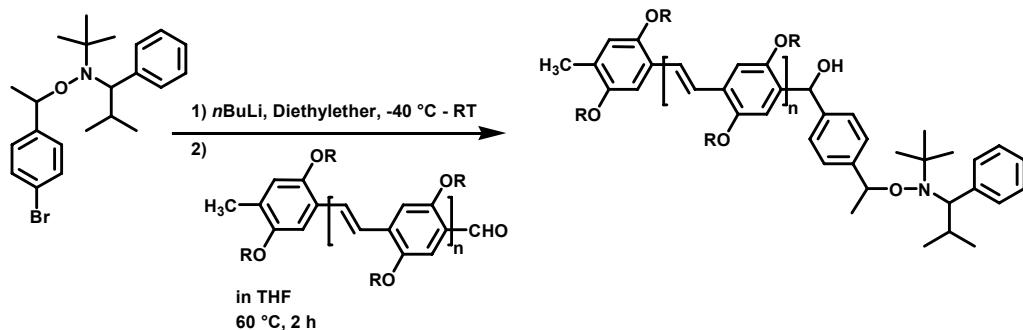
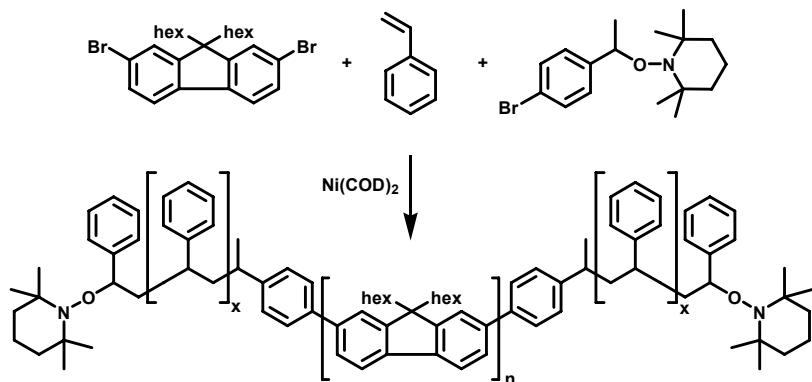


Abb. 2.5.2: PDOOPV-*b*-PS¹⁰¹

Um das Knäul-Segment aus styrolfremden Monomeren aufbauen zu können ist es notwendig, die TEMPO-Funktion durch ein entsprechend offenkettiges Nitroxid zu ersetzen (Abb. 2.5.3).¹⁰¹

Abb. 2.5.3: Synthese eines TIPNO-funktionalisierten Makroinitiators¹⁰¹

Des Weiteren wird der Einsatz multifunktioneller Initiatoren unter der Voraussetzung diskutiert, dass die initiierend wirksamen Gruppen unter den Reaktionsbedingungen der übrigen Funktionalitäten stabil sind. Es finden sich in der Literatur jedoch auch Beispiele dafür, zwei verschiedenartige Blöcke gleichzeitig ausgehend von einem Initiatormolekül wachsen zu lassen. Beschrieben wird beispielsweise die Ni⁰-vermittelte Polykondensation von 2,7-Dibrom-9,9-dialkylfluoren in Gegenwart eines TEMPO-terminierten Arylbromids und Styrol (Abb. 2.5.4).¹⁰² Die Polymerisation wird als „one-pot“-Reaktion durchgeführt. Die Polydispersität des resultierenden Blockcopolymeren ($M_n = 36\,000$ g/mol) liegt bei 1.52.

Abb. 2.5.4: Kombination einer Kondensationsreaktion mit NMRP¹⁰²

Homo- und Blockcopolymerisationen π -konjugierter (Makro)monomere auf NMRP-Basis werden erst seit wenigen Jahren untersucht. So wird über die erfolgreiche Umsetzung verschiedener 4-Diphenylaminostyrollderivate³ sowie 3,5-Diphenyltriazinstyrollderivate⁴ in Gegenwart von TEMPO berichtet. Während Polymere der erstgenannten Monomere typische p-(Loch)-Leiter darstellen, liefert die zweite Gruppe n-(Elektronen)-leitende Materialien. Es gelingt die Darstellung von Homopolymeren mit definiertem Molekulargewicht bei enger Molekulargewichtsverteilung. Zudem konnten erfolgreich Blockcopolymere der beiden Monomerklassen untereinander synthetisiert und damit n- und p-Leiter in einem Makromolekül kombiniert werden (Abb. 2.5.5).

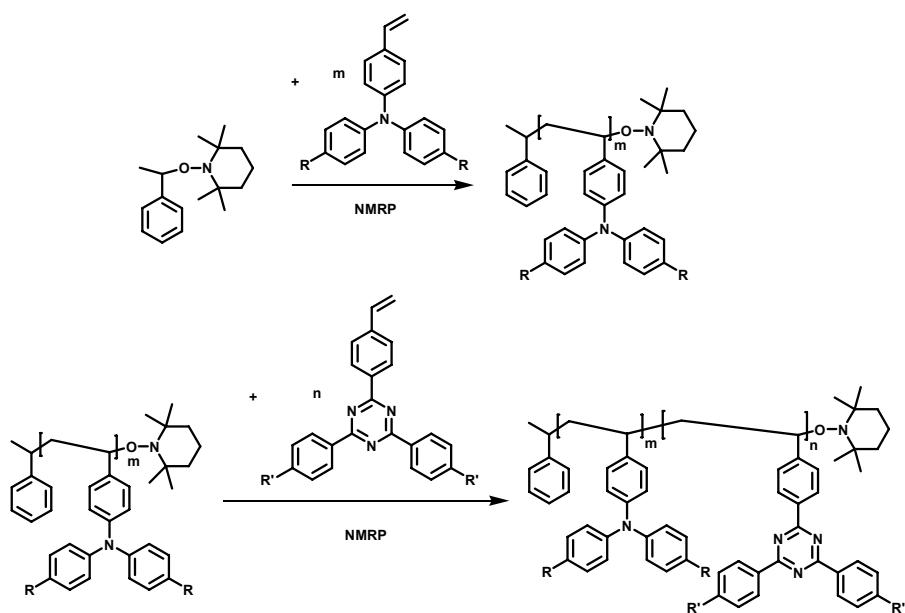


Abb. 2.5.5: TEMPO-vermittelte Blockcopolymersynthese⁴

2.5.2 Blockcopolymere mit Poly(*N*-vinylcarbazol)

Elektroinduzierte oxidative Polymerisation von NVCz in Gegenwart katalytischer Mengen Ce⁴⁺ liefert ausgehend vom Redoxsystem mit α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan (DHPDMS) Blockcopolymere der Zusammensetzung PNVCz-*b*-DHPDMS.¹⁰³ Diese zeichnen sich durch niedrige Glasübergangstemperaturen und hohe Fluoreszenzausbeuten aus. Blockcopolymere mit kationisch polymerisierbaren Monomeren können mittels sogenannter „Radical/Cation Transformation Polymerization“ erhalten werden. Die Umsetzung von NVCz in Gegenwart des zweiten Monomers, z.B. Cyclohexenoxid, erfolgt hier unter Zusatz von AIBN und Diphenyliodhexafluorophosphat Ph₂I⁺PF₆⁻.¹⁰⁴ Versuche zur Blockcopolymerisation von Natriumstyrolsulfonat und *N*-Vinylcarbazol mittels NMRP wurden unternommen, um wasserlösliche Photosensitizer herzustellen, welche in Lösung pseudo-mizellare Strukturen bilden.¹⁰⁵ Basierend auf einem TEMPO-System gelang es jedoch lediglich Carbazoleinheiten mit sechs Wiederholeinheiten zu synthetisieren, weswegen diese Arbeit trotz vielversprechender photosensibilisierender Wirkungen der Produkte kritisch zu bewerten ist. Es wird die Vermutung geäußert, dass die Menge an Acetanhydrid, welches aufgrund seiner beschleunigenden Wirkung in NMRP-Systemen verwendet wird, eine entscheidende Rolle beim unerwünschten Zerfall von Carbazol-TEMPO-Addukten spielt. Die Molmassenbestimmung erfolgt mittels GPC, wobei die Kombination von RI- und UV-Detektor den Nachweis der Blockcopolymere sichert. Als charakteristische Wellenlänge für den Carbazolblock wird bei $\lambda = 344$ nm gemessen. Den Beobachtungen zu Folge, nimmt das hydrodynamische Volumen des Polymeren mit zunehmender Anzahl hydrophober Carbazoleinheiten ab.

Im Abschnitt 2.4.1.1 wurde die kontrollierte radikalische Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol auf Basis der RAFT-Methode erwähnt. Die Wachstumsfähigkeit der Kettenenden wurde hier durch erneute Zugabe von *NVCz* zu den während der ersten Umsetzung gewonnenen Makroinitiatoren bewiesen.³⁸ Damit stellen die resultierenden Polymere allerdings „lediglich“ Homopolymere dar. Diese Ergebnisse resultierten aus Vorversuchen an Poly(*N*-ethyl-3-vinylcarbazol).³⁹ In diesem Falle konnten Blockcopolymere mit einem PS-Segment isoliert werden. Mittels ATRP gelang die Synthese von *P(NVCz-*b*-PMMA)* mit einem Molekulargewicht von 4 200 g/mol bei einer Polydispersität von 1.30.⁴¹ Im Zuge der Entwicklung der „Xanthate-Mediated Controlled Radical Polymerisation“ von *NVCz* wurde die Wachstumsfähigkeit der entstandenen Kette genutzt, um 4-armige amphiphile Sternblockcopolymere mit Poly(acrylsäure) darzustellen.⁴²

2.5.3 Blockcopolymere mit Poly(*p*-phenylen)en

Die Darstellung von Blockcopolymeren mit Poly(*p*-phenylen)-Segmenten ist durch indirekte Methoden, wie sie in Abschnitt 2.4.2 erwähnt wurden, möglich. FRANCOIS et al. stellten PPP-*b*-PS und PPP-*b*-PMMA über anionische Polymerisation von Styrol und 1,3-Cyclohexadien her. Das aromatische System wurde in Gegenwart von *p*-Chloranil gebildet.^{106,107}

Im Sinne direkter Synthesemethoden nutzten MÜLLEN et al. die SUZUKI-Polykondensation zum Aufbau von endgruppenmodifiziertem PPP, welche als Makroinitiatoren in anionischen Polymerisationen eingesetzt werden konnten. Auf diese Weise wurde u.a. PPP-*b*-PEO und PPP-*b*-PS hergestellt.^{108,109}

Das wissenschaftliche Interesse an PPP-*b*-PS Blockcopolymeren begründet sich in der Beobachtung von Bienenwaben-Morphologien, wenn diese aus CS₂ in dünnen Filmen abgeschieden und unter einem feuchten Luftstrom gelagert werden.¹¹⁰

Es existieren Synthesestrategien auf Basis der ATRP für α,ω -Brom-difunktionalisierte Oligo(phenylen)e als Makroinitiatoren zur Darstellung von ABA-Blockcopolymeren in Gegenwart von Styrol.¹¹¹ Die Polymere zeigen geringe Polydispersitäten zwischen 1.17 und 1.67 und emittieren blaues Licht.

Mittels SUZUKI-Kupplung ist die Verknüpfung von Poly(styrol), welches mit einem Brom-substituierten Aromaten endfunktionalisiert ist, mit Poly(*p*-phenylen)en und somit die Darstellung entsprechender Knäul-Stäbchen-Blockcopolymere möglich. Derartige Reaktionssequenzen wurden bereits für die Darstellung von Modellsubstanzen zur Erforschung der Polyelektrolyttheorie beschrieben.^{112,113}

2.5.4 Blockcopolymere mit Poly(3-alkylthiophen)en

Die Anzahl an Veröffentlichungen über Blockcopolymere mit regioregulären oder regioirregulären Poly(thiophen)-Segmenten ist gering. FRANCOIS et al. gelang die Darstellung von PS-*b*-P3HT,¹¹⁴⁻¹¹⁶ CLOUTET et al. berichteten über Poly(*tert*-butylacrylat)-*b*-P3HT.¹¹⁷ In beiden Fällen wurden Thienyl-terminiertes PS bzw. Poly(*tert*-butylacrylat) mit 3-Hexylthiophen oxidativ polymerisiert, so dass sich ein regioirreguläres π -konjugiertes Segment aufbaute. Über Diblockcopolymere bzw. Triblockcopolymere mit PS und einem regioregulären Oligo(3-hexylthiophen)-Block berichteten YU et al.,¹¹⁸ HAYAKAWA und YOKOYAMA¹¹⁹ bzw. MEIJER et al.¹²⁰ Letztere synthetisierten weiterhin Poly(3-hexylthiophen)-*b*-Poly(ethylen),¹²¹ das erste Blockcopolymer dieser Art, welches zwei kristalline Segmente ineinander vereint. Poly(thiophene) (DP = 40 bis 60) in Di- und Triblockcopolymeren wurden von der Gruppe um McCULLOUGH realisiert.¹²² Zum einen wurde hierfür Poly(3-hexylthiophen) mit einer bromierten Estergruppe terminiert, um einen ATRP-Makroinitiator herzustellen. Blockcopolymerisation erfolgte in Gegenwart von Styrol, Methacrylat¹²³ und Methylmethacrylat.¹²² Ein anderer Weg nutzt die Endgruppenmodifizierung von P3HT mit Vinyl- oder Allylgruppen mittels der GRIM-Technik.^{80, 85, 124} Diese können nach Hydroborierung und Oxidation in Bromester-terminierte Makroinitiatoren überführt werden.¹²⁵ Auf Grundlage dieser Technik ist es gelungen, ein Poly(acrylsäure)-Segment (**poly(acrylic acid)**, PAA) anzuknüpfen, um das amphiphile Blockcopolymer P3HT-*b*-PAA zu synthetisieren.¹²⁶ Auch die Kombination „anionische Polymerisation – RAFT“ wurde zur Darstellung von P3HT-*b*-PS benutzt.^{127, 128} Jüngst berichteten HILLMYER et al. über die erfolgreiche Kombination von GRIM-Technik und Ringöffnungspolymerisation (**R**ing **O**pening **P**olymerization, ROP) und die Synthese von P3HT-*b*-Poly(lactid)-Blockcopolymeren.¹²⁹

Die Umwandlung von Poly(3-hexylthiophen) in einen NMRP-Makroinitiator wurde erstmals von HOLDCROFT et al. während der Darstellung von Kammpolymeren P3HT-*graft*-PS und P3HT-*graft*-(St-*graft*-C₆₀) realisiert.¹³⁰ Dazu wurde P3HT in Gegenwart von NBS in 4-Position bromiert und über SUZUKI-Kupplung mit einem Borester-funktionalisiertem Alkoxyamin, einem TEMPO-Derivat, modifiziert. McCULLOUGH et al. funktionalisierten Bromester-terminiertes P3HT mit dem stabilen Nitroxid TIPNO und erhielten auf diese Weise einen NMRP-Makroinitiator, den sie im Anschluss zur Polymerisation von Isopren benutzten.¹²⁸

3 Experimenteller Teil

Die folgenden Ausführungen widmen sich dem praktischen Teil der vorliegenden Arbeit. Dieses Kapitel enthält zunächst eine Zusammenfassung der verwendeten Chemikalien. Im Abschnitt „Charakterisierung“ werden die zur Verfügung stehenden Geräte und Methoden zur Produktanalyse vorgestellt. Unter „Synthesevorschriften“ werden jeweils optimierte Ansätze beschrieben. Mögliche Varianten einer Synthese sind als solche gekennzeichnet.

3.1 Chemikalien

Sofern zusätzliche Bemerkungen fehlen, wurden die hier aufgeführten Substanzen in der handelsüblichen Reinheit verwendet.

3.1.1 Lösungsmittel

Aceton Acros

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $M_r = 58.08$ $d_4^{20} = 0.79$ Smp. = -95 °C Sdp. = 56 °C
F, Xi R: 11-36-66-67; S: 9-16-26

Chloroform

CHCl_3 $M_r = 119.38$ $d_4^{20} = 1.48$ Sdp. = ~ 61 °C
Xn R: 22-38-40-48/20/22-36; S: 36/37

Dichlormethan

CH_2Cl $M_r = 84.93$ $d_4^{20} = 1.33$ Sdp. = 40 °C (1013 hPa)
Xn R: 40; S: 23.2-24/25-36/37
Zur Trocknung wurde Dichlormethan über CaCl_2 destilliert.

Diethylether

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $M_r = 74.12$ $d_4^{20} = 0.714$ Sdp. = 34.6 °C (1013 hPa)
 F^+ , Xn R: 12-19-22-66-67; S: 9-16-29-33
 $\text{H}_2\text{O} < 50 \text{ ppm}$ (Acros, Fluka)

N,N-Dimethylsulfoxid

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ $M_r = 73.1$ $d_4^{20} = 0.94$ Sdp. = 153 °C (1013 hPa)
T R: 61-E20/21 36; S: 53-45

1,4-Dioxan RdH, ≥ 99.5 %, getrocknet, $\text{H}_2\text{O} \leq 0.005 \%$

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ $M_r = 88.11$ $d_4^{20} = 1.03$ Smp. = 12 °C Sdp. = 101.5 °C (1013 hPa)

F, Xn R: 11-19-36/37-40-66; S: 9-16-36/37-46

Essigsäure VWR, 100%

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ $M_r = 60.05$ $d_4^{20} = 1.05$ Smp. = 17°C Sdp. = 116-118°C

C R: 10-35; S: 23.2-26-45

Ethanol

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $M_r = 46.02$ $d_4^{20} = 0.793$ Sdp. = 78.3 °C

F R: 11; S: 7-16

Zur Initiatorsynthese wurde Ethanol p.a. von Merck bezogen.

Ethylacetat

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ $M_r = 88.11$ $d_4^{20} = 0.90$ Sdp. = 77 °C

F, Xi R: 11-36-66-67; S: 16-26-33

Methanol

CH_3OH $M_r = 32.04$ $d_4^{20} = 0.79$ Smp. = -98 °C Sdp. = 64.5 °C

F, T R: 11-23/24/25-39/23/24/25; S: 7-16-36/37-45

n-Hexan

C_6H_{14} $M_r = 86.18$ $d_4^{20} = 0.66$ Sdp. = 69 °C (1013 hPa)

F, Xn, N R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S: 9-16-29-33-36/37-61-62

Petrolether

$d_4^{20} = 0.654-0.670$ Siedebereich = 50-70°C (1013 hPa)

F, Xn, N R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S: 16-23.2-24-33-36/37-61-62

Tetrahydrofuran

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ $M_r = 72.11$ $d_4^{20} = 0.89$ Sdp. = 65-66 °C

F, Xi R: 11-19-36/37; S: 16-19-22

absolut Fluka

$\text{H}_2\text{O} \leq 0.005\%$, über Molekularsieb, stabilisiert mit ~ 0.025% 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-kresol

Toluol

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ $M_r = 92.14$ $d_4^{20} = 0.87$ Sdp. = 110.6 °C

F, Xn R: 11-20; S: 16-25-29-33

Zur Initiatorsynthese wurde Toluol durch Destillation über KOH getrocknet und über Molsieb 4 Å aufbewahrt.

3.1.2 Reagenzien

Acetanhydrid

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ $M_r = 102.09$ $d_4^{20} = 1.08$ Sdp. = 138-140.5 °C (1013 hPa)
C R: 10-20/22-34; S: 26-36/37/39-45

Allylalkohol Acros, 99 %

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $M_r = 58.08$ $d_4^{20} = 0.85$ Sdp. = 96-98 °C Smp. = -129 °C
T, N R: 10-23/24/25-36/37/38-50, S: 36/37/39-38-45-61 Wasser ≤ 0.3 %

Ammoniumhydroxidlösung konz. (28 – 30 Gew%) Riedel-de Haën

NH_4OH $M_r = 35.05$ $d_4^{20} = 0.88$
C, N R: 34-50; S: 26-36/37/39-45-61

2,2'-Azobis-(isobutyronitril) / AIBN Aldrich, 98 %

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ $M_r = 164.21$
E, Xn R: 2-11-20/22-52/53; S: 39-41-47-61

1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen-dichloropalladium(II) Aldrich, Komplex mit CH_2Cl_2

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FeP}_2\text{Pd}$ $M_r = 816.64$ Smp. = 275-280 °C
Xn R: 20/21/22-36/37/38-40; S: 23-24/25-26-36/37

1,3-Bis-(diphenylphosphin)propan-nickel(II)-dichlorid Aldrich

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{NiP}_2$ $M_r = 542.04$ Smp. = 213 °C
Xn R: 36/37/38-40-42/43; S: 22-24-26-36/37/39-45

Bis-(pinacolato)-diboran Aldrich, 98 %

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{O}_4$ $M_r = 253.94$ Smp. = 135-140 °C

1,3-Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid Aldrich, 99.99%

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{PdP}_2$ $M_r = 701.90$

Brom Fluka

Br_2 $M_r = 159.82$ $d_4^{20} = 3.12$ Sdp. = 58.8 °C (1013 hPa) Smp. = -7.2 °C
T⁺, C, N R: 26-35-50; S: 7/9-26-45-61

p-Bromacetophenon Fluka, $\geq 98\%$

C_8H_7BrO $M_r = 199.00$ $d_4^{20} = 1.4$

Xn R: 36/37/38 42/43; S: 22 26 36/37

1-Brom-2-ethylhexan Aldrich, 95 %

2-Ethylhexyl-1-bromid

$C_8H_{17}Br$ $M_r = 193.12$ $d_4^{20} = 1.086$ Smp. = 75-77 °C(16 mm Hg)

Xi R: 36/37/38; S: 26-36/37/39

p-Bromstyrol Acros, 96 %

C_8H_7Br $M_r = 183.05$ $d_4^{20} = 1.4$ Sdp. = 88-89 °C (16 mm Hg)

Xi R: 36/37/38; S: 26-37/39 Lagerung bei - 22 °C

p-Bromstyrol wurde zur Reinigung i. Vak. über CaH_2 in Gegenwart von Hydrochinon destilliert (78-80 °C/5 mm Hg) und anschließend 15 min mit Argon gesättigt. Alternativ dazu konnte der zugesetzte Stabilisator auch durch Elution über Al_2O_3 entfernt werden.

N-Bromsuccinimid Fluka, $\geq 95\%$

$C_4H_4BrNO_2$ $M_r = 178.0$

C R: 22-34; S: 26-36/37/39-45 Lagerung bei + 4 °C

N-Bromsuccinimid wurde zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert.

tert-Butylmagnesiumchlorid-Lösung Fluka, techn., $\sim 2\text{ M}$ in Diethylether

C_4H_9ClMg $M_r = 116.9$ $d_4^{20} = 0.83$

F⁺, C R: 12-14/15-22-34-66-67; S: 16-26-36/37/39-43.11-45-7/8

Calciumhydrid Merck

CaH_2 $M_r = 42.10$

F R: 15; S: 7/8-24/25-43.6

(Diacetoxyiod)-benzol Fluka, purum., $\geq 98.0\%$

$C_{10}H_{11}IO_4$ $M_r = 322.1$ Smp. = 161-163 °C

T

1,4-Dibrombenzol Aldrich, 98 %

$C_6H_4Br_2$ $M_r = 235.92$ Sdp. = 219 °C

Xn R: 36/37/38 S: 26-36

N,N-Diisopropylethylamin Merck

$C_8H_{19}N$ $M_r = 129.25$ $d_4^{20} = 0.76$ Sdp. = 127 °C

F, C R: 11-22-34-52/53; S: 16-26-36/37/39-45-61

N,N-Dimethylamin Fluka, 40%ige Lösung in Wasser

C₂H₇N M_r = 45.08 d₄²⁰ = 0.89 Sdp. = 54 °C

F, C R: 11-20/22-34 S: 16-26-29-36/37/39-45

Divinylbenzol Merck

Gehalt an Isomeren (GC,Fl.%) ~ 65 %, Gehalt an Isomeren Ethylvinylbenzol (GC,Fl.%)~33%

C₁₀H₁₀ M_r = 130.19 d₄²⁰ = 0.91 Sdp. = 121 °C (101 hPa) Smp. = -67 °C

Xi, N R: 36/37/38 51/53; S: 26-61

Divinylbenzol wurde zur Reinigung i. Vak. über CaH₂ in Gegenwart von Hydrochinon destilliert (76-81 °C/5 mm Hg) und anschließend 15 min mit Argon gesättigt.

Ethinylmagnesiumbromid-Lösung Aldrich, ~ 0.5 M in THF

C₂HBrMg M_r = 129.24 d₄²⁰ = 0.94

F, C R: 11-14-22-34; S: 16-26-36/37/39-45

Ethynyltrimethylsilan Aldrich, 98 %, Trimethylsilylacetylen

C₅H₁₀Si M_r = 98.22 d₄²⁵ = 0.695 d₄²⁰ = 0.709 Sdp. = 53 °C

F, Xn R: 11-36/37/38; S: 16-26-36

3-Hexylthiophen Aldrich, ≥ 99 % bzw. Acros 98 %

C₁₀H₁₆S M_r = 168.30 d₄²⁵ = 0.936 Sdp. = 65 °C (45 mm Hg)

Xi R: 10-20/21/22-36/37/38; S: 16-26-36

Hydrochinon

C₆H₆O₂ M_r = 110.11 d₄²⁰ = 1.358 Sdp. = 287 °C (1013 hPa) Smp. = 172 °C

Xn, N R: 22-40-41-43-50-68; S: 26-36/37/39-61

Iod Fluka

I₂ M_r = 253.8

Isobutyraldehyd Merck

(CH₃)₂CHCHO M_r = 72.10 d₄²⁰ = 0.79 Sdp. = 63-64.5 °C

F R: 11; S: 9-16-23.2-24/25-33 Lagerung bei + 4 °C

Kupfer"acetat-Monohydrat Fluka

(CH₃COO)₂Cu·H₂O M_r = 199.7 Xn R: 22 36/37/38; S: 36/37/39

Kupferbromid Aldrich, 99.999%CuBr M_r = 143.45 d₄²⁵ = 4.71 Smp. = 504 °C

Xi R: 36/37/38; S: 22-24/25

Kupferiodid AldrichCuI M_r = 190.45 d₄²⁵ = 5.62 Smp. = 605 °C

Xn, N R: 22-36/37/38-50-53; S: 22-24/25-26-61

Mangan^{III}acetat-Dihydrat Merck(CH₃COO)₃Mn⁺2H₂O M_r = 232.02**Methylmethacrylat** Aldrich, 99 %C₅H₈O₂ M_r = 100.12 d₄²⁵ = 0.936 Smp. = -48 °C Sdp. = 100 °C

F, Xi R: 11-37/38-43; S: 24-37-46

2-Methyl-2-nitropropan Acros, 99 %(CH₃)₂CNO₂ M_r = 103.12 d₄²⁰ = 0.950 Smp. = 24 °C Sdp. = 126-127 °C

F R: 11; S: 16

Mercaptoethanol AldrichC₂H₆OS M_r = 78.13 d₄²⁵ = 1.114 Sdp. = 157 °C

T, N R: 20/22-24-34-51/53; S: 26-36/37/39-45-61

Natriumazid Merck, ≥ 99%NaN₃ M_r = 65.01 d₄²⁰ = 1.85 Smp. = 275 °C (Zersetzung)T⁺, N R: 28-32-50/53; S: 28.1-45-60-61**Natriumborhydrid** Riedel-de HaënNaBH₄ M_r = 37.83F, T⁺ R: 15-24/25-26-34; S: 22-26-36/37/39-43.13-45**Natriumhydrid** 60 %ige Suspension in MineralölNaH M_r = 24.00

F, Xi R: 15-36; S: 24/25-26-43.11-7/8

Phenylmagnesiumchlorid-Lösung Fluka, techn., ~ 1.8 M in THFC₆H₅MgCl M_r = 136.9 d₄²⁰ = 1.04

F, C R: 14-19-20/21/22-34; S: 16-26-33-36/37/39-45

Phosphortribromid Fluka, purum, ≥ 98 %

PBr₃ M_r = 270.70 d₄²⁰ = 2.88

C R: 14 34 37; S: 26 45

Pyridin

C₅H₅N M_r = 79.10 d₄²⁰ = 0.98 Sdp. = 115-116 °C

F, Xn R: 11 20/21/22; S: 26 28

Styrol

C₈H₈ M_r = 104.15 d₄²⁰ = 0.907 Sdp. = 145-146 °C

Xn R: 10-20-36/38; S: 23 Lagerung bei - 22 °C

Styrol wurde zur Reinigung i. Vak. über CaH₂ in Gegenwart von Hydrochinon destilliert (30-32 °C/5 mm Hg) und anschließend 15 min mit Argon gesättigt. Alternativ dazu konnte der zugesetzte Stabilisator auch durch Elution über Al₂O₃ entfernt werden.

Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) Aldrich, 99 %

[(C₆H₅)₃P]₄Pd M_r = 1155.58 Lagerung bei + 5 °C

Thioessigsäure Merck, z.S.

C₂H₄OS M_r = 76.12 d₄²⁰ = 1.07 Smp. = - 17 °C Sdp. = 88-92 °C

F, C R: 11-34; S: 16-26-36/37/39-45

Thioessigsäure wurde zur Reinigung zweimal destilliert.

Triethylamin Merck

C₆H₁₅N M_r = 101.19 d₄²⁰ = 0.73 Smp. = - 115 °C Sdp. = 90 °C

F, C R: 11-20/21/22-35; S: 3-16-26-29-36/37/39-45

Triethylamin wurde vor der Verwendung über CaH₂ destilliert.

Triphenylphosphin Acros, 99 %

C₁₈H₁₅P M_r = 262.28 d₄²⁰ = 1.194

Smp. = 78.5-81.5 Sdp. = 195-205 °C (7 hPa)

Xn R: 22-43-53; S: 24-37-61

4-Vinylbenzylchlorid Acros, tech., 90 %

C₉H₉Cl M_r = 152.62 Sdp. = 93°C (5 mm Hg)

C R: 34; S: 25-28A-36/37/39 Lagerung bei - 22 °C

4-Vinylbenzylchlorid wurde zur Reinigung i. Vak. über CaH₂ in Gegenwart von Hydrochinon destilliert (93 °C/5 mm Hg) und anschließend 15 min mit Argon gesättigt. Alternativ dazu konnte der zugesetzte Stabilisator auch durch Elution über Al₂O₃ entfernt werden.

N-Vinylcarbazol Fluka, ≥ 98.0 %

C₁₄H₁₁N M_r = 193.25 Smp. = 60 - 65 °C

Xn, N R: 21/22-38-43-50/53-68; S: 22-23-36/37-60-61 Lagerung bei 4 °C

N-Vinylcarbazol wurde zur Reinigung aus Methanol umkristallisiert.

N-Vinyl-2-pyrrolidon Acros, ≥ 99 %

C₆H₉NO M_r = 111.14 d₄²⁵ = 1.04 Sdp. = 92-95 °C (11 mm Hg)

Xn R: 20/21/22-37-40-41-48/20; S: 26-36/37/39 Lagerung bei - 22 °C

N-Vinyl-2-pyrrolidon wurde zur Reinigung i. Vak. destilliert und anschließend 15 min mit Argon gesättigt.

Zink Aldrich

Zn M_r = 65.39

3.1.3 Salze

Ammoniumchlorid

NH₄Cl M_r = 53.49 Xn R: 22 36; S: 22

Calciumchlorid Grüssing GmbH

CaCl₂

Kaliumacetat

C₂H₃KO₂ M_r = 98.15 d₄²⁵ = 1.57 Smp. = 292 °C

Kaliumcarbonat

K₂CO₃ M_r = 138.21 Xi R: 36/37/38; S: 22-26

Kaliumhydroxid

KOH M_r = 56.1 Smp. = 380 °C

C R: 35; S: (1/2)-26-37/39-45

Magnesiumsulfat Grüssing GmbH

MgSO₄ M_r = 120.32

Natriumcarbonat Grüssing GmbH

Na₂CO₃ M_r = 105.99 Xi R: 36; S: 22-26

Natriumchlorid VWR

Natriumhydrogencarbonat Grüssing GmbH

NaHCO_3 $M_r = 84.01$

Natriumhydrogensulfat

NaHSO₄ M_r = 138.07 Xi R: 41; S: 24-26

Natriumthiosulfat

NaS_2O_3 $M_r = 158.11$ Smp. = 48.5 °C

Kupfer^{II}sulfat Merck

CuSO4 M_r = 159.61 Xn,N R: 22-36/38-50/53; S: 22-60-61

3.1.4 Hilfsstoffe

Aliquat® 336 Aldrich

Methyl-tridecylammoniumchlorid

$$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl} \quad M_r = 404.17 \quad d_4^{25} = 0.884$$

N, Xn R: 22-38-41-50 S: 26-39-60-61

Aluminiumoxid 90 aktiv neutral Merck, 0.063 – 0.200 mm (70 – 230 mesh ASTM)

Al_2O_3 $M_r = 101.94$ S: 22

Argon 5.0 Air liquide GmbH

trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril, DCTB

Fluka, ≥ 99%

Matrix für MALDI-MS

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ $M_r = 250.34$

Xn R: 20/21/22; S: 36

3,6-Di-*t*-butylhydroxytoluol, BHT Aldrich, 99 %

$$[(\text{CH}_2)_7\text{Cl}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{CH}_2]\text{OH} \quad M = 220.36$$

Xp B: 20/21/22 36/37/38; S: 7 22 26 37/39

Dithranol® Bruker Daltonics

Matrix für MALDI-MS

$$\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{OH})_3 \quad M_r = 226.23$$

Xn R: 20/21/22-36/37/38-40; S: 9-22-26-28-36/37-60 Lagerung bei + 4 °C

Fertigfolien für Dünnschichtchromatographie Machery-Nagel

Polygram® SIL G/UV₂₅₄ Schicht: 0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator

Hydrochinon

C₆H₆O₂ M_r = 110.11

Xn, N R: 22-40-41-43-50-68; S: 26-36/37/39-61

Kaliumtrifluormethansulfonat Acros, 99 %, Salzzusatz für MALDI-MS

CF₃SO₃K M_r = 188.15

Xi R: 36/37/38; S: 26-37/39

Kieselgel 60 Merck, 0.063 – 0.200 mm

SiO₂ M_r = 60.09

S: 22

Kronenether/18-Krone-6 Merck

C₁₂H₂₄O₆ M_r = 264.32 Smp. = 36-39 °C

Xn R: 22; S: 24/25

Kronenether/15-Krone-5 Aldrich, 98 %

C₁₀H₁₀O₅ M_r = 220.26 d₄²⁰ = 1.113 Sdp. = 93-96 °C (0.05 mm/Hg)

Xn R: 22-36/38; S: 26

Natriumtrifluormethansulfonat Aldrich, 98 %, Salzzusatz für MALDI-MS

CF₃SO₃Na M_r = 172.06

Xn R: 36/37/38; S: 26-37/39

Poly(ethylenglykol)methylether Aldrich

CH₃(OC₂H₄)_nOH Durchschnitts-M_n ~2000

Silbertrifluormethansulfonat Acros, 99+ %, Salzzusatz für MALDI-MS

CF₃SO₃Ag M_r = 256.92

Xi R: 33/37/38; S: 26-37/39

Spritzenvorsatzfilter VWR

PTFE, 0.45 µm, Ø 13 mm

3.2 Geräte und Charakterisierung

AFM

AFM-Messungen wurden im AK Prof. Dr. Guido Grundmeier an der Universität Paderborn an einem „5100 Atomic Force Microscope“ bzw. an einem „5500 Atomic Force Microscope“ der Firma Agilent Technologies im Tapping Modus unter Verwendung des Cantilevers NCS15/AIBS der Firma MikroMasch (Kraftkonstante 46 N/m, Resonanzfrequenz 325 kHz) durchgeführt. Ausgewertet wurden die Daten mit Hilfe der Software „Gwyddion 2.10“. Die Proben wurden auf Si-Wafern ($\{100\}$, 1 cm x 2 cm) präpariert. Diese wurden zunächst dreimal für 5 min mit Ultraschall in Dichlormethan und 1 h bei 65 °C in einer 2:1:1-Lösung aus dest. Wasser, Wasserstoffperoxid (30 %) und Ammoniumhydroxid (28-30 Gew%) behandelt, anschließend gründlich mit destilliertem Wasser gespült, einzeln im Argonstrom getrocknet und bis zur Beschichtung in Schnappdeckelgläschchen aufbewahrt. Von den zu untersuchenden Blockcopolymeren wurden jeweils Lösungen von 1 Gew% in Toluol hergestellt. Dipcoating wurde zur Beschichtung der Wafer mit den filtrierten Polymerlösungen (0.45 µm Teflon®-Spritzenfilter) eingesetzt.

Differential-Wärmestrom-Scanning-Kalorimetrie

Die Bestimmung von Glasübergangstemperaturen im Temperaturbereich von 50 °C bis 250 °C erfolgte mit Hilfe des „Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter Pyris 1“ bei Heizraten von 20 °C/min bzw. 30 °C/min. Die Probenmenge betrug zwischen 10 und 20 mg. Ausgewertet wurde die jeweils zweite Aufheizkurve mit Hilfe der Software „PYRIS Software 6.0“.

Elementaranalyse

Für Elementaranalysen standen an der Universität Dresden die Elementaranalysatoren „EA3000“ bzw. „Euro Vector CHNS-O“ zur Verfügung. Die Bestimmung von C, H und N erfolgte vollautomatisch nach dem Prinzip der „dynamischen Spontanverbrennung“ in Verbindung mit der gaschromatographischen Trennung der entstandenen Gase. Die Oxidation der Proben fand bei einer Temperatur von 1010 °C in konzentrierter Sauerstoffatmosphäre statt. Die Ofentemperatur des Gaschromatographen variierte zwischen 40 und 190 °C. Typische Probenmengen lagen bei 1 bis 2 mg. Flüssigkeiten wurden in Zinnkartuschen, Feststoffe in Zinnkapseln analysiert. Als Kalibriersubstanzen wurden Sulfanilamid und 2,5-Bis-(5-*tert*-butyl-2-benzoxazol-2-yl)thiophen verwendet. Die Bestimmung von Brom erfolgte nach der Oxidation der Probe durch Titration einer wässrigen Lösung des Rückstandes mit Silbernitrat am „702 SM Titrino“.

An der Universität Paderborn wurden Elementaranalysen zur Bestimmung von C, H, N und S mit einem Analysator Modell „vario MICRO Cube“ der Fa. *elementar* durchgeführt.

FT-IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden an der TU-Dresden am „Research Series RS 1000“ FT-IR-Spektrometer (UNICAM Analytische Systeme GmbH) aufgenommen. An der Universität Paderborn stand ein Nicolet 510 P FT-IR-Spektrometer zur Verfügung. Der Messbereich umfasst 4000 bis 400 cm^{-1} , wobei charakteristische Adsorptionen oberhalb 1500 cm^{-1} auftreten, während der darunter liegende „fingerprint“-Bereich zur eindeutigen Substanzidentifikation benutzt wird. 128 Scans werden pro Probe aufgenommen. Die Probenpräparation im Falle von Feststoffen umfasst das Herstellen einer

KBr-Tablette (\varnothing 14 mm), welche 1 Gew% der Probensubstanz enthält. Flüssige Substanzen wurden als Film zwischen zwei NaCl-Presslingen vermessen. Zur Auswertung der Messergebnisse wird die Software „Win First“ benutzt.

GC-Massenspektrometrie

Massenspektrometrie in Kombination mit Gaschromatographie wurde an der TU Dresden an einem AGILENT Technologies[®] 6890N Gaschromatographie-System, ausgerüstet mit einem massenselektiven AGILENT Technologies[®] 5973 Detektor, durchgeführt. Eine DB 35ms Säule ($l = 30\text{ m}$, $d = 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ Filmdicke von (35%-Phenyl)-methylpolysiloxane) wurde zur Trennung in einem Inertgasstrom von 1.0 ml/min He eingesetzt.

Gelpermeationschromatographie

Die Molekulargewichtsbestimmung der Homopolymere PS, PNVCz, P3HT und PPP sowie der entsprechenden Blockcopolymeren erfolgte in Chloroform (0.1 vol% Triethylamin) an einer Anlage mit Injektionsventil (Rheodyne 20 μl), Pumpe („Jasco 880 PU“) und RI-Detektor („Waters 2410“). Die Polymerkonzentration der Proben beträgt 4 g/l (innerer Standard BHT 2 g/l). Kalibriert wurde mit Poly(styrol)-Standards (PSS). Die Trennung erfolgt jeweils über Styrol-Divinylbenzol-Gel gefüllte Säulen (Styragel 10^4 - 10^6 Å). Zur Auswertung wurde die Software „PSS GPC“ verwendet.

MALDI-ToF-Massenspektrometrie

Kationenspektren wurden an der TU Dresden am MALDI-ToF-Massenspektrometer „biflex IV“ (Bruker Daltonics[®]) aufgenommen. Zur Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde die Software „FlexControl 2.0“ bzw. „FlexAnalysis 2.0“ verwendet. Ein 337 nm N₂-Laser setzt den Analyten frei. Die Beschleunigungsspannung beträgt 19 kV, die Flugstrecke etwa 1 m. Die Kalibrierung des Flugzeitmassenspektrometers erfolgt mit Poly(ethylenglykol)methylether (Durchschnitts-M_n ~2000 g/mol). Die Detektion erfolgt in Reflexion. Die Probenpräparation umfasst zunächst die Herstellung von Stammlösungen (10 g/l) des Polymeren, der Matrixsubstanz und des Salzzusatzes im Lösungsmittel THF. Daraus wurden die Mischungen Matrix/Salz 10:1 und anschließend Matrix(Salz)/Analyt 10:1 hergestellt. 3 μl dieser Lösung werden zur Probenpräparation auf dem Träger benötigt.

Mikrowelle

Für die Mikrowellensynthese stand ein CEM Fokussierte MikrowellenTM Synthese System, Typ Discover, mit selbstregulierender Single Mode Mikrowellenkammer und einem kontinuierlichen Mikrowellenerzeuger mit einer verstellbaren Ausgangsleistung von 0-300 Watt (+/- 30 Watt) zur

Verfügung. Dieses System erlaubt Reaktionen in 10 ml Behältern unter Druck und erhöhten Temperaturen („benchmate“) und bietet ebenso die Möglichkeit für Reaktionsführungen unter Normalbedingungen in Einhalskolben mit einem Volumen von bis zu 50 ml („open-vessel“).

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR Spektren wurden an der TU Dresden am „Bruker DRX 500 P“ mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Chloroform-d₁ bzw. Methanol-d₄ verwendet. Zur Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren wird die ¹H-Breitband-Entkopplung und die DEPT-Technik benutzt. Ausgewertet wurden die Spektren mit Hilfe der Software „Bruker XWINNMR 3.5“ bzw. „Mestre-C 2.3“.

An der Universität Paderborn wurden ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren am Spektrometer AVANCE 500 der Fa. Bruker aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mittels „TOPSPIN 2.0“.

Polarisationsmikroskopie

Zur Untersuchung des Orientierungsverhalten der kettensteifen Makroinitiatoren, sowie der Knäul-Stäbchen-Blockcopolymere in dünnen Schichten, wurde Filme aus Lösungen in Toluol bzw. Chloroform (0.2 Gew% - 0.5 Gew%) mit Hilfe eines Deckgläschen auf Objekträger gestrichen und nach Verdunsten des Lösungsmittels unter einem Polarisationsmikroskop (Orthoplan, Fa. Leitz; Objektiv: 170/-, L 10/0.22 P, UT 16/0.35) betrachtet. Die Proben konnten über einen Heiztisch (Mettler FP 28 Hot Stage, Mettler FP 90 Central Processor) einem Temperaturprogramm (50 – 250 °C) unterworfen werden. Mikroskopieaufnahmen ermöglichte eine CCD-Kamera (JVC TK-C1380 colour video camera, Victoria Company of Japan). Die Auswertung erfolgte mittels „Matrox Inspector 2.2“.

Schmelzpunktbestimmung

Zur Schmelzpunktbestimmung wurde das Gerät „BÜCHI Melting Point B-545“ eingesetzt. Die Wärmeübertragung erfolgt über einen Metallblock. Bei einer Heizrate von 1 K/min werden Schmelzpunkte bis 100 °C mit einer Genauigkeit von +/- 0.3 °C bestimmt.

UV-vis-Spektroskopie

UV-vis-Spektren der Blockcopolymere wurden in Chloroform an einem λ 16 UV/Vis-Spektrophotometer der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

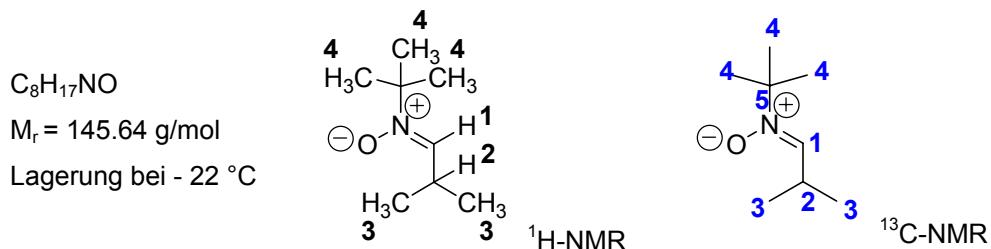
3.3 Synthesevorschriften

3.3.1 Niedermolekulare Verbindungen

N-tert-Butyl-α-isopropylnitron (1)¹³

In einem 1l-Zweihalskolben mit Magnetrührer wurden 360 ml dest. Wasser mittels Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren erfolgte die Zugabe von 25 g (0.24 mol) 2-Methyl-2-nitropropan (gelöst in 40 ml Diethylether), 22.15 ml (0.24 mol) Isobutyraldehyd, 14.31 g (0.27 mol) Ammoniumchlorid und 200 ml dest. Diethylether. Innerhalb 1 h wurden portionsweise 63.9 g (0.98 mol) Zinkpulver zugefügt, welches zuvor mit einer Spatelspitze Kupfersulfat mit Hilfe von Mörser und Pistill fein verrieben wurde. Der Ansatz rührte 5 h im Eisbad und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur. Der Feststoff wurde danach über eine G4-Fritte abfiltriert und das zweiphasige Filtrat im Scheidetrichter getrennt. Der Filterrückstand wurde dreimal mit je 150 ml Methanol gewaschen und die Methanolphase mit der wässrigen Phase vereinigt. Dieses Gemisch wurde daraufhin viermal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 400 ml einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt das Produkt in Form einer hellgelben, leicht ölichen Flüssigkeit, welche bereits bei geringer Abkühlung unter Raumtemperatur zu kristallisieren beginnt.

Ausbeute: 60 %



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 6.57 (d, 1H¹), 3.10 (m, 1H²), 1.42 (s, 9H⁴), 1.04 (d, 6H³, ³J=6.9 Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃)

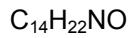
δ [ppm] = 56.25 (C⁵), 28.03 (CH₃⁴), 24.95 (CH²²), 20.03 (CH₃³)

2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) (**2**)¹³

Unter Argonatmosphäre wurden 17.41 g (0.119 mol) *N*-*tert*-Butyl- α -isopropylnitron (**1**) in 60 ml trockenem THF gelöst, mit Argon gespült und mittels Kanüle in einen 1 l-Zweihalskolben mit Argonpolster, Dimrothkühler, Tropftrichter und Magnetrührer überführt. Die Lösung wurde unter Rühren mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C abgekühlt. Anschließend folgte das Zutropfen von 146 ml (0.263 mol) Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (1.8 M in THF) über einen Zeitraum von 35 min. Der Ansatz rührte 1 h im Eisbad, danach über Nacht bei Raumtemperatur. Nun wurden unter erneuter Eisbadkühlung 175 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung zugetropft, wobei weißer Feststoff ausfiel. Durch Zugabe von 480 ml dest. Wasser ließ er sich unter kräftigem Rühren langsam wieder auflösen. Die wässrige Phase wurde von der organischen im Scheidetrichter getrennt und

dreimal mit je 120 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 250 ml einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand - ein orangefarbenes Öl - wurde in 480 ml Methanol gelöst und mittels Eisbad gekühlt. Es folgten die Zugabe von 53 ml konz. Ammoniumhydroxid-Lösung (28 – 30 Gew%) und 2.09 g (0.01 mol) Kupfer^{II}acetat-Monohydrat. Unter fortwährender Eisbadkühlung wurde mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe über einen Zeitraum von 25 min Luft in das Reaktionsgemisch geleitet. Nach Ablauf dieser Zeit und einem Farbumschlag der Lösung von gelb-orange über rot nach dunkelgrün wurde die Luftzufuhr beendet und das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt. Der dunkelbraune, ölige und z.T. feste Rückstand wurde mit 480 ml Chloroform, 480 ml dest. Wasser und 160 ml einer gesättigten Natriumhydrogensulfat-Lösung versetzt. Die entstandenen zwei Phasen wurden im Scheidetrichter voneinander getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 120 ml Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden zweimal mit je 160 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde. Das Rohprodukt - ein dunkelrot-braunes Öl - wurde rasch über eine mit einer ca. 7 cm hohen Kieselgelschicht gefüllten Säule größerer Durchmessers eluiert. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 20:1. Die gelb-orange gefärbte Fraktion wurde gesammelt und das Elutionsmittel i. Vak. entfernt. Auf diese Weise wurde das Radikal als dunkelrotes Öl erhalten, welches bei Temperaturen unterhalb 4 °C fest wird.

Ausbeute: 86 %



M_r = 220.32 g/mol

Lagerung bei – 22 °C

Elementaranalyse

Soll:	C 76.32 %	H 10.07 %	N 6.36 %
Ist:	C 76.57 %	H 10.09 %	N 6.03 %

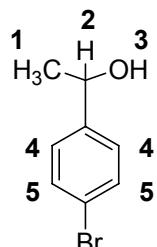
1-(4-Bromphenyl)ethylhydroxid (17)¹⁰¹

15 g (75.4 mmol) p-Bromacetophenon wurden in 40 ml trockenem Diethylether gelöst und unter Argonatmosphäre zu einer kräftig gerührten Suspension von 1 g (26.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml trockenem Ether gegeben. Nach 3 h Röhren bei RT wurden zunächst langsam 30 ml dest. Wasser gefolgt von 10 ml 1N Salzsäure zugegeben. Organische und wässrige Phase wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase drei mal mit je 30 ml

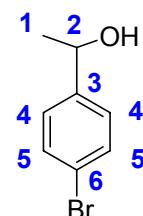
Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden daraufhin mehrmals mit jeweils kleinen Mengen dest. Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet. Das farblose Öl, welches nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückblieb, wurde ohne weitere Reinigungsschritte weiter umgesetzt.

Ausbeute: 96 %

C_8H_9BrO
 $M_r = 201.06 \text{ g/mol}$
Lagerung bei 3-6 °C



$^1\text{H-NMR}$



$^{13}\text{C-NMR}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 7.43 (d, 2H, aromat. CH^5), 7.19 (d, 2H, aromat. CH^4), 4.80 (m, 1H 2), 2.32 (s, 1H 3), 1.42 (d, 3H 1 , $^3J=6.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 144.67 (aromat. C 3), 131.44 (aromat. CH 5), 127.07 (aromat. CH 4), 121.03 (aromat. C 6), 69.63 (CH 2), 25.13 (CH $_3$ 1)

Elementaranalyse

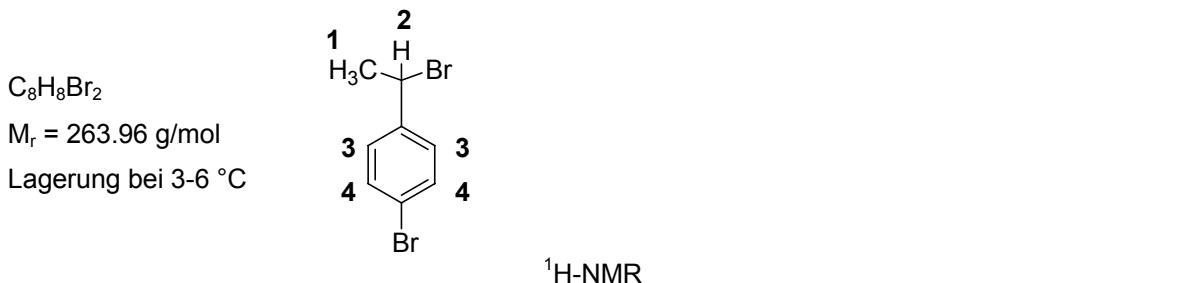
Soll:	C 47.79 %	H 4.51 %
Ist:	C 46.60 %	H 4.60 %

1-(4-Bromphenyl)ethylbromid (18)¹⁰¹

5 g (25 mmol) des farblosen Öls wurden in 50 ml trockenem Toluol, versetzt mit 0.2 ml trockenem Pyridin) gelöst und nach und nach mit 3 g (11 mmol) Phosphortribromid versetzt. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in destilliertes Wasser getropft. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, drei mal mit dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt

säulenchromatographisch über Kieselgel (Elutionsmittel *n*-Hexan) gereinigt. Es wurden 4 g eines farblosen Öls isoliert.

Ausbeute: 89 %



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 7.47 (d, 2H, aromat.CH⁴), 7.31 (d, 2H, aromat.CH³), 5.15 (m, 1H²), 2.01 (d, 3H¹, ³J=6.9 Hz)

2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-Brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*p*BrStTIPNO) (16)

Variante A)

Hinweis: Das Lösungsmittelgemisch dest. Toluol/abs. Ethanol 1:1 wurde vor Gebrauch mindestens 30 min über NaBH₄ gerührt.

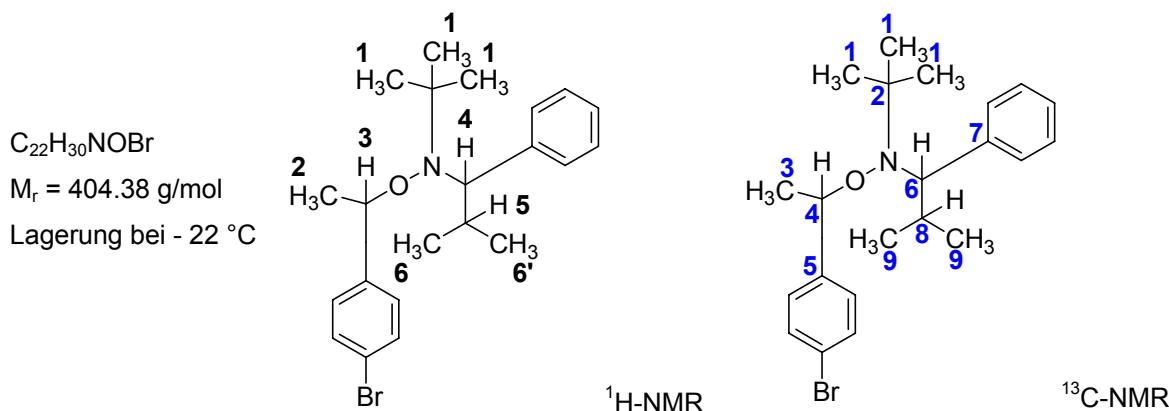
In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Argonpolster und Magnetrührer wurden 2.022 g (9.08 mmol) 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (**2**) eingewogen. Nach Zugabe von 5.9 ml (45.2 mmol) *p*-Bromstyrol und 12.98 g (45.2 mmol) Mangan^{II}acetat-Dihydrat wurde unter Wasserbadkühlung und kräftigem Rühren das Lösungsmittelgemisch zugegeben. Über eine Kanüle wurde für 5 min Argon in das Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend wurden innerhalb von 30 min portionsweise 3.42 g (90.4 mmol) Natriumborhydrid zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemperatur, also einer Gesamtreaktionszeit von 1 h, wurde der Feststoff über eine G4-Fritte abfiltriert und zweimal mit je 150 ml Dichlormethan gewaschen. Das dunkelbraune, klare Filtrat wurde mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Teilweise wurde es notwendig, den dabei ausfallenden Feststoff vor der weiteren Aufarbeitung abzutrennen. Die Dichlormethanphase wurde mit 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die vereinten wässrigen Phasen mit 100 ml Dichlormethan rückextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittelgemisch i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt - eine hellgelbe bis orange farbene, ölige Flüssigkeit - wurde in wenig *n*-Hexan gelöst und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel diente eine Mischung aus *n*-Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 100:1. Nach Abzug des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man das Produkt in Form eines hochviskosen farblosen Öls. Gelang es säulenchromatographisch nicht, unumgesetztes *p*-Bromstyrol vom Produkt zu trennen, schloss sich dessen Entfernung i. Vak. mit Hilfe einer Ölzpumpe an. Die Dauer dieser Behandlung sollte

jedoch einen Zeitraum von maximal 48 h nicht überschreiten, um den Initiatorverlust gering zu halten.

Ausbeute: 57 %

Variante B)¹⁴⁴

In einer 50 ml-Stickstoffvorlage mit Septum und Magnetrührer wurden 4.054 g (15.3 mmol) 1-(4-Bromphenyl)ethylbromid (**18**) und 3.76 g (17.0 mmol) 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (**2**) eingewogen. Der Ansatz wurde anschließend mit 25 ml trockenem Toluol, 0.027 g (0.19 mmol) CuBr, 0.798 g (12.6 mmol) Cu und 0.121 g (0.8 mmol) Bipyridin versetzt und 40 min mit Argon gespült. Die Reaktionszeit betrug 12 h bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C. Das Reaktionsgemisch wurde zur Entfernung der Kupfer-Komponenten mit *n*-Hexan über Aluminiumoxid (aktiv neutral) eluiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt gemäß den Bedingungen aus Variante A) säulenchromatographisch gereinigt.



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

Hinweis: Die Bezeichnung der Diastereomere mit „a“ bzw. „b“ wurde willkürlich festgelegt.

δ [ppm] = 7.6 – 6.8 (m, 18H, aromat. CH^{a,b}), 4.90 – 4.85 (m, 2H^{3a,3b}), 3.40 (d, 1H^{4b}, ³J=10.6 Hz), 3.30 (d, 1H^{4a}, ³J=10.8 Hz), 2.30 (m, 1H^{5b}), 1.59 (d, 3H^{2b}, ³J=6.6 Hz), 1.50 (d, 3H^{2a}, ³J=6.6 Hz), 1.41 (m, 1H^{5a}), 1.28 (d, 3H^{6b}, ³J=6.4 Hz), 1.03 (s, 9H^{1a}), 0.92 (d, 3H^{6a}, ³J=6.3 Hz), 0.76 (s, 9H^{1b}), 0.53 (d, 3H^{5b}, ³J=6.6 Hz), 0.25 (d, 3H^{6a}, ³J=6.6 Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere)

δ [ppm] = 144.78 (C⁷), 144.32 (C⁷) 142.06 (C⁴), 131.37 (aromat.C), 131.17 (aromat.C), 130.88 (aromat. C), 130.78 (aromat.C), 128.73 (aromat. C), 128.63 (aromat.C), 127.24 (aromat.C), 127.14 (aromat.C), 126.38 (aromat.C), 126.25 (aromat.C), 82.90 (CH⁴), 81.99 (CH⁴), 72.13 (CH⁶), 72.10 (CH⁶), 60.52 (C²), 60.41 (C²), 31.99 (CH⁸), 31.76 (CH⁸), 28.36 (CH₃¹), 28.20 (CH¹), 23.19 (CH₃³), 22.00 (CH⁹), 21.88 (CH₃⁹), 21.11(CH₃⁹), 21.04 (CH₃⁹)

Elementaranalyse

Soll:	C 65.34 %	H 7.48 %	N 3.46 %	Br 19.76 %
Ist:	C 65.32 %	H 7.51 %	N 2.89 %	Br 18.70 %

$$R_f (\text{DC, } n\text{-Hexan:Ethylacetat 100:1}) = 0.26$$

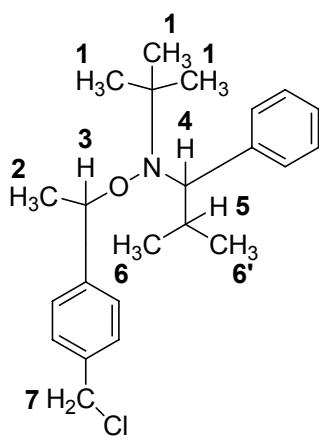
2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-chlormethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*BnC/TIPNO*) (4)

Hinweis: Das Lösungsmittelgemisch dest. Toluol/abs. Ethanol 1:1 wurde vor Gebrauch mindestens 30 min über NaBH₄ gerührt.

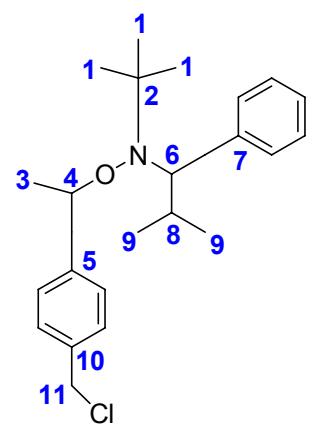
In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Argonpolster und Magnetrührer wurden 2.0 g (9.2 mmol) 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (**2**) eingewogen. Nach Zugabe von 6.3 ml (45.2 mmol) frisch destilliertem 4-Vinylbenzylchlorid und 12.84 g (45.2 mmol) Mangan^{III}acetat-Dihydrat wurde unter Wasserbadkühlung und kräftigem Rühren 360 ml des Lösungsmittelgemisches zugegeben. Über eine Kanüle wurde 5 min Argon in das Reaktionsgemisch geleitet. Anschließend wurden innerhalb von 30 min portionsweise 3.428g (92.0 mmol) Natriumborhydrid zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur, wurde der Feststoff über eine G4-Fritte abfiltriert und zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Das dunkelbraune, klare Filtrat wurde mit 200 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die Dichlormethanphase wurde mit 200 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die vereinten wässrigen Phasen mit 100 ml Dichlormethan rückextrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt - eine gelbe, ölige Flüssigkeit - wurde in wenig *n*-Hexan gelöst und säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel diente zunächst *n*-Hexan zur Entfernung des größten Teils unumgesetzten Monomers, gefolgt von einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Dichlormethan, dessen Zusammensetzung von 9:1 über 6:1 auf 3:1 während der Reinigung verändert wurde. Nach Abzug des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man das Produkt in Form eines farblosen Öls.

Ausbeute: 65 %

C₂₃H₃₂ClNO
M_r = 373.22 g/mol
Lagerung bei - 22 °C



¹H-NMR



¹³C-NMR

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

Hinweis: Die Bezeichnung der Diastereomere mit „a“ bzw. „b“ wurde willkürlich festgelegt.

δ [ppm] = 7.4 – 7.1 (m, 18H, aromat. CH^{a,b}), 4.91 (q+q, 2H^{3a,3b}), 4.60 (s, 2H^{7a}), 4.57 (s, 2H^{7b}), 3.41 (d, 1H^{4b}, ³J=10.6 Hz), 3.30 (d, 1H^{4a}, ³J=10.7 Hz), 2.32 (m, 1H^{5b}), 1.61 (d, 3H^{2b}, ³J=6.6 Hz), 1.53 (d, 3H^{2a}, ³J=6.6 Hz), 1.38 (m, 1H^{5a}), 1.29 (d, 3H^{6b}, ³J=6.4 Hz), 1.03 (s, 9H^{1a}), 0.91 (d, 3H^{6a}, ³J=6.3 Hz), 0.77 (s, 9H^{1b}), 0.53 (d, 3H^{6b}, ³J=6.6 Hz), 0.22 (d, 3H^{6a}, ³J=6.6 Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere)

δ [ppm] = 146.05 (C⁷), 145.25 (C¹⁰), 142.31 (C⁵), 135.67 – 126.17 (aromat. C), 83.12 (CH⁴), 82.22 (CH⁴), 72.10 (CH⁶), 72.08 (CH⁶), 60.49 (C²), 60.42 (C²), 46.18 (CH₂¹¹), 46.00 (CH₂¹¹), 31.98 (CH⁸), 31.66 (CH⁸), 28.36 (CH₃¹), 28.18 (CH₃¹), 24.66 (CH₃³), 23.07 (CH₃³), 22.07 (CH₃⁹), 21.89 (CH₃⁹), 21.11 (CH₃⁹), 21.02 (CH₃⁹)

IR

ν [cm⁻¹] = 3088 (Aromat), 3060 (Aromat), 3025 (Aromat), 2973 (ν CH₂), 2868 (ν CH₂), 1486 (δ CH₂), 1450 (δ CH₂), 1387 (*t*-Bu), 1362 (*t*-Bu), 1061 (ν CO), 946 (aliph. N-Oxid), 702 (monosubst. Aromat)

Elementaranalyse

Soll:	C 74.02 %	H 8.64 %	N 3.75 %
Ist:	C 74.22 %	H 8.76 %	N 3.54 %

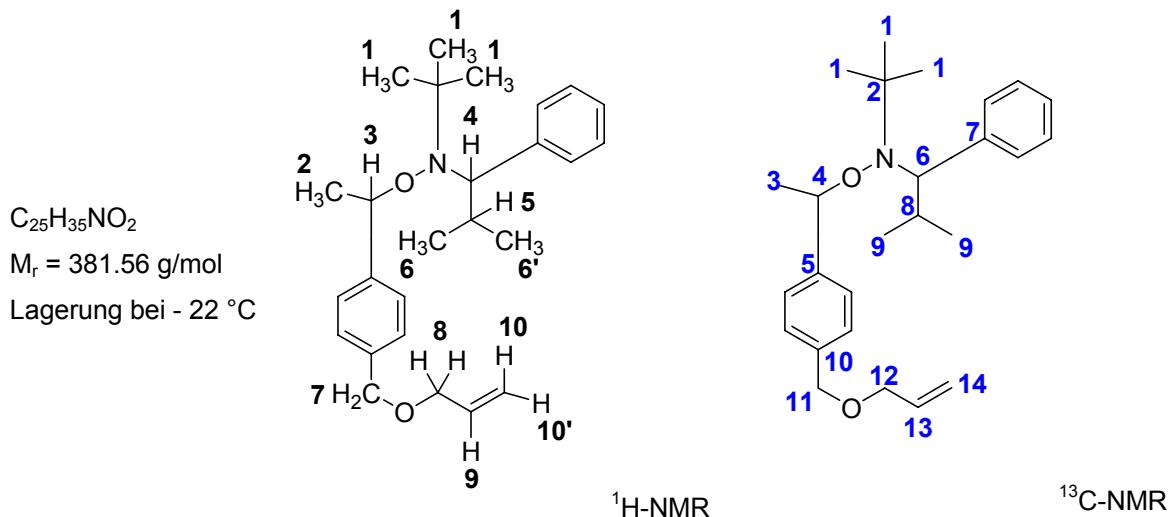
R_f (DC, *n*-Hexan:Dichlormethan 3:1) = 0.36

**2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-allyloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan,
(Ally/TIPNO) (5)¹³¹**

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Dimrothküller wurde eine Lösung von 0.36 ml (5.3 mmol, 150 mol% bzgl. *BnC/TIPNO* (4)) Allylalkohol in 5 ml trockenem THF unter Eisbadkühlung mit 0.32 g Natriumhydrid (8.0 mmol, 225 mol% bzgl. *BnC/TIPNO* (4), 60% Dispersion in Mineralöl) versetzt und bei Raumtemperatur 15 min unter Argonatmosphäre gerührt. Tropfenweise wurde anschließend eine Lösung von 1.33 g (3.6 mmol) *BnC/TIPNO* (4) in 5 ml trockenem THF zugegeben und die Reaktionsmischung 48 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlung und Entfernung flüchtiger Bestandteile am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand zwischen je 20 ml dest.

Wasser und Chloroform getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurden 0.9 g (2.2 mmol) des NMR-spektroskopisch reinen Produkts als gelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 61 %



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

Hinweis: Die Bezeichnung der Diastereomere mit „a“ bzw. „b“ wurde willkürlich festgelegt.

δ [ppm] = 7.4 – 7.1 (m, 18H, aromat. CH^{a,b}), 5.94 (m, 2H^{9a,9b}), 5.29 (d, 2H^{10a,10b}, ³J=17.2 Hz), 5.19 (d, 2H^{10a,10b}, ³J=10.4 Hz), 4.90 (q+q, 2H^{3a,3b}), 4.53 (s, 2H^{7a}), 4.48 (s, 2H^{7b}), 4.01 (m, 4H^{8a,8b}), 3.40 (d, 1H^{4b}, ³J=10.6 Hz), 3.28 (d, 1H^{4a}, ³J=10.7 Hz), 2.31 (m, 1H^{5b}), 1.60 (d, 3H^{2b}, ³J=6.6 Hz), 1.52 (d, 3H^{2a}, ³J=6.6 Hz), 1.37 (m, 1H^{5a}), 1.29 (d, 3H^{6b}, ³J=6.3 Hz), 1.03 (s, 9H^{1a}), 0.91 (d, 3H^{6a}, ³J=6.3 Hz), 0.76 (s, 9H^{1b}), 0.53 (d, 3H^{6b}, ³J=6.6 Hz), 0.20 (d, 3H^{6a}, ³J=6.6 Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere)

δ [ppm] = 145.22 (C⁷), 144.47 (C¹⁰), 142.46 (C⁵), 137.22 – 126.67 (aromat. C), 134.83 (CH¹³), 117.07 (CH₂¹⁴), 83.31 (CH⁴), 82.53 (CH⁴), 72.23 (CH⁶), 72.17 (CH⁶), 72.08 (CH₂¹¹), 71.98 (CH₂¹¹), 71.20 (CH₂¹²), 70.90 (CH₂¹²), 60.52 (C²), 60.43 (C²), 32.02 (CH⁸), 31.63 (CH⁸), 28.41 (CH₃¹), 28.25 (CH₃¹), 24.68 (CH₃³), 23.14 (CH₃³), 22.16 (CH₃⁹), 21.96 (CH₃⁹), 21.14 (CH₃⁹), 21.05 (CH₃⁹)

IR

ν [cm⁻¹] = 3023 (Aromat), 2925 (ν CH₂), 2860 (ν CH₂), 1449 (δ CH₂), 1418 (δ CH₂), 1386 (*t*-Bu), 1362 (*t*-Bu), 1063 (ν CO), 921 (aliph. *N*-Oxid), 702 (monosubst. Aromat)

Elementaranalyse

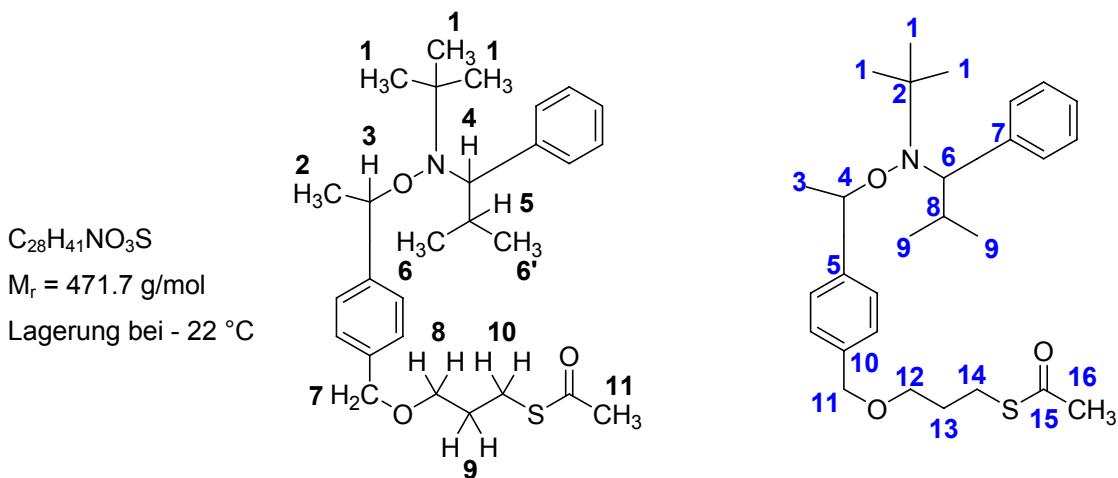
Soll: C 79.59 % H 9.90 % N 3.20 %

Ist: C 77.23 % H 9.15 % N 3.17 %

**2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-propylthioacetoxyethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan
ThioAcTIPNO (6)**

Eine Lösung von 1.7 g (4.5 mmol) Ally/TIPNO (**5**) in 17.5 ml Chloroform wurde in einem 50 ml-Einhalskolben mit Dimrothkühler unter Rühren mit 0.65 ml (8.9 mmol) Thioessigsäure und 0.05 g (0.3 mmol) AIBN versetzt und 24 h bei 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurden 50 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugetropft. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase viermal mit je 30 ml Petrolether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit 150 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) und 2 g der reinen Substanz in Form eines hellgelben Öls isoliert.

Ausbeute: 62 %



¹H-NMR

¹³C-NMR

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

Hinweis: Die Bezeichnung der Diastereomere mit „a“ bzw. „b“ wurde willkürlich festgelegt.

δ [ppm] = 7.4 – 7.1 (m, 18H, aromat. CH^{a,b}), 4.90 (q+q, 2H^{3a,3b}), 4.50 (s, 2H^{7a}), 4.46 (s, 2H^{7b}), 3.50 (m, 4H^{8a,8b}), 3.40 (d, 1H^{4b}, ³J=10.6 Hz), 3.29 (d, 1H^{4a}, ³J=10.7 Hz), 2.97 (m, 4H^{10a,10b}), 2.33 (m, 1H^{5b}), 2.30 (s+s, 6H^{11a,11b}), 1.87 (m, 4H^{9a,9b}), 1.60 (d, 3H^{2b}, ³J=6.6 Hz), 1.52 (d, 3H^{2a}, ³J=6.6 Hz), 1.35 (m, 1H^{5a}), 1.29 (d, 3H^{6b}, ³J=6.3 Hz), 1.03 (s, 9H^{1a}), 0.92 (d, 3H^{6a}, ³J=6.3 Hz), 0.77 (s, 9H^{1b}), 0.53 (d, 3H^{6b}, ³J=6.6 Hz), 0.20 (d, 3H^{6a}, ³J=6.6Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere)

δ [ppm] = 145.21 (C⁷), 144.45 (C¹⁰), 142.45 (C⁵), 137-27 – 126.16 (aromat. C), 82.47 (CH⁴), 82.24 (CH⁴), 72.90 (CH₂¹¹), 72.84 (CH₂¹¹), 72.21 (CH⁶), 72.18 (CH⁶), 68.93 (CH₂¹²), 68.42 (CH₂¹²), 60.51

(C²), 60.44 (C²), 32.02 (CH⁸), 31.93 (CH⁸), 31.73 (CH₃¹⁵), 31.66 (CH₃¹⁵), 29.53 (CH₂¹⁴) 28.40 (CH₃¹), 28.25 (CH₃¹), 26.13 (CH₂¹³), 24.69 (CH₃³), 23.09 (CH₃³), 22.09 (CH₃⁹), 21.95 (CH₃⁹), 21.14 (CH₃⁹), 21.08 (CH₃⁹)

IR

ν [cm⁻¹] = 3059 (Aromat), 3024 (Aromat), 2975 (ν CH₂), 2925 (ν CH₂), 2867 (ν CH₂), 1694 (R(C=O)SR'), 1453 (δ CH₂), 1418 (δ CH₂), 1387 (*t*-Bu), 1362 (*t*-Bu), 1062 (ν CO), 949 (aliph. *N*-Oxid), 824, (1,4-Disubst.), 703 (monosubst. Aromat)

Elementaranalyse

Soll:	C 71.30 %	H 8.76 %	N 2.97 %	S 6.80 %
Ist:	C 71.87 %	H 8.56 %	N 2.99 %	S 4.34 %

R_f (DC, *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1) = 0.786

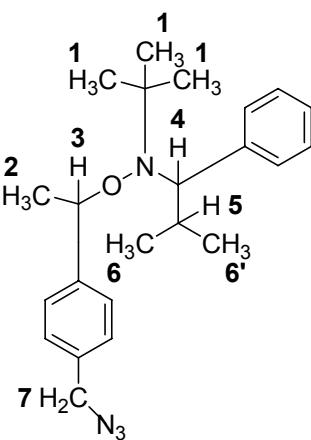
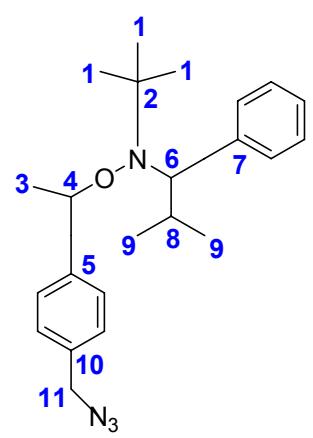
2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-azidomethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (AzTIPNO) (33)¹³²

Sicherheitsvorkehrungen: Kunststoffspatel verwenden! Reaktionsapparatur und Rotationsverdampfer mit Explosionsschutzwand abschirmen! Wasserbad des Rotationsverdampfers auf max. 30 °C erwärmen!

In einem 50 ml-Zweihalskolben wurden 1.558 g (4.2 mmol) *BnCITIPNO* (**4**) in 20 ml DMSO gelöst, 10 min mit Argon gespült und anschließend mit 100 mg 18-K-6 versetzt. Nach Zugabe von 0.813 g (12.5 mmol) Natriumazid wurde auf 60 °C erhitzt, der Rückflusskühler mit einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehen. Nach 18 h Röhren wurde der Ansatz mit 150 ml dest. Wasser versetzt, dreimal mit je 40 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinten organischen Phasen zweimal mit je 60 ml dest Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan:Dichlormethan 1:1 sukzessive 1:2 wurden 1.036 g (2.7 mmol) eines farblosen hochviskosen Öls isoliert.

Ausbeute: 64 %

C₂₃H₃₂N₄O
M_r = 380.53 g/mol
Lagerung bei - 22 °C

¹H-NMR¹³C-NMR

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

Hinweis: Die Bezeichnung der Diastereomere mit „a“ bzw. „b“ wurde willkürlich festgelegt.

δ [ppm] = 7.5 – 7.1 (m, 18H, aromat. CH^{a,b}), 4.93 (q+q, 2H^{3a,3b}), 4.33 (s, 2H^{7a}), 4.32 (s, 2H^{7b}), 3.43 (d, 1H^{4b}, ³J=10.6 Hz), 3.30 (d, 1H^{4a}, ³J=10.7 Hz), 2.33 (m, 1H^{5b}), 1.63 (d, 3H^{2b}, ³J=6.6 Hz), 1.54 (d, 3H^{2a}, ³J=6.6 Hz), 1.33(m, 1H^{5a}), 1.29 (d, 3H^{6b}, ³J=6.3 Hz), 1.05 (s, 9H^{1a}), 0.91 (d, 3H^{6a}, ³J=6.3 Hz), 0.77 (s, 9H^{1b}), 0.54 (d, 3H^{6b}, ³J=6.6 Hz), 0.22 (d, 3H^{6a}, ³J=6.6 Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere)

δ [ppm] = 145.95 (C⁷), 145.29 (C¹⁰), 142.36 (C⁵), 134.11-126.17 (aromat.C), 83.12 (CH⁴), 82.46 (CH⁴), 72.16 (CH⁶), 72.07 (CH⁶), 60.55 (C²), 60.38 (C²), 54.64 (CH₂¹¹), 54.58 (CH₂¹¹), 31.99 (CH⁸), 31.62 (CH⁸), 28.35 (CH₃¹), 28.18 (CH₃¹), 24.58 (CH₃³), 23.10 (CH₃³), 22.02 (CH₃⁹), 21.92 (CH₃⁹), 21.13 (CH₃⁹), 20.97 (CH₃⁹)

IR

ν [cm⁻¹] = 3088 (Aromat), 3060 (Aromat), 3025 (Aromat), 2973 (ν CH₂), 2868 (ν CH₂), 2098 (-N₃) 1452 (δ CH₂), 1361 (*t*-Bu), 1061 (ν CO)

R_f (DC, *n*-Hexan:Dichlormethan 1:2) = 0.43 bzw. 0.48

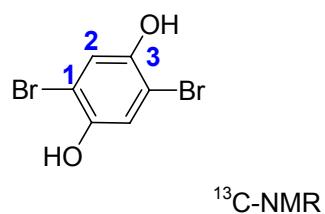
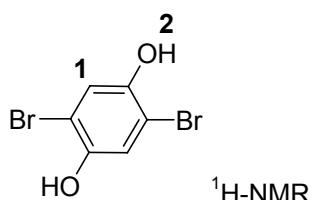
2,5-Dibromhydrochinon (19)¹³³

In einem 100 ml-Zweihalskolben wurden 5 g (45.4 mmol) Hydrochinon in 45 ml Eisessig gelöst und unter Eisbadkühlung über einen Tropftrichter mit einer Mischung von 4.6 ml (90.8 mmol) Brom in 10 ml Eisessig versetzt. Nach 3 h Rühren bei 35 °C wurde der Ansatz filtriert und der gebildete Feststoff mit wenig gekühlten Eisessig gewaschen. Das Filtrat wurde eingeengt und für weitere 12 h zur Kristallisation des Rohproduktes aufbewahrt. Auch der auf diese Weise gewonnene Niederschlag wurde nach dem soeben beschriebenen Verfahren isoliert und die hierbei anfallende Mutterlauge ein letztes Mal eingeengt, über Nacht aufbewahrt und daraus zum dritten Mal Feststoff gewonnen. Umkristallisation der vereinigten Fraktionen aus Eisessig lieferte das reine Produkt.

Ausbeute: 65 %

Smp.: 187 °C

C₆H₄Br₂O₂
M_r = 267.90g/mol
Lagerung bei 3-6 °C



¹H-NMR (300 MHz, DMSO)

δ [ppm] = 9.80 (s, 2H²), 7.03 (s, 2H¹)

¹³C-NMR (500 MHz, DMSO)

δ [ppm] = 147.77 (C³), 119.94 (CH²), 108.73 (C¹)

Elementaranalyse

Soll: C 26.90 % H 1.50 %

Ist: C 24.52 % H 1.52 %

GC-MS (Bedingungen, berechnet für C₆H₄Br₂O₂, m/z = 268)

m/z [%] = 266(70), 267(7), 268(100) [M]⁺ 269(13), 270(58), 271(13)

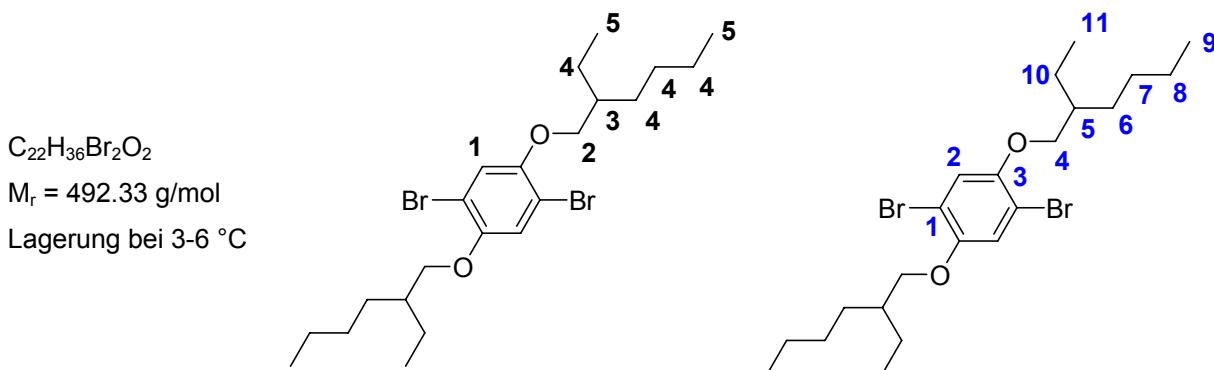
1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (20)

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Dimrothkühler wurden 3.954 g (14.7 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon (**19**) unter Einleiten von Argon bei RT in einer Lösung von 8.288 g (60.0 mmol) Kaliumcarbonat in 200 ml abs. Ethanol gelöst. Anschließend wurde auf 60 °C erhitzt und tropfenweise 7.0 ml (39.4 mmol) 2-Ethylhexylbromid zugegeben. Der Ansatz rührte bei 80°C über einen Zeitraum von 4 Tagen.

Es folgte die Zugabe von 100 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung, sowie die 5-fache Extraktion der wässrigen Phase mit jeweils 100 ml *n*-Hexan. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Zur Entfernung des überschüssigen 2-Ethylhexylbromids aus dem Rohprodukt, wurde der Rückstand in 55 ml einer Ethanol/dest. Wasser-Mischung (5:1) gelöst, mit 5 g (47.0 mmol) Natriumcarbonat und 10 ml (79.0 mmol) *N,N*-Dimethylamin (40%ige Lösung in Wasser) versetzt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der Ansatz fünfmal mit jeweils 50 ml *n*-Hexan extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel und lieferte 5.474 g farbloses Öl. Als Elutionsmittel wurden zunächst 200 ml reines *n*-Hexan, anschließend 500 ml *n*-Hexan/Ethylacetat 100:1 verwendet.

Ausbeute: 75 %



¹H-NMR¹³C-NMR¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 7.07 (s, 2H¹), 3.82 (d, 4H², ³J = 5.6 Hz), 1.73 (m, 2H³), 1.54-1.30 (m, 16 H⁴), 0.91 (m, 12H⁵)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 150.14 (C³), 118.13 (CH²), 111.02 (C¹), 72.47 (CH₂⁴), 39.39 (CH⁵), 30.42 (CH₂⁶), 29.01 (CH₂⁷), 23.84 (CH₂¹⁰), 23.01 (CH₂⁸), 14.08 (CH₃⁹), 11.14 (CH₃¹¹)

Elementaranalyse

Soll: C 53.67 % H 7.37 %

Ist: C 53.78 % H 7.58 %

GC-MS

m/z [%] = 494(46), 492(100) [M]⁺, 490(44)

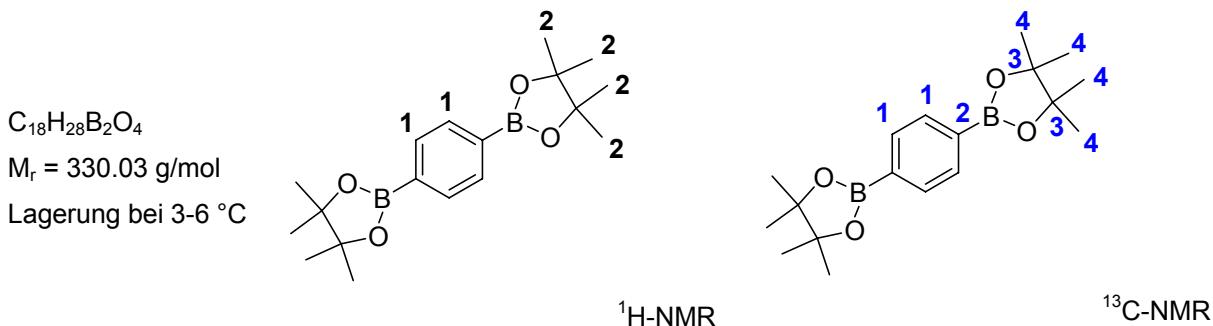
R_f (DC, n-Hexan) = 0.3

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (24)

In einen 100 ml-Zweihalskolben wurden unter Inertgasatmosphäre 0.412 g (0.52 mmol) PdCl₂(dpdf), 5.2 g (52.8 mmol) Kaliumacetat und 4.8 g (16.8 mmol) Bis-(pinacolato)-diboran eingewogen. Anschließend wurden 2.0 g (8.4 mmol) 1,4-Dibrombenzol sowie 40 ml trockenes 1,4-Dioxan zugefügt. Nach 24 h Röhren bei 100 °C und anschließend einer Nacht bei RT, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (Elutionsmittel: n-Hexan:Ethylacetat 50:1) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden zur Feinreinigung des Produkts, Spuren von Verunreinigungen durch Waschen mit wenig n-Hexan herausgelöst. Das in n-Hexan unlösliche Produkt wird als weißer kristalliner Feststoff abgesaugt und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 78 %

Smp.: 236 °C



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

$$\delta \text{ [ppm]} = 7.79 \text{ (s, } 4\text{H}^1\text{), } 1.34 \text{ (s, } 24\text{H}^2\text{)}$$

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃)

$$\delta \text{ [ppm]} = 133.86 \text{ (CH/C}^{1/2}\text{), } 83.84 \text{ (C}^3\text{), } 24.85 \text{ (CH}_3\text{)}^4$$

Elementaranalyse

Soll: C 65.51 % H 8.55 %

Ist: C 67.64 % H 9.64 %

GC-MS (Bedingungen, berechnet für C₁₈H₂₈B₂O₄, m/z = 330)

m/z(%) = 331(19), 330(100) [M]⁺, 329(59)

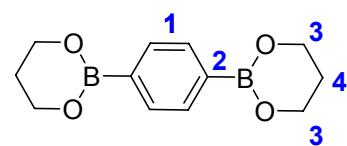
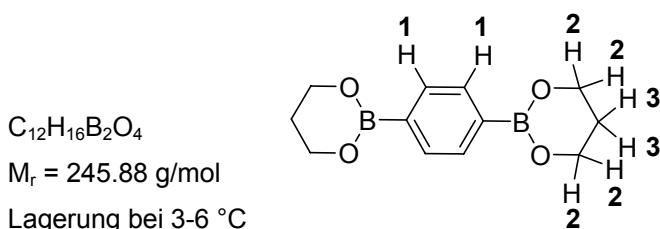
R_f (DC: n-Hexan/Ethylacetat 6:1) = 0.357

Benzol-1,4-bis-(boronsäurepropandiolester) (23)⁵²

In einem ausgeheizten 250 ml-Zweihalskolben mit Dimrothkühler wurde unter Argonatmosphäre eine Grignard-Lösung aus 1.06 g (43.6 mmol) Magnesium, 50 ml trockenem THF und 5 g (21.2 mmol) 1,4-Dibrombenzol (in 8 ml trockenem THF) hergestellt. Nach 10 h Erhitzen unter Rückfluss wurde auf 0 °C abgekühlt und 5 ml (44.8 mmol) Trimethylborat langsam zugetropft. Der Ansatz rührte über Nacht bei RT. Nach der Zugabe von 12 ml dest. Toluol und 3.18 ml (44.0 mmol) 1,3-Propandiol wurde weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt bevor die Suspension nach Abkühlen auf RT filtriert wurde. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit Toluol gewaschen. Aus dem Filtrat wurde durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. das Rohprodukt isoliert, welches anschließend durch Umkristallisation aus Diethylether aufgearbeitet wurde. Das Produkt wurde in Form farbloser Kristalle isoliert.

Ausbeute: 16 %

Smp.: 224 °C

¹H-NMR¹³C-NMR¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 7.73 (s, 4H, aromat. CH¹), 4.15 (t, 8H², ³J = 5.5 Hz), 2.04 (m, 4H³)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 132.70 (aromat. CH/C^{1/2}), 61.95 (CH₂²), 27.39 (CH₂³)

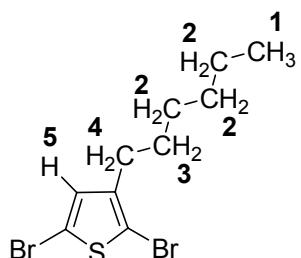
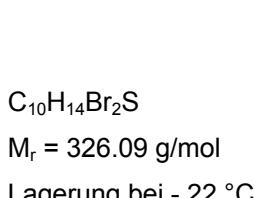
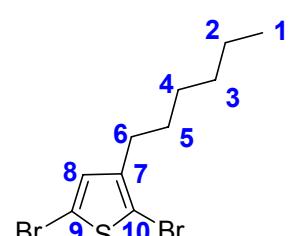
GC-MS (Bedingungen, berechnet für C₁₂H₁₆B₂O₄, m/z = 246)

m/z(%) = 248(2), 247(13), 246(100) [M]⁺, 245(45), 244(5)

2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (27)⁷⁷

Ein 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Dimrothkühler und Argonballon wurde i. Vak. ausgeheizt. Darin wurden 5 g (29.7 mmol) 3-Hexylthiophen in 40 ml dest. Chloroform/Eisessig (1:1) gelöst und unter Argonzufuhr, Eisbadkühlung und Ausschluss von Licht (Aluminiumfolie) innerhalb von 10 min mit 11.1 g (62.4 mmol (210 mol%)) N-Bromsuccinimid versetzt. Nach 30 min bei 0 °C wurde 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss mit dem gleichen Volumen dest. Wasser versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wurde einmal mit 35 ml 5 %iger Kaliumhydroxid-Lösung und zweimal mit je 20 ml dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographischer Reinigung mit n-Hexan über Kieselgel wurde das Produkt als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 87 %

¹H-NMR¹³C-NMR

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 6.76 (s, 1H⁵), 2.49 (t, 2H⁴, ³J=7.6 Hz), 1.52 (m, 2H³), 1.29 (m, 6H²), 0.88 (t, 3H¹, ³J=6.6 Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 142.97 (C⁷), 130.93 (CH⁸), 110.27 (C⁹), 107.89 (C¹⁰), 31.55 (CH₂³), 29.53 (CH₂⁵), 29.46 (CH₂⁴), 28.77 (CH₂⁶), 22.55 (CH₂²), 14.07 (CH₃¹)

Elementaranalyse

Soll:	C 36.83 %	H 4.33 %	S 9.83 %	Br 49.01 %
Ist:	C 38.25 %	H 4.35 %	S 10.08 %	Br 47.55 %

R_f (DC, n-Hexan) = 0.58

2-Brom-3-hexylthiophen (28)**Variante A)⁷⁷**

Ein 50 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Dimrothkühler und Argonballon wurde i. Vak. ausgeheizt. Darin wurden 5 g (29.7 mmol) 3-Hexylthiophen in 40 ml dest. Chloroform/Eisessig (1:1) gelöst und unter Argonzufuhr, Eisbadkühlung und Ausschluss von Licht (Aluminiumfolie) innerhalb von 10 min mit 5.55 g (31.2 mmol (110 mol%)) N-Bromsuccinimid versetzt. Nach 30 min bei 0 °C wurde 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss mit dem gleichen Volumen dest. Wasser versetzt und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase wurde einmal mit 35 ml 5 %iger Kaliumhydroxid-Lösung und zweimal mit je 20 ml dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographischer Reinigung mit n-Hexan über Kieselgel wurde das Produkt als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 91 %

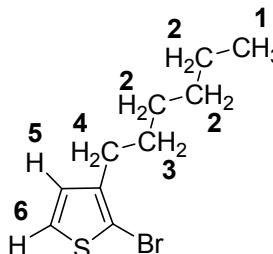
Variante B)¹³⁴

In einem 100 ml-Zweihalskolben wurden unter Eisbadkühlung 3.8 g (22.6 mmol) 3-Hexylthiophen in 40 ml THF portionsweise mit 4.02 g (22.7 mmol (110 mol%)) N-Bromsuccinimid versetzt. Nach 1 h Rühren bei 0 °C wurde der Ansatz mit 20 ml dest. Wasser versetzt und vier mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit je 20 ml 10 %iger wässriger Natriumthiosulfat-Lösung, 10 %iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung und dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat, dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak.

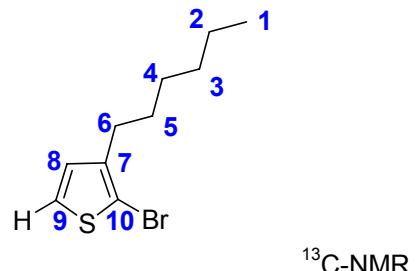
und säulenchromatographischer Reinigung mit *n*-Hexan über Kieselgel wurde das Produkt als farbloses Öl isoliert.

Ausbeute: 82 %

$C_{10}H_{15}BrS$
 $M_r = 247.20 \text{ g/mol}$
Lagerung bei - 22 °C



$^1\text{H-NMR}$



$^{13}\text{C-NMR}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 7.17 ppm (d, 1H⁶, ³J = 5.6 Hz), 6.79 ppm (d, 1H⁵, ³J = 5.6 Hz), 2.56 ppm (t, 2H⁴), 1.56 ppm (m, 2H³), 1.32 ppm (m, 6H²), 0.89 ppm (m, 3H¹)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 141.94 (C⁷), 128.21 (CH⁹), 125.09 (CH⁸), 108.76 (C¹⁰), 31.60 (CH₂³), 29.69 (CH₂⁵), 29.37 (CH₂⁴), 28.88 (CH₂⁶), 22.58 (CH₂²), 14.08 (CH₃¹)

Elementaranalyse

Soll:	C 48.59 %	H 6.12 %	S 12.97 %	Br 32.32 %
Ist:	C 48.91 %	H 6.37 %	S 13.04 %	Br 31.68 %

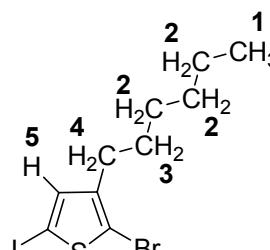
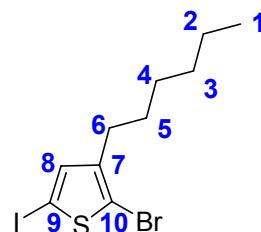
R_f (DC, *n*-Hexan) = 0.57

2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen (29)¹³⁴

In einem 100 ml-Zweihalskolben wurde eine kräftig gerührte Lösung von 5 g (20.2 mmol) 2-Brom-3-hexylthiophen in 50 ml Dichlormethan bei 0 °C portionsweise mit 2.84 g (11.2 mmol) Iod und 3.93 g (12.2 mmol) (Diacetoxyiod)-benzol versetzt. Nach 4 h Röhren bei RT wurden 40 ml einer 10 %igen wässrigen Natriumthiosulfat-Lösung zugegeben und der Ansatz dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographischer Reinigung mit *n*-Hexan über Kieselgel wurde das Produkt als schwach gelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 84 %

$C_{10}H_{14}BrIS$
 $M_r = 373.09 \text{ g/mol}$
Lagerung bei -22°C

 $^1\text{H-NMR}$  $^{13}\text{C-NMR}$ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 6.95 (s, 1H⁵), 2.51 (t, 2H⁴, ³J=7.7 Hz), 1.52 (m, 2H³), 1.29 (m, 6H²), 0.87 (t, 3H¹, ³J = 5.4 Hz)

 $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 144.24 (C⁷), 137.95 (CH⁸), 111.65 (C¹⁰), 71.00 (C⁹), 31.55 (CH₂³), 29.60 (CH₂⁵), 29.16 (CH₂⁴), 28.79 (CH₂²), 22.55 (CH₂⁶), 14.08 (CH₃¹)

Elementaranalyse

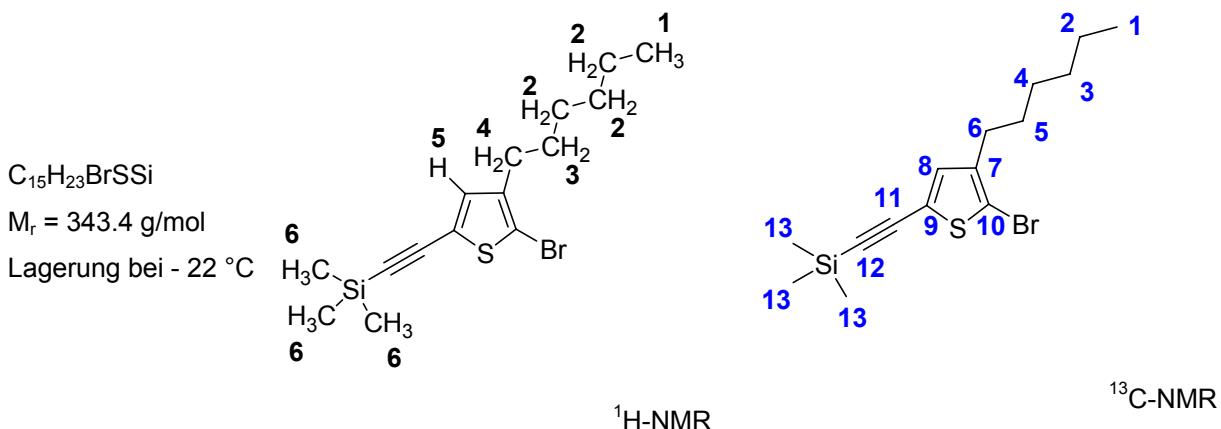
Soll:	C 32.19 %	H 3.78 %	S 8.59 %
Ist:	C 29.99 %	H 3.36 %	S 7.55 %

R_f (DC, *n*-Hexan) = 0.63

2-Brom-3-hexyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (36)¹³⁵

In einem getrockneten 25 ml-Zweihalskolben mit Rührfisch wurden 0.597 g (1.6 mmol) 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen (**29**), 45 mg (0.06 mmol) Pd[(PPh₃)₂]Cl₂ und 30 mg (0.16 mmol) Kupfer-Iodid eingewogen und das Reaktionsgefäß mit einem Septum sowie einem Drei-Wege-Hahn mit Argonballon verschlossen. Durch dreifache Vakuum-Argon-Zyklen wurde der Ansatz unter Inertgasatmosphäre gesetzt. Es folgte die Zugabe sämtlicher flüchtiger Komponenten: 5 ml trockenes THF, 1.76 ml (12.7 mmol) Triethylamin und 0.226 ml (1.6 mmol) Trimethylsilylacetylen. Nach 2 d Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die Extraktion der wässrigen Phase erfolgte dreimal mit je 20 ml Diethylether. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent gereinigt und ein hellgelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 92 %



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 6.91 (s, 1H^5), 2.48 (t, 2H^4 , $^3J=6.7 \text{ Hz}$), 1.52 (m, 2H^3), 1.29 (m, 6H^2), 0.87 (t, 3H^1 , $^3J=6.8 \text{ Hz}$), 0.22 (s, 9H^6)

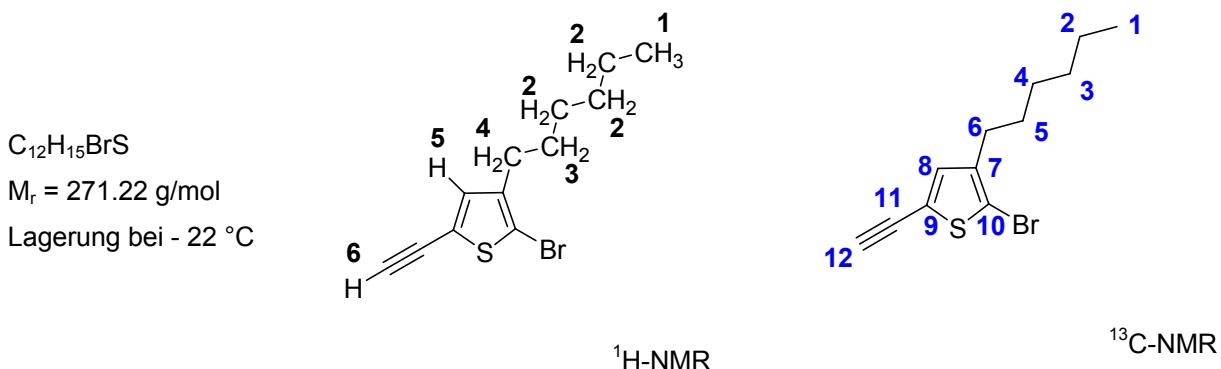
$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ [ppm] = 142.11 (C^7), 133.54 (CH^8), 109.99 (C^{10}), 122.87 (C^9), 96.90 (C^{12}), 31.57 (CH_2^3), 29.37 (CH_2^5), 29.33 (CH_2^4), 28.75 (CH_2^2), 22.55 (CH_2^6), 14.08 (CH_3^1), -0.22 (CH_3^{13})

2-Brom-5-ethinyl-3-hexylthiophen (37)¹³⁵

In einem 50 ml-Dreihalskolben wurden 0.413 g (1.2 mmol) 2-Brom-3-hexyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**36**) in einem Gemisch aus je 10 ml trockenem Dichlormethan und Methanol gelöst, mit 1.658 g (12 mmol) trockenem Kaliumcarbonat versetzt und bei RT 3.5 h gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit weiteren 10 ml Dichlormethan verdünnt und dreimal mit je 20 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde einmal mit 20 ml Dichlormethan rückextrahiert, die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan wurde ein gelbes Öl isoliert.

Ausbeute: 90 %



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 6.95 (s, 1H⁵), 3.34 (s, 1H⁶), 2.50 (t, 2H⁴, ³J=7.7 Hz), 1.54 (m, 2H³), 1.29 (m, 6H²), 0.87 (t, 3H¹, ³J=6.8 Hz)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 142.18 (C⁷), 134.01 (CH⁸), 125.11 (C⁹), 110.28 (C¹⁰), 81.97 (CH¹²), 76.45 (C¹¹), 31.55 (CH₂³), 29.38 (CH₂⁵), 29.33 (CH₂⁴), 28.77 (CH₂²), 22.56 (CH₂⁶), 14.07 (CH₃¹)

Elementaranalyse

Soll:	C 53.14 %	H 5.57 %	S 11.82 %
Ist:	C 50.21 %	H 5.11 %	S 10.37 %

R_f (DC, n-Hexan) = 0.42

Tris(triphenylphosphin)kupferbromid (Cu(PPh₃)₃Br) (35)¹³⁶

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Rührfisch und Dimrothkühler wurden 5.87 g (22.4 mmol) Triphenylphosphin und 1.12 g (5.3 mmol) Kupferbromid in 100 ml Methanol gelöst und der Ansatz 10 min bei 85 °C gerührt. Nach anschließendem Abkühlen auf RT wurde der gebildete farblose kristalline Feststoff durch Filtration isoliert und zur Reinigung mit Ethanol und Diethylether gewaschen. Die Trocknung des Produktes erfolgte i. Vak. .

Ausbeute: 83 %

ESI-MS (MeOH/0.5 mM NH₄OAc, berechnet für C₅₄H₄₅BrCuP₃, m/z = 928.12)

m/z(%) = 849.1 (100) [M-Br+H]⁺, 850.1(60), 851.1(52), 852.1(20), 853.2 (6)

3.3.2 Bestimmung von Übertragungskonstanten

Sowohl für die neu hergestellte Verbindung 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(p-propylthioacetoxyethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*ThioAcTIPNO*) (**6**), als auch für das kommerziell erhältliche 2-Mercaptoethanol wurden die Übertragungskonstanten in freien radikalischen Polymerisationen von Styrol, Methylmethacrylat, N-Vinylcarbazol und N-Vinylpyrrolidon bestimmt. Dazu gilt es zunächst, Stammlösungen aus dem jeweiligen Monomeren und dem Initiator AIBN im in Tab. 3.3.1 angegeben Verhältnis herzustellen. Im Falle von N-Vinylcarbazol wird zusätzlich das Lösungsmittel Toluol benötigt. Die Stammlösungen werden gleichmäßig auf je fünf Reagenzgläser verteilt und mit unterschiedlichen Mengen der Transferreagenzien versetzt (Tab. 3.3.1). Die Gefäße werden mit Septen verschlossen und die Reaktionslösungen mit Argongespült. Der Polymerisationsstart erfolgt im vorgeheizten Ölbad.

Nach den jeweiligen Reaktionszeiten werden die Ansätze gelöst und gefällt. Diese Prozedur wird zu Reinigungszwecken wiederholt. Die Produkte werden getrocknet und mittels GPC das Molekulargewicht der Proben bestimmt. Daraus lässt sich der Polymerisationsgrad P_n der Polymerketten bestimmen. Graphisch wird das Reziproke von P_n gegen den Quotienten aus Überträger- und Monomerkonzentration aufgetragen. Aus der Ausgleichsgeraden lässt sich die Übertragungskonstante ermitteln. Deren Kehrwert gibt an, auf wie viel Wachstumsschritte während der freien radikalischen Polymerisation ein Übertragungsschritt folgt.

#	Monomer	[AIBN]:[mon]	[ThioAcTIPNO] [mol%]	[MEO] [mol%]	T [°C]	t [h]	Lösungsmittel	Fällmittel
1	Styrol	0.001	0	0				
			0.1	0.1				
			0.5	0.5	50	24	THF	Methanol
			1.0	1.0				
			2.0	2.0				
2	Methylmethacrylat	0.001	0	0				
			0.1	0.1				
			0.5	0.5	50	5	THF	Petrolether
			1.0	1.0				
			2.0	2.0				
3	<i>N</i> -Vinylcarbazol*	0.01	0	5				
			0.1	10				
			0.5	25	60	3	Toluol/THF	Methanol
			1.0	50				
			2.0	100				
4	<i>N</i> -Vinylpyrrolidon	0.001	0	-				
			0.1	-				
			0.5	-	60	6	Dichlormethan	Petrolether
			1	-				

Tab. 3.3.1: Reaktionsbedingungen zur Bestimmung von Übertragungskonstanten; *LM = Toluol, [mon]:[LM] = 0.4

3.3.3 Homopolymere und Makroinitiatoren

3.3.3.1 Freie Radikalische Polymerisation von NVCz in Gegenwart von MEO zur Darstellung von PNVCz-OH

In einem 50 ml-Einhalskolben wurden 8.3 g (0.043 mol) *N*-Vinylcarbazol, 0.014 g (0.086 mmol) AIBN, 20 ml dest. Toluol und 30 µl (0.43 mmol) Mercaptoethanol ([mon]:[TR]:[ini] = 100:1:0.2) vorgelegt, der Kolben mit einem Septum verschlossen und das Reaktionsgemisch 15 min mit Argon gespült. Im vorgeheizten Ölbad erfolgte die Polymerisation bei 60 °C über einen Zeitraum von 4 bis 24 h. Durch Fällen in Methanol und Umfällen aus THF wurden die jeweiligen Polymere isoliert und anschließend sorgfältig i. Vak. getrocknet.

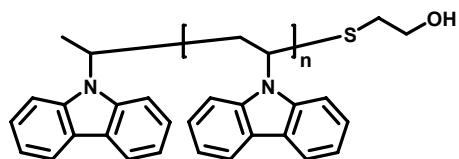


Abb. 3.3.1: PNVCz-OH

3.3.3.2 Endgruppenmodifikation von PNVCz-OH zur Darstellung von PNVCz-TIPNO

In einem mit Argon gespülten 10 ml-Einhalskolben wurden 0.5 g (0.0025 mmol $\equiv M_n = 20\,000$ g/mol OH-terminiertes Poly(*N*-vinylcarbazol)) in 5 ml trockenem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Unter schwacher Inertgaszufuhr und Eisbadkühlung folgte portionsweise die Zugabe von 0.2 g (5 mmol) Natriumhydrid (60 %ige Suspension in Mineralöl). Anschließend wurde der Kolben mit einem Septum verschlossen und ebenfalls bei 0 °C eine Lösung von 0.093 g (0.25 mmol) *BnC*TIPNO (**4**) in 1 ml trockenem THF zugetropft. Die Ansätze wurden 48 bis 72 h bei 50 °C gerührt. Fällen in Methanol, Umfällen aus THF-Lösung, Filtrieren und Trocknen i. Vak. lieferte die modifizierten Polymere.

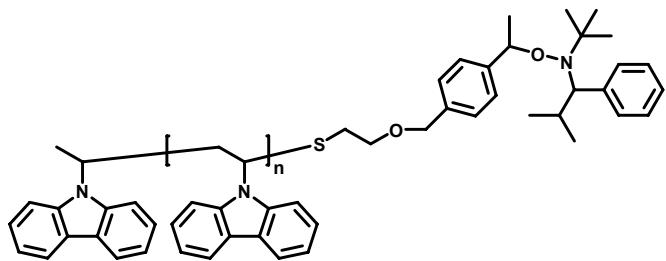


Abb. 3.3.2: PNVCz-TIPNO

3.3.3.3 Suzuki-Polykondensation zur Darstellung von EHPPP

Hinweis:

1) Die Bezeichnung des resultierenden Endproduktes als **Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]** (EHPPP) wurde in Analogie zur Nomenklatur von Poly(para-phenylenvinylen)¹³⁷ gewählt.

2) Um Sauerstoff auszutreiben wurde das verwendete bidestillierte Wasser vor Reaktionsbeginn 2 h unter Argonzufuhr auf 60 °C erhitzt.

Variante A): konventionell

In einem 25 ml-Zweihalskolben mit Dimrothkühler wurden unter Argonatmosphäre und UV-Ausschluss 0.225 g (1.6 mmol) Kaliumcarbonat, 0.200 g (0.4 mmol) 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**20**), 0.134 g (0.4 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (**24**) und 0.016 g (0.04 mmol) *p*BzStTIPNO (**16**) vorgelegt und mit 8 ml trockenem THF versetzt. Nach Zugabe von 0.009 g (0.008 mmol) Pd(PPh₃)₄, gefolgt von 2 ml bidest. H₂O mit einem Tropfen Aliquat [®] 336, wurde der Ansatz 3 d bei 70 °C gerührt. Das gebildete Polymer wurde durch Fällen in Methanol und Filtration isoliert. Die Reinigung erfolgte durch wiederholte Fällung aus Chloroform, die Trocknung der Produkte i. Vak. .

Variante B): Mikrowellensynthese

In einem 50 ml-Einhalskolben mit Dimrothkühler und Argonballon wurden 0.700 g (5.0 mmol) Kaliumcarbonat, 0.609 g (1.2 mmol) 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**20**), 0.414 g (1.2 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (**24**), 0.242 g (0.6 mmol) 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-*p*-bromphenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan und 0.026 g (0.002 mmol) Pd(PPh₃)₄ vorgelegt und mit 5 ml trockenem THF sowie 20 ml bidest. Wasser versetzt. Nach Spülen mit Argongas folgten die Zugabe von einem Tropfen Aliquat [®] 336 und der Reaktionsstart in der Mikrowelle (100 W). Nach 1h Rühren bei 70 °C wurde das gebildete Polymer durch Fällen in Methanol und Filtration isoliert. Die Reinigung erfolgte durch wiederholte Fällung aus Chloroform, die Trocknung der Produkte i. Vak. .

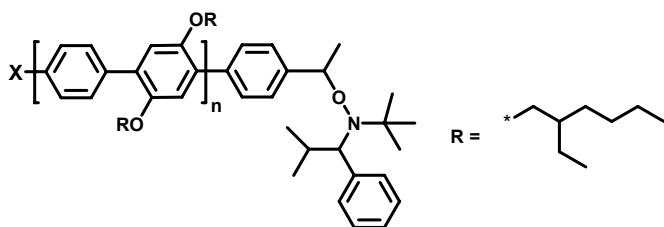
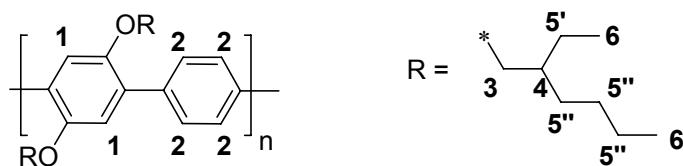


Abb. 3.3.3: EHPPP-TIPNO/disubst., X = definierte Endgruppe (vgl. Abschnitt 4.3.5)



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃)

δ [ppm] = 7.69-7.60 (4H²), 7.09-7.00 (2H¹), 3.90-3.79 (4H³), 1.67-1.60 (2H⁴), 1.55-1.45 (12H^{5'}), 1.26 (4H⁵), 0.86-0.83 (12H⁶)

3.3.3.4 Grignard-Methathesis Polymerisation zur Darstellung von P3HT-ethinyl¹²⁴

In einem Dreihalskolben wurden 1.63 g (5.0 mmol) 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**27**) in 50 ml trockenem THF gelöst und unter Rühren und Argonzufuhr mit 2.5 ml (5.0 mmol) *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 70 °C gerührt und anschließend mit Hilfe eines Wasserbades auf RT abgekühlt. Im Argonstrom erfolgte nun zügig die vollständige Zugabe von 27 – 81 mg (1 – 3 mol%) Ni(dppp)Cl₂. Nach 30 min Rühren bei RT wurden 3 ml (30 mol%) Ethinylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 M in Diethylether) zugegeben und die Reaktion nach weiteren 10 min durch Fällen des Ansatzes in ca. 250 ml Methanol beendet. Durch Filtration bzw. Zentrifugation und Trocknen i. Vak. erfolgte die Isolierung der Polymere.

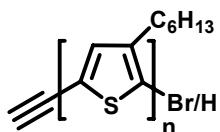


Abb. 3.3.4: P3HT-ethinyl/monosubst.

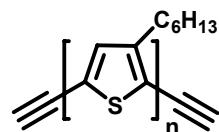


Abb. 3.3.5: P3HT-ethinyl/disubst.

3.3.3.5 Endgruppenmodifikation von P3HT-ethinyl mittels „Click“-Chemie¹³⁸ zur Darstellung von P3HT-TIPNO

In einem 10 ml-Einhalskolben wurden 0.2 g (42.4 µmol $\equiv M_n = 4\ 700$ g/mol) ethinyl-terminiertes Poly(3-hexylthiophen), 0.015 g (40 µmol) AzTIPNO (**33**) und 0.010 g (10.7 µmol) Tris(triphenylphosphin)kupferbromid (**35**) unter UV-Ausschluss in 5 ml trockenem THF gelöst und mit einem Tropfen Diisopropylethylamin (DIPEA) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde das Polymer in Methanol gefällt und i. Vak. vom Fällmittel befreit, sowie getrocknet.

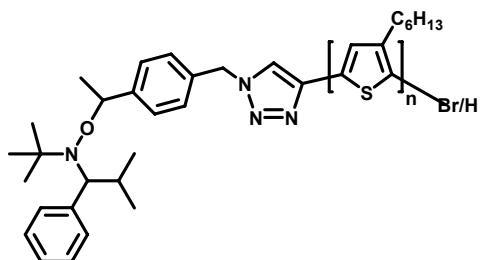


Abb. 3.3.6: P3HT-TIPNO

3.3.4 Blockcopolymere

Die Versuche zur Synthese der Blockcopolymere Poly(*N*-vinylcarbazol)-*b*-Poly(styrol), Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]-*b*-Poly(styrol) und Poly(3-hexylthiophen)-*b*-Poly(styrol) erfolgten jeweils auf dem Wege der NMRP. Tabelle 3.3.1 gibt einen Überblick über die Synthesestrategien zum Aufbau der gewünschten Blockcopolymere.

	Synthese Präpolymer	Endgruppenmodifikation	Synthese Blockcopolymer	
Technik	1. Block	Endgruppe	Funktionalisierung	mittels
			<i>TIPNO-</i>	
FRP mit MEO	PNCz	OH-terminiert	Nukleophiler Substitution	
SPC	EHPPP	TIPNO-terminiert	-----	NMRP
GRIM	P3HT	ethinyl-terminiert	„Click“-Chemie	

Tab. 3.3.2: Synthesestrategien zur Darstellung der Blockcopolymere

NMRP

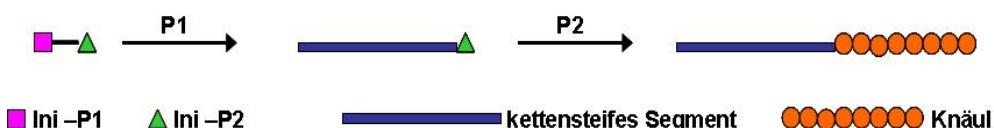
In 10 ml-Einhalskolben wurden je 100 mg Makroinitiator (PNVCz-TIPNO, EHPPP-TIPNO, P3HT-TIPNO) mit 2 ml Styrol (0.017 mol) versetzt. Die Kolben wurden mit Septen verschlossen und mindestens 30 min mit Argon gespült. Nach Zugabe weniger Tropfen Acetanhydrid wurden die Blockcopolymerisationen im vorgeheizten Ölbad gestartet, wobei die Reaktionstemperatur jeweils 120 °C betrug. Das Blocklängenverhältnis wurde durch unterschiedliche Reaktionszeiten von 1-3 h variiert. Die Ansätze wurden anschließend in THF gelöst und in der 10fachen Menge Methanol gefällt. Die Reinigung der Polymere erfolgte durch Wiederholung dieser Prozedur. Je nach Feinheit der Fällung wurden die Produkte mittels Filtration oder Zentrifugation isoliert und anschließend i. Vak. getrocknet.

4 Auswertung und Diskussion

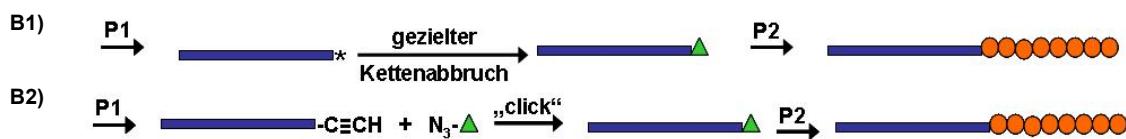
4.1 Synthesestrategien

Zur Darstellung der gewünschten Blockcopolymere der vorliegenden Arbeit, PNVCz-*b*-PS, PPP-*b*-PS und P3HT-*b*-PS, lassen sich drei Synthesestrategien formulieren (Abb. 4.1.1). Fall A), „Synthese eines „doppelköpfigen“ Initiators“, erfordert zunächst die Darstellung einer niedermolekularen difunktionellen Verbindung, welche Kettenwachstum auf zwei verschiedene Arten erlaubt. Zunächst wird das erste Monomer umgesetzt, wobei zu beachten ist, dass unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen die zweite funktionelle Gruppe nicht reaktiv sein darf. Nach dem erfolgreichen Aufbau dieses Segments wird anschließend unter veränderten Syntheseparametern die Polymerisation des zweiten Blocks ausgehend von einem weiteren Monomer durchgeführt. Diese Strategie wird für das System PNVCz-*b*-PS angewandt und im Kapitel 4.2 vorgestellt. Fall B) „Endgruppenmodifizierung von konjugierten Polymeren“ sieht die Darstellung des kettensteifen Segments in Gegenwart eines geeigneten Abbruchreagens vor. Dieses Abbruchreagens soll den ersten Block terminieren und eine initiiert wirkende Endgruppe zur Polymerisation des Knäulsegments einführen. Der Weg B1) wird zur Darstellung von PPP-*b*-PS benutzt (Kapitel 4.3), während zur Synthese von wachstumsfähigen P3HT-Makroinitiatoren die Endgruppenmodifizierung gemäß Strategie B2) (Kapitel 4.4) zum Einsatz kommt. Eine alternative Möglichkeit, um P3HT/PS-Blockcopolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung zu isolieren, sollte durch Variante C), dem Verknüpfen ethinyl- bzw. azid-terminierten P3HT- und PS-Präpolymeren durch Azid/Alkin-„Click“-Reaktion, realisierbar sein.

A) Synthese eines „doppelköpfigen“ Initiators



B) Endgruppenmodifizierung von konjugierten Polymeren



C) Separate Synthese definierter Segmente



Abb. 4.1.1: Synthesestrategien zur Darstellung von Knäul-Stäbchen-Blockcopolymeren

4.2 Blockcopolymere mit einem Poly(*N*-vinylcarbazol)-Segment

Wie bereits in der Einleitung (Abschnitt 2.4.1.1) erwähnt, gelingt die freie radikalische Homopolymerisation von *N*-Vinylcarbazol hervorragend, während die Kontrolle mittels NMRP misslingt. Die vorliegende Arbeit setzte es sich zum Ziel praktikable Synthesewege unter mäßig anspruchsvollen Bedingungen aufzuzeigen, so dass sich folgende Überlegung zur erfolgreichen Blockcopolymerisation von NVCz auf NMRP-Basis ergab. Der Einsatz einer niedermolekularen Verbindung in der freien radikalischen Polymerisation des Monomeren soll die Nitroxidfunktionalität als Endgruppe in PNVCz einführen. Demzufolge muss diese Verbindung zusätzlich als Überträger wirken können.

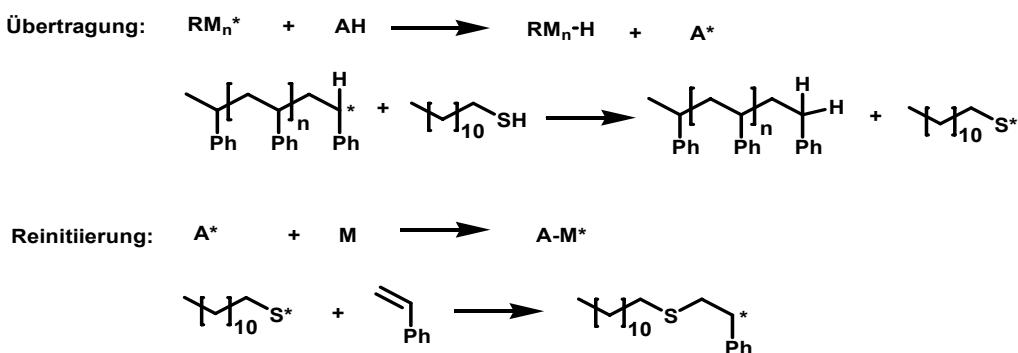


Abb. 4.2.1: Wirkung eines Molekulargewichtsreglers in FRP, Bsp.: Dodecanthiol in FRP von Styrol

Der Einsatz von Übertragungsreagenzien als Molekulargewichtsregler in einer freien radikalischen Polymerisation ist bekannt. Technisch kommt beispielsweise 1-Dodecanthiol in Konzentrationen von ca. 0.1 Gew% bzgl. des Monomeren zum Einsatz. Da jede Transferreaktion, bestehend aus *H*-Abstraktion und Übertragung der Radikalfunktion, die Bildung einer neuen initierend wirksamen Spezies zur Folge hat (Abb. 4.2.1), wird die Polymerisationsgeschwindigkeit bei dieser Art der Reaktionsführung nicht beeinflusst. Thiole zeichnen sich durch hohe Übertragungskonstanten aus. Demzufolge lassen sich die ebenfalls auftretenden Übertragungsreaktionen mit dem Monomer, dem Initiator und dem Lösungsmittel als Konstanten in Gleichung 4.2.1 vernachlässigen und für den Einfluss des Quotienten aus Überträger- und Monomerkonzentration auf den Polymerisationsgrad ergibt sich der in Gleichung 4.2.2 dargestellte Zusammenhang.

$$\frac{1}{P_n} = k \frac{[\text{ini}]^{\frac{1}{2}}}{[\text{mon}]} + C_{\text{mon}} + C_{\text{ini}} \frac{[\text{ini}]}{[\text{mon}]} + C_{\text{LM}} \frac{[\text{LM}]}{[\text{mon}]} + C_{\text{TR}} \frac{[\text{TR}]}{[\text{mon}]} \quad (\text{Gl. 4.2.1})$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_{\text{TR}} \frac{[\text{TR}]}{[\text{mon}]} \quad (\text{Gl. 4.2.2})$$

Die Bestimmung der Übertragungskonstante erfolgt, nach Variation des Transferreagenz-Monomer-Verhältnisses und Bestimmung des erreichten Molekulargewichts, graphisch durch

Auftragung von $[TR]/[mon]$ gegen das Reziproke des Polymerisationsgrades. Der Anstieg der zu erwartenden linearen Funktion gibt die Übertragungskonstante wieder. Der Kehrwert dieser Größe entspricht der Anzahl von Kettenwachstumsschritten auf die jeweils eine Übertragung folgt.

4.2.1 Synthese des Übertragungsreagens

Zur Darstellung von PNVCz-*b*-PS auf NMRP-Basis war es das Ziel, eine niedermolekulare Verbindung entsprechend der HAWKER-Alkoxyamine zu synthetisieren, welche weiterhin mit einer Überträgergruppe modifiziert ist. Thiole sind hervorragende Überträger. Die SH-Funktion kommt in diesem Falle jedoch nicht in Frage, da eine destillative Aufarbeitung des Produkts nicht zu empfehlen ist. Die C-O-Bindung in Alkoxyaminen ist nur bis etwa 80 °C stabil.¹⁶ Jede thermische Belastung der Verbindung sollte darum vermieden werden. Eine säulenchromatographische Reinigung von Thiolen über Kieselgel, das Standardverfahren zur Aufarbeitung der Alkoxyamine, ist jedoch ebenfalls nicht möglich. Im Gegensatz dazu sind Thioester stabil genug, um eine solche Art der Aufreinigung zu erlauben und sollten als Derivate der Thiole als Molekulargewichtsregler einsetzbar sein.

Die Darstellung der Alkoxyamine erfordert zunächst die Synthese von *N*-*tert*-Butyl- α -isopropylnitron (**1**). Sie erfolgte gemäß der Literatur in Ausbeuten von 60 %. Ebenfalls bekannt ist die Umwandlung des Nitrons (**1**) in 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) (**2**) mit 86 % Ausbeute (Abb. 4.2.2). Die Reinheit des Produktes wurde mittels Elementaranalyse nachgewiesen.

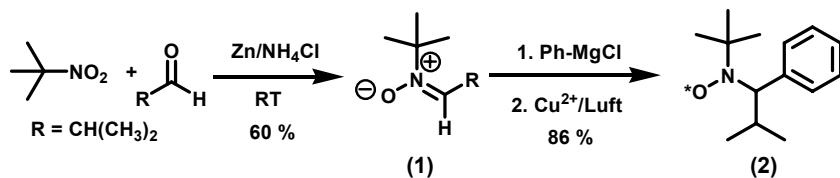
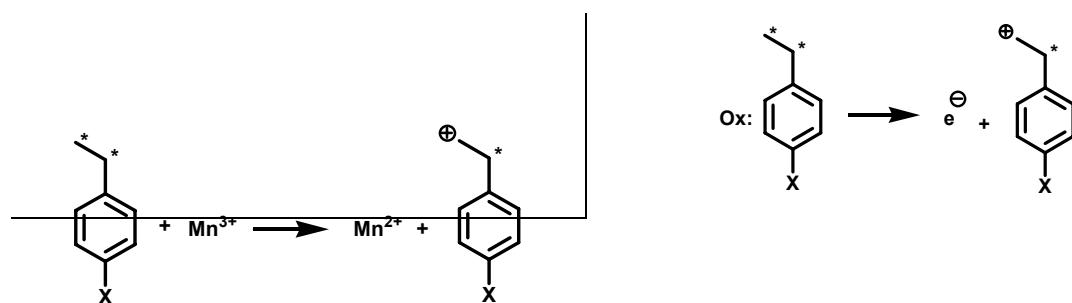


Abb. 4.2.2: Synthese von 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) (2)

Die Kupplung des stabilen Radikals TIPNO mit Styrolderivaten zu Alkoxyaminen ist laut Literatur auf zwei verschiedenen Wegen möglich. In beiden Fällen handelt es sich um Redoxreaktionen in Gegenwart einer Mn^{III}-Spezies. HAWKER et al. verwenden den JACOBSEN Katalysator Mn(salen)Cl.^{13,132} Aufgrund entsprechender Syntheseerfahrung wird in der vorliegenden Arbeit jedoch die Darstellung in Gegenwart von Mn(OAc)₃*2H₂O und NaBH₄ bevorzugt.¹³⁹ Es existiert bisher keine Veröffentlichung zum Mechanismus dieser Reaktion, allerdings lässt sich der Reaktionsablauf prinzipiell in die in Abbildung 4.2.3 gezeigten Teilschritte zerlegen.



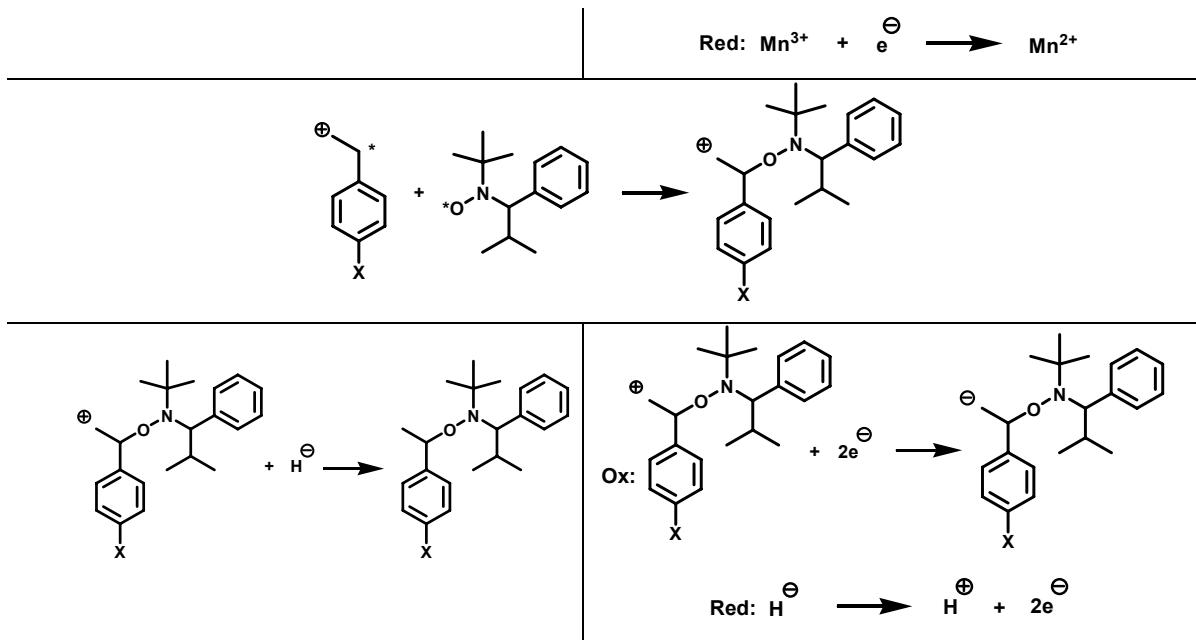


Abb. 4.2.3: Kupplung des stabilen Radikals TIPNO mit einem Styrolderivat in Gegenwart einer Mn^{III} -Spezies

Dabei stellt sich die Frage, ob nach erfolgter Oxidation des Styrolderivats zum Radikalkation durch Mn^{III} , zuerst die Kupplung mit dem stabilen Radikal und danach die Hydrierung stattfindet, wie in Abbildung 4.2.3 dargestellt. Es wäre auch denkbar, dass zunächst die Hydrierung des Radikalkations zum Radikal erfolgt und anschließend die Kupplung mit dem N -Oxyl. Die Bildung eines 2,3-Diphenylbutanderivats, welches als Nebenprodukt in dieser Reaktion durch Homokupplung zwischen zwei Styrolderivaten entsteht und säulenchromatographisch entfernt werden kann, lässt sich in beiden Varianten nachvollziehen. Entweder kommt es zuerst zur Bildung eines Dikations, analog der Bildung von Dianionen bei der Initiierung einer anionischen Polymerisation durch das System Naphthalin/Na, oder nach der Hydrierung von Radikalkationen folgt die Kupplung zweier Styrolradikale. In Anbetracht der Tatsache, dass $NaBH_4$ in dieser Reaktion im 10fachen Überschuss eingesetzt wird, ist die Reihenfolge Hydrierung/Kupplung wahrscheinlicher, während der umgekehrte Fall nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Addition von Thioessigsäure in Gegenwart von AIBN an eine Doppelbindung wurde benutzt, um eine Thioacetat-Funktion in *para*-Position des Alkoxyamins (X in Abb. 4.2.3) zu verankern. Abbildung 4.2.4 zeigt die Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-vinyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*Viny*TIPNO) (**3**) durch Kupplung von TIPNO (**2**) mit Divinylbenzol. Die Ausbeuten betragen nur 20 %. Ursache hierfür ist die Bildung von Nebenprodukten, wie 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-ethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan, 2,3-Bis-(4-vinylphenyl)butan und 2,3-Bis-(4-ethyl-vinyl)butan. Deren Entstehung lässt sich nicht vermeiden und wird z.T. dadurch begünstigt, dass Divinylbenzol kommerziell nur als Isomerengemisch mit Ethylvinylbenzol (Merck: 65 % Divinylbenzol, 33 % Ethylvinylbenzol) erhältlich ist.

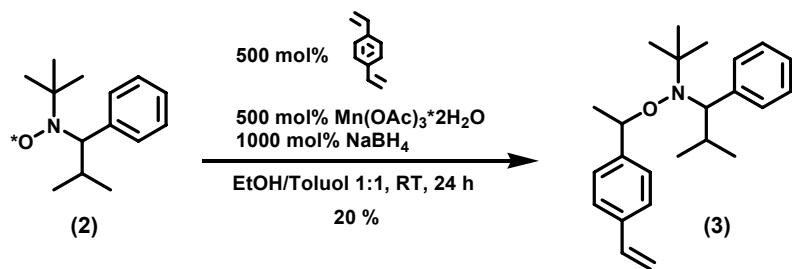


Abb. 4.2.4: Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-vinyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (VinylTIPNO) (3)

Da die Synthese des Vinyl-funktionalisierten Alkoxyamins (3) nicht effektiv gelang, wurde im Folgenden die Einführung einer Allylfunktion in Betracht gezogen. Dies erfolgte über die Darstellung von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-chlormethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*BnC*TIPNO) (4) aus 4-Vinylbenzylchlorid und TIPNO (2) (Abb. 4.2.5) und der anschließenden nukleophilen Substitution des Halogens mit Allylalkoholat zum 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-allyloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*Ally*TIPNO) (5) (Abb. 4.2.6). *BnC*TIPNO (4) wurde durch Kupplung des stabilen Radikals TIPNO mit 4-Vinylbenzylchlorid in Gegenwart von Mn(OAc)₃·2H₂O mit Ausbeuten um 65 % hergestellt. Das Nebenprodukt 2,3-Bis-(4-chlorphenyl)butan, welches durch Kombination zweier Divinylbenzolradikale entsteht, ließ sich säulenchromatographisch abtrennen (vgl. Abschnitt 7.4). Die Methylenchloridgruppe im Styrolfragment von *BnC*TIPNO (4) ist hervorragend geeignet, um an ihr Modifikationen auf Basis nukleophiler Substitutionen durchzuführen. Es ist eine Synthesevorschrift bekannt, gemäß der an einem TEMPO-Derivat des Alkoxyamins die Methylenchloridgruppe in ein 2-Oxa-hept-6-enylrest umgewandelt wurde.¹³¹ Diese Reaktion diente dem Ziel, einen oberflächengebundenen NMRP-Initiator herzustellen. In leicht veränderter Form wurde sie benutzt, um erfolgreich *Ally*TIPNO (5) zu synthetisieren. Die Ausbeute betrug 61 %. Hierbei wurde das Produkt ohne säulenchromatographische Aufarbeitung NMR-spektroskopisch rein isoliert.

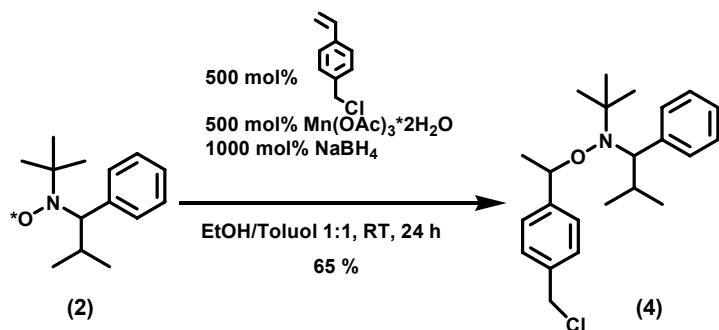


Abb. 4.2.5: Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-chlormethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*BnC*TIPNO) (4)

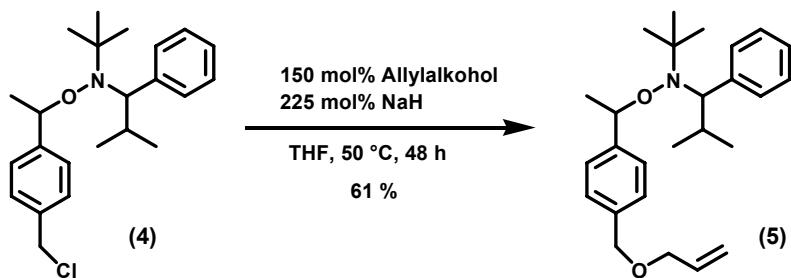


Abb. 4.2.6 Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-allyloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*AllylTIPNO*) (5)

Im Arbeitskreis Kuckling wird ein Thioessigsäure-3-dimethylmaleimidpropylester als Haftvermittler zwischen photovernetzbaren Hydrogelschichten und Goldsubstraten eingesetzt. Die Darstellung dieser Verbindung umfasst unter anderem die Umsetzung einer *N*-Allylverbindung mit Thioessigsäure in Gegenwart von AIBN bei 80 °C.¹⁴⁰ In Anlehnung an diese Synthesevorschrift wurde *AllylTIPNO* (5) mittels radikalischer Addition in 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-propylthioacetoxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*ThioAcTIPNO*) (6) überführt (Abb. 4.2.7). Auch hier lagen die Ausbeuten um 60 %. Es handelt sich um eine hellgelbe, ölige Substanz, welche im Tiefkühlschrank bei -22 °C gelagert wird und als Übertragungsreagenz in freien radikalischen Polymerisationen eingesetzt werden soll. Eine vollständige Charakterisierung dieses neuen Alkoxyamins befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

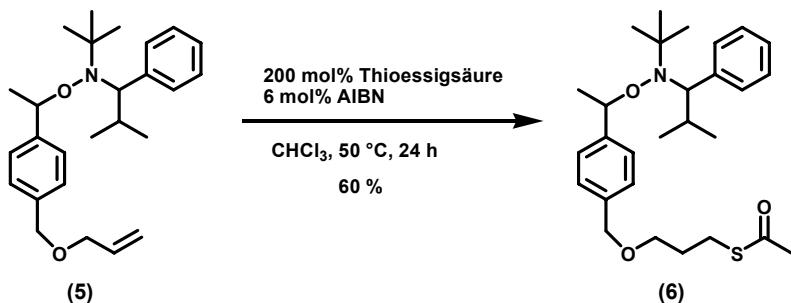
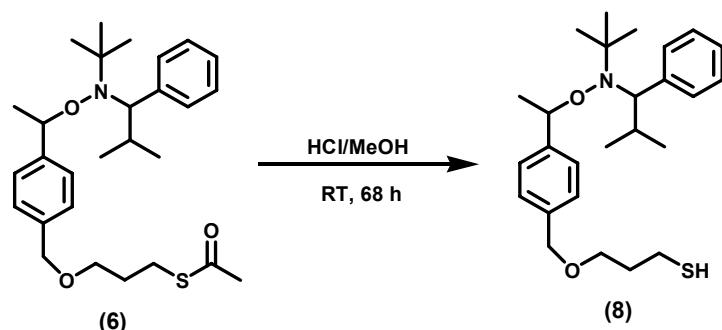


Abb. 4.2.7 Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-propylthioacetoxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*ThioAcTIPNO*) (6)

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass Thiole als Molekulargewichtsregler besonders gut geeignet sind. Zum Abschluss dieses Abschnittes sollen an zwei Beispielen die Schwierigkeiten zur Darstellung SH-funktionalisierter Alkoxyamine gezeigt werden. Abb. 4.2.8 zeigt den Versuch *BnC/TIPNO* (4) in Gegenwart eines Anionenaustauschers und NaSH direkt in 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-ethylthiol)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (7) zu überführen. Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel ist nicht möglich, stattdessen sollte Al₂O₃ (aktiv neutral) verwendet werden. Die isolierten Fraktionen wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Diese Ergebnisse deuten auf eine Zersetzung des Produktes hin.

Abb. 4.2.8: Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-ethylthiol)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (7)

Ebenso gelingt es nicht, *ThioAcTIPNO* (**6**) mittels saurer Hydrolyse in 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-propylthioloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (**8**) zu überführen (Abb. 4.2.9). Hier findet laut ¹H-NMR-Spektroskopie die Zersetzung des Produktes bereits vor der Aufreinigung statt.

Abb. 4.2.9 Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-propylthioloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (8)

4.2.2 Bestimmung der Übertragungskonstanten von *ThioAcTIPNO* (**6**)

Die Versuche zur Darstellung eines geeigneten Übertragungsreagens, welches in der Lage sein sollte, eine Alkoxyaminfunktion als Endgruppe in ein frei radikalisch hergestelltes Polymer einzuführen (Abb. 4.2.10) und somit die Bildung eines NMRP-Makroinitiators zu gewährleisten, resultierte somit in der Darstellung der niedermolekularen Verbindung 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-propylthioacetoxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*ThioAcTIPNO*) (**6**).

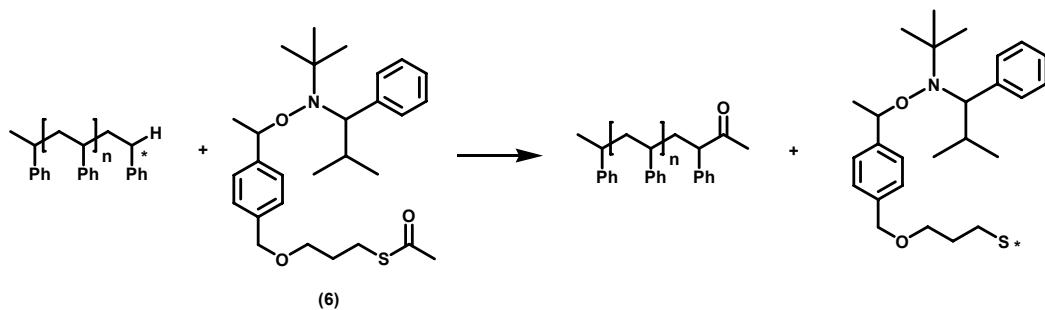
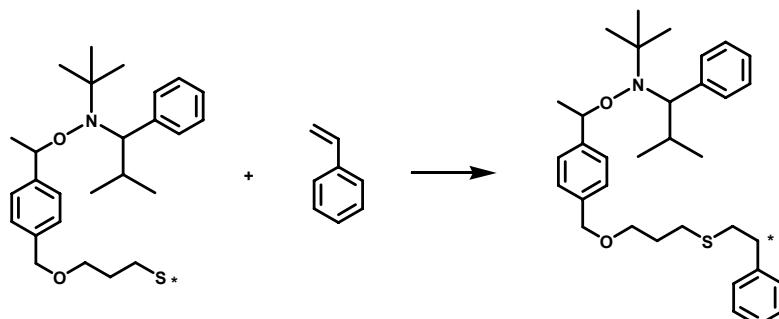
Übertragung:**Reinitiierung:**

Abb. 4.2.10: Übertragung und Reinitiierung durch ThioAcTIPNO (6) in einer FRP von Styrol

Es folgten die Bestimmungen der Übertragungskonstanten dieses Transferreagens in Gegenwart verschiedener Monomere. Dabei wurden als leicht polymerisierbare Verbindungen Styrol (Abb. 4.2.11) und Methylmethacrylat (Abb. 4.2.14) als Modellsubstanzen gewählt, um die Eignung des Transfer-Alkoxyamins (6) grundlegend zu klären. Anschließend kam das eigentlich interessante *N*-Vinylcarbazol (Abb. 4.2.17), sowie *N*-Vinylpyrrolidon (Abb. 4.2.20) aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit, zum Einsatz. Zur Bestimmung der Übertragungskonstanten wurde jeweils eine Stammlösung aus Monomer, falls notwendig Lösungsmittel und Initiator hergestellt. Auf 5 Reagenzgläser verteilt folgte der Zusatz unterschiedlicher Mengen Transferreagenz. Durch Einleiten von Argon über einen Zeitraum von 15 min wurden die Ansätze entgast und anschließend die Polymerisationen in vorgeheizten Ölbädern gestartet. Nach den angegeben Reaktionszeiten (vgl. Experimenteller Teil) wurden die Synthesen durch Abkühlen in Eis abgebrochen, mit etwas Lösungsmittel verdünnt und daraufhin die Polymere gefällt und getrocknet. Mittels GPC konnten die erreichten Molekulargewichte der einzelnen Proben bestimmt werden. Die entsprechenden Elugramme sind in den Abbildungen 4.2.12, 4.2.15, 4.2.18 und 4.2.21 dargestellt. Aus den zahlenmittleren Molmassen der Polymere $M_{n,pol}$ lässt sich jeweils durch Division mit dem Molekulargewicht der jeweiligen Wiederholeinheit $M_{r,mon}$ der Polymerisationsgrad P_n bestimmen (Gl. 4.2.3).

$$P_n = \frac{M_{n,pol}}{M_{r,mon}} \quad (\text{Gl. 4.2.3})$$

Wird dessen Reziprokk $1/P_n$ gegen das Verhältnis der Konzentrationen von Transferreagenz zu Monomer $[\text{TR}]/[\text{mon}]$ aufgetragen ergibt sich eine Gerade. Deren absolutes Glied markiert den

Kehrwert des erreichbaren Molekulargewichts, wenn die freie radikalische Polymerisation des jeweiligen Monomers ohne Zusatz von Übertragungsreagenzien stattfindet. Der Anstieg der Geraden gibt die gesuchte Übertragungskonstante C_{TR} an. Aus ihr lässt sich schlussfolgern, dass auf $1/C_{TR}$ Wachstumsschritte ein Übertragungsschritt folgt. Je größer die Übertragungskonstante, je häufiger also eine Übertragung stattfindet, desto effektiver wirkt das Transferreagenz.

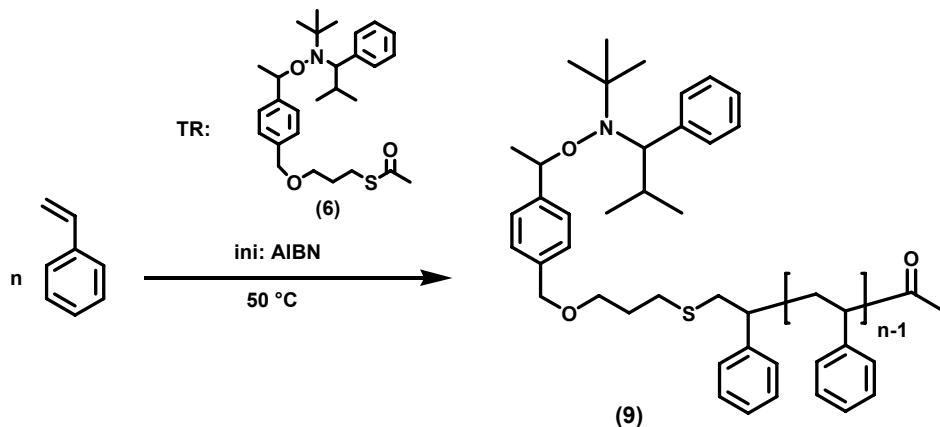


Abb. 4.2.11: FRP von Styrol in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6)

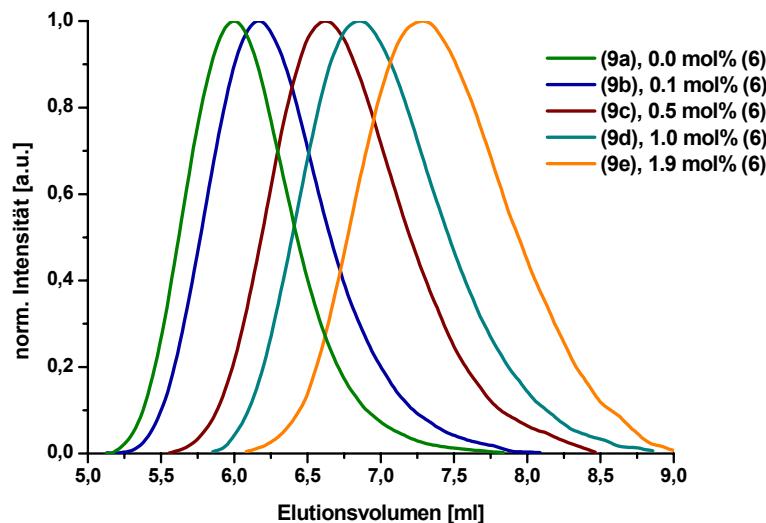


Abb. 4.2.12: Elugramm – FRP von Styrol in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6),

[ini]:[mon] ≈ 0.001, GPC: CHCl₃/PS-Standards

Im Falle der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6) zeigt das Elugramm (Abb. 4.2.12) eine deutliche Verschiebung der erreichten Molekulargewichte hin zu kleineren Werten, je mehr Übertragungsreagenz eingesetzt wird. Die entsprechenden Charakterisierungsergebnisse fasst Tabelle 4.2.1 zusammen.

Probe	AIBN [Gew%]	<i>ThioAcTIPNO</i> (6) [mol%]	M_n^* [g/mol]	M_w/M_n^*
-------	----------------	----------------------------------	--------------------	-------------

9a	0.15	-----	149 600	1.49
9b	0.13	0.1	102 300	1.62
9c	0.12	0.5	43 900	1.79
9d	0.17	1.0	28 600	1.86
9e	0.12	0.9	15 500	1.83

Tab. 4.2.1: FRP von Styrol in Gegenwart von ThioAcTIPNO (6), 50 °C, 24 h, *GPC: CHCl₃/PS-Standards

Erwartungsgemäß sollte in Tabelle 4.2.1 eine Abnahme der Polydisperdität der PS-Proben mit zunehmender Konzentration an Übertragungsreagenz (6) in den jeweiligen Ansätzen beobachtet werden. Da in diesem konkreten Fall jedoch nicht mit einer Styrol/AIBN-Stammlösung gearbeitet wurde (vgl. Experimenteller Teil), variiert in den einzelnen Proben geringfügig die Initiatormenge, wodurch die Molekulargewichtsverteilungen nicht vergleichbar sind.

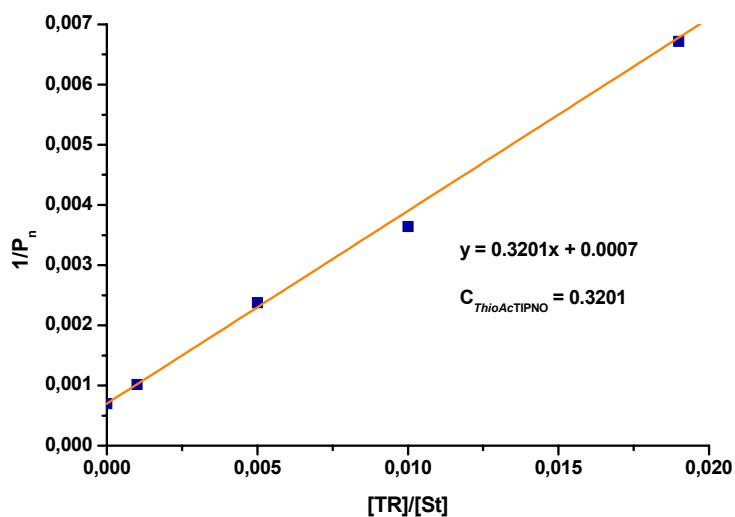
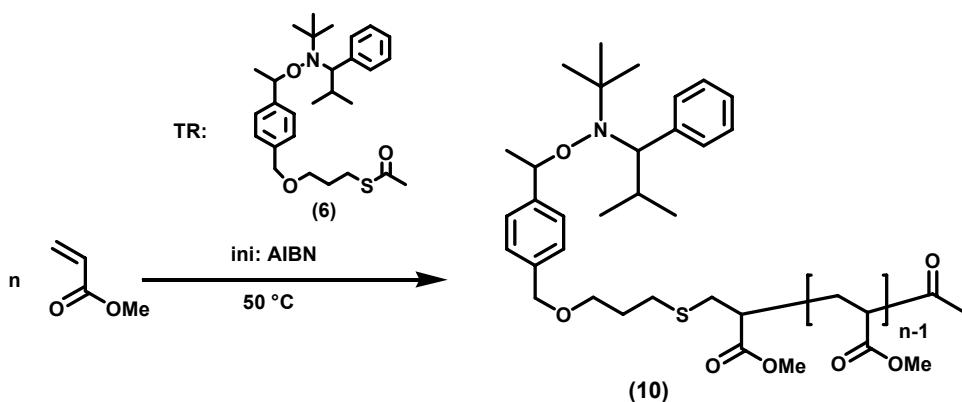


Abb. 4.2.13: Bestimmung von C_{ThioAcTIPNO} für FRP von Styrol

Die Bestimmung der Übertragungskonstante von ThioAcTIPNO (6) für die freie radikalische Polymerisation von Styrol ergibt unter den gewählten Bedingungen einen Wert vom 0.3201 (Abb. 4.2.13). Der Kehrwert beträgt 3.124. Demzufolge tritt etwa pro drei Kettenwachstumsschritten eine Übertragung auf. ThioAcTIPNO (6) wirkt in diesem Falle als effektives Transferreagenz.

Abb. 4.2.14: FRP von Methylmethacrylat in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6)

Das Elugramm für die Polymerisation von Methylmethacrylat (Abb. 4.2.14) in Gegenwart des als Überträger wirkenden Alkoxyamins zeigt ebenfalls eine deutliche Abnahme der erreichten Kettenlängen mit zunehmendem [TR]/[mon]. Hier wird der Einfluss des Transferreagens auf die Polydispersität deutlich, welche mit dessen zunehmender Konzentration leicht abnimmt (Tab. 4.2.2). Wird kein Überträger zugesetzt, zeigt das Elugramm eine bimodale Verteilung für die entsprechende PMMA-Probe (Abb. 4.2.15). Dies lässt sich mit dem TROMMSDORF-Effekt, auch Gel-Effekt, erklären. Mit zunehmender Reaktionszeit steigt die Viskosität der Lösung, die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruchs nimmt ab und die Radikalkonzentration durch fortschreitenden Initiatorzerfall zu. Mit der daraus resultierenden steigenden Polymerisationsgeschwindigkeit erwärmt sich der Ansatz aufgrund der freiwerdenden Energie. Dies beschleunigt den Initiatorzerfall zusätzlich, die Reaktion wird praktisch unkontrollierbar.

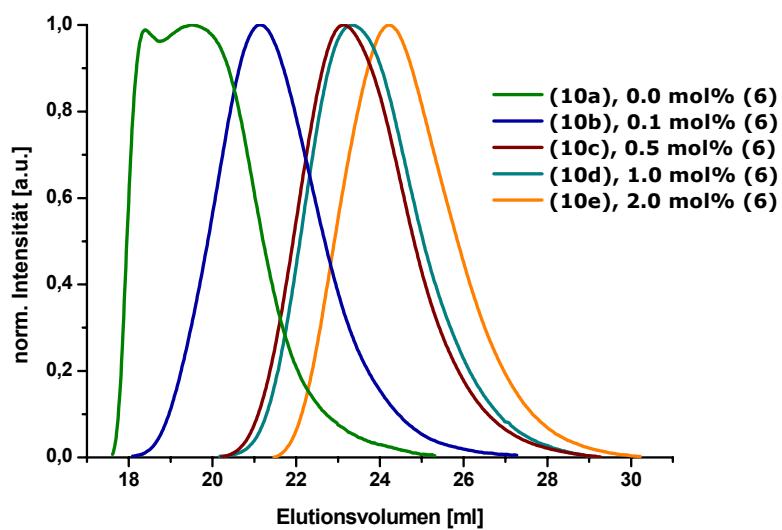
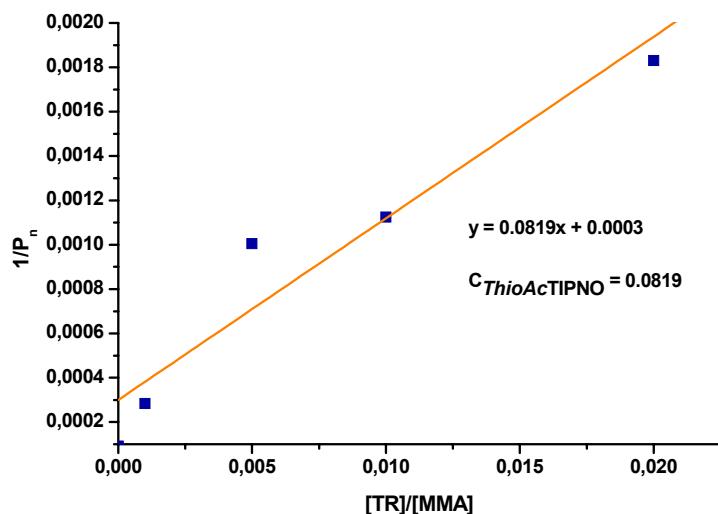


Abb. 4.2.15: Elugramm – FRP von Methylmethacrylat in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6),
 $[\text{ini}]:[\text{mon}] = 0.001$, GPC: $\text{CHCl}_3/\text{PS-Standards}$

Probe	AIBN [Gew%]	<i>ThioAcTIPNO</i> (6) [mol%]	M_n^* [g/mol]	M_w/M_n^*
10a	0.1	----	1 094 000	2.17
10b	0.1	0.1	780 390	2.21
10c	0.1	0.5	189 900	1.91
10d	0.1	1.0	167 900	1.89
10e	0.1	2.0	99 400	1.82

Tab. 4.2.2: FRP von Methylmethacrylat in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6), 50 °C, 5 h, *GPC: CHCl₃/PS-Standards

Die Bestimmung der Übertragungskonstante von *ThioAcTIPNO* (6) während der Polymerisation von Methylmethacrylat unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen ergibt einen Wert von 0.0819 (Abb. 4.2.16). Das bedeutet, auf 12 Wachstumsschritte folgt eine Übertragung. Die Effizienz des Transferreagens ist in diesem Fall im Vergleich zur Polymerisation von Styrol geringer.

Abb. 4.2.16: Bestimmung von C_{ThioAcTIPNO} für FRP von Methylmethacrylat

Nachdem die erfolgreiche Verwendung von *ThioAcTIPNO* (6) zur Kontrolle der freien radikalischen Polymerisationen der gängigen Monomere Styrol und Methylmethacrylat nachgewiesen wurde, kam das Alkoxyamin mit Thioacetat-Funktion während der Synthesen von Poly(*N*-vinylcarbazol) (Abb. 4.2.17) und Poly(*N*-vinylpyrrolidon) (Abb. 4.2.20) zum Einsatz.

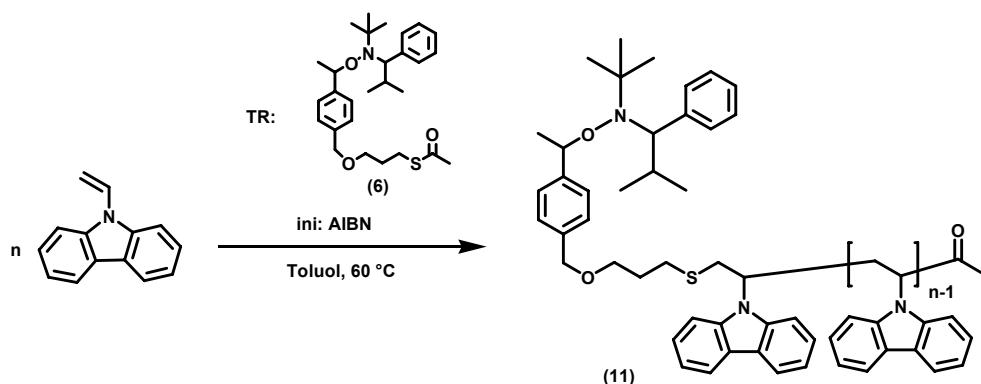


Abb. 4.2.17: FRP von *N*-Vinylcarbazol in Gegenwart von ThioAcTIPNO (6)

Die zugehörigen Elugramme (Abb. 4.2.18 und Abb. 4.2.21) zeigen für die Reaktionen ohne Zusatz des Transferreagens jeweils multimodale Verteilungen. Es wurde bereits eingangs (vgl. Abschnitt 2.4.1.1) erwähnt, dass die thermische Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol keine einheitlichen Produkte liefert. In beiden Fällen wird deutlich, dass hohe Konzentrationen an Übertragungsreagenz notwendig sind, um die Reaktionen zu kontrollieren und monomodale Molekulargewichtsverteilungen zu erhalten. Die Angaben über jeweils erreichte Molekulargewichte und Polydispersitäten enthalten Tabelle 4.2.3 und 4.2.4. Wiederum wird beobachtet, dass mit zunehmender Konzentration an ThioAcTIPNO (6) die Molekulargewichtsverteilungen enger werden.

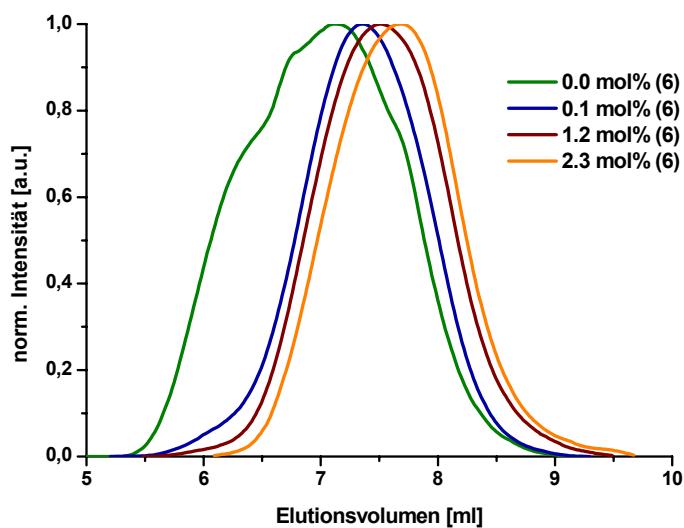
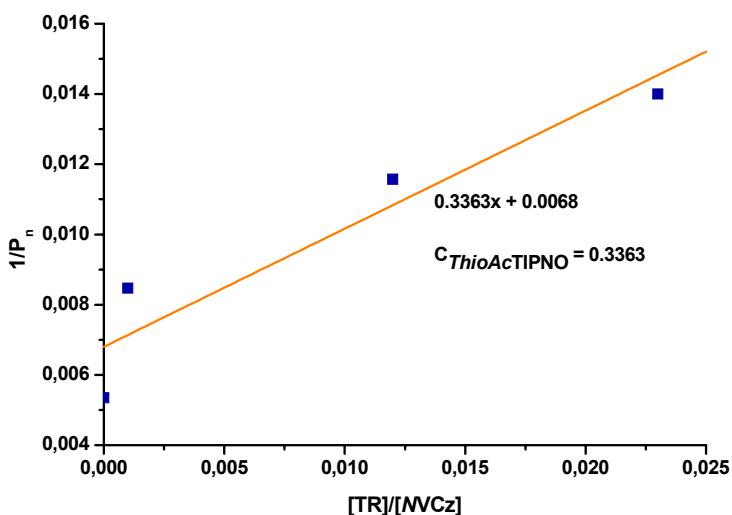
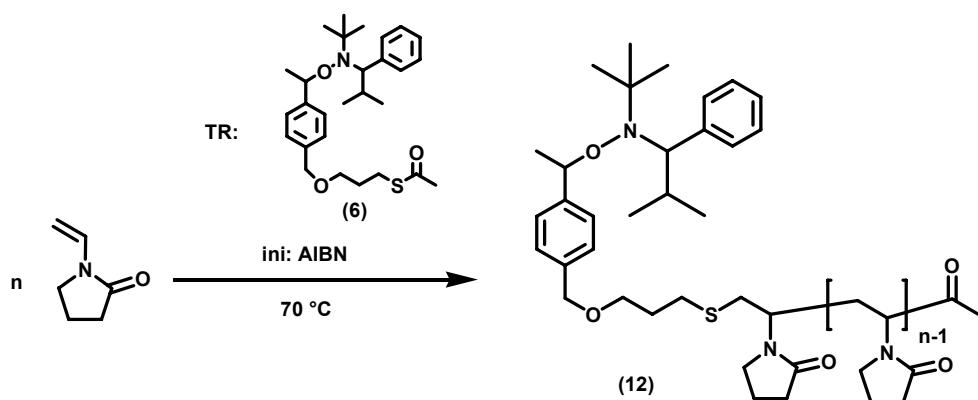


Abb. 4.2.18: Elugramm – FRP von *N*-Vinylcarbazol in Gegenwart von ThioAcTIPNO (6),
[ini]:[mon] = 0.01, [mon]:[LM] = 0.4, GPC: CHCl₃/PS-Standards

Probe	AIBN [Gew%]	<i>ThioAcTIPNO</i> (6) [mol%]	M_n^* [g/mol]	M_w/M_n^*
11a	1.0	----	36 100**	2.68**
11b	1.0	0.1	22 800	2.03
11c	1.0	1.2	16 700	2.07
11d	1.0	2.3	13 800	2.00

Tab. 4.2.3: FRP von *N*-Vinylcarbazol in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6), 60 °C, 3 h,*GPC: CHCl₃/PS-Standards; **bimodalAbb. 4.2.19: Bestimmung von $C_{ThioAcTIPNO}$ für FRP von *N*-Vinylcarbazol

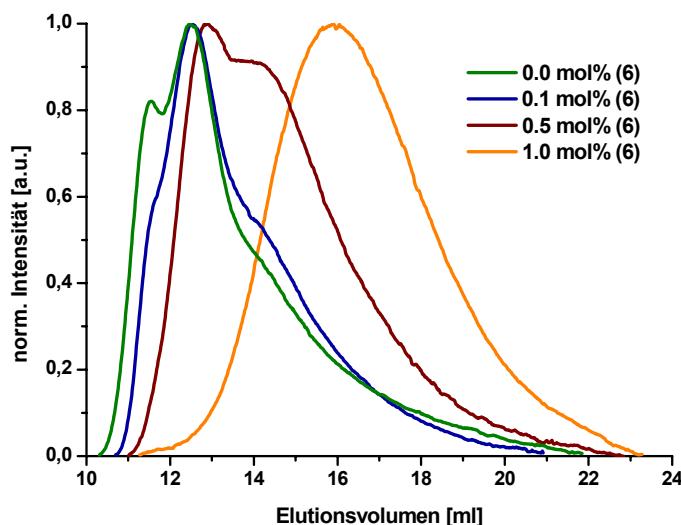
Die Übertragungskonstante von *ThioAcTIPNO* (6) wurde in dieser Arbeit während der Polymerisation von *N*-Vinylcarbazol zu 0.3363 bestimmt (Abb. 4.2.19). Ähnlich wie im Falle der Synthese von Poly(styrol), ist hier also mit einer Übertragung aller drei Wachstumsschritte und damit einer effizienten Einführung einer Endgruppe in die wachsenden Polymerketten durch das Transferreagenz zu rechnen.

Abb. 4.2.20: FRP von *N*-Vinylypyrrolidon in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6)

Probe	AIBN [Gew%]	<i>ThioAcTIPNO</i> (6) [mol%]	M_n^* [g/mol]	M_w/M_n^*
12a	0.1	----	108 600**	4.48**
12b	0.1	0.1	128 000	3.08
12c	0.1	0.5	69 600	3.37
12d	0.1	1.0	28 400	2.77

Tab. 4.2.4: FRP von *N*-Vinyldiisopropylketon in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6), 60 °C, 6 h,*GPC: CHCl₃/PS-Standards; **bimodal

Im Falle der Polymerisation von *N*-Vinyldiisopropylketon wird für C_{*ThioAcTIPNO*} ein Wert von 0.3433 ermittelt (Abb. 4.2.22), welcher nur wenig geringer ausfällt, als der für *N*-Vinylcarbazol. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass ca. 3 Wachstumsschritte vergehen, bis eine Übertragung stattfindet.

Abb. 4.2.21: Elugramm – FRP von *N*-Vinyldiisopropylketon in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* (6),

[ini]:[mon] = 0.001, GPC: DMAc/PS-Standards

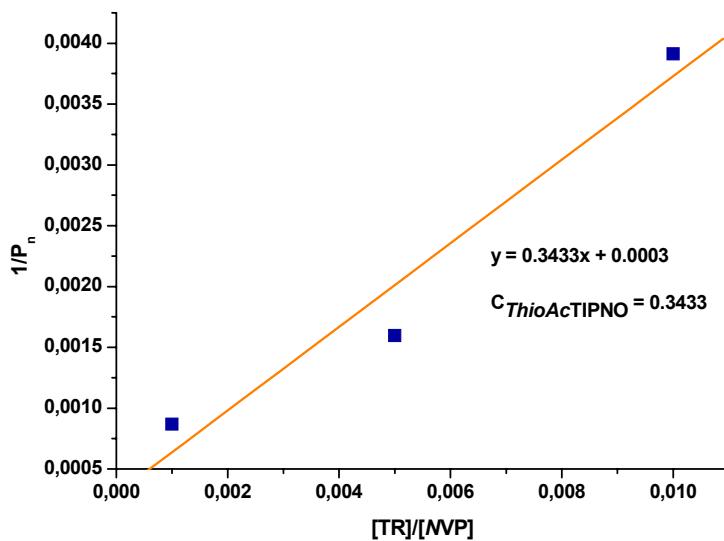


Abb. 4.2.22: Bestimmung von $C_{\text{ThioAcTIPNO}}$ für FRP von *N*-Vinylpyrrolidon

4.2.3 Blockcopolymerisationen ausgehend von frei radikalisch hergestellten Polymeren

Nachdem gezeigt werden konnte, dass ThioAcTIPNO (**6**) ausreichend hohe Übertragungskonstanten in den freien radikalischen Polymerisationen von Styrol, Methylmethacrylat, *N*-Vinylpyrrolidon und *N*-Vinylcarbazol aufweist galt es nun, die gewonnenen Polymere erneut und zwar unter NMRP-Bedingungen (120 °C, Additiv Acetanhydrid) mit Styrol umzusetzen. Es sollte zu einem erneuten Wachsen der Polymerketten kommen, welches sich mittels GPC nachweisen lässt. Der Endgruppennachweis im Makroinitiator durch ¹H-NMR-Spektroskopie gelang nicht, da sich bereits bei geringen Polymerisationsgraden die entsprechenden Signale nicht mehr aus dem Untergrund abhoben. Auch eine drastisch erhöhte Zahl von NMR-Scans löste dieses Problem nicht.

4.2.3.1 Umsetzung der Makroinitiatoren ausgehend von ThioAcTIPNO

Abbildung 4.2.23 zeigt zwei Elugramme von PS. Zum einen handelt es sich dabei um das mittels FRP synthetisierte Polymer (**9**), orange), welches eine TIPNO-Funktionalität als Endgruppe tragen sollte. Dieser Makroinitiator wurde entsprechend der Vorschrift in Methanol gefällt und i. Vak. getrocknet. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass das Alkoxyamin unter den geringen Temperaturen von 50 °C, welche zur freien radikalischen Polymerisation ausreichend sind, nicht fragmentieren sollte. Die zweite Probe (**9'**), rot) wurde isoliert, nach dem der Makroinitiator erneut mit Styrol, sowie dem Additiv Acetanhydrid versetzt und bei 120 °C umgesetzt wurde (Tab. 4.2.5).

Das Produkt wurde in Methanol gefällt, i. Vak. getrocknet und anschließend dessen Molekulargewicht mittels GPC bestimmt. Dieser Versuch wurde für drei PS-Makronitiatoren unterschiedlichen Polymerisationsgrades durchgeführt. Abbildung 4.2.23 sowie die Tabelle 4.2.5 zeigen deutlich den Anstieg der Molekulargewichte der Proben. Des Weiteren weist die Abnahme der Polydispersität der Polymere darauf hin, dass das erneute Kettenwachstum unter kontrollierten Bedingungen stattfand. Für gewöhnlich nimmt die Breite der Molekulargewichtsverteilungen zu, wenn an einen bereits vorhandenen Block eine zweite Kette sukzessive angefügt wird. Sowohl für die Präpolymere, als auch die mittels NMRP verlängerten Makromoleküle zeigten die GPC-Elugramme ausschließlich monomodale Kurven. Somit kann ausgeschlossen werden, dass sich unumgesetzte („tote“) Ketten des Makroinitiators (**9**) in den Proben befinden. Damit wurde der Nachweis erbracht, dass das neu synthetisierte Alkoxyamin *ThioAcTIPNO* (**6**) in der Lage ist, frei radikalisch hergestellten Polymeren ein erneutes Kettenwachstum zu ermöglichen.

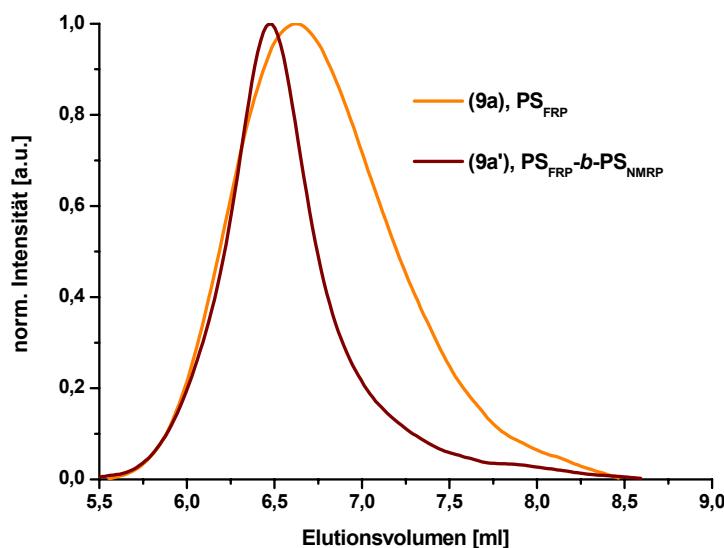


Abb. 4.2.23: Elugramm - Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PS, TR = *ThioAcTIPNO*, GPC: CHCl₃/PS-Standards, (9a): M_n = 43 900 g/mol, M_w/M_n = 1.79; (9a'): M_n = 61 200 g/mol, M_w/M_n = 1.64

Makroinitiator*				Blockcopolymer**			
PS _{FRP}				PS _{FRP} -b-PS _{NMRP}			
Probe	M _n [g/mol]	M _w /M _n	DP _{FRP}	Probe	M _n [g/mol]	M _w /M _n	DP _{FRP} -b-DP _{NMRP}
9a	43 900	1.79	420	9a'	61 200	1.64	420 -b- 166
9b	28 600	1.86	275	9b'	36 600	1.45	275 -b- 76
9c	15 500	1.83	148	9c'	18 300	1.35	148 -b- 26

Tab. 4.2.5: Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PS (9a-c)

* FRP: [St]/[AIBN] = 0.001, 50 °C, 24 h; (9a) 0.5 mol% TR, (9b) 1 mol% TR, (9c) 2 mol% TR

** NMRP: Additiv Ac₂O, 120 °C, 16 h

Da es sich in diesen ersten Versuchen nur um Kettenverlängerungen von PS mit Styrol handelte, wurden anschließend Versuche zur Synthese echter Blockcopolymere unternommen. Abbildung 4.2.24 zeigt das Elugramm eines PMMA-Makroinitiators (**10**) nach einer NMRP in Gegenwart von Styrol. Deutlich ist die Verschiebung des Maximums hin zum kleineren Elutionsvolumen zu erkennen, was auf eine gelungene Blockcopolymerisation mit Styrol hinweist. Der monomodale Kurvenverlauf deutet auf die Abwesenheit unumgesetzter PMMA-Ketten hin. Wie von Blockcopolymerisationen im Allgemeinen bekannt, wird eine geringfügige Zunahme der Polydispersität beobachtet.

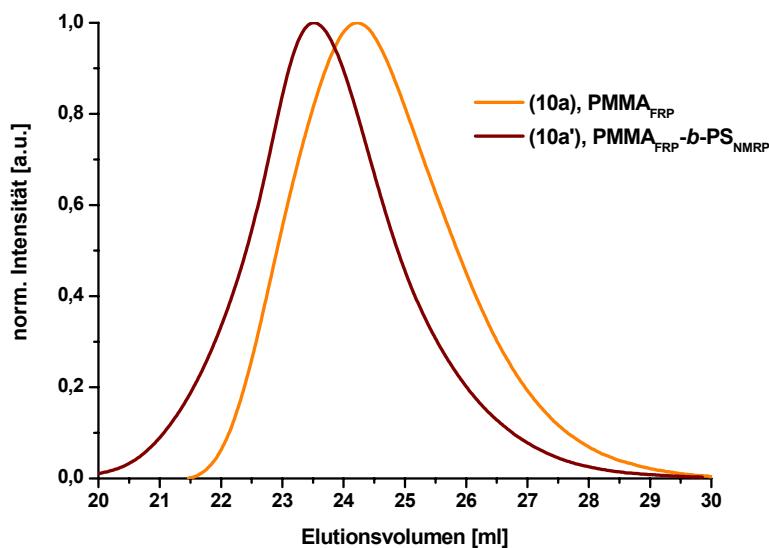


Abb. 4.2.24: Elugramm - Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PMMA, TR = ThioAcTIPNO, GPC: CHCl₃/PMMA-Standards, (10a): M_n = 54 700 g/mol, M_w/M_n = 1.81, (10a'): M_n = 86 000 g/mol, M_w/M_n = 2.05

	M _n bzw. M _r [g/mol]	m [g]	n [mmol]
PMMA (10a)	54 700*	0.277	5.0*10 ⁻³
Styrol	104.15	0.907	8.7

Tab. 4.2.6: Ansatz zur Synthese von PMMA-*b*-PS (10a'), *GPC: CHCl₃/PMMA-Standards

Im Versuch zur Darstellung von PMMA-*b*-PS (**10a'**) wurden 0.277 g PMMA (M_n = 54 700 g/mol) mit 1 ml Styrol unter NMRP-Bedingungen umgesetzt (Tab. 4.2.6). Unter der Annahme, dass reines Blockcopolymer gebildet wurde, lässt sich aus der Einwaage an Styrol und der Polymerauswaage die Zusammensetzung des Produktes in Gew% angeben (Tab. 4.2.7).

Blockcopolymer: PMMA-*b*-PS (10a')

$m_{\text{pol}} = 0.618 \text{ g}$		Zusammensetzung	
Segment	Polymerauswaage	$^1\text{H-NMR}$	
PMMA	0.277 g 45 Gew%	43 Gew%	
PS	0.341 g 55 Gew%	57 Gew%	

Tab. 4.2.7: Zusammensetzung von PMMA-*b*-PS (10a')

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PMMA-*b*-PS (**10a'**) lässt sich ebenfalls diese Zusammensetzung berechnen. Dazu werden die Signale bei $\nu \sim 7 \text{ ppm}$ für das PS-Segment (3H, aromat.) und bei $\nu = 3.59 \text{ ppm}$ für den PMMA-Block (3H, OCH_3) ins Verhältnis gesetzt. Das hier eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Polymerauswaage auftritt darf nicht zu voreiligen Schlüssen führen, da mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nicht zwischen Blockcopolymer und Homopolymer unterschieden werden kann. Im vorliegenden Fall muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Makroinitiator PMMA im Fällmittel der Blockcopolymeren (Methanol) löslich ist. Nur die erfolgreiche Verknüpfung mit einem PS-Segment, welches die Löslichkeitseigenschaften des Produktes verändert, kann an dieser Stelle zum Auftreten der PMMA-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum führen. Die Synthese von PMMA-*b*-PS (**10a'**) ist gelungen. Auf Basis der NMR-Ergebnisse wird eine Blockcopolymerzusammensetzung von $\text{PMMA}_{546}\text{-}b\text{-PS}_{696}$ berechnet. Das entspricht einem PMMA-Segment mit $M_n = 54\ 700 \text{ g/mol}$ und einem PS-Block von $M_n = 72\ 500 \text{ g/mol}$. Handelt es sich um einen Blockcopolymeraufbau mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation, dann lässt sich das erreichte PS-Molekulargewicht nach Gleichung 4.2.4 berechnen.

$$M_{\text{PS}} = \frac{m_{\text{St},0}}{n_{\text{PMMA}}} \cdot \frac{U_A}{100\%} \quad (\text{Gl. 4.2.4})$$

Die Einwaage von Styrol $m_{\text{St},0}$ sowie die Stoffmenge an Makroinitiator PMMA (**10a**) sind in Tabelle 4.2.6 angegeben. Wird die berechnete Masse an gebildetem PS (Tab. 4.2.7) mit der Monomereinwaage ins Verhältnis gesetzt, dann ergibt sich ein Umsatz U_A von 37.6 %. Nach Einsetzen dieser Daten in Gleichung 4.2.4 wird für den PS-Block ein zu erwartendes Molekulargewicht von $M_{\text{PS}} = 67\ 400 \text{ g/mol}$, was in der Größenordnung des oben berechneten Wertes liegt, ermittelt. Mittels GPC in CHCl_3 unter Verwendung von PMMA-Standards wurde das Molekulargewicht des Blockcopolymeren zu 86 000 g/mol bestimmt. Die Differenz zum eingesetzten PMMA-Segment von $M_{\text{PMMA}} = 54\ 700 \text{ g/mol}$ ergibt für den PS-Block ein Molekulargewicht von 31 300 g/mol. Dieser Wert weicht stark, von den bisher errechneten Werten ab. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die KUHN-MARK-HOUWINK-Koeffizienten, die Grundlagen für die Umrechnung von Elutionsvolumen in Molekulargewicht in der GPC, für PMMA

und PS (Tab. 4.2.8) voneinander abweichen und absolute M_n -Bestimmungen für entsprechende Blockcopolymere unterschiedlicher Zusammensetzung nicht möglich sind.

Polymer	K [ml/g]	a
PMMA	$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.794
PS	$4.3 \cdot 10^{-3}$	0.8

Tab. 4.2.8: Kuhn-Mark-Houwink-Koeffizienten für PMMA und PS (CHCl_3 , 30 °C)¹⁴¹

Nachdem die Kettenverlängerungen von ThioAcTIPNO-modifiziertem PS bzw. PMMA gelangen, wurden die bekannten Ansätze auf *N*-Vinylpyrrolidon und *N*-Vinylcarbazol übertragen. Dazu wurde zunächst *N*-Vinylpyrrolidon in Gegenwart von AIBN und dem Überträger in einer freien radikalischen Polymerisation zur Reaktion gebracht. Der Makroinitiator (12) wurde in Petrolether gefällt, i. Vak. getrocknet, mit dem Monomeren Styrol und dem Additiv Acetanhydrid versetzt und bei 120 °C erneut zur Reaktion gebracht. Das hierbei entstandene Produkt wurde in Methanol gefällt, ebenfalls getrocknet und mittels GPC vermessen. Das zugehörige Elugramm in Abbildung 4.2.25 scheint auf den ersten Blick das erhoffte Ergebnis zu präsentieren. Nach erfolgter NMRP wird eine monomodal verteilte Polymerprobe nachgewiesen, deren Molekulargewicht das des ursprünglich eingesetzten PNVP übersteigt. Das ¹H-NMR-Spektrum des vermeintlichen Blockcopolymeren belegt jedoch, dass es sich bei dieser zweiten Probe um das reine Homopolymer PS handelt. Aus der Methanol-Lösung, die nach Fällung des Produktes aufbewahrt worden war, ließ sich durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Aufnahme in wenig Dichlormethan, Fällen in Petrolether und anschließendem Trocknen das unumgesetzte PNVP isolieren. Die Blockcopolymerisation gelang nicht. Man kommt zu dem gleichen Ergebnis, wenn die kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol in Abwesenheit des Additivs Acetanhydrid durchgeführt wird.

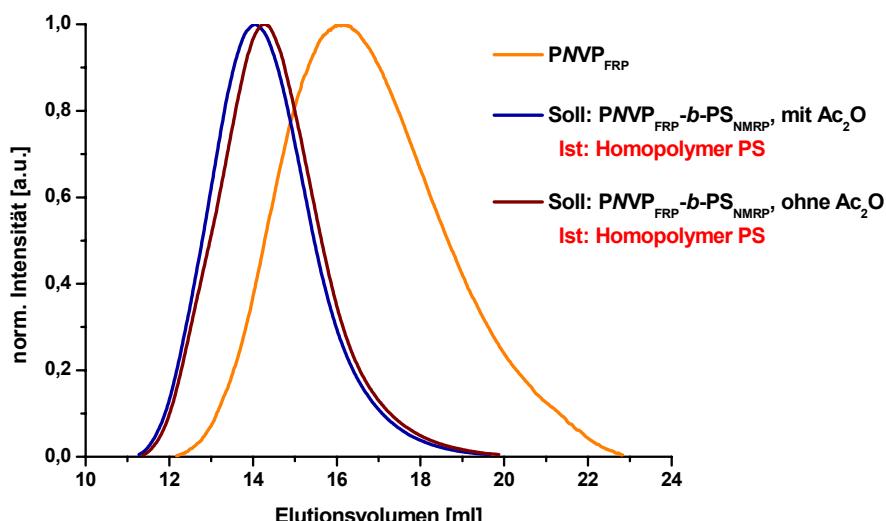


Abb. 4.2.25: Elugramm – Versuch zur Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PNVP,
TR = ThioAcTIPNO, GPC: DMAc/PS-Standards

Tabelle 4.2.9 fasst die GPC-Ergebnisse für das Präpolymer PNVP und das später isolierte reine PS zusammen. Es fällt auf, dass die Polydispersität des letzteren auffallend niedrig ist. Frei radikalisch hergestelltes PS weist in Abwesenheit von Überträgern oder stabilen Radikalen deutlich breitere Molekulargewichtsverteilungen auf. Demzufolge muss das Nitroxid TIPNO an dieser Stelle durchaus in den Polymeraufbau eingegriffen haben. Eine Interpretation dieser Ergebnisse lässt den Schluss zu, dass am Makroinitiator ein Endgruppenverlust auftrat, der wiederum zum relativ kontrollierten Wachstum des Homopolymeren PS unter NMRP-Bedingungen führte. Die An- oder Abwesenheit des beschleunigend wirkenden Reagenz Acetanhydrid spiegelt sich hierbei in höheren bzw. geringeren Molmassen des Polymeren bei gleicher Reaktionszeit wider.

	M_n [g/mol]	M_w/M_n	
Makroinitiator	28 400	2.77	Homopolymer PNVP (12)
“Blockcopolymer”			
mit Ac_2O	130 300	1.67	
ohne Ac_2O	117 600	1.68	Homopolymer PS

Tab. 4.2.9 Versuch zur Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PNVP (12) mit Styrol

Ein ähnliches Ergebnis wird für die „Blockcopolymerisation“ ausgehend von *ThioAcTIPNO*-modifiziertem PNVCz (**11**) ermittelt. Abbildung 4.2.26 zeigt das entsprechende Elugramm. Die GPC-Analyse des vermeintlichen Blockcopolymeren mit Styrol liefert eine monomodale Verteilung. Somit ist von vornherein klar, dass es Ketten im System gibt, die weiteres Wachstum nicht erlauben. Da PNVCz und PS jeweils in Methanol gefällt werden und das 1H -NMR-Spektrum einer Mischung dieser beiden Substanzen nicht zwischen einem Blockcopolymer oder zwei Homopolymeren unterscheiden kann, muss hier mit Hilfe des UV-Detektors der GPC gearbeitet werden. UV-Spektren beider Polymere zeigen, dass bei einer Wellenlänge von 325 nm lediglich PNVCz absorbiert. Das Elugramm in Abbildung 4.2.26 zeigt unter diesen Messbedingungen kein UV-aktives Signal im Bereich des höhernuklearen Peaks. Demzufolge handelt es sich hier nicht um eine Kette die ein PNVCz-Segment enthält, sondern um hochmolekulares PS. Das Molekulargewicht dieser Probe beträgt etwa 210 000 g/mol bei einer erstaunlich geringen Polydispersität von 1.4. Auch hier kann somit der Endgruppenverlust im TIPNO-funktionalisierten Präpolymer vermutet werden.

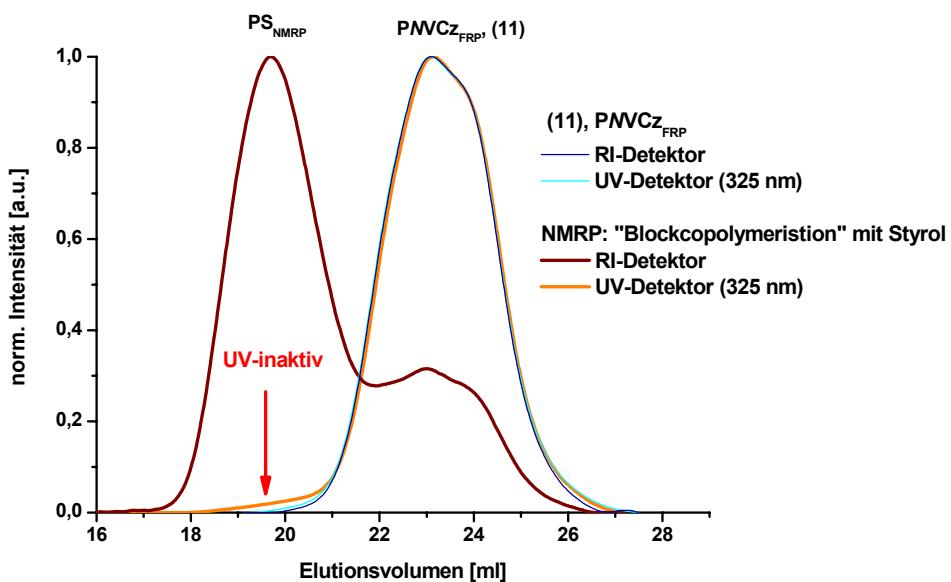


Abb. 4.2.26: Elugramm – Versuch zur Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PNVCz ,
 TR = ThioAcTIPNO, GPC: THF, PS-Standards, (11): $M_n = 12\,800 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2.07$

Während somit die prinzipielle Reaktionsfähigkeit von ThioAcTIPNO (**6**) als Reagenz zur Überführung von frei radikalisch hergestellten Polymeren in Makroinitiatoren zur Blockcopolymersynthese an den Beispielen PS und PMMA nachgewiesen wurde, bleibt festzustellen, dass sich das Syntheseprinzip nicht wie gewünscht auf PNVCz übertragen lässt. Da dies ebenso für PNVP gilt und jeweils Hinweise auf den Verlust der Endgruppe auftraten muss überlegt werden, ob die elektronischen Verhältnisse, die aus der Konjugation vom freien Radikal des wachstumsfähigen Kettenendes mit dem direkt benachbarten freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms resultieren, sich hier negativ auf das gewünschte Syntheseziel auswirken. Ein möglicher Endgruppenverlust durch β -Abbruch wird in der Literatur beschrieben (Abb. 4.2.27, A).¹⁴²

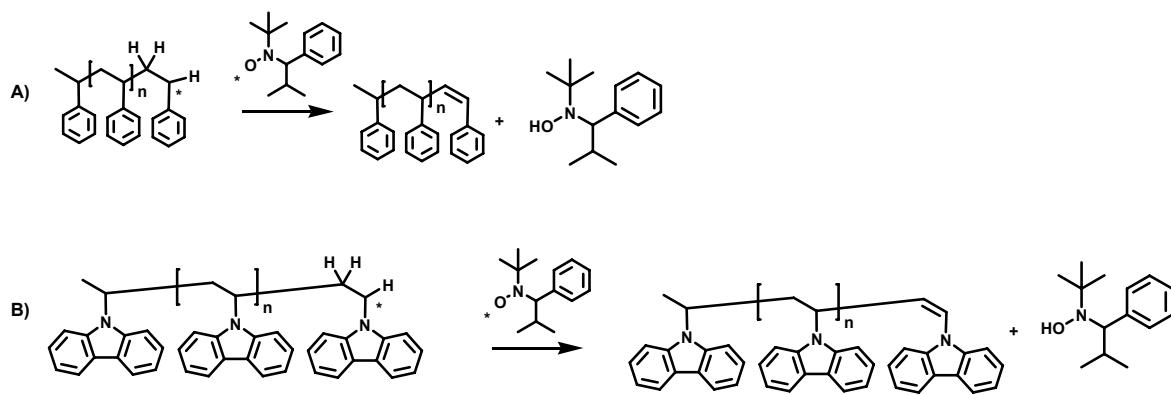


Abb. 4.2.27: Endgruppenverlust durch β -Abbruch¹⁴²

Abbildung 4.2.27, B zeigt, in Analogie zu Beobachtungen an Poly(styrol), die mögliche unerwünschte Nebenreaktion zwischen wachsendem PNVCz-Kettenende und dem stabilen Radikal TIPNO (**2**), wodurch letzteres freigesetzt und seinerseits in die Polymerisation von Styrol, wie oben beschrieben, eingreifen kann. Die Homopolymerisation von Styrol läuft dabei aufgrund dessen Fähigkeit zur thermischen Selbstinitiierung unter NMRP-Bedingungen relativ schnell ab, was das Erreichen hoher Molekulargewichte erklärt.

4.2.3.2 Makroinitiatoren durch Reaktion mit 2-Mercaptoethanol und nachfolgender Substitution

Resultierend aus den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnitts bleibt neben den Indizien auf einen Endgruppenverlust in ThioAcTIPNO-modifiziertem PNVCz die Frage offen, ob die postulierte effektive Endgruppenfunktionalisierung während der freien radikalischen Polymerisation des Monomeren *N*-Vinylcarbazol in Gegenwart der neuen Verbindung ThioAcTIPNO (**6**) tatsächlich stattfindet. Es wurde bereits erwähnt, dass der Nachweis der Endgruppe mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nicht gelingt. Entsprechende Analysen durch MALDI-ToF-Massenspektrometrie sind jedoch für schwefelhaltige Verbindungen ebenso wenig möglich. Somit blieb nur die Möglichkeit auf bereits veröffentlichte Erfahrungen über quantitative Modifizierungen von Polymeren mittels Überträgern zurückzugreifen. So wird über die erfolgreiche Einführung von OH-Gruppen durch den Einsatz von Mercaptoethanol (MEO) berichtet.¹⁴³ Die Abbildungen 4.2.28, 4.2.29 und 4.2.30 zeigen die entsprechenden Endgruppenmodifikationen für Polymerisationen von Styrol, Methylmethacrylat und *N*-Vinylcarbazol.

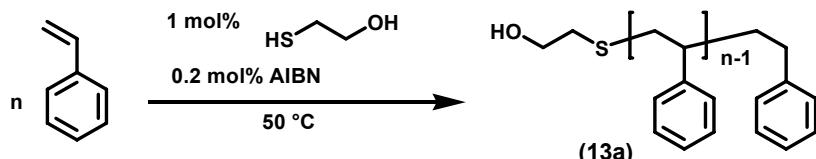


Abb. 4.2.28: FRP von Styrol in Gegenwart von Mercaptoethanol

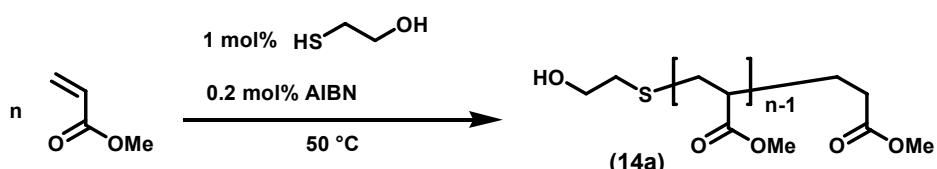


Abb. 4.2.29: FRP von Methylmethacrylat in Gegenwart von Mercaptoethanol

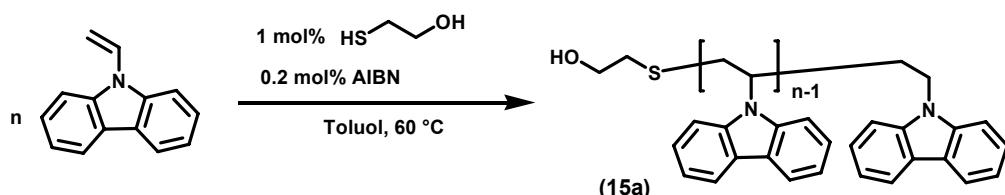


Abb. 4.2.30: FRP von *N*-Vinylcarbazol in Gegenwart von Mercaptoethanol

Gelingt auf diese Weise die effektive OH-Funktionalisierung der Polymere, so ist in nachfolgenden polymeranalogen Reaktionen lediglich ein ausreichend hoher Überschuss an einem Reagenz notwendig, welches die TIPNO-Gruppe in das Polymer einführen soll. In der vorliegenden Arbeit wurde dazu auf eine nukleophile Substitution der OH-Gruppe durch das bereits erwähnte 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-chlormethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*BnC/TIPNO* (4), vgl. Abschnitt 4.2.1) in Gegenwart von Natriumhydrid zurückgegriffen (Abb. 4.2.31, 4.2.32 und 4.2.33).

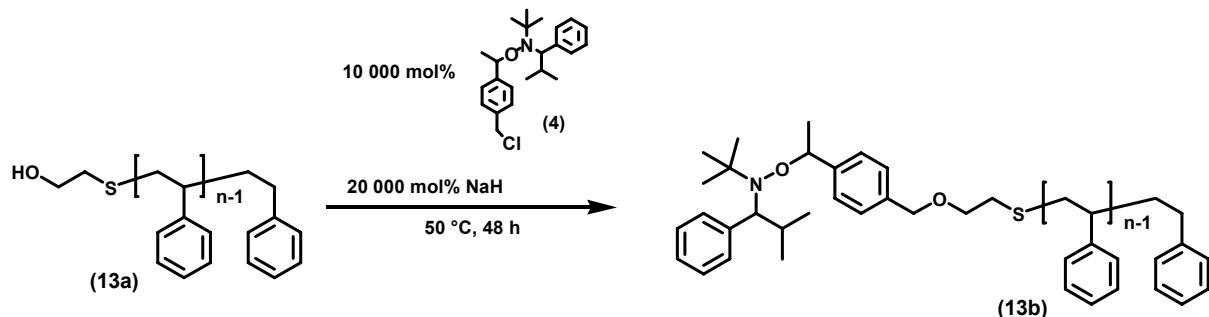


Abb. 4.2.31: Synthese von TIPNO-terminiertem Poly(styrol) (PS-TIPNO) (13b)

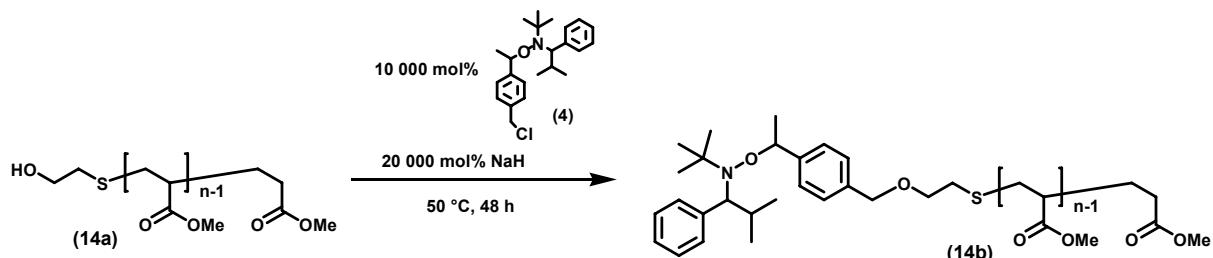


Abb. 4.3.32: Synthese von TIPNO-terminiertem Poly(methylmethacrylat) (PMMA-TIPNO) (14b)

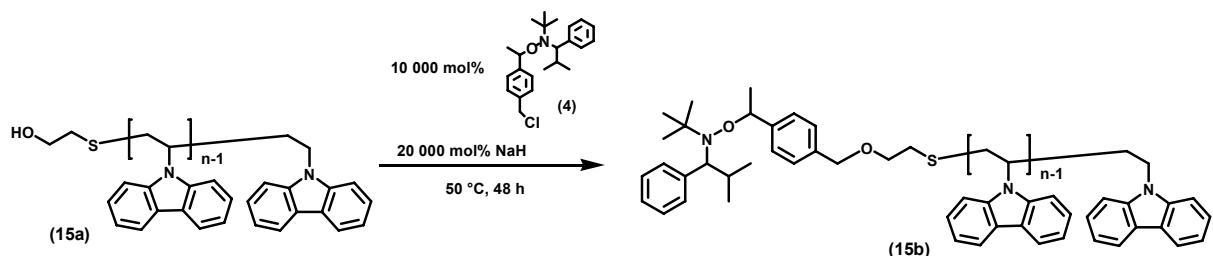


Abb. 4.2.33: Synthese von TIPNO-terminiertem Poly(*N*-vinylcarbazol) (PNVCz-TIPNO) (15b)

Auch für das Übertragungsreagenz Mercaptoethanol wurden in der bereits beschriebenen Weise die Übertragungskonstanten bestimmt (vgl. Experimenteller Teil, Ergebnisse Tab. 4.2.11). Eine Zusammenfassung der Resultate enthält Tabelle 4.2.10. Dabei zeigt sich, dass die Übertragungskonstanten von MEO für Styrol und MMA deutlich höher ausfallen, als im Falle von *ThioAcTIPNO* (6). Unter den gewählten Bedingungen finden Übertragungen theoretisch aller zwei bzw. nach jedem Wachstumsschritt statt. Für *N*-Vinylcarbazol wird ein sehr geringer Wert für C_{MEO} bestimmt. Fast 88 Wachstumsschritte vergehen, bevor eine Übertragung stattfindet. Um in diesem Fall das Initiieren von Kettenwachstum nicht vorrangig durch zerfallendes AIBN auszulösen ist es notwendig, höhere Konzentrationen von MEO in der Reaktion einzusetzen. Zunächst wurde die Reaktionsfolge FRP in Gegenwart von MEO und anschließende Einführung der Endgruppe TIPNO

durch nukleophile Substitution an PMMA durchgeführt. Nach erfolgter Endgruppenmodifizierung wurde der Makroinitiator unter NMRP-Bedingungen mit Styrol umgesetzt. Abbildung 4.2.34 zeigt das zugehörige Elugramm. Die nicht saubere monomodale Molekulargewichtsverteilung des Präpolymers ((14a), orange) lässt sich durch den TROMMSDORFF-Effekt, welcher bekanntermaßen bei der Herstellung von PMMA beobachtet wird, erklären. Die rote Kurve verdeutlicht die erfolgreiche Kettenverlängerung mit Styrol bei geringer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung. Es werden keine Hinweise auf unumgesetzten Makroinitiator gefunden. Der „Umweg“ zur Einführung der TIPNO-Funktionalität über OH-terminierte Polymere ist also prinzipiell möglich.

Monomer	#	AIBN [Gew%]	<i>ThioAcTIPNO (6)</i> [mol%]	M_n^* [g/mol]
	1	1.0	----	35 000
	2	1.0	0.1	22 700
Styrol**	3	1.0	0.5	11 800
	4	1.0	1.0	9 500
	5	1.0	2.0	6 500
<hr/>				
	1	1.0	----	54 200
	2	1.0	0.1	30 200
MMA***	3	1.0	0.5	18 000
	4	1.0	1.0	10 000
	5	1.0	2.0	4 900
<hr/>				
	1	1.0	5.0	83 400
NVCz****	2	1.0	10.0	62 800
	3	1.0	25.0	46 200
	4	1.0	50.0	24 200

Tab. 4.2.10: FRP von Styrol, Methylmethacrylat und *N*-Vinylcarbazol in Gegenwart von *ThioAcTIPNO (6)*,

*GPC: CHCl₃/PS-Standards, **60 °C, 5 h, ***50 °C, 5 h, ****60 °C, 3 h

Monomer	C _{MEO}	1/C _{MEO}
Styrol	0.6237	1.603
MMA	0.911	1.098
NVCz	0.0114	87.719

Tab. 4.2.11: Bestimmung der Übertragungskonstanten von MEO

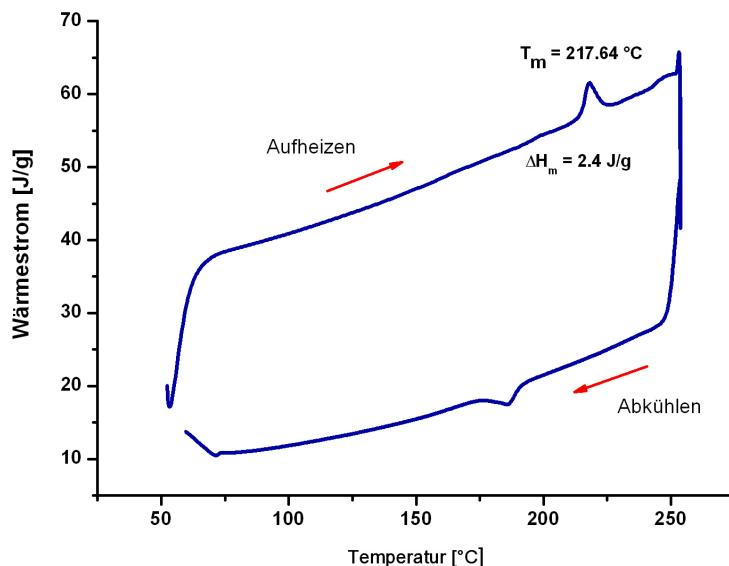


Abb. 4.2.34: Elugramm - Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PMMA (14b),

TR = MEO, GPC: CHCl₃/PS-Standard, (14a): $M_n = 2\ 300 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.42$, (14b'): $M_n = 56\ 500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.58$

Im Folgenden wurde *N*-Vinylcarbazol frei radikalisch in Gegenwart von MEO zu Produkt (**15a**) polymerisiert. Im Anschluss fand die Endgruppenmodifizierung mit *BnC/TIPNO* (**4**) statt. Das danach isolierte Polymer (**15b**) wurde mit Styrol versetzt und erneut unter NMRP-Bedingungen zur Reaktion gebracht. Das zugehörige Elugramm (Abb. 4.2.35) zeigt ein monomodales Signal des RI-Detektors bei niederm Elutionsvolumen, also höherem Molekulargewicht als das ursprüngliche Präpolymer (**15b**). Das UV-Signal bei 325 nm gibt Aufschluss über eine erfolgte Blockcopolymerisation. Tatsächlich wird eine deutliche Verschiebung des Signals beobachtet. Die höhermolekulare Polymerprobe (**15b'**) enthält demzufolge das UV-aktive Segment PNVCz.

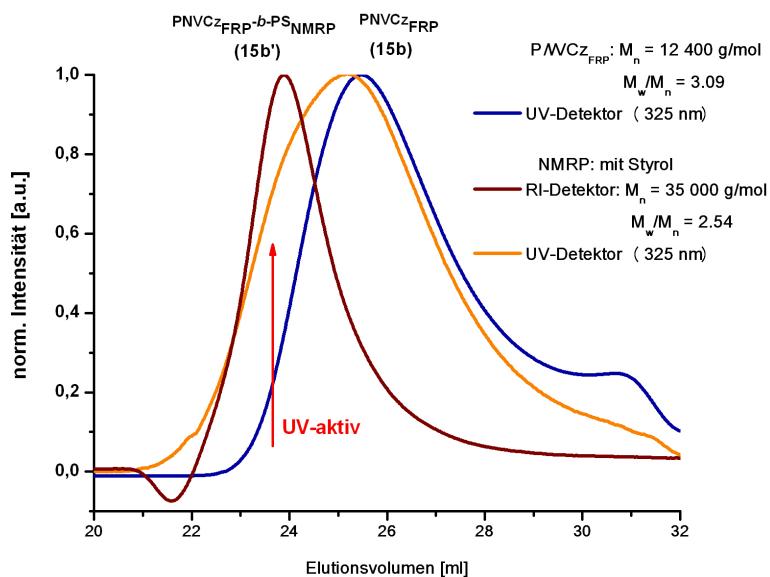


Abb. 4.2.35: Elugramm –Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PNVCz (15b),
TR = MEO, GPC: CHCl₃ /PS-Standards

Es steht jedoch außer Frage, dass kein reines Blockcopolymer isoliert wurde. Der Verlauf des UV-Signals für das Produkt weist deutlich auf eine Mischung aus PNVCz-*b*-PS (**15b'**) und unumgesetztem Makroinitiator hin. Das Ausbleiben eines dritten Signals deutet jedoch an, dass in diesem Falle kein reines Poly(styrol) dargestellt wurde. Offensichtlich konnte die Problematik des im vorherigen Abschnitt beschriebenen Endgruppenverlustes umgangen werden. Allerdings sind Versuche zur fraktionierten Fällung der beiden Komponenten und damit die Isolierung eines reinen Endproduktes nicht gelungen.

Prinzipiell wurde somit die Synthese von Blockcopolymeren mit einem PNVCz-Segment durch Kombination von freier radikalischer Polymerisation und NMRP realisiert. Jedoch lässt die Produktqualität zu wünschen übrig und der Syntheseaufwand steht dazu in keinem Verhältnis. Nach wie vor bleibt die Herausforderung, entsprechende Blockcopolymere auf CRP-Basis zu synthetisieren, bestehen.

4.3 Blockcopolymere mit einem Poly(*p*-phenylen)-Segment

Die Synthese von Blockcopolymeren mit einem Poly(*p*-phenylen)-Segment unter Berücksichtigung der Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit erfordert die Kombination von SUZUKI-Polykondensation und NMRP. Die SUZUKI-Kupplung, welche die Arylierung eines Bororganyls mit einem Arylbromid ermöglicht, wurde in Abschnitt 2.4.2.1 vorgestellt. Zum Aufbau von konjugierten Polymeren in Form *para*-verknüpfter aromatischer Einheiten, wird diese Technik als Polykondensationsreaktion auf bifunktionalisierte Aromaten angewandt. Die gezielte Einführung von Endgruppen in das wachsende Polymer erfordert die gleichzeitige Anwesenheit eines monofunktionellen Abbruchreagens. Die Konzentration dieser Verbindung im Reaktionsansatz sollte zudem das erreichbare Molekulargewicht limitieren.

4.3.1 Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-Brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*pBrStTIPNO*) (16)

Die Einführung der TIPNO-Funktionalität in sich aufbauendes Poly(*p*-phenylen) während einer SPC erfordert ein Abbruchreagenz mit Alkoxyaminstruktur und einem Bromid (prinzipiell auch einem Boronester) in *p*-Position am Phenylring des initiierend wirkenden Styrolfragments. Abbildung 4.3.1 zeigt eine Synthesevariante zur Darstellung von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-Brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*pBrStTIPNO*) (16), analog derjenigen für *BnC/TIPNO* (4) (Abb. 4.2.5) - die Verknüpfung von *p*-Bromstyrol mit dem stabilen Radikal TIPNO (2) in Gegenwart von Mn(OAc)₃*2H₂O. Das Produkt wurde hierbei nach aufwändiger säulenchromatographischer Reinigung in Form eines farblosen Öls in Ausbeuten von 57 % isoliert.

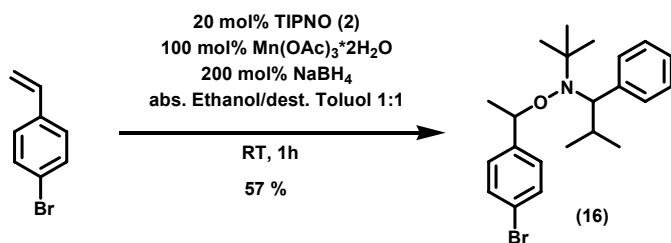


Abb. 4.3.1: Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-Brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*pBrStTIPNO*) (16)
In Gegenwart von Mn(OAc)₃*2H₂O

Zur Darstellung eines konjugierten NMRP-Makroinitiators auf Poly(*p*-phenylenvinylen)-Basis beschrieben HADZIOANNOU et al. eine andere Methode zur Synthese von *pBrStTIPNO* (16).¹⁰¹ Sie umfasst die Reduktion von *p*-Bromacetophenon mit Lithiumaluminiumhydrid zu 1-(4-Bromphenyl)ethylhydroxid (17) und dessen anschließende Umwandlung in 1-(4-Bromphenyl)ethylbromid (18) durch Behandlung mit Phosphortribromid. Diese Synthesen konnten in sehr guten Ausbeuten von 96 % bzw. 89 % nachvollzogen werden. Anschließend erfolgt durch

Atom Transfer Radical Addition (ATRA) die Verknüpfung mit dem stabilen Radikal TIPNO (**2**) zum gewünschten Endprodukt.¹⁴⁴ Die fehlende Angabe der Ausbeute dieses Schrittes resultiert aus den Schwierigkeiten, die während der Reaktion benötigten Kupferkomponenten durch Elution über Aluminiumoxid zu entfernen. Zur Herstellung von *p*BrSfTIPNO (**16**) wurde die erstgenannte Variante bevorzugt.

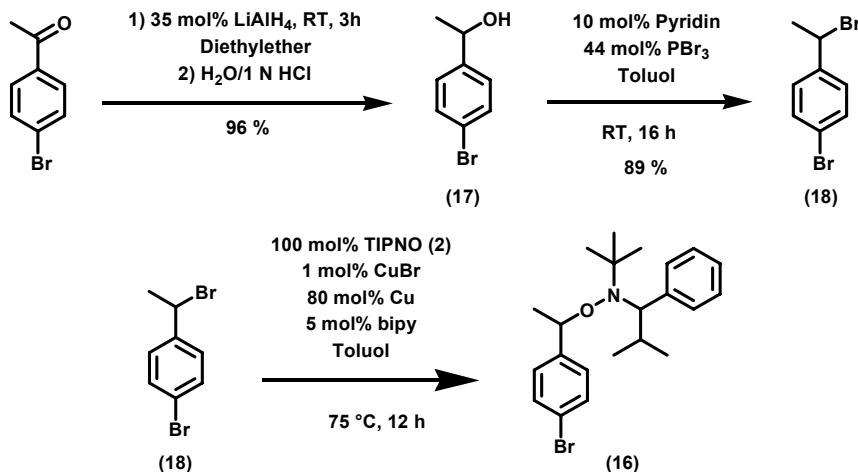


Abb. 4.3.2: Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-Bromophenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*p*BrSfTIPNO) (**16**) nach Hadzioannou¹⁰¹ und Matyjaszewski¹⁴⁴

4.3.2 Synthese von 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**20**)

Im Theorieteil dieser Arbeit wurde bereits am Beispiel von Poly(3-alkylthiophen) das Problem des π - π -stacking (Abb. 2.4.2) und die daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der Synthese hochmolekularer konjugierter Polymerproben erläutert. Die Einführung von Seitenketten entlang des Polymerrückgrats ist unbedingt notwendig, um weitestgehend lösliche Produkte zu erhalten. Dementsprechend umfasst die Darstellung der zukünftigen Wiederholeinheiten die Modifizierung des Dibrom- und/oder des Diboronester-funktionalisierten Monomers mit Alkylgruppen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein verzweigter 2-Ethylhexylrest gewählt, welcher lediglich im Dibrom-Monomer 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**20**) auftaucht. Diese Synthesen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Veena Choudhary und Dr. Jacob Josemon am IIT Delhi durchgeführt. Die Darstellung von 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**20**) beginnt mit der Bromierung von Hydrochinon zum 2,5-Dibromhydrochinon (**19**) (Abb. 4.3.3).¹³³



Abb. 4.3.3: Synthese von 2,5-Dibromhydrochinon (**19**)¹³³

Mit Hilfe der WILLIAMSON-Ether-Synthese wurde 2,5-Dibromhydrochinon (**19**) zum gewünschten Dibrom-Monomeren 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**20**) umgesetzt (Abb. 4.3.4). Es handelt sich um eine farblose, ölige Substanz, die sich über Monate gut bei -22 °C lagern lässt.

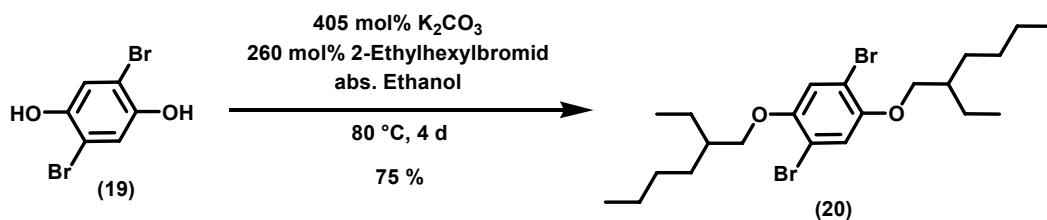


Abb. 4.3.4: Synthese von 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (20) (nach ⁶⁴)

4.3.3 Darstellung von bifunktionellen aromatischen Bororganylen

Die Synthese von Poly(*p*-phenylenen) mittels SPC erfordert neben den aromatischen Dibrom-Monomeren auch difunktionalisierte Bororganylen. Dabei kommen sowohl freie Bisboronsäuren als auch Boronester in Frage. Erstere neigen zur Selbstkondensation, weswegen letztere bevorzugt zum Einsatz kommen.⁵²

4.3.3.1 Synthese von Benzol-1,4-bis-(boronsäurepropandiolester) (57)

Zur Synthese eines geeigneten Diboronesters fiel die Wahl zunächst auf den sterisch wenig anspruchsvollen Propandiolester (23).⁵² Dabei wurde aus 1,4-Dibrombenzol und Magnesium das GRIGNARD-Reagenz (21) erzeugt, welches anschließend *in situ* zuerst in Gegenwart von Trimethylborat zum Benzol-1,4-bis-(boronsäuredimethylester) (22) umgesetzt und daraufhin durch Umesterung mit 1,3-Propandiol in Benzol-1,4-bis-(boronsäurepropandiolester) (23) überführt wurde. Die Reinigung des Monomeren (23) erfolgte durch Umkristallisation aus Diethylether, da Propandiolester beim Chromatographieren zur Hydrolyse neigen.⁵² Die Ausbeute fiel mit nur 16 % mäßig aus. Die geringe hydrolytische Stabilität des Produktes veranlasste die Wahl eines anderen Diboronesters.

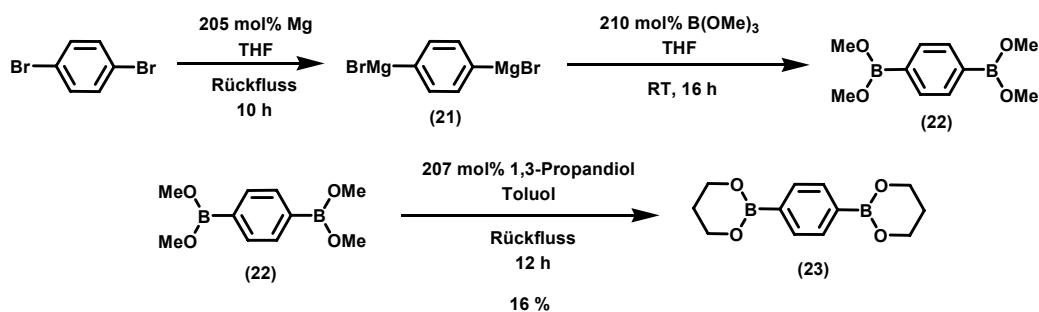


Abb. 4.3.5: Synthese von Benzol-1,4-bis-(boronsäurepropandiolester) (23)⁵²

4.3.3.2 Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (24)

Pinakolester zeichnen sich im Gegensatz zu Propandiolestern durch einfache säulenchromatographische Reinigung aus.⁵² In Anlehnung an MIYaura et al., welche die erste Ein-Schritt-Synthese zur Darstellung von Arylboronestern ausgehend von Arylhalogeniden beschrieben¹⁴⁵, wurde eine Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplung zwischen dem kommerziell erhältlichem Boronukleophil Bis-(pinacolato)-diboran und dem Arylektrophil 1,4-Dibrombenzol zum 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (**24**) durchgeführt (Abb. 4.3.6). Der Katalysezyklus umfasst die oxidative Addition des Arylhalogenids an den Pd⁰-Komplex zum ArPd^{II}Br-Addukt, die Transmetallierung zwischen diesem und Bis-(pinacolato)-diboran zum ArPd^{II}B(OR)₂-Intermediat und schließlich die reduktive Eliminierung des Produktes (**24**) unter Rückgewinnung des Pd⁰-Komplexes.¹⁴⁵ Der Zusatz von Kaliumacetat beschleunigt die Reaktion und verhindert die Bildung von Biarylen. Dafür werden zwei mögliche Ursachen diskutiert. Zum einen die Koordination der Base an das Boratom und die daraus resultierende erhöhte Nukleophilie für die Transmetallierung zum Palladiumhalogenid. Zum anderen die Möglichkeit, dass die Base das Palladiumhalogenid ersetzt, eine Acetoxypalladium^{II}-spezies in Lösung bildet und daraufhin die Transmetallierung mit der Organoboronverbindung unter neutralen Bedingungen stattfindet.¹⁴⁵

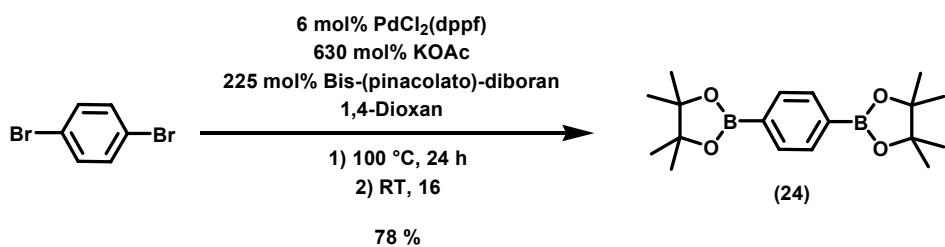


Abb. 4.3.6: Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (**24**)

Das Monomer 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (**24**) wurde als weißer Feststoff in guter Ausbeute von 78 % isoliert und konnte bei -22 °C mehrere Wochen gelagert werden.

4.3.4 Synthese von TIPNO-funktionalisierten EHPPP-Makroinitiatoren (**25**)

Mittels Suzuki-Polykondensation wurden die Monomere 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (**20**) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (**24**) im Verhältnis 1:1 in Gegenwart des Abbruchreagens (**16**) unter Argon-Atmosphäre zu Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylene-phenylene]en verknüpft (Abb. 4.3.7). Die Konzentration von *p*BrStTIPNO (**16**) variierte dabei zwischen 10 mol% und 30 mol%. Eine Reaktionstemperatur von 70 °C wurde dabei nicht überschritten, um die thermische Belastung für das Alkoxyamin (**16**) in Maßen zu halten. Die Synthesen erfolgten in Gegenwart des Katalysators

Pd(PPh_3)₄ und wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus dest. Wasser und THF im Verhältnis 1:4 durchgeführt. Nach abgelaufener Reaktionszeit wurden die Ansätze jeweils in die etwa 10fache Menge Methanol getropft, der sich bildende Feststoff isoliert, in wenig Chloroform gelöst und das Polymer daraufhin erneut in Methanol gefällt. Die Trocknung der weiß-grauen Pulver erfolgte i. Vak..

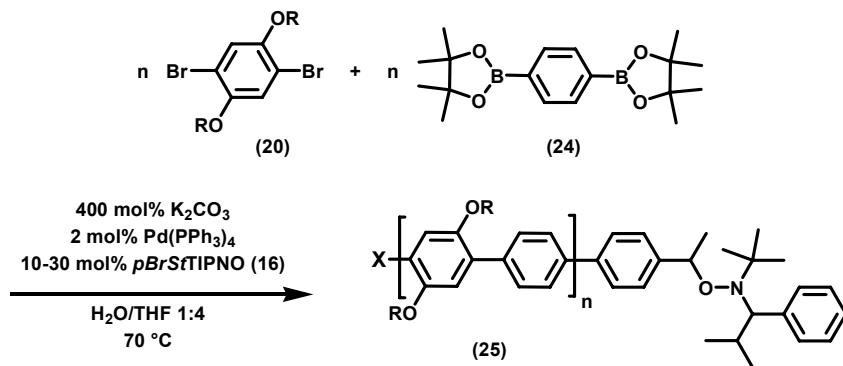


Abb. 4.3.7 Synthese von EHPPP-TIPNO (25) mittels Suzuki-Polykondensation

4.3.4.1 Konventionelle Synthese

Erfolgte die Wärmezufuhr konventionell mittels eines Ölbad, so wurden lange Reaktionszeiten von drei Tagen benötigt, um Oligomere mit einem Polymerisationsgrad von etwa 6, was 12 konjugierten Phenyleinheiten entspricht, zu erreichen. Die Ausbeute belief sich dabei stets auf ca. 45 % bezogen auf die Monomereinwaage. Tabelle 4.3.1 gibt einen Überblick über die auf diese Weise synthetisierten Makroinitiatoren (Abb. 4.4.7).

Makroinitiator EHPPP-TIPNO				
Probe	[$p\text{BrStTIPNO}$] [mol%]	M_n^* [g/mol]	M_w/M_n^*	DP
25a	7	5 600	2.66	13
25b	10	2 000	1.49	5
25c	20	2 600	1.77	6
25d	30	2 400	1.67	6
25e	10	3 400	2.01	8
25f	20	3 100	1.86	7
25g	30	2 500	1.73	6
25h	30	2 400	1.65	6

Tab. 4.3.1: EHPPP-TIPNO (25) mittels konventioneller SPC, * GPC: CHCl_3/PS -Standards, RI

In Tabelle 4.3.1 sind gruppenweise die Versuche zusammengefasst, in denen bei konstanten Einwaagen an Monomer, Base und Katalysator, lediglich die Menge an *pBrStTIPNO* (**16**) variiert wurde, um deren Einfluss auf das Syntheseergebnis zu überprüfen. Unter Ausschluss des Ansatzes (**25b**) (grau hinterlegt) zeigt sich, dass die Zunahme der Konzentration an Abbruchreagenz (**16**) mit einer Abnahme des erreichbaren Molekulargewichts sowie der Breite der Molekulargewichtsverteilung einhergeht. Die kritische Betrachtung aller Daten, sowie die Berücksichtigung der Anzahl der Versuche, die dazu dienten Tendenzen zu finden, muss jedoch die Schlussfolgerung zulassen, dass Effekte auftreten können, die anstelle der Menge an zugesetztem Abbruchreagenz den Polymerisationsgrad beeinflussen. Zudem werden relativ breite Molekulargewichtsverteilungen erreicht. Um dies zu verstehen muss bedacht werden, dass es sich bei der SPC nicht mehr um Kettenwachstum, sondern um Stufenwachstum handelt. Es befinden sich somit Dimere, Tetramere, etc. in den Ansätzen, welche einen nachteiligen Einfluss auf die Polydispersität der Proben nehmen (Abb. 4.3.8).

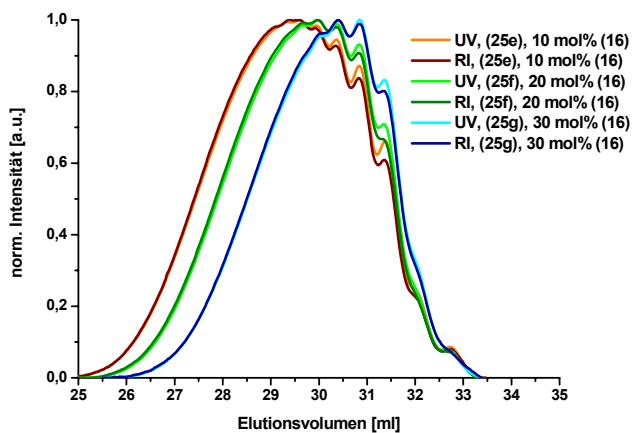


Abb. 4.3.8: Elugramm – Synthese der Makroinitiatoren (25e), (25f) und (25g) in Abhängigkeit der Stoffmenge an Abbruchreagenz *pBrStTIPNO* (16), GPC: CHCl₃/PS-Standards, RI/UV (325nm)

Nun sollte man davon ausgehen, dass deren Gehalt bei hohen Umsätzen stark abnimmt. Theoretisch ist dies der Fall, hierbei werden jedoch aus drei Gründen diese hohen Umsätze nicht erreicht. Zum einen steigt mit zunehmender Kettenlänge die Viskosität des Ansatzes, wodurch die Reaktion erschwert wird. Zum zweiten ist trotz der Einführung von Alkylresten entlang des Polymerrückgrates die Löslichkeit der Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen] im Reaktionsgemisch nur begrenzt gegeben und ausfallende Ketten stören das Reaktionsgleichgewicht. Zum dritten ist die Lebensdauer des Katalysators begrenzt. Er wird zwar durch reduktive Eliminierung zurückgebildet, ist aber nur für eine begrenzte Anzahl an Katalysezyklen aktiv, was den Umsatz einschränkt. Mit Hilfe dieser drei Punkte lässt sich auch die teilweise beobachtete Unabhängigkeit des erreichten Molekulargewichts von der Konzentration an *pBrStTIPNO* (**16**) erklären.

4.3.4.2 Mikrowellen-Synthese

Mikrowellen-Geräte gewinnen als alternative Heizquelle zunehmende Bedeutung in der modernen organischen Synthese. Bei Mikrowellen handelt es sich um elektromagnetische Strahlung im Frequenzbereich von 0.3 bis 300 GHz. Alle handelsüblichen Geräte operieren bei 2.45 GHz, was einer Wellenlänge von 12.24 cm entspricht. Die Energie der Mikrowellenphotonen ist dabei zu gering, um den Bruch chemischer Bindungen herbeizuführen. Die Wirkungsweise von Mikrowellen beschränkt sich in der chemischen Synthese auf ein effektives Aufheizen des Materials im Reaktorraum durch Absorption der Energie und Umwandlung in Wärme. Die elektrische Komponente der elektromagnetischen Strahlung veranlasst Dipole und Ionen, sich im Feld auszurichten. Die Oszillation des Feldes verursacht eine entsprechende Umorientierung der Dipole und Ionen, wobei es zur Energieabgabe in Form von Wärme kommt.¹⁴⁶ Somit ermöglichen Mikrowellen effizientes „internes“ Erhitzen von Reaktionsmischungen. Die Berücksichtigung der ARRHENIUS-Gleichung (Gl. 4.3.1) genügt, um die enorme Beschleunigung von Reaktionen unter diesen Bedingungen zu begründen (Tab. 4.3.2).

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{Gl. 4.3.1})$$

k	Geschwindigkeitskonstante	A	präexponentieller Faktor
E_A	Aktivierungsenergie	R	universelle Gaskonstante
T	Reaktionstemperatur		

$T [^{\circ}\text{C}]$	$k [\text{s}^{-1}]$	t für 90 % Umsatz
27	$1.55 \cdot 10^{-7}$	68 Tage
77	$4.76 \cdot 10^{-5}$	13.4 h
127	$3.49 \cdot 10^{-3}$	11.4 min
177	$9.86 \cdot 10^{-2}$	23.4 s
227	1.43	1.61 s

Tab. 4.3.2: Verkürzung der Reaktionszeit durch Temperaturanstieg; $A=4 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_A=100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹⁴⁷

Die Anwendung der Mikrowellen-Synthese beim Einsatz von Metallkatalysatoren in einer Reaktion birgt den großen Vorteil, dass die Lebensdauer des Katalysators durch ausbleibende destruktive Effekte an der Gefäßwand erhöht wird.¹⁴⁶ Abbildung 4.3.9 zeigt schematisch, welches Temperaturprofil in einem Reaktionskolben herrscht, wenn er A) im Ölbad erhitzt wird oder sich B) in einer Mikrowellenkammer befindet. Beim konventionellen Erwärmen wird die Glaswand stets heißer sein als das Innere der Reaktionsmischung, was die Zerstörung des Katalysators zur Folge haben kann. Wird ein Kolben entsprechender Abmessung jedoch richtig in einer Mikrowellenkammer justiert, erhitzt sich „nur“ das Gefäßinnere, die Wand bleibt „kühl“.¹⁴⁶

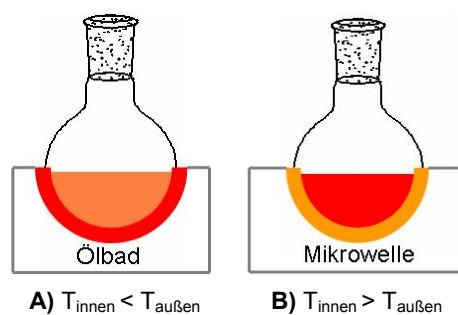


Abb. 4.3.9: Temperaturprofil im Reaktionskolben in Abhängigkeit der Art der Energiezufuhr

Die Suzuki-Kupplung ist eine der Standard-Reaktionen, die heute optimal mit Hilfe von Mikrowellen durchgeführt werden.¹⁴⁶ Und auch in der Polymerchemie wird das Potenzial dieser Form der Reaktionsführung erkannt. Die Darstellung von halbleitenden Polymeren mittels SUZUKI-Polykondensation in der Mikrowelle findet seit Kurzem zunehmend Beachtung.^{148,149}

Gerätetechnisch unterscheidet man zwischen „multi-mode“ und „single-mode“ Mikrowellen. Erstere ähneln den aus der Küche bekannten Geräten und eignen sich besonders für die gleichzeitige Durchführung verschiedener Ansätze von geringem Volumen. In „single-mode“ Ausführungen wird eine stehende Welle direkt im Reaktionsraum realisiert, welcher entsprechend der Anregungsfrequenz von 2.45 GHz eine Abmessung von etwa 12 cm besitzt. Für die Durchführung von Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]-Synthesen stand in dieser Arbeit das Gerät „Discover“ der Firma CEM zur Verfügung. Die Reaktionen wurden drucklos im „open vessel“-Modus, d.h. in einem 50 ml-Einhalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler unter Argonatmosphäre durchgeführt. Bezuglich der Stöchiometrie der Ansätze sowie der verwendeten Lösungsmittel wurden die bisher angewandten Bedingungen beibehalten. Mit Hilfe von Druckluft wurden die Reaktionsgefäße nach abgelaufener Reaktionszeit auf 25 °C abgekühlt, die Ansätze in Methanol gegeben, der Feststoff isoliert, in wenig Chloroform gelöst und die Polymere erneut in Methanol gefällt, anschließend i. Vak. getrocknet und einer Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC unterzogen (Tab. 4.3.3).

Makroinitiator PPP-TIPNO				
Probe	[<i>pBrStTIPNO</i>] [mol%]	M_n^* [g/mol]	M_w/M_n^*	DP
25i	30	3 300	1.68	8
25j	30	2 400	1.42	6
25k	30	2 400	1.56	6

Tab. 4.3.3: EHPPP-TIPNO (25) mittels SPC in der Mikrowelle, * GPC: CHCl_3/PS -Standards

Den positiven Effekt der Energiezufuhr mittels Mikrowelle auf die Syntheseergebnisse veranschaulicht Abbildung 4.3.10. Die Reaktionszeit verkürzt sich von drei Tagen auf eine Stunde. Dabei werden ähnliche Kettenlängen erreicht. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung nimmt ab, was in Hinblick auf die Darstellung definierter Polymere positiv zu bewerten ist. Dieser qualitative Aspekt, sowie die enorm verkürzte Reaktionszeit wiegen den Ausbeuteverlust auf der auftritt, wenn die Reaktion statt unter konventionellen Bedingungen mit Hilfe eines Mikrowellen-Gerätes durchgeführt wird.



<u>Ölbad-Bedingungen</u>	<u>MW-Bedingungen</u>
30 mol% (16), 70 °C, 72 h	30 mol% (16), 70°C/100W, 1 h
Produktdaten: (25e)	Produktdaten: (25i)
$M_n = 2\ 500 \text{ g/mol}$	$M_n = 2\ 400 \text{ g/mol}$
$M_w/M_n = 1.73$	$M_w/M_n = 1.42$
$\text{DP} = \approx 6$	$\text{DP} = \approx 6$
Ausbeute = 45 %	Ausbeute = 32 %

Abb. 4.3.10: CEM „Discover“ (Copyright 2005 CEM Corporation) und Optimierung der Synthesebedingungen für EHPPP-TIPNO (25) durch Einsatz einer Mikrowelle

Als Modellverbindung für die EHPPP-Makroinitiatoren wurde ein Oligo[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen] ($M_n = 3\ 500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2.01$, GPC: CHCl_3/PS -Standards) in der Mikrowelle mittels Suzuki-Polykondensation in Abwesenheit des Abbruchreagens *pBrStTIPNO* (**16**) hergestellt. Das entspricht einem Polymerisationsgrad von 8, also 16 aufeinanderfolgenden aromatischen Einheiten. Gelöst in Toluol bzw. Chloroform wurden daraus durch einfaches Aufstreichen und Verdunsten des Lösungsmittels Filme auf Objekträgern aus Glas präpariert. Betrachtet unter dem Polarisationsmikroskop werden für die Probe, welche aus einer Toluol-Lösung hergestellt wurde, Orientierungen sichtbar (Abb. 4.3.11, oben). Beim Erwärmen beginnt ab 205 °C der obere Bereich des Films zu reißen, da das Material von der Glasoberfläche aus erweicht, welche in direktem Kontakt mit dem Heiztisch steht, und zu fließen beginnt. Bei 250 °C wird eine isotrope Phase erreicht. Beim Abkühlen bilden sich relativ rasch erneut Texturen aus (Abb. 4.3.11, unten). Diese Beobachtungen wurden zunächst auf die Semikristallinität des Polymerfilms zurückgeführt, wie sie im Falle von P3HT auftritt (vgl. Abschnitt 4.4.2.2.2).

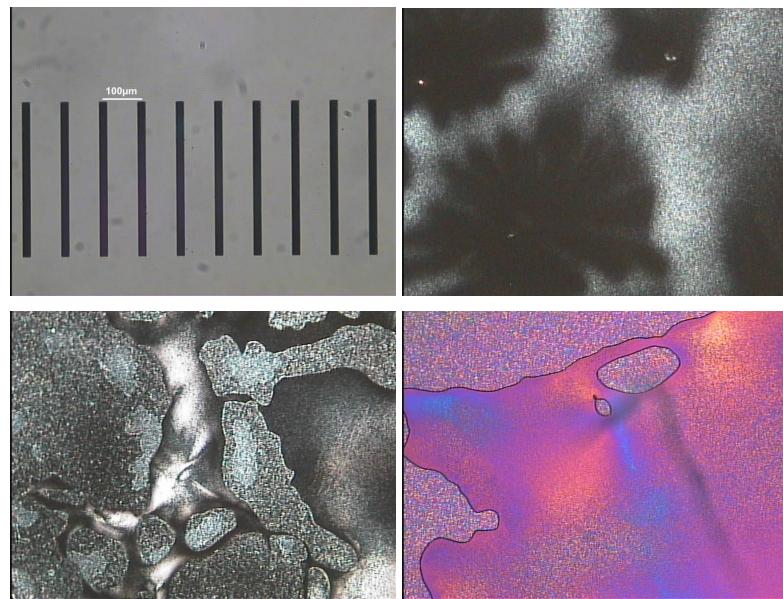


Abb. 4.3.11: Polarisationsmikroskopaufnahmen – EHPPP ($M_n = 3\,500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2.01$, GPC: CHCl_3/PS -Standards), Film aus Toluol-Lösung; oben: RT, unten/links: nach Abkühlen ohne λ -Plättchen, unten/rechts: nach Abkühlen mit λ -Plättchen

Das Aufheizen wurde am aus Toluol präparierten Film nach einem Tag Ruhen bei Raumtemperatur wiederholt. Dabei konnten bei RT Bereiche mit „Schlieren“-Textur beobachtet werden (Abb. 4.3.12, rechts/Mitte), was auf ein glasartiges Erstarren einer flüssigkristallinen Phase hindeutet. Ein Wechsel zwischen hellen und dunklen Bereichen trat beim Drehen des Präparats auf. Die Texturen verschwinden ab 210°C , bei 240°C lag eine isotrope Phase vor. Anschließend treten beim Abkühlen ab 225°C die Texturen wieder in Erscheinung (Abb. 4.3.12, rechts).

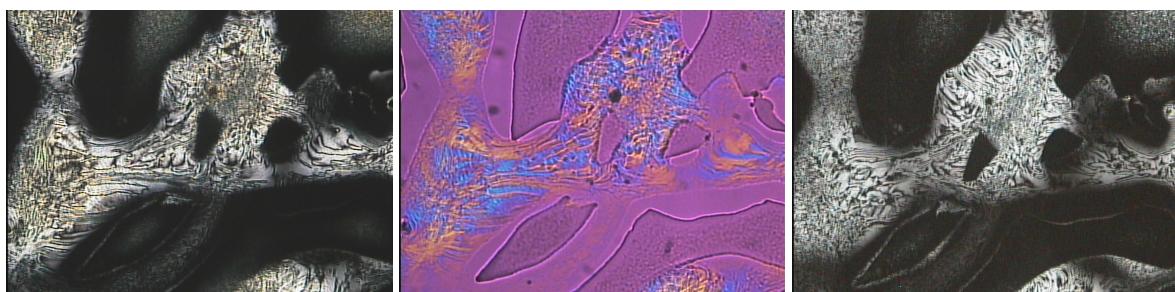


Abb. 4.3.12: Polarisationsmikroskopaufnahmen – EHPPP ($M_n = 3\,500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2.01$, GPC: CHCl_3/PS -Standards), Film aus Toluol-Lösung nach einem Tag Ruhen bei RT; links: 51°C , Mitte: 51°C mit λ -Plättchen, rechts: Abkühlphase bei 170°C

Wird der Film aus Chloroform präpariert, erscheint ein körnige Textur (Abb. 4.3.13, oben/Mitte). Bei etwa 205°C beginnt auch hier die Schicht zu reißen (Abb. 4.3.13, oben/rechts). Hier wird zwischen den isotropen Bereichen die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase beobachtet, welche bei 228°C ausgeprägt in Erscheinung tritt (Abb. 4.3.13, unten/links und Mitte). Völlig dunkel erscheint das Mikroskopbild bei 243°C , wobei beim Abkühlen erneut Orientierung auftritt (Abb. 4.3.13, unten/rechts).

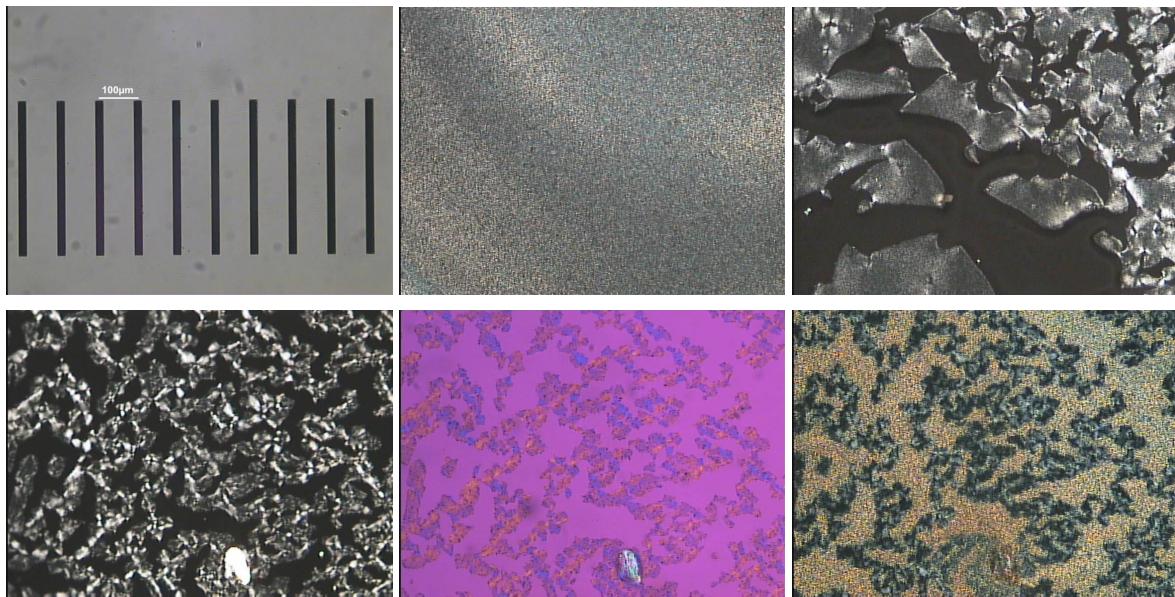


Abb. 4.3.13: Polarisationsmikroskopaufnahmen – EPPP ($M_n = 3\,500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2.01$, GPC: CHCl_3/PS -Standard)
 Film aus Chloroform-Lösung; oben/Mitte: RT, oben/rechts: 210°C , unten/links: 228°C ohne λ -Plättchen,
 unten/Mitte: 228°C mit λ -Plättchen, unten/rechts: nach Abkühlen

Das Thermogramm (Abb. 4.3.14) zeigt den Wärmeffuss auf die Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Gesamtwärmestrom zeigt beim Aufheizen einen kalorischen Effekt in Form eines Maximums. Es handelt sich dabei um das Schmelzen der Probe, eine Phasenumwandlung 1. Art. Das Schmelzen ist ein endothermer und reversibler Prozess. Mit Hilfe des Peakmaximums bestimmt man T_m zu 217.64°C . Die Schmelzenthalpie beträgt 2.4 J/g (Integrationsgrenzen: $212^\circ\text{C} - 226^\circ\text{C}$). Diese Größe ist fehlerbehaftet, da eine Auftrennung des Gesamtwärmestroms in seinen reversiblen und irreversiblen Anteil, wie es in der modulierten DSC (MDSC) möglich wäre, nicht durchgeführt wurde. Bei Bestimmung dieser Größen allein aus dem reversiblen Wärmestrom gelingt die Abtrennung irreversibler Beiträge, wie Um- bzw. Neukristallisation, welche hier nicht berücksichtigt werden konnten. Rekristallisation tritt beim Abkühlen der Probe zwischen 192°C und 172°C auf.

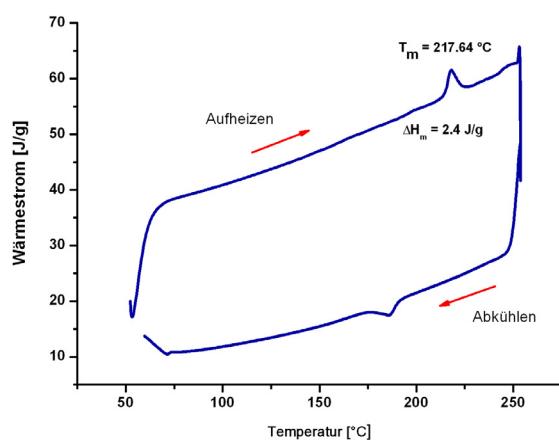
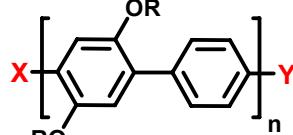


Abb. 4.3.14: DSC-Kurve von EPPP ($M_n = 3\,500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2.01$, GPC: CHCl_3/PS -Standards)

4.3.5 Charakterisierung von Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen] mittels MALDI-ToF-MS

Neben der Molekulargewichtsbestimmung der durch SPC synthetisierten Oligo[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]e (**25**), ist in Hinblick auf deren späteren Einsatz als Makroinitiatoren einer NMRP mit Styrol auch die Charakterisierung der Endgruppen erforderlich, welche im Falle synthetischer Polymere vorzugsweise mittels MALDI-ToF-MS erfolgt.



(25)

$X = EG_1$		$Y = EG_2$		$X+Y$	
EG_1	$M(EG_1)$ [g/mol]	EG_2	$M(EG_2)$ [g/mol]	$M(EG_1+EG_2)$ [g/mol]	$M((EG_1+EG_2)-M(Wdh.))$ [g/mol]
Br	80	B	127	207	
		E-Br	411	491	82
		E-H	333	413	4
		E-PPh ₃ ⁺	185	265	
		TIPNO	105	185	
H	1	B	127	128	
		E-Br	411	412	3
		E-H	333	334	
		E-PPh ₃ ⁺	185	186	
		TIPNO	105	106	
PPh ₃ ⁺	262	B	127	389	
		E-Br	411	673	264
		E-H	333	595	184
		E-PPh ₃ ⁺	185	447	38
		TIPNO	105	367	
PhTIPNO	181	B	127	308	
		E-Br	411	592	183
		E-H	333	514	105
		E-PPh ₃ ⁺	185	366	
		TIPNO	105	391	

Tab. 4.3.4: Endgruppenbestimmung mittels MALDI-ToF-MS

Dabei wird in der Literatur folgendes Problem beschrieben. Die Oligo[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]e (**25**) absorbieren stark bei einer Wellenlänge von 337 nm (Abb. 4.3.20), welche derjenigen des N₂-Lasers entspricht, der im MALDI-ToF-MS-Experiment für die Desorption der Matrix sorgt. Die Energieaufnahme führt dazu, dass durch Photoionisation Radikale gebildet werden, welche Fragmentierungen verursachen.¹⁵⁰ Entsprechend schwierig gestaltet sich die Interpretation der Spektren. Zudem ist bekannt, dass die Reaktionsbedingungen der SUZUKI-Kupplung selbst Anlass für diverse Endgruppenmodifikationen geben. So wird über den Austausch von Br gegen H, sowie über eine Kationisierung der Ketten durch Br/PPh₃-Austausch berichtet.¹⁵⁰ Gemäß Abbildung 4.3.7 wird in dieser Arbeit die Terminierung der Oligomere mit Alkoxyamineinheiten erwartet. Hierbei wurde wiederum beobachtet, dass diese unter Bestrahlung durch den Laser fragmentieren.¹⁴² Geschieht dies, so sollten Ethylbenzyl-Reste an den Kettenenden vorliegen.

Gruppe	Endgruppe X Bezeichnung	Struktur
Pinacolester	E-B	
Bromid	Br	
Wasserstoff durch H/Br-Austausch	H	
Kationisierung durch PPh3-Gruppe	PPh ₃ ⁺	
TIPNO-Funktionalisierung; Ethylbenzyl-Rest durch Fragmentierung des Alkoxyamins	PhTIPNO	

Tab. 4.3.5: Mögliche Endgruppen X in EHPPP

Gruppe	Endgruppe Y Bezeichnung	Struktur
Pinacolester	B	
O-Alkyl-substituierter Phenylring mit Bromid	E-Br	
O-Alkyl-substituierter Phenylring	E-H	
O-Alkyl-substituierter Phenylring kationisiert durch PPh3-Gruppe	E-PPh3+	
Ethylbenzyl-Rest durch Fragmentierung des Alkoxyamins	TIPNO	

Tab. 4.3.6: Mögliche Endgruppen Y in EHPPP

Die Endgruppenbestimmung aus den erhaltenen Massenspektren funktioniert folgendermaßen. Die Lage der Peaks im Spektrum wird durch das jeweilige Masse/Ladungsverhältnis m/z bestimmt. Die Messgenauigkeit im MALDI-ToF-MS-Experiment beträgt ± 5 g/mol.¹⁵¹ Dabei setzt sich das Molekulargewicht aus der Masse von n Wiederholeinheiten (für (25): $C_{28}H_{41}O_2$, $M = 409$ g/mol) und den jeweiligen Endgruppen X und Y zusammen (Tab. 4.3.4, oben). Da das Messen von Poly(*p*-phenylen)en keinen Zusatz von Salzen erfordert,¹⁵² muss ein eventuell vorhandenes Kation nicht berücksichtigt werden. Division eines Massenpeaks durch das Molekulargewicht der Wiederholeinheit liefert den Polymerisationsgrad. Hierbei werden gebrochene Zahlen ermittelt. Im Dezimalrest verbergen sich die Endgruppen. Multiplikation dieses Restes mit dem Molekulargewicht der Wiederholeinheit liefert die Gesamtmasse der beiden Kettenenden. Wird diese Rechnung für alle Signale einer Verteilung durchgeführt und werden die Ergebnisse in Form von Molekulargewicht der Endgruppen gegen Polymerisationsgrad aufgetragen, erhält man eine Gerade, deren Achsenabschnitt bei Extrapolation auf $DP = 0$, die gemittelte Masse der Endgruppen liefert. Tabelle 4.3.4 zeigt, welche Endgruppenkombinationen für die hier durchgeführten Synthesen zu erwarten sind und welchen Massenbeitrag sie liefern. In einigen Fällen wurde vom Gesamtgewicht beider Endgruppen die Masse der Wiederholeinheit einmal abgezogen. Dies ist notwendig, wenn $M(EG_1+EG_2) > M(Wdh.)$. Durch die Extrapolation auf $DP = 0$, könnten Endgruppenkombinationen übersehen werden, wenn diese Rechnung nicht durchgeführt

wird. Zum besseren Verständnis der Zusammensetzung der Endgruppen X und Y sind in Tabelle 4.3.5 und Tabelle 4.3.6, deren mögliche Strukturen angegeben.

#	$M(EG_1+EG_2)$ [g/mol]	mögliche Kombination von Endgruppen	
		X = EG ₁	Y = EG ₂
1	370	PPh ₃ ⁺	TIPNO
		PhTIPNO	E-PPh ₃ ⁺
2	269	Br	E-PPh ₃ ⁺
		PPh ₃ ⁺	E-Br
3	187	Br	TIPNO
		PhTIPNO	E-Br
4	86	H	E-PPh ₃ ⁺
		PPh ₃ ⁺	E-H
5	63	Br	E-Br

Tab. 4.3.7: Zuordnung von Endgruppen in MALDI-ToF-Massenspektren von EHPPP (25)

Die Probenpräparation erfolgte unter Verwendung von *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malononitril (DCTB) als Elektronen übertragende Matrix¹⁵³ und Chloroform als Lösungsmittel. Tabelle 4.3.7 fasst zusammen, welche möglichen Endgruppen nach Aufnahme der MALDI-ToF-Massenspektren ermittelt wurden. Abbildung 4.3.15 zeigt beispielhaft die Spektren für die drei EHPPP-Proben (**25a**), (**25j**) und (**25k**). Vermessen wurden jeweils nur Oligo[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen], welche in Gegenwart von 30 mol% *p*BrStTIPNO (**16**) hergestellt worden waren. Diese Ansätze liefern zwar die geringsten Polymerisationsgrade des kettensteifen Segments, bieten aber die besten Voraussetzungen für eine effektive Endgruppenmodifizierung und wurden später ausschließlich als Makroinitiatoren für die Blockcopolymersynthese benutzt. Die gezeigten Spektren ähneln sich alle und geben die charakteristischen Intensitätsverhältnisse für die gefundenen Verteilungen wieder. Insgesamt konnten vier Kombinationen von Endgruppen identifiziert werden, eine fünfte (Eintrag 5 in Tab. 4.3.7, blau beschriftet in Abb. 4.3.15) ließ sich nicht zuordnen, tritt aber auch nur mit sehr geringer Intensität auf. Die jeweilige Verteilung „1“ kann unter Berücksichtigung der durch die Laserenergie eintretenden Fragmentierung mono-Alkoxyamin-terminierten Oligomeren zugeordnet werden. Diese Signale treten nur in geringer Intensität auf. Obwohl es für die Nebenverteilung „2“ zwei mögliche Endgruppenkombinationen gibt, handelt es sich zusammen mit der Verteilung „4“ um „tote“ Ketten, d.h. Oligomere, die nicht die gewünschte Terminierung aufweisen, um als Makroinitiator in einer NMRP wirksam zu sein. In allen Spektren tritt „3“ als Hauptverteilung auf und lässt sich ebenfalls einer Monofunktionalisierung mit dem Alkoxyamin (**16**) zuweisen. Rein rechnerisch wären jedoch auch andere Endgruppen möglich, durch H/Br und PPh₃/Br-Austausch (Tab. 4.3.8). Eine Entscheidung allein mit Hilfe der Massenspektren ist hier nicht möglich. Mit Hilfe

der ^1H -NMR-Spektroskopie waren ebenfalls keine genaueren Aussagen zu treffen, da sich die Endgruppen im Spektrum aufgrund ihrer geringen Intensität nicht identifizieren ließen. Die Wirksamkeit der Proben als Makroinitiatoren in der NMRP muss also zeigen, ob der größte Anteil der isolierten Oligomeren wachstumsfähige oder „tote“ Ketten darstellt. Eine vorherige Trennung der unterschiedlich terminierten Oligo[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]e ist nicht möglich.

Verteilungen	
	$\text{PPh}_3^+/\text{TIPNO}$
1	PhTIPNO/E-PPh_3^+
	Br/E-PPh_3^+
2	$\text{PPh}_3^+/\text{E-Br}$
	Br/TIPNO
	PhTIPNO/E-Br
3	H/E-PPh_3^+
	$\text{PPh}_3^+/\text{E-H}$
4	Br/E-Br

Tab. 4.3.8: Zuordnung von Endgruppenkombinationen für EHPPP

Den Massenspektren in Abbildung 4.3.15 ist eine weitere Schlussfolgerung zu entnehmen. Während (**25a**) durch Erhitzen auf dem Ölbad über einen Zeitraum von 4 Tagen synthetisiert wurde, entstanden (**25j**) und (**25k**) innerhalb einer Stunde in der Mikrowelle. Das MS-Spektrum von (**25a**) wirkt auf den ersten Blick unübersichtlicher. Die hier beobachtete Verteilung „4“ tritt in den anderen beiden Spektren gar nicht oder mit äußerst geringer Intensität auf. Das Erscheinungsbild der Spektren lässt vermuten, dass der Gehalt an unterschiedlich terminierten, möglicherweise später nicht wachstumsfähigen Ketten, in konventionell hergestellten Proben höher ist, als in MW-Polymeren. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse, welche mittels Massenspektrometrie gewonnen wurden, muss außerdem darauf hingewiesen werden, dass die erwartete Difunktionalisierung der wachsenden Oligomere während der SPC mit *p*BrStTIPNO (**16**) nicht eintritt. Stattdessen bilden sich Makroinitiatoren, welche lediglich die Synthese von AB-Diblockcopolymeren erlauben, was in den folgenden Abbildungen berücksichtigt wird.

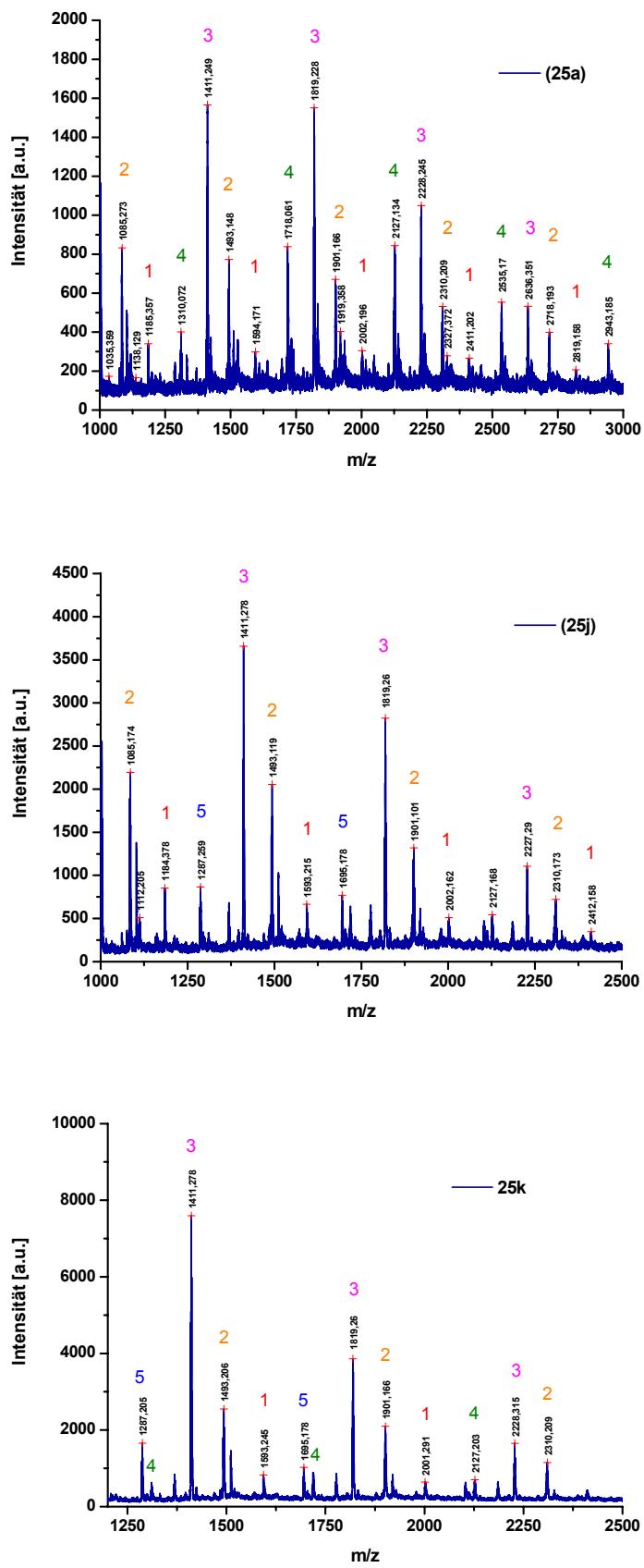
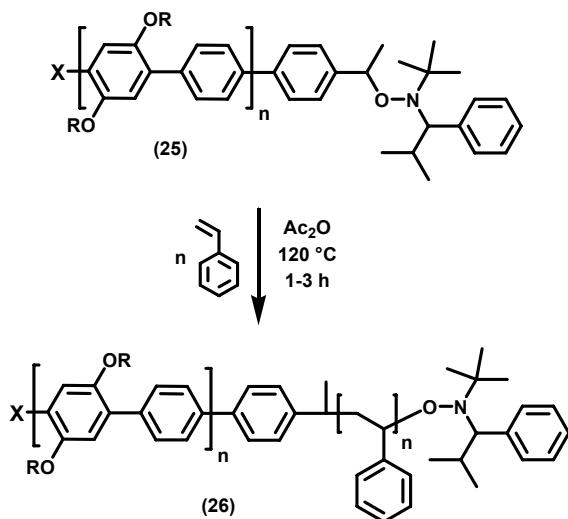


Abb. 4.3.15: MALDI-ToF-Massenspektren der EHPPP-Makroinitiatoren (25a), (25j) und (25k)

Den Massenspektren in Abbildung 4.3.15 ist eine weitere Schlussfolgerung zu entnehmen. Während (**25a**) durch Erhitzen auf dem Ölbad über einen Zeitraum von 4 Tagen synthetisiert wurde, entstanden (**25j**) und (**25k**) innerhalb einer Stunde in der Mikrowelle. Das MS-Spektrum von (**25a**) wirkt auf den ersten Blick unübersichtlicher. Die hier beobachtete Verteilung „4“ tritt in den anderen beiden Spektren gar nicht oder mit äußerst geringer Intensität auf. Das Erscheinungsbild der Spektren lässt vermuten, dass der Gehalt an unterschiedlich terminierten, möglicherweise später nicht wachstumsfähigen Ketten, in konventionell hergestellten Proben höher ist, als in MW-Polymeren. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse, welche mittels Massenspektrometrie gewonnen wurden, muss außerdem darauf hingewiesen werden, dass die erwartete Difunktionalisierung der wachsenden Oligomere während der SPC mit *pBrStTIPNO* (**16**) nicht eintritt. Stattdessen bilden sich Makroinitiatoren, welche lediglich die Synthese von AB-Diblockcopolymeren erlauben, was in den folgenden Abbildungen berücksichtigt wird.

4.3.6 Synthese von EHPPP-Blockcopolymeren

Die Darstellung von EHPPP-Blockcopolymeren mit einem PS-Segment erfolgte unter NMRP-Bedingungen (Abb. 4.4.16). Eine definierte Menge Makroinitiator wurde dazu in einen Schlenck-Kolben eingewogen und in Styrol gelöst. Nach dem Entgasen der Reaktionsmischung und dem Befüllen des Reaktionsgefäßes mit Argon, folgten der Zusatz von wenig Acetanhydrid und der Polymerisationstart im auf 120 °C vorgeheizten Ölbad. Nach Reaktionszeiten von 1 – 3 h wurden die Ansätze in wenig Chloroform gelöst und in die 10fache Menge Methanol getropft. Der entstandene Feststoff wurde isoliert, erneut gelöst und gefällt. Die hellgrauen Polymere wurden i. Vak. getrocknet und Molekulargewicht bzw. Molekulargewichtsverteilung mittels GPC in Chloroform unter Verwendung von PS-Standards bestimmt. Die jeweiligen Ausbeuten wurden durch Auswiegen der Produkte ermittelt (Tab. 4.3.9). Wie bei der Überprüfung der erfolgreichen Darstellung von PNVCz/PS-Blockcopolymeren ist auch hier bei den GPC-Messungen eine Kombination von RI- und UV-Detektor notwendig, um in den Produkten das EHPPP-Segment sichtbar zu machen. Dazu wird bei einer Wellenlänge von 325 nm gemessen.

Abb. 4.3.16: Darstellung von EHPPP-*b*-PS (26) unter NMRP-Bedingungen

Probe	Makroinitiator			Styrol			t [h]	Ausbeute	
	#	m_{ini} [g]	n_{ini} [mmol]	V_{mon} [ml]	m_{mon} [g]	n_{mon} [mmol]		m_{pol} [g]	% (bzgl m_{mon})
26a	25a	0.046	0.008	1.0	0.906	8.7	5	0.412	45
26b	25b	0.047	0.02	1.0	0.906	8.7	3	0.575	58
26c	25c	0.095	0.04	2.0	1.812	17.4	3	1.158	58
26d	25d	0.094	0.04	2.0	1.812	17.4	3	0.900	44
26e		0.045	0.01	1.0	0.906	8.7	1	0.122	8
26f	25f	0.043	0.01	1.0	0.906	8.7	2	0.186	15
26g		0.033	0.01	1.0	0.906	8.7	3	0.188	17
26h		0.039	0.01	1.0	0.906	8.7	1	0.081	5
26i	25g	0.040	0.01	1.0	0.906	8.7	2	0.135	10
26j		0.051	0.01	1.0	0.906	8.7	3	0.227	19
26k	25h	0.060	0.02	1.0	0.906	8.7	1	-----	-----
26l	25i	0.033	0.01	1.0	0.906	8.7	2	0.120	10
26m		0.101	0.04	2.0	1.812	17.4	1	0.364	14
26n	25j	0.108	0.04	2.0	1.812	17.4	2	0.801	38
26o		0.092	0.04	2.0	1.812	17.4	3	0.688	33
26p		≈ 0.1	≈ 0.04	0.5	0.453	4.3	1	0.132	29
26q	25k	≈ 0.1	≈ 0.04	0.5	0.453	4.3	2	0.081	17
26r		≈ 0.1	≈ 0.04	0.5	0.453	4.3	3	0.292	64

Tab. 4.3.9: Übersicht – Synthese von EHPPP-*b*-PS (26)

Abbildung 4.3.17 zeigt beispielhaft die Elugramme zweier Polymerproben, welche auf oben beschriebene Weise dargestellt wurden, sowie die Messkurven der zugehörigen Makroinitiatoren. Enthalten sind sowohl die Daten des RI-, als auch des UV-Detektors. Die RI-Signale der Proben zeigen folgendes. Es treten jeweils multimodale Verteilungen der Makroinitiatoren (**25a**) und (**25d**) auf, deren Entstehung bereits im Abschnitt 4.3.4.1 erklärt wurde (vgl. Abb. 4.3.8). Im Fall A) wird für das vermeintliche Blockcopolymer ein monomodales RI-Signal mit einem flachen Ausläufer hin zu höheren Elutionsvolumina aufgezeichnet, während im Fall B) zusätzlich eine Schulter bei einem Elutionsvolumen zwischen 24.0 ml und 24.5 ml beobachtet wird. Die Peakmaxima der Proben (**26a**) und (**26d**) sind deutlich zu denjenigen der Proben (**25a**) und (**25d**) verschoben. Somit handelt es sich bei den isolierten Polymerproben (**26a**) und (**26d**) laut den RI-Signalen um Polymere, die durch Kettenverlängerung der Makroinitiatoren entstanden sind, da kleinere Elutionsvolumina hohen Molekulargewichten entsprechen und umgekehrt. Die flachen Ausläufer hin zu höheren Elutionsvolumina deuten auf eventuell vorhandene äußerst geringe Anteile an unumgesetzten Makroinitiatoren hin. Die Blockcopolymersynthese scheint gelungen. Die Schulter bei einem Elutionsvolumen zwischen 24.0 ml und 24.5 ml lässt im Fall B) entweder die Darstellung von Triblockcopolymeren oder die Bildung reinen Poly(styrol)s vermuten, welche bei 120 °C thermisch initiiert sehr rasch abläuft und bereits im Falle der Untersuchungen an P/NVCz beobachtet wurde.

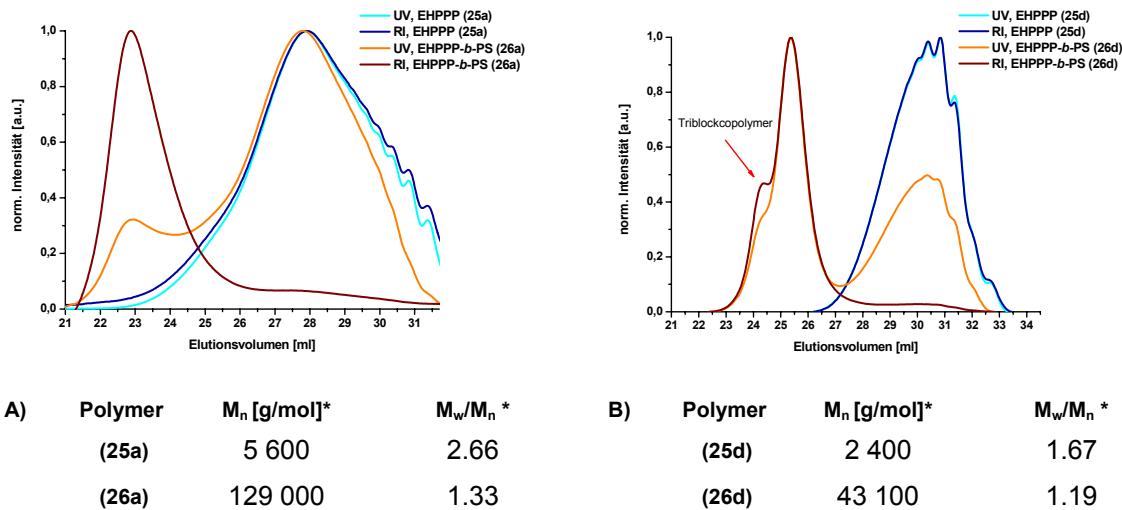
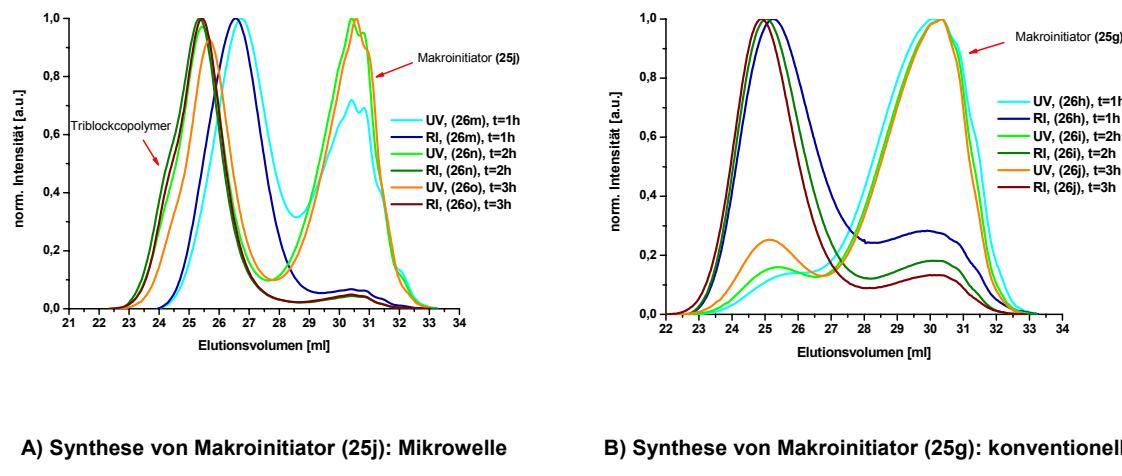


Abb. 4.3.17: Elugramme – Synthese von EHPPP-*b*-PS ((26a), (26d)) ausgehend von EHPPP-Makroinitiatoren ((25a), (25b)) mittels NMRP, GPC: CHCl₃/PS-Standards, RI/UV (325 nm)

Die UV-Signale der Polymerproben erlauben eine exakte Interpretation der Ergebnisse. Die Messkurven von UV- und RI-Detektor der Makroinitiatoren sind erwartungsgemäß jeweils deckungsgleich. Die UV-Messkurven der Polymere nach NMRP in Gegenwart von Styrol zeigen einen bimodalen Verlauf. Im Fall A) wird deutlich, dass sich ein wesentlich höherer Anteil an unumgesetztem EHPPP (**25a**) in der Probe befindet, als es das RI-Signal hätte vermuten lassen. Es wird jedoch auch eindeutig nachgewiesen, dass der höhermolekulare Probenanteil bei 325 nm UV-aktiv ist, die Blockcopolymersynthese durch Kombination von SPC und NMRP ist gelungen. Dies gilt ebenfalls für den Fall B). Hier ist zudem das UV-Signal des Blockcopolymeren (**26d**)

intensiver, als das des Makroinitiators (**25d**). Der Anteil an wachstumsfähigem EHPPP übersteigt in Probe (**25d**) somit denjenigen von Probe (**25a**). Die höhermolekulare Schulter ist mit dem UV-Detektor ebenfalls aufgezeichnet worden. Es handelt sich somit tatsächlich um PS-*b*-EHPPP-*b*-PS Triblockcopolymere. Auch wenn den Signalen der MALDI-ToF-Massenspektren von Makroinitiatoren aufgrund deren schwieriger Interpretation im Falle der Poly(*p*-phenylen)e keine entsprechenden zweifach Alkoxyamin-terminierten Polymere zugeordnet werden konnten, treten sie also unter Umständen dennoch in geringen Mengen auf.



A) Synthese von Makroinitiator (**25j**): Mikrowelle

B) Synthese von Makroinitiator (**25g**): konventionell

Abb. 4.3.18: Elugramme – Synthese von EHPPP-*b*-PS ((26m-o), (26h-j)) ausgehend von EHPPP-Makroinitiatoren ((25j), (25g)) mittels NMRP, GPC: CHCl₃/PS-Standard, RI/UV (325 nm)

Abbildung 4.3.18 zeigt GPC-Elugramme der EHPPP/PS-Blockcopolymere (**26m,n,o**) und (**26h,i,j**). Diese wurden ausgehend von den Makroinitiatoren (**25j**) bzw. (**25g**) synthetisiert. Die gruppenweise zusammengefassten Ansätze unterscheiden sich in ihrer Reaktionszeit voneinander. In allen Fällen werden in der GPC mit Hilfe des RI-Detektors bimodale Kurven aufgezeichnet, die einem Gemisch von Blockcopolymeren und unumgesetzten Makroinitiatoren entsprechen. Ein Vergleich der Lage der RI-Maxima macht im Fall B) deutlich, dass eine zunehmende Reaktionszeit mit einem Ansteigen des Polymerisationsgrades der sich bildenden Blockcopolymere verbunden ist. Dieser Effekt tritt aber deutlich schwächer in Erscheinung als erwartet und wird beim Vergleich der Proben (**26n**) und (**26o**) für Fall A) praktisch gar nicht beobachtet. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die stark zunehmende Viskosität der Polymerisationsansätze mit fortschreitender Reaktionszeit das Kettenwachstum während der NMRP enorm stark einschränkt. Weiterhin fällt durch Vergleich der UV-Signal-Intensitäten von jeweils unumgesetztem EHPPP und gebildeten Blockcopolymeren auf, dass sich im Fall B) mehr „tote“ Ketten im System befanden, als in Fall A). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Makroinitiator (**25g**) durch Wärmezufuhr mittels Ölbad über einen Zeitraum von drei Tagen dargestellt wurde, während die Reaktionszeit für den Makroinitiator (**25j**) aus Fall A) in der Mikrowelle nur eine Stunde betrug. Somit wird die These aus Abschnitt 4.3.5 zur Charakterisierung von EHPPP mittels MALDI-ToF-MS gestützt, dass die Mikrowellensynthese deutlich mehr wachstumsfähige Ketten liefert.

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC werden in Tabelle 4.3.10 zusammengefasst. Hier gilt besonderes Augenmerk der Abnahme der Polydispersitäten bei der Blockcopolymerisation unter NMRP-Bedingungen. Ein Indiz für den kontrollierten Ablauf dieser Reaktion. In den Angaben der Tabelle 4.3.10 sind zudem die Verhältnisse von EHPPP- zu PS-Segmentlänge enthalten, wie sie durch den Vergleich der Molekulargewichte von Blockcopolymer und Makroinitiator ermittelt werden. Selbstverständlich ist diese Herangehensweise bei Kalibrierung der GPC mit PS-Standards fehlerbehaftet, da sich PS, EHPPP und EHPPP-*b*-PS-Proben des gleichen Polymerisationsgrades in ihrem hydrodynamischen Volumen unterscheiden und eine absolute M_n -Bestimmung nicht möglich ist. Damit allein lassen sich jedoch die starken Abweichungen zu den aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechneten Ergebnissen bezüglich der Copolymerzusammensetzungen nicht erklären. Es liegt die Vermutung nahe, dass im GPC-Experiment die rein rechnerisch beobachtete Bildung von PS-Segmenten mit sehr hohem Polymerisationsgrad durch das Auftreten von Blockcopolymeragglomeraten in Lösung vorgetäuscht wird. Als „wahre“ Blocklängenverhältnisse werden darum die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopiedaten angegeben.

Probe	Makroinitiator				Blockcopolymer				
	#	M_n^* [g/mol]	M_w/M_n^*	DP	M_n^* [g/mol]	M_w/M_n^*	$^1\text{H-NMR}$ EHPPP:PS	GPC* EHPPP:PS	n
26b	25b	2 000	1.49	5	158 800	1.56	1:38	1:301	7.9
26c	25c	2 600	1.77	6	85 800	1.68	1:33	1:133	4.0
26d	25d	2 400	1.67	6	43 100	1.19	1:26	1:65	2.5
26e					36 800	1.27	1:5	1:46	9.2
26f	25f	3 100	1.86	7	55 200	1.26	1:10	1:70	7.0
26g					74 300	1.31	1:7	1:97	13.8
26h					33 800	1.35	1:6	1:50	8.3
26i	25g	2 500	1.72	6	39 300	1.30	1:9	1:57	6.3
26j					42 600	1.31	1:12	1:64	5.3
26k	25h	2 400	1.65	6	15 200	1.27	1:53	---	---
26l	25i	3 300	1.68	8	28 000	1.23	1:8	1:30	3.7
26m					20 800	1.23	1:11	1:29	2.6
26n	25j	2 400	1.41	6	41 500	1.24	1:25	1:62	2.5
26o					39 800	1.22	1:24	1:60	2.5
26p					7 200	1.28	1:2	1:7	3.5
26q	25k	2 400	1.56	6	3 200	1.50	1:0.666	1:1	1.5
26r					17 400	1.21	1:7	1:24	3.4

Tab. 4.3.10: Blockcopolymerzusammensetzungen für EHPPP-*b*-PS (26), * GPC: CHCl_3/PS -Standards, RI

n = Vielfache der PS-Blocklänge bei Bestimmung mittels GPC in Bezug auf $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse

Rein optisch sind EHPPP-*b*-PS Blockcopolymere weiße bis graue Feststoffe, die in chloroformhaltiger Lösung grau erscheinen (Tab. 4.3.11). Dabei wird unter einem bestimmten Blickwinkel violette Fluoreszenz beobachtet (Abb. 4.3.19). Die UV-vis-Spektren der Polymere zeigen drei Absorptionsmaxima (Abb. 4.3.20). Die Bande bei 260 nm entspricht dem PS-Segment, während der EHPPP-Anteil um 289 nm und 345 nm absorbiert. Man sollte davon ausgehen, dass mit zunehmender EHPPP-Länge und zunehmender Konjugation eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen auftritt. Diese Tendenz lässt sich an den in Abbildung 4.3.20 gezeigten Daten nicht ablesen. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich Oligo[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]e synthetisiert, deren Polymerisationsgrade nicht stark voneinander abweichen. Das rasche Ausfallen der Polymere trotz Modifizierung durch Alkylseitenketten und die möglichst effektive Endgruppenmodifizierung mit *p*BrStTIPNO (**16**) führten dazu, dass von einer Erhöhung der EHPPP-Segmentlängen durch Verringerung der Konzentration an Abbruchreagenz (**16**) abgesehen wurde. Die Synthese kürzerer *p*-Phenylen-Einheiten kam nicht in Frage, da zumindest EHPPP-Oligomere mit 10 aufeinanderfolgenden Phenyleinheiten als Segmente in Blockcopolymeren angestrebt wurden, was $n = 5$ in Abbildung 4.3.7 entspricht.

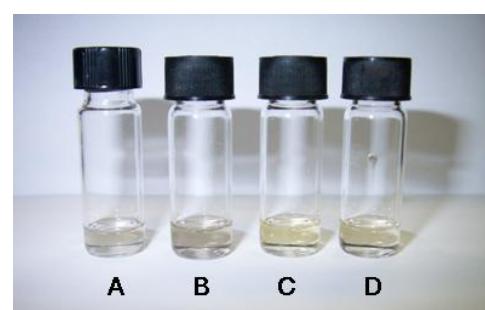
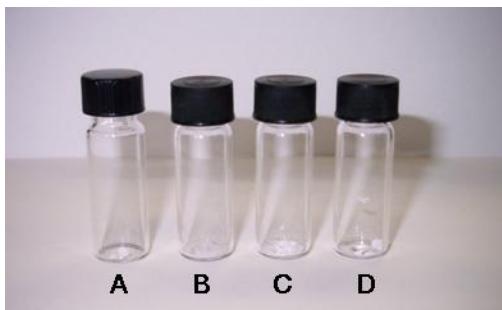


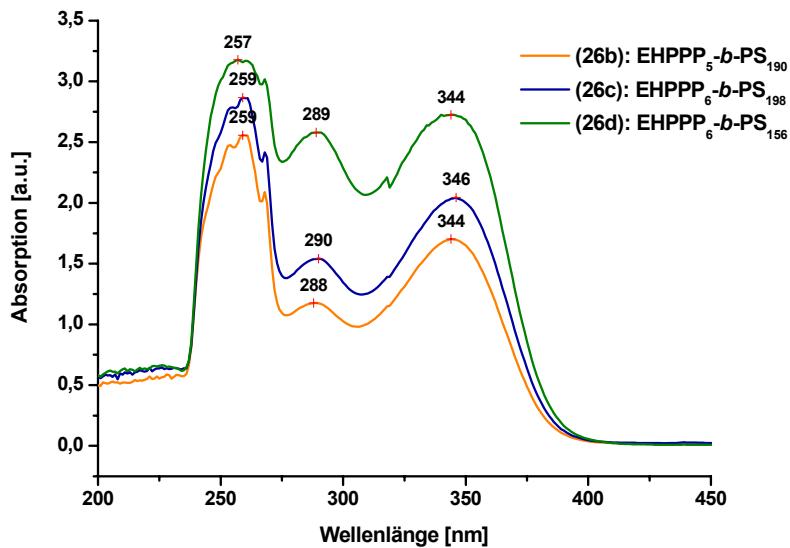
Abbildung	Probe	Zusammensetzung	M_n [g/mol]*	M_w/M_n *
A	25k	EHPPP ₆	2 400	1.56
B	26m	EHPPP ₆ - <i>b</i> -PS ₆₆	20 800	1.23
C	26n	EHPPP ₆ - <i>b</i> -PS ₁₅₀	41 500	1.24
D	26o	EHPPP ₆ - <i>b</i> -PS ₁₄₄	39 800	1.22

Tab. 4.3.11: EHPPP-Blockcopolymere in Form von Feststoffen und als Lösung in CHCl₃,

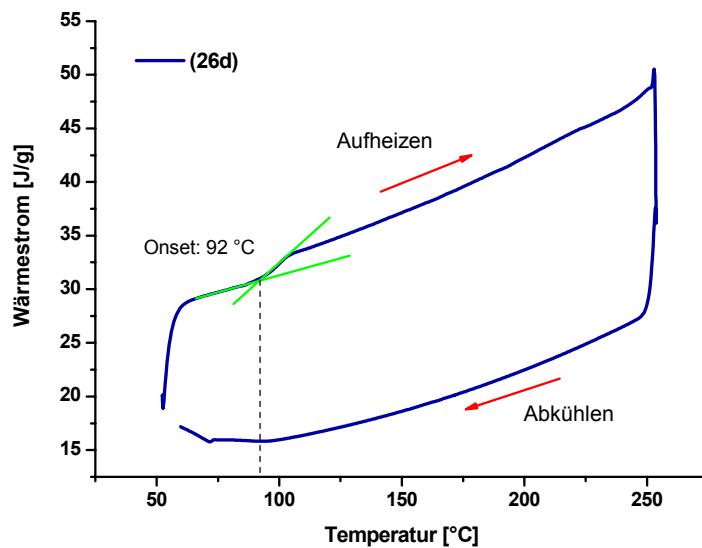
* GPC: CHCl₃/PS-Standard, RI



Abb. 4.3.19: Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen] gelöst in Chloroform

Abb. 4.3.20: UV-vis-Spektren von EHPPP-Blockcopolymeren in CHCl_3

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Blockcopolymere erfolgte mittels DSC. Glasartige, amorphe Polymere werden wegen des Beginns der gemeinsamen Bewegung großer Segmente der Makromoleküle flexibel oder gummiartig. Der Glaspunkt bzw. die Glasumwandlungstemperatur ist demzufolge diejenige Temperatur, bei welcher eine amorphe oder teilkristalline Substanz vom spröden in den gummielastischen Zustand übergeht. Gleichzeitig entspricht sie dem Beginn der mikro-BROWNSchen Bewegung der Makromoleküle.

Abb. 4.3.21: DSC-Kurve von $\text{EHPPP}_6\text{-}b\text{-PS}_{156}$ (26d), $M_n = 43\,100 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.19$

Der Glasübergang sollte sich für Knäul-Stäbchen Blockcopolymere mit Variation der Länge des kettensteifen Segments verändern. Bereits bei der Diskussion der UV-vis-Spektren wurde erklärt, warum in der vorliegenden Arbeit diese Größe relativ konstant gehalten wurde. Abbildung 4.3.21 zeigt beispielhaft für die synthetisierten Blockcopolymere die DSC-Kurve der Probe (**26d**). Im Rahmen der Messgrenzen von 50 °C bis 250 °C wurde kein Schmelzen beobachtet. Der Glasübergang tritt bei 92 °C auf. Derjenige von reinem PS liegt bei 100 °C¹⁵⁴ und wurde somit durch den EHPPP-Anteil herabgesetzt. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Glasübergangstemperatur aus einer Kurve ermittelt wurde, welche wiederum den Gesamtwärmestrom darstellt. Eine Trennung des reversiblen vom irreversiblen Wärmestrom wurde nicht vorgenommen. Die Stufe in der Basislinie kommt dadurch zustande, dass sich die Wärmekapazität der gummielastischen Substanz von der der glasartigen unterscheidet. Rein theoretisch ist der Glasübergang nicht mit der Auf- oder Abnahme von Wärme verbunden, es sollte also keine Enthalpieänderung beobachtet werden. Die MDSC würde die Auftrennung des Gesamtwärmestroms in einen irreversiblen und einen reversiblen Wärmestrom ermöglichen und eventuell entgegen der Theorie des Glasübergangs im irreversiblen Wärmestrom einen endothermen Peak im Bereich dieser Phasenumwandlung erster Art zeigen. Dieser Effekt, welcher in der vorliegenden Messung nicht berücksichtigt werden konnte, wird als Enthalpie-Relaxation bezeichnet. Er verfälscht den Wert für die Glasübergangstemperatur, wenn sie wie im vorliegenden Fall aus dem Gesamtwärmestrom bestimmt wird. Die Größe der Enthalpie-Relaxation ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit einer Polymerprobe. Abgeschreckte Proben zeigen fast keine Relaxation, während langsam abgekühlte Proben eine relativ große Relaxation aufweisen. Sie wird zudem bei Polymeren beobachtet, die lange unterhalb der Glasübergangstemperatur („unterkühlter Zustand“) getempert wurden und kann auch nach sehr langer Lagerung bei Raumtemperatur auftreten. Es kommt langsam zur Orientierung der Makromoleküle, sie „frieren ein“. Beim Erwärmen im Bereich von T_g entspricht die Enthalpie-Relaxation dann dem Wert ΔH der wiedergewonnenen Beweglichkeit des amorphen Teils der Makromoleküle. Aus dem reversiblen Wärmestrom ließe sich die tatsächliche Glasübergangstemperatur der untersuchten Polymerprobe bestimmen, da er allein durch die Wärmekapazität bestimmt wird.

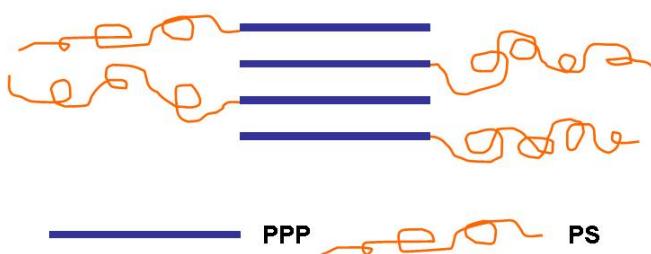
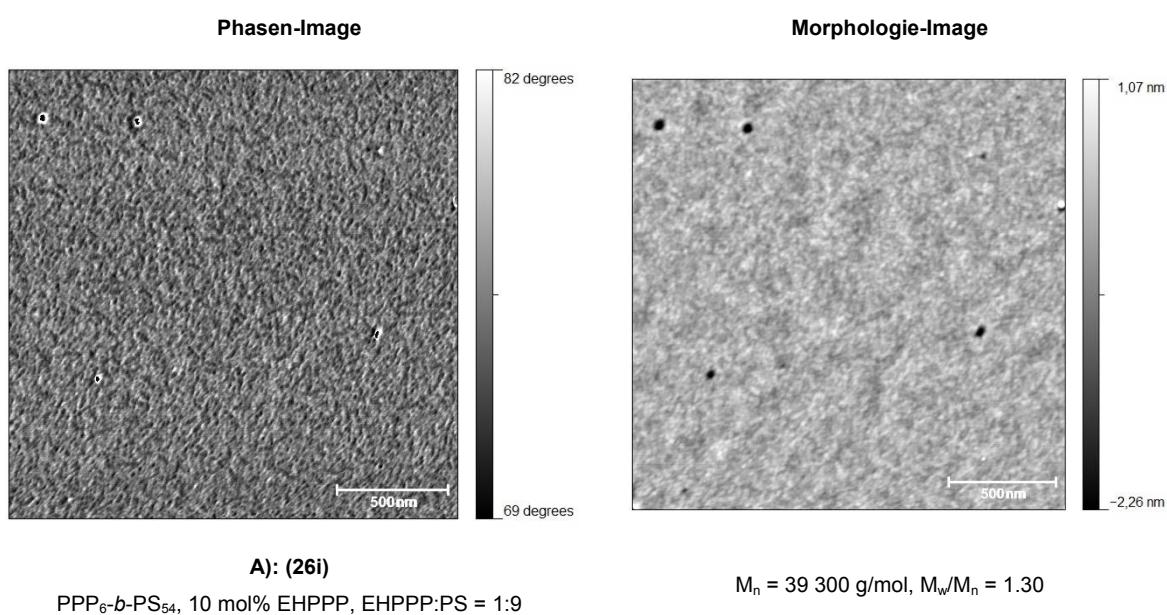


Abb. 4.3.22: Schematische Darstellung der verschränkten Orientierung von EHPPP-*b*-PS-Ketten zueinander¹⁰⁰

Die Oberflächenmorphologie von EHPPP/PS-Blockcopolymeren wurde mittels Rasterkraftmikroskopie im Tapping Mode (TM-AFM) untersucht. Die Probenpräparation erfolgte auf Si-Substraten mit Polymerlösungen von 1 Gew% EHPPP-*b*-PS in Toluol. Dip-Coating wurde als

Beschichtungstechnik gewählt, das Lösungsmittel verdampfte frei. Es wurde ein relativ schwer flüchtiges Lösungsmittel benutzt und dessen Verdunstungsprozess nicht durch einen Inertgasstrom gefördert, um die Ausbildung von Nanostrukturen durch Phasenseparation zu unterstützen. Abbildung 4.3.22 zeigt die optimale Anordnung für EHPPP-*b*-PS-Ketten zueinander, welche zum einen die dichte Packung der EHPPP-Segmente, zum anderen die Knäulbildung von PS erlaubt und zur Phasenseparation im nm-Maßstab führt.¹⁰⁰ Die Aufnahme von AFM-Bildern war im eigenen Arbeitskreis nicht möglich. Mit freundlicher Unterstützung des AK Prof. Guido Grundmeier der Universität Paderborn konnte jedoch eine begrenzte Anzahl Proben untersucht werden. Drei Blockcopolymerproben wurden ausgewählt, die entsprechenden Aufnahmen zeigt Abbildung 4.3.23. EHPPP-*b*-PS (**26i**) setzt sich aus einem EHPPP-Segment mit 12 aromatischen Einheiten und einem PS-Block mit einem Polymerisationsgrad von 54 zusammen. Man beachte hierbei, dass sich die Angabe des Polymerisationsgrades für EHPPP in Abbildung 4.3.23 auf eine aus zwei Phenylgruppen bestehende Wiederholeinheit bezieht (Abb. 4.3.7). Der EHPPP-Gehalt liegt bei 10 mol%. Es werden ungeordnete Strukturen von sehr kurzen Nanostäbchen beobachtet (Abb. 4.3.23, A). Ein deutlich höherer Anteil von z.T. parallel angeordneten Stäbchen wird in Probe (**26p**) gezeigt (Abb. 4.3.23, B). Der Gehalt an EHPPP macht hier 33 mol% des Polymeren aus. Der Abstand nebeneinander liegender Stäbchen beträgt im Mittel 21 nm. Besondere Aufmerksamkeit weckt die in Polymer (**26j**) beobachtete Morphologie (Abb. 4.3.23, C). Mit 3 mol% ist hier der PPP-Anteil am geringsten, während das Knäulsegment 186 Wiederholeinheiten aufweist. Es werden fadenartige Strukturen nachgewiesen, die teilweise Knotenpunkte ausbilden. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine Vorstufe zur Ausbildung von parallel angeordneten durchgängigen Nanofibrillen. Die Breite der Fibrillen beträgt im Durchschnitt 33 nm. Ihre Länge variiert stark zwischen 230 und 340 nm. Die Knotenpunkte wurden ebenfalls ausgemessen. Ihre Ausdehnung beträgt im schmalen Bereich ca. 105 nm, im Längsschnitt 135 nm.



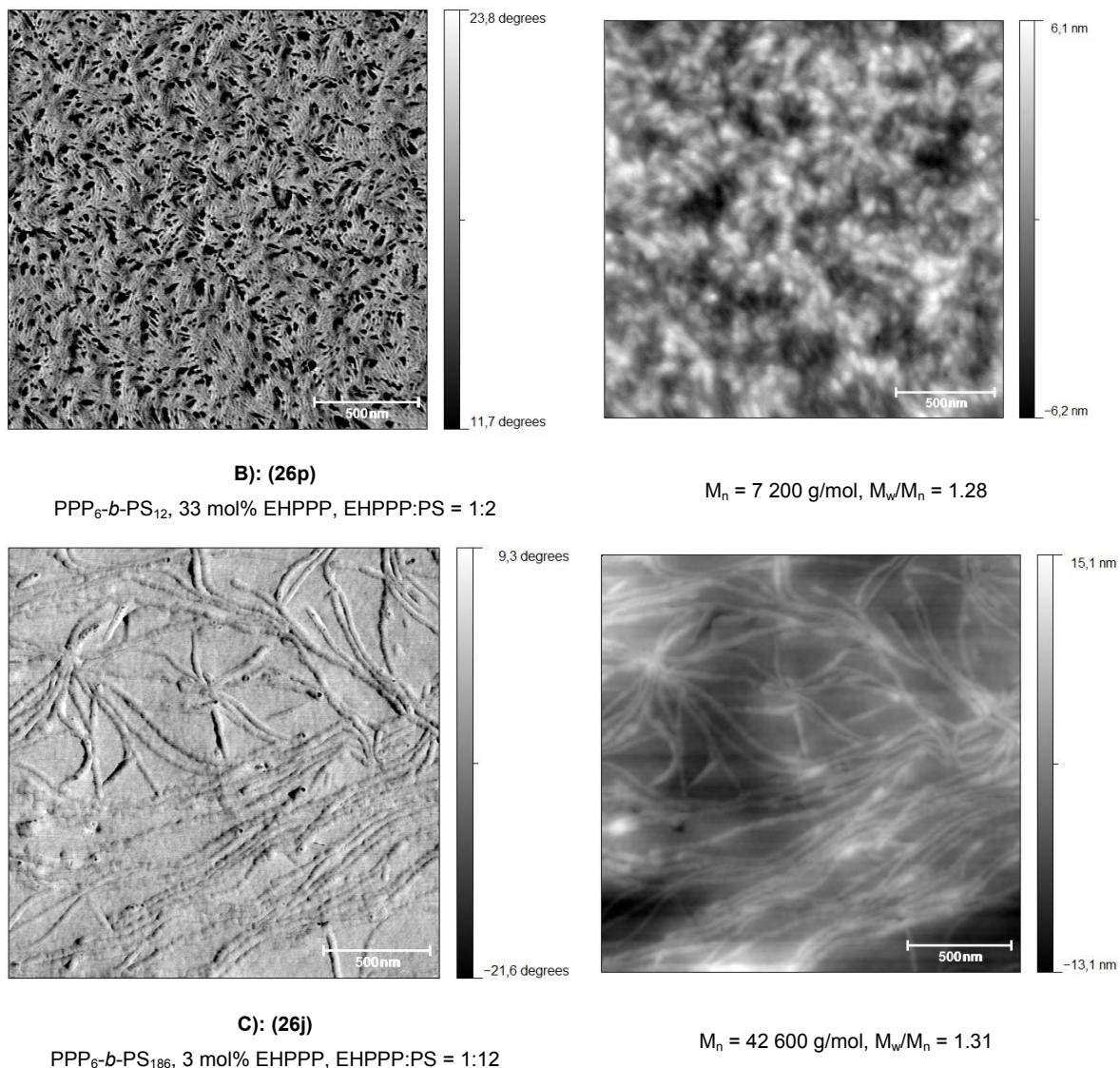


Abb. 4.3.23: TM-AFM-Aufnahmen von EHPPP-*b*-PS

Stichprobenartig wurde aus dem Blockcopolymer EH- $\text{PPP}_6-b\text{-PS}_{144}$ (**26o**) ($M_n = 39\,800$, $M_w/M_n = 1.22$) eine Lösung in Toluol hergestellt und durch Aufstreichen, sowie Verdunsten des Lösungsmittels, ein dünner Film auf einem Objektträger aus Glas präpariert. Diese Probe wurde im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Polarisatoren beobachtet. Das kettensteife Segment besteht hierbei aus 12 aromatischen Einheiten, das PS-Knäul dominiert. Es wird keine Kristallisation erwartet. Tatsächlich tritt ein isotroper Film über den gesamten Temperaturbereich von 50 °C bis 250 °C hinweg auf (Abb. 4.3.24).



Abb. 4.3.24: Polarisationsmikroskopaufnahme – EHPPP-*b*-PS (26o) ($M_n = 39\,800 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.22$),
GPC: CHCl_3/PS -Standards)

Nach einem Tag Ruhen bei RT werden allerdings vereinzelt Texturen beobachtet (Abb. 4.3.25, links). Es handelt sich dabei um Isogyrenkreuze, deren Zentrum nicht mittig liegt. Das bedeutet, dass ihre optische Achse nicht parallel zur Beobachtungssachse verläuft. Sie verschwinden ab 230 °C. Völlig dunkel erscheint das Bild bei 240 °C, bevor beim Abkühlen die Texturen ab 225 °C wieder auftreten (Abb. 4.3.25, rechts). Dabei wird eine Art Wachstum beobachtet. Die in Abbildung 4.3.25 gezeigten Aufnahmen stammen von unterschiedlichen Stellen des Films. Tatsache ist jedoch, dass die Texturen vor und nach dem Erreichen der isotropen Phase lokal unverändert auftreten. Es könnte sich hier um lokal begrenzte, eventuell bläschenartige, flüssigkristalline Phasen handeln.



Abb. 4.3.25: Polarisationsmikroskopaufnahme – EHPPP-*b*-PS (26o) nach einem Tag Ruhen bei RT

4.4 Blockcopolymere mit einem Poly(3-hexylthiophen)-Segment

In dem theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit wurde in Abschnitt 2.4.3.2 die von McCULLOUGH et al. entwickelte Grignard-Metathesis (GRIM) – Technik zur Synthese von Poly(3-alkyl)thiophenen vorgestellt. Sie erlaubt die Darstellung definierter Polymere sowie die gezielte Einführung von reaktiven Endgruppen, weswegen sie beste Voraussetzungen für die Herstellung von Blockcopolymeren liefert.

4.4.1 Monomersynthese für GRIM-Reaktion

Monomere, die für den Einsatz in der GRIM-Reaktion in Frage kommen, sollten folgende strukturellen Eigenschaften aufweisen. Ein 5-gliedriger monoschweifelhaltiger Heteroaromat bildet den Grundkörper der späteren Wiederholeinheit im Poly(thiophen). In 3-Position befindet sich ein langkettiger Alkylrest, z.B. eine *n*-Hexyl-Einheit, welche später eine gute Löslichkeit auch bei hohen Polymerisationsgraden gewährleisten soll. Um erfolgreiche Kupplungsreaktionen und damit den Aufbau von Makromolekülen zu ermöglichen, muss der Thiophengrundkörper in 2- und 5-Position mit Halogenen, vorzugsweise Br oder I, difunktionalisiert sein. Da diese 3-Hexylthiophene kommerziell nicht erhältlich sind, wird im Folgenden kurz auf deren Synthese eingegangen.

4.4.1.1 Darstellung von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (27)

Die Synthese von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**27**) erfolgt durch elektrophile Addition von *N*-Bromsuccinimid (NBS) an 3-Hexylthiophen (Abb. 4.4.1).

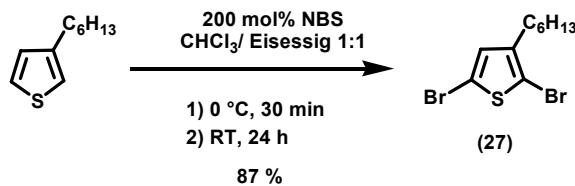


Abb. 4.4.1: Synthese von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (27)⁷⁷

Der in Abbildung 4.4.2 gezeigte Reaktionsmechanismus verdeutlicht anhand der dargestellten Resonanzstrukturen die bevorzugten Substitutionen zunächst in 2-Position, zum 2-Brom-3-hexylthiophen (**28**), und schließlich in 5-Position. Allein über die Stöchiometrie lässt sich der Reaktionsverlauf hin zur Mono- bzw. Dibromierung steuern. Die Synthese verläuft in sehr guten Ausbeuten unter milden Bedingungen.

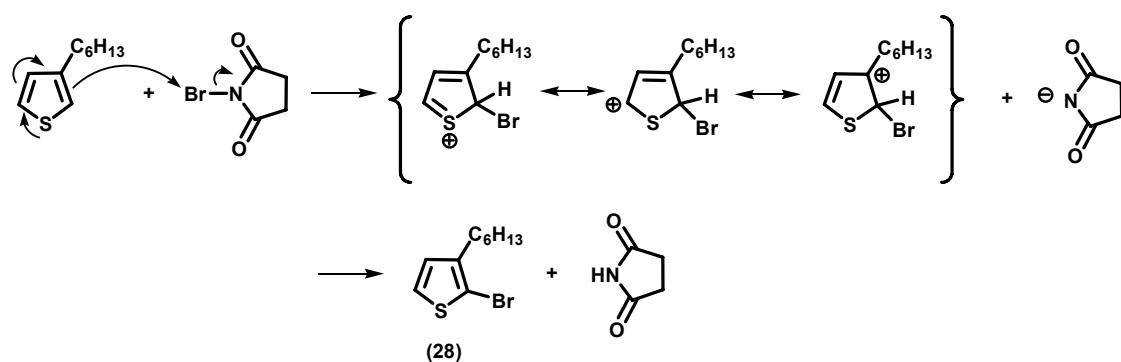


Abb. 4.4.2: Mechanismus der elektrophilen Addition mit NBS

4.4.1.2 Darstellung von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen (29)

Es sei daran erinnert, dass der in der Fachliteratur anerkannte Mechanismus der GRIM-Reaktion im ersten Schritt des Katalysezyklus eine Schwanz-Schwanz-(TT)-Verknüpfung der ersten beiden Monomereinheiten postuliert (Abb. 4.4.3), sofern 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen verwendet wird (vgl. Abschnitt 2.4.3.2).

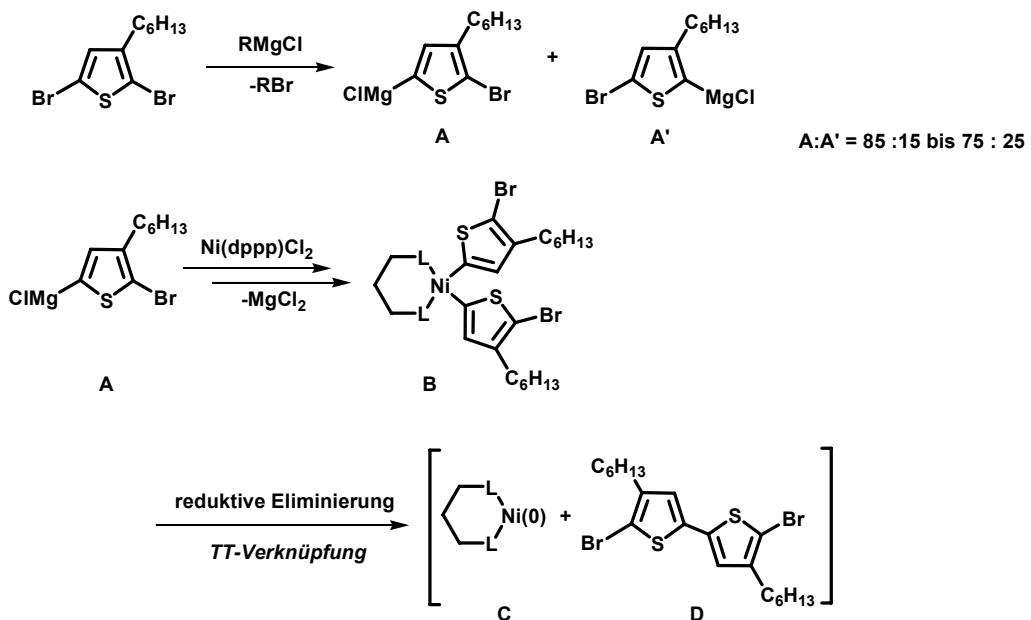


Abb. 4.4.3: TT-Verknüpfung von zwei 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen-Einheiten im ersten Schritt der GRIM-Reaktion

Um diese Störung des gewünschten regioregulären HT-verknüpften Aufbaus der Poly(3-alkylthiophene) zu beseitigen, wird die Verwendung von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen diskutiert.¹³⁴ Die unterschiedlichen Reaktivitäten der Halogene in einer GRIGNARD-Reaktion und der daraus resultierende bevorzugte Magnesium-Iod-Austausch führt zur Bildung von nur einem

wachstumsfähigen Regioisomer (Abb. 4.4.4, A) und damit zur Synthese von Poly(3-hexylthiophenen) mit einem Anteil an Kopf-Schwanz-(HT)-Verknüpfungen von mehr als 98 %.¹³⁴

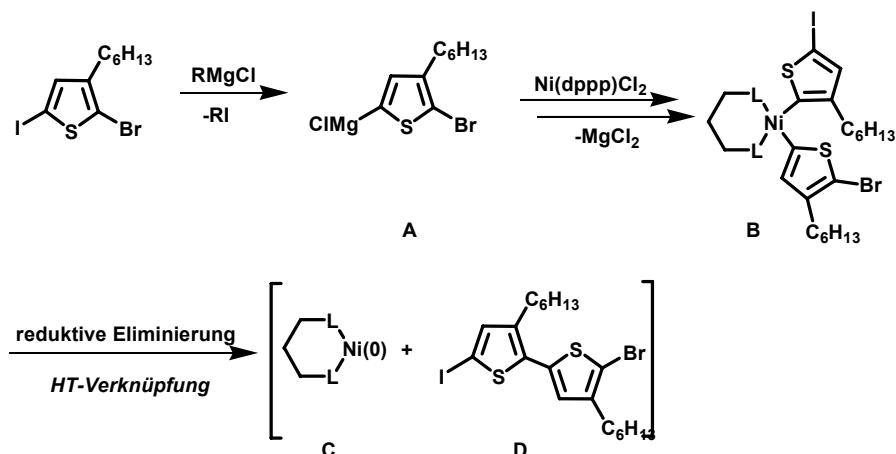


Abb. 4.4.4: HT-Verknüpfung von zwei 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen-Einheiten im ersten Schritt der GRIM-Reaktion

2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen (**29**) wird durch elektrophile aromatische Substitution von Iod an 2-Brom-3-hexylthiophen (**28**) dargestellt (Abb. 4.4.5). Da Iod ein schwaches Elektrophil darstellt, muss zu dessen Aktivierung die polyvalente Iodverbindung (Diacetoxyiod)-benzol zugegeben werden, wodurch *in situ* Acetylhypoidit (**30**) entsteht (Abb. 4.4.6).¹⁵⁵

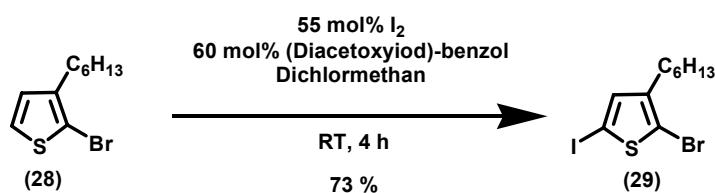


Abb. 4.4.5: Synthese von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen (**29**)

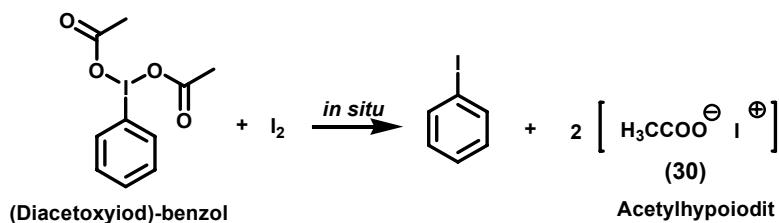


Abb. 4.4.6: Bildung von Acetylhypoidit (**30**) durch Reaktion von (Diacetoxyiod)-benzol und Iod¹⁵⁵

Mit 73 % werden die sehr guten Ausbeuten der Darstellung des dibromierten Monomeren (**27**) nicht ganz erreicht. Zudem schließt sich an die Synthese von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen eine sehr aufwändige säulenchromatographische Reinigung zur Entfernung des als Nebenprodukt anfallenden Phenyliodids an. In der vorliegenden Arbeit wurde bevorzugt 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen zur Darstellung von P3HT mittels GRIGNARD-Metathesis benutzt, da die hiermit erreichbare Regioregularität des P3HT-Segments für die Blockcopolymersynthese ausreichend ist.

4.4.2 Endgruppenmodifikation von P3HT

Zur Darstellung von Blockcopolymeren mit P3HT wurde im Abschnitt 4.1, Abb. 4.1.1, Fall B) die „Endgruppenmodifizierung von konjugierten Polymeren“ zur Darstellung von wachstumsfähigen Makroinitiatoren vorgestellt. Die Einführung der TIPNO-Funktionalität wurde zum einen mittels GRIGNARD-Reaktion, zum anderen mittels „Click“-Chemie erwogen.

4.4.2.1 Einführung der TIPNO-Gruppe mittels Grignard-Reaktion

Das Potential der GRIM-Technik bezüglich der Endgruppenmodifizierung von P3HT wurde bereits vorgestellt. Zunächst wurde eine den Alkoxyaminen ähnliche Modellverbindung gesucht, die sich leicht in ein GRIGNARD-Reagenz überführen lässt, um zum Polymerisationsabbruch benutzt zu werden. In Analogie zum *BnC/TIPNO* (**4**) fiel die Wahl auf Benzylchlorid, welches mit Magnesium in Diethylether zu Benzylmagnesiumchlorid umgesetzt wurde.

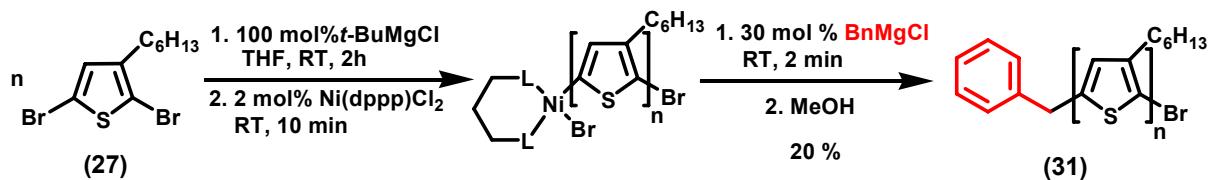


Abb. 4.4.7: GRIM-Reaktion zur Darstellung von Benzyl-terminiertem P3HT (31)

Abbildung 4.4.7 zeigt die gewählten Reaktionsbedingungen. Die angegebene Ausbeute von 20 % bezieht sich auf die eingesetzte Stoffmenge an 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (**27**), nicht auf die durch Reaktion mit *t*-BuMgCl gebildete eigentlich wachstumsfähigen Spezies. Das entstandene Polymer wurde als violetter Feststoff isoliert. Die Endgruppenanalyse erfolgte mittels MALDI-ToF-MS (Abb. 4.4.8). Im Massenspektrum werden vier Verteilungen beobachtet, die unterschiedlich terminierten P3HT-Ketten zugeordnet werden können. Wie erwünscht zeigt die Hauptverteilung monofunktionalisierte Produkte. Es werden jedoch auch beidseitig Benzyl-terminierte Polymere identifiziert. In geringen Anteilen finden sich auch Makromoleküle mit zwei Wasserstoffatomen, bzw. einem Wasserstoff- und einem Bromatom als Endgruppe. Die in Abbildung 4.4.9 dargestellte Isotopenaufspaltung der Signale lässt Rückschlüsse auf die jeweiligen Substitutionsmuster zu.

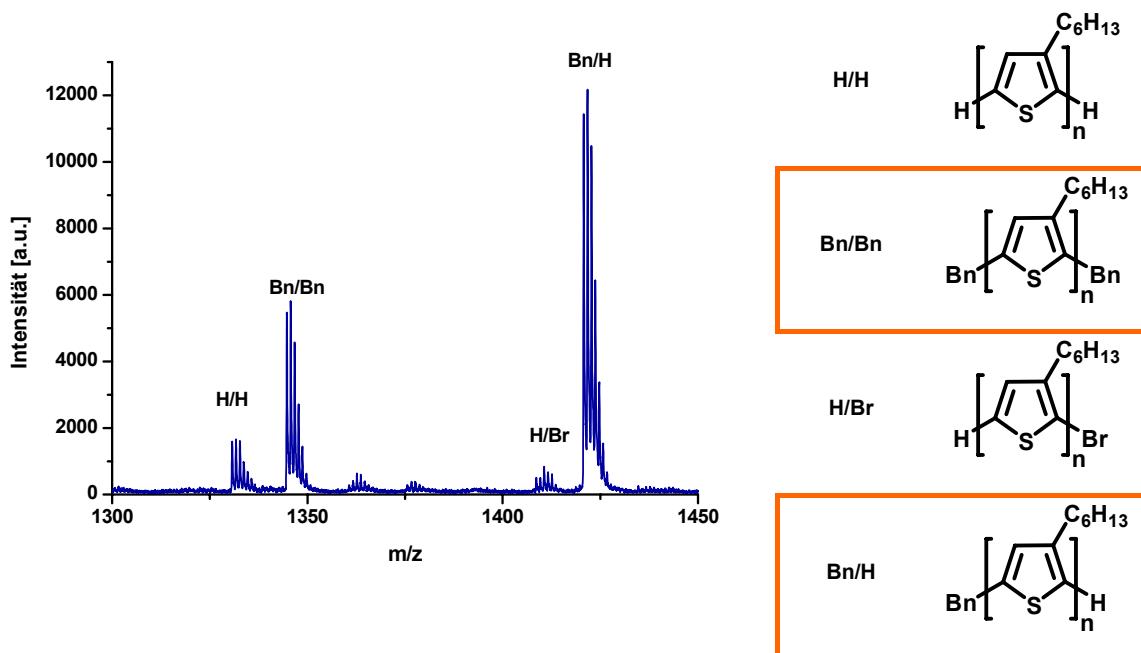


Abb. 4.4.8: MALDI-ToF Massenspektrum von Benzyl-terminiertem P3HT (31),

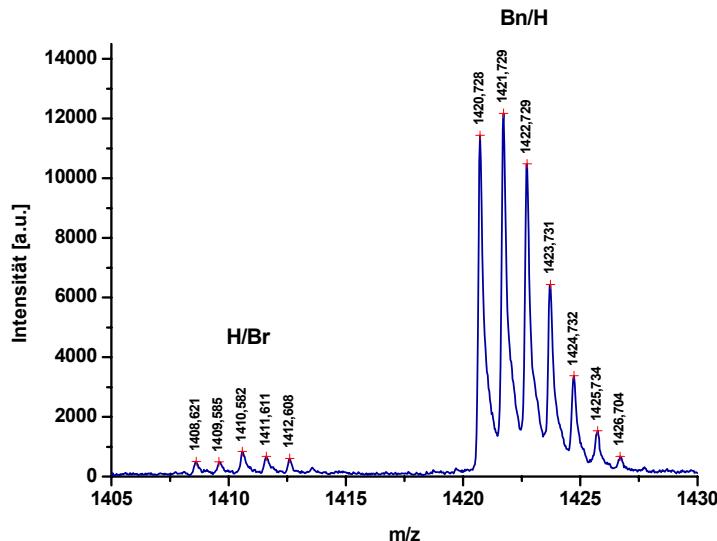
Wiederholeinheit = 166 g/mol ($C_{10}H_{13}S$), Matrix: DCTB, LM: $CHCl_3$ 

Abb. 4.4.9: Isotopenaufspaltung von Benzyl-terminiertem P3HT (31)

Der Modellversuch für die Funktionalisierung von P3HT mit dem Alkoxyamin $BnC/TIPNO$ lieferte folgende Ergebnisse. Zum einen muss mit der Darstellung difunktionalisierter Makroinitiatoren gerechnet werden, welcher später die Bildung von ABA-Triblockcopolymeren auslösen würden. Zum anderen wird ein Anteil nicht wachstumsfähiger Ketten im Produkt verbleiben, was eine

Optimierung der Synthese erfordert bzw. später erhöhte Anforderungen an die Aufarbeitung der Blockcopolymere stellt.

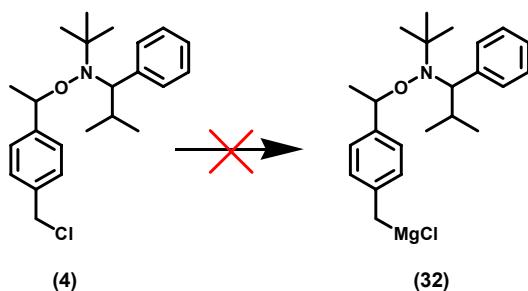


Abb. 4.4.10: Überführung von *BnC/TIPNO* (4) in Grignard-Reagenz (32)

Mit dieser Erwartungshaltung wurde die Überführung von *BnC/TIPNO* (4) in das GRIGNARD-Reagenz (32) angestrebt. Es kamen sowohl Diethylether, als auch THF zum Einsatz. Die niedrigen Siedetemperaturen dieser Lösungsmittel sollten die Spaltung der C-O-Bindung ausschließen. Zahlreiche erfolglose Versuche führten jedoch zu der Einsicht, dass die Darstellung von Substanz (32) nicht gelingt (Abb. 4.4.10). Die direkte Einführung der TIPNO-Funktionalität war demzufolge nicht möglich und es musste eine alternative Lösung des Syntheseproblems gefunden werden.

4.4.2.2 Einführung der TIPNO-Gruppe mittels „Click“-Chemie

Die zweite Strategie zu Endgruppenfunktionalisierung von P3HT mit einem Alkoxyamin besteht in der Anwendung der „Click“-Chemie (Abb. 4.4.11).

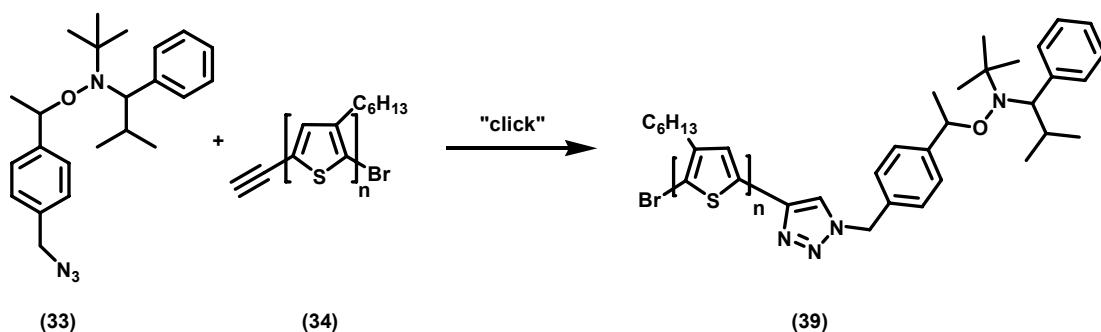


Abb. 4.4.11: Synthese von TIPNO-terminiertem P3HT (39) mittels „Click“-Chemie

Diese Metall-katalysierte Variante einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zwischen einem Alkin und einem Azid stellt folgende Herausforderungen an das Syntheseziel der vorliegenden Arbeit.

- 1) Die Überführung von *BnC/TIPNO* (4) in die Azid-Komponente (33).
- 2) Die Einführung eines Alkins als Endgruppe in P3HT.
- 3) Die Synthese eines geeigneten Cu-Katalysators für die erfolgreiche Reaktion in organischen Lösungsmitteln.

- 4) Die Synthese einer geeigneten Modellverbindung für das Alkin-terminierte P3HT-Segment (34), um die Reaktionsbedingungen zu überprüfen.
 - 5) Die Synthese von P3HT-Makroinitiatoren (39) unterschiedlicher Kettenlängen.

4.4.2.2.1 Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-azidomethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (AzTIPNO) (33)

Bereits zur Darstellung von Ally/TIPNO (**5**) wurde als Ausgangsverbindung *BnC/TIPNO* (**4**) eingesetzt, dessen Methylenchlorid-Gruppe durch nukleophile Substitution modifiziert werden kann. Die gleiche Strategie wurde zur Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-azidomethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*AzTIPNO*) (**33**) bereits in der Literatur beschrieben.¹³² *BnC/TIPNO* (**4**) wird in DMSO mit einem Überschuss Natriumazid bei 60 °C umgesetzt (Abb. 4.4.12). Bei dieser Reaktionstemperatur ist eine Spaltung der C-O-Bindung im Alkoxyamin nicht zu befürchten. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde das reine Produkt in einer Ausbeute von 64% isoliert. Im IR-Spektrum findet sich die N_3 -Bande bei 2098cm^{-1} . Es sei darauf hingewiesen, dass beim Umgang mit Natriumazid äußerste Vorsicht walten sollte. Es wurden Ansatzgrößen von max. 1 g dieser explosiven Substanz unter den entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen bearbeitet, die Entfernung von Lösungsmittel i. Vak. erfolgte stets bei Raumtemperatur.

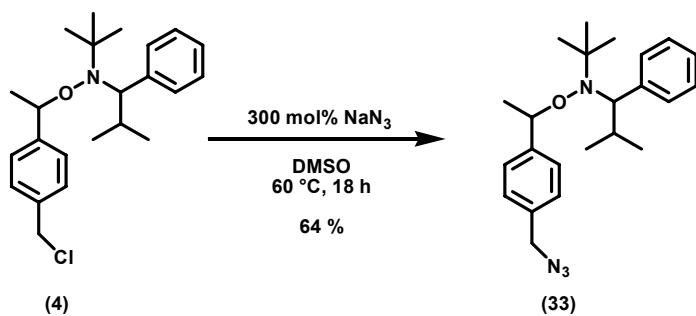


Abb. 4.4.12: Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-azidomethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (AzTIPNO) (33)

4.4.2.2.2 Synthese von ethinyl-terminiertem P3HT (34)

Die Arbeitsgruppe um McCULLOUGH beschäftigte sich intensiv mit der Endgruppenfunktionalisierung von P3HT. Die Einführung eines Alkins wurde während der Polymerisation auf Basis der GRIM-Technik durch das Abbruchreagenz Ethynylmagnesiumbromid erreicht.⁸⁵ In den Arbeiten dazu wurde festgestellt, dass die Lösungsmittelmenge und die Reaktionszeit keinen Einfluss auf den Grad der Endgruppenfunktionalisierung haben. Allerdings lässt sich mit der Stoffmenge an eingesetztem Ni-Katalysator der Polymerisationsgrad der entstehenden Ketten beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit wurden dementsprechend Polymersynthesen mit 1 bis 3 mol% Ni(dppp)Cl₂ und einer konstanten Menge von 30 mol%

Abbruchreagenz durchgeführt (Abb. 4.4.13). Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Auswaage der getrockneten Produkte, zur Bestimmung von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung dienten Untersuchungen mittels GPC in Chloroform, kalibriert mit PS-Standards. Zur Überprüfung der Endgruppen kam MALDI-ToF-MS zum Einsatz.

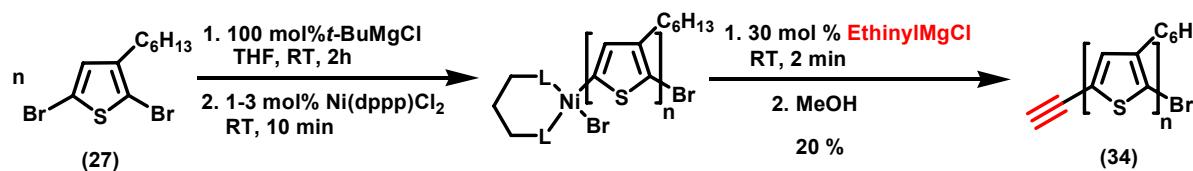


Abb. 4.4.13: Synthese von ethinyl-terminiertem P3HT (34)

	[Ni(dppp)Cl ₂] [%]	M _n [*] [g/mol]	M _w /M _n [*]	DP [*]	M _n ^{**} [g/mol]	M _w /M _n ^{**}	DP ^{**}
34a	1	7 600	1.23	45	7 700	1.22	46
34b	1	7 100	1.24	42	7 200	1.23	43
34c	1	7 800	1.28	47	8 000	1.25	48
34d	2	6 800	1.20	40	6 900	1.19	41
34e	2	5 000	1.22	30	5 100	1.22	30
34f	2	3 000	1.20	18	3 100	1.19	18
34g	3	2 400	1.34	14	2 400	1.34	14
34h	3	2 400	1.32	14	2 500	1.32	15
34i	3	3 100	1.23	18	3 200	1.21	19
34j	3	3 200	1.20	19	3 300	1.19	19
34k	3	3 400	1.24	20	3 500	1.23	21
34l	3	3 000	1.26	18	3 100	1.24	18
34m***	1	1 700	1.20	10	1 900	1.18	11
34n***	2	1 900	1.25	11	2 000	1.24	12
34o***	3	1 800	1.32	11	2 000	1.29	12

Tab. 4.4.1: GPC-Analyse von P3HT-ethinyl (34), GPC: CHCl₃/PS-Standards,

*UV (340nm), **RI, ***Synthese in THF, z.S.

Tabelle 4.4.1 zeigt, wie mit zunehmendem Katalysatorgehalt das erreichbare Molekulargewicht der P3HT-Proben sinkt. Aufgrund des kontrollierten Charakters der Reaktion werden enge Molekulargewichtsverteilungen bis zu 1.20 erreicht. In dieser Betrachtung sind die Proben (34m-o) auszuschließen, hier wurden die Synthesen in Gegenwart reinem, nicht über Molekularsieb getrocknetem THF durchgeführt, um die Empfindlichkeit der Reaktion zu prüfen. Erwartungsgemäß wird ein effektiver Aufbau des Polymerrückgrats durch GRIM erschwert. Die hohen Anforderungen an die Reinheit der Edukte zur Ermittlung reproduzierbarer Syntheseergebnisse werden deutlich.

Da es sich bei den Umwandlungen von Ethinyl- in TIPNO-terminierte Poly(3-hexylthiophene) um polymeranaloge Umsetzungen handelt, wurde diese aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit eines quantitativen Umsatzes vorwiegend an relativ kurzkettigen Polymeren durchgeführt. Von diesem Gesichtspunkt aus, sind auch die Proben (**34 m-o**) von Interesse. In Bezug auf die Endgruppenbestimmung mittels MALDI-ToF-MS werden im Folgenden zwei Proben vorgestellt, welche jeweils in Gegenwart von 3 mol% Ni-Katalysator synthetisiert wurden.

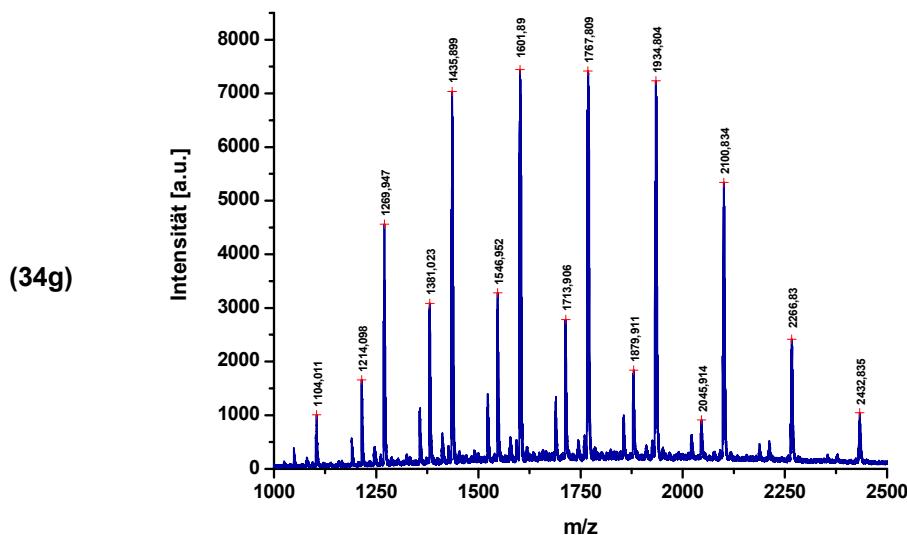


Abb. 4.4.14: MALDI-ToF Massenspektrum von Ethinyl-terminiertem P3HT (34g),

$M_n = 2\,400 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.34$, Matrix: DCTB, LM: CHCl_3

Es war bereits bei den Funktionalisierungsversuchen mit Benzylchlorid bzw. Benzylmagnesiumchlorid in Einstimmigkeit mit den Literaturergebnissen die Beobachtung von Mono- und Difunktionalisierung der Poly(3-hexylthiophene) gemacht worden. Beispielhaft dazu zeigt das MALDI-ToF-Massenspektrum der Verbindung (**34g**) drei Verteilungen (Abb. 4.4.14). Die Endgruppenanalyse ergab, dass es sich dabei in der Hauptverteilung um mono-ethinylierte Ketten handelt (Abb. 4.4.15). Die Polymere sind Ethinyl-/Brom-terminiert. In den beiden Nebenverteilungen findet sich zum einen eine weitere Gruppe einfach Ethinyl-substituierter Makromoleküle, hier tritt als zweite Endgruppe ein H-Atom auf. Der H-Br-Austausch wird in der Literatur allgemein beim Quenchen der GRIM-Reaktion mit Methanol beobachtet.⁷⁶ Die zweite Nebenverteilung stellt sich als difunktionalisiertes P3HT heraus.

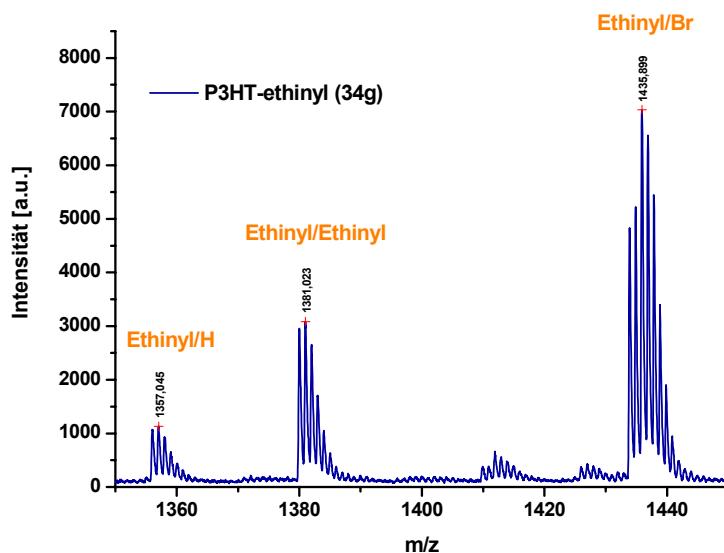


Abb. 4.4.15: Endgruppenbestimmung von Ethinyl-terminiertem P3HT (34g), $M_n = 2\,400$ g/mol, $M_w/M_n = 1.34$

Von McCULLOUGH et al. wurde ein Verhältnis von Di- zu Monofunktionalisierung von etwa 1:6 im Falle der Terminierung mit Ethinylmagnesiumbromid angegeben.⁸⁵ In der vorliegenden Arbeit konnte mit Hilfe der Massenspektrometrie kein entsprechendes konstantes Verhältnis gefunden werden. Beispielsweise zeigt Abbildung 4.4.16 eine analog zu Polymer (**34g**) synthetisierte Probe, die eine im Vergleich deutlich geringere Menge an Ethinyl/Ethinyl-terminierten Ketten enthält. Die Intensitätsverhältnisse der Signale in Abbildung 4.4.17 bringen dies anschaulich zum Ausdruck. Zum anderen ist auf den ersten Blick erkennbar, dass zwei weitere Verteilungen im Spektrum auftreten. Hierbei handelt es sich, auch darauf wiesen die Modellversuche bereits hin, um „tote“ Ketten, d.h. Polymere, die sich aufgrund ihrer Endgruppen H/H und H/Br nicht zur Umwandlung in Makroinitiatoren eignen.

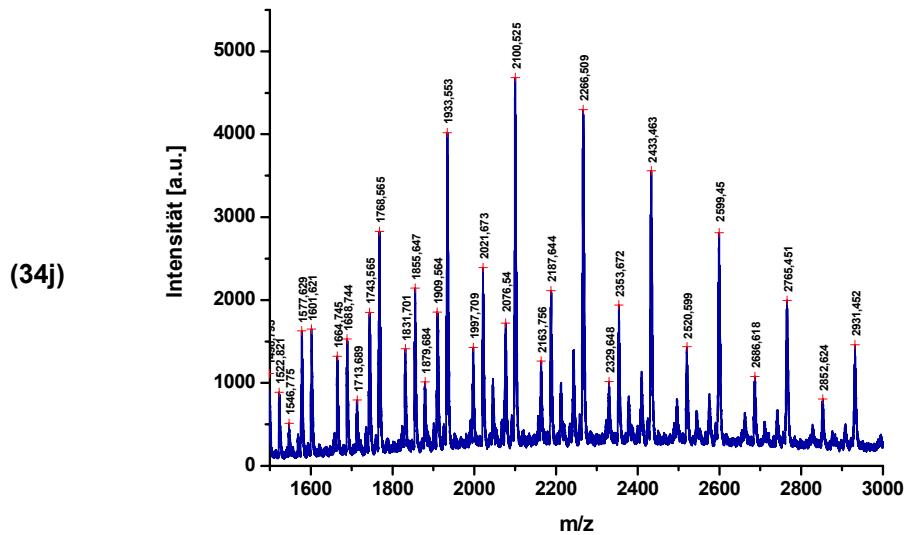


Abb. 4.4.16: MALDI-ToF Massenspektrum von Ethinyl-terminiertem P3HT (34j),

$M_n = 3\,200 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.20$, Matrix: DCTB, LM: CHCl_3

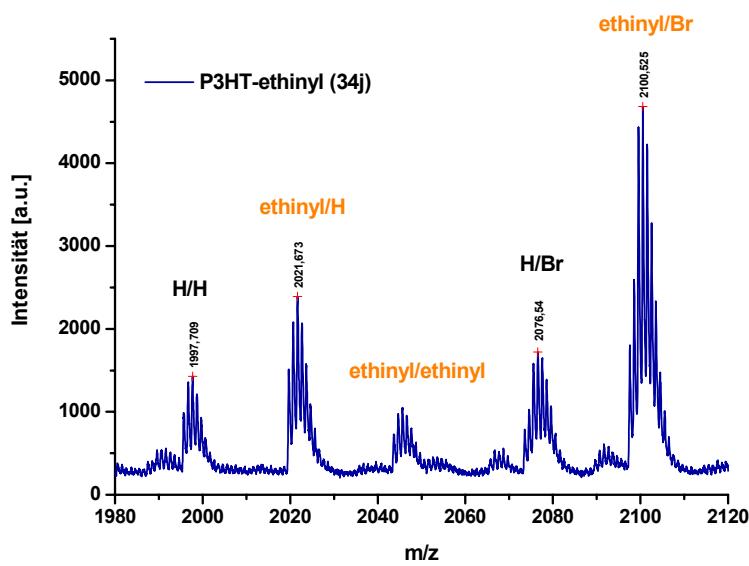


Abb. 4.4.17: Endgruppenbestimmung von Ethinyl-terminiertem P3HT (34j), $M_n = 3\,200 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.20$

Veröffentlichte Untersuchungen zur Morphologie von regioregulärem P3HT ($M_w = 87\,000 \text{ g/mol}$) in dünnen Schichten belegen einen semikristallinen Zustand bei Raumtemperatur (Abb. 4.4.18). Die Glasübergangstemperatur von regioregulärem P3HT wird mit $\approx -20^\circ\text{C}$ angegeben.¹²⁹ In Filmen, welche aus Lösungen auf Substrate gestrichen wurden, zeigte sich eine Orientierung des Materials entlang der a-Achse senkrecht zum Substrat. Des Weiteren wurde ein endothermer Übergang in einen smektischen, flüssigkristallinen Zustand in einem Temperaturbereich von 210°C bis 225°C beobachtet.¹⁵⁶

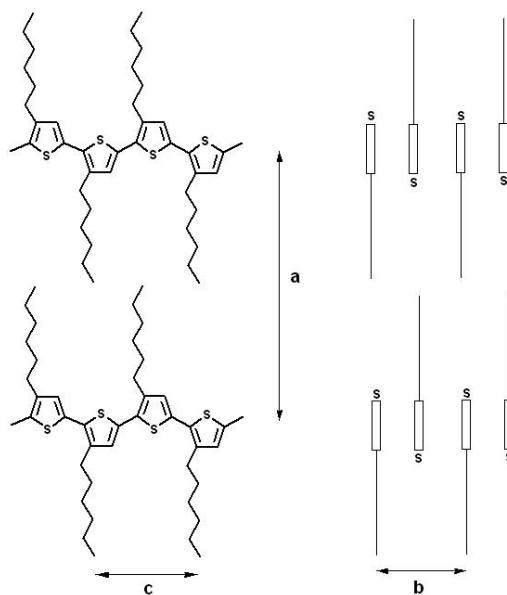


Abb. 4.4.18: Schematische Darstellung der Stapelung von HT-verknüpftem P3HT

im kristallinen Zustand, ($a = 16.8 \text{ \AA}$, $b = 7.66 \text{ \AA}$, $c = 7.7 \text{ \AA}$)¹⁵⁶

Regioreguläres P3HT gehört damit zu den Polymeren, die aufgrund ihrer Möglichkeit zur Positions- und Orientierungsordnung voll- oder teilkristalline Strukturen bevorzugen. Je höher der Polymerisationsgrad von P3HT, desto wahrscheinlicher wird das Auftreten von Störstellen, welche die Fähigkeit zur vollständigen Kristallisation unterdrücken. Die Einführung von Seitenketten bewirkt dies ebenso, wobei die grundlegende Fähigkeit zur Orientierung erhalten bleibt. Damit wird die Voraussetzung zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen geschaffen. Ein dünner Film des Makroinitiators P3HT-ethinyl (34e) ($M_n = 5\,100 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.22$, DP = 30), präpariert aus einer Lösung in Toluol, zeigte bei Betrachtung im Polarisationsmikroskop Doppelbrechung, also eine Orientierungsordnung, die zudem eine Vorzugsrichtung aufwies. Es wurde der typische Wechsel zwischen Hell- und Dunkelposition bei Drehung des Präparats um 90°C beobachtet (Abb. 4.4.19).

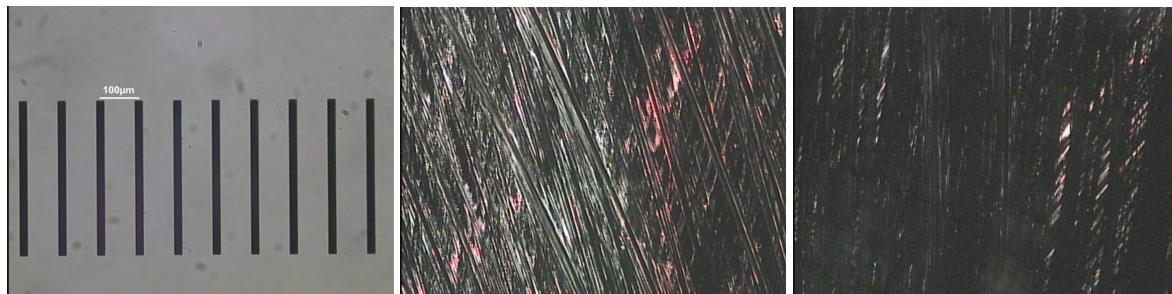


Abb. 4.4.19: Polarisationsmikroskopaufnahme – P3HT-ethinyl (34e) aus Toluol bei RT (Mitte),
Drehung um 90° (links)

Bei der Erwärmung des Präparats tritt bei 175 °C beginnende Verdunklung auf, welche bei 180°C vollkommen ist. Wird nun abgekühlt, dann treten die zuvor beobachteten hellen Streifen beinahe sofort erneut in Erscheinung. Nach Erwärmen auf 230 °C dauert es deutlich länger, bis die Textur wieder beobachtet wird. Bei 180 °C kann der Film durch mechanische Einwirkung in Maßen deformiert werden. Es liegt keine Schmelze vor, doch das Material erweicht leicht. Es wurde ein weiterer Film zwischen zwei Objektträgern präpariert, welcher im Zustand der Erweichung durch Verschieben der Platten gegeneinander, einem Kräfteeinfluss unterworfen wurde. In den Bereichen, in denen das Lösungsmittel während der Filmpräparation beim Verschieben der Objektträger gegeneinander verdunstete, trat Orientierungsordnung auf (Abb. 4.4.20, links/oben). Wird der Film langsam durch das Verdunsten des Toluols zwischen den unbewegt aufeinander ruhenden Platten gebildet, zeigt sich im Polarisationsmikroskop das in Abbildung 4.4.20, rechts unten, dargestellte Bild. Bei T = 180 °C wird ein isotroper Zustand erreicht. Die tatsächliche Abwesenheit von geordneten Phasen wird durch das Verschieben der Objektträger gegeneinander bewiesen, währenddessen keine Helligkeiten im Bild auftraten. Beim Abkühlen der Probe kehrt die Textur zurück, allerdings wird keine Vorzugsrichtung beobachtet (Abb. 4.4.20, links/unten). Wird der Polymerfilm aus einer Chloroformlösung auf den Objektträger gestrichen, dann sollte erwartungsgemäß durch das rasche Verdunsten des Lösungsmittels die Orientierung der Poly(3-hexylthiophen)-Ketten zueinander erschwert werden. Des Weiteren wird angenommen, dass der Übergang in die isotrope Phase eher stattfindet als in den aus Toluol präparierten Proben. Diese Annahme wurde im Experiment nicht bestätigt. Bei Raumtemperatur wurde eine ähnliche Orientierungsordnung beobachtet, wie sie aus den vorherigen Versuchen bekannt war (Abb. 4.4.21). Allerdings wurden diese Helligkeiten weit über 180 °C immer noch beobachtet. Ein völlig dunkles Bild trat erst bei 230 °C auf.

Aus den Untersuchungen am Makroinitiator P3HT-ethinyl (**34e**) konnten keine eindeutigen Hinweise auf das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase gezogen werden. Vielmehr wurde die Ausbildung des in der Literatur diskutierten semikristallinen Zustandes beobachtet. Dabei tritt unter bestimmten Bedingungen eine Vorzugsorientierung auf.

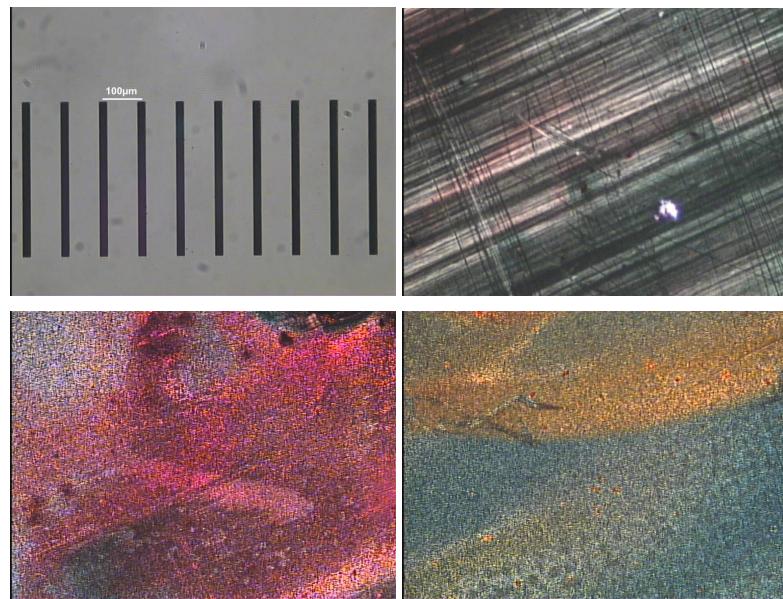


Abb. 4.4.20: Polarisationsmikroskopaufnahme – P3HT-ethinyl (34e), Filmpräparation zwischen zwei Objekträgern



Abb. 4.4.21: Polarisationsmikroskopaufnahme – P3HT-ethinyl (34e) aus Chloroform bei RT

Das Thermogramm des Polymeren P3HT-ethinyl (**34e**) wurde an einer Probe aufgenommen, welche zuvor im Tiegel eingeschmolzen wurde. Beim zweiten Aufheizen werden zwei Peakmaxima beobachtet (Abb. 4.4.22). In Übereinstimmung mit Literaturdaten (T_m (Onset) = 209 °C, T_m (Peakmaximum) = 225 °C)¹⁵⁶ tritt bei 206 °C das Schmelzen auf. Die Schmelzenthalpie beträgt 18.52 J/g (Integrationsgrenzen: 196 °C – 229 °C), dabei führt die Bestimmung dieser Größen aus dem Gesamtwärmestrom auch hier zu einem Fehler. Im Temperaturbereich von 170 °C bis 200 °C werden weitere endotherme Effekte deutlich. Dabei kann es sich um den Verlust von Orientierungsordnungen in der nach dem erstmaligen Aufschmelzen semikristallin erstarrten Polymerprobe handeln. Während der Betrachtung der Probe unter dem Polarisationsmikroskop wurde in diesem Intervall entsprechend die zunehmende Verdunkelung der bis dahin beobachteten Texturen beobachtet. Beim Abkühlen tritt der exotherme Kristallisationspeak zwischen 140 °C und 123 °C auf.

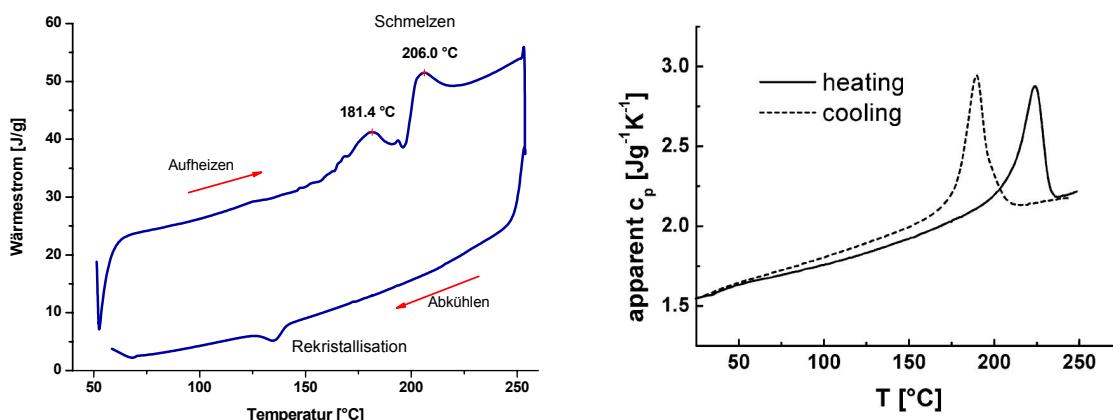


Abb. 4.4.22: DSC-Kurven von P3HT; links: P3HT-ethinyl (34e), rechts: P3HT gemäß Literatur¹⁵⁶

4.4.2.2.3 Synthese von Tris(triphenylphosphin)kupferbromid (35)

Nachdem die Synthese von geeignet substituierten Präpolymeren unterschiedlicher Kettenlängen, sowie die Darstellung des Azid-modifizierten Alkoxyamins erfolgte, konzentrierten sich die praktischen Arbeiten im Folgenden auf die erfolgreiche Durchführung der „Click“-Reaktion. Da die geplanten 1,3-Dipoladditionen Cu-katalysiert in organischen Medien stattfanden, musste ein geeigneter Katalysatorkomplex benutzt werden. Die Wahl fiel auf Tris(triphenylphosphin)kupferbromid Cu(PPh₃)₃Br (**35**), welches u.a. zur Synthese von Diarylethern eingesetzt wird.¹³⁶ Diese Verbindung zeichnet sich durch einfache Darstellung (Abb. 4.4.23), Löslichkeit in THF, Dichlormethan, Acetonitril, Chloroform, *N*-Methylpyrrolidon, DMF, DMSO, Toluol und Benzol, sowie unkomplizierte Lagerung aus und wurde erfolgreich zur Synthese funktionalisierter NMRP-Initiatoren mittels „Click“-Chemie angewandt.¹³⁸

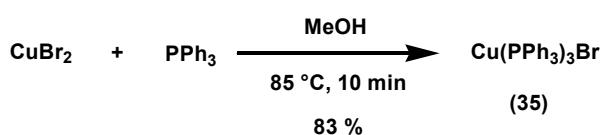


Abb. 4.4.23: Synthese von Tris(triphenylphosphin)kupferbromid (35)

4.4.2.2.4 Synthese von 2-Brom-5-ethinyl-3-hexylthiophen (37)

Um die optimalen Bedingungen für die Verknüpfung von Ethinyl-terminiertem P3HT (**34**) und dem Azid-modifizierten Alkoxyamin (**33**) zu prüfen, wurde zunächst anstelle des Polymeren eine Modellverbindung (**37**) eingesetzt (Abb. 4.4.24). Deren Synthese wurde bereits in der Literatur beschrieben, da 2-Brom-5-ethinyl-3-hexylthiophen (**37**) beispielsweise in Untersuchungen zur Regio-Isomerie von Dihexylbithiophenen eingesetzt wird.¹⁵⁷

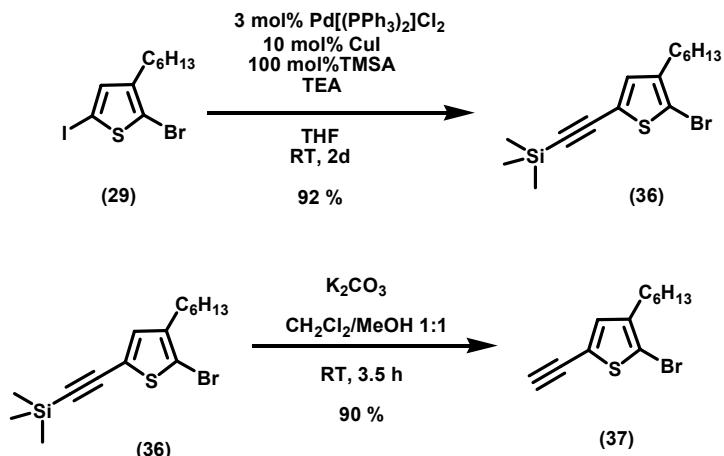


Abb. 4.4.24: Synthese von 2-Brom-5-ethinyl-3-hexylthiophen (37)

Die Einführung der Acetylen-Gruppe in 5-Position des Thiophen-Grundkörpers erfolgt mittels SONOGASHIRA-Kupplung¹⁵⁸ über 2-Brom-3-hexyl-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen (**36**) als Zwischenprodukt. Es handelt sich um eine Kreuzkupplung zwischen Arylhalogeniden und terminalen Alkinen, welche durch einen Pd⁰-Komplex katalysiert werden. Zunächst wird das terminale Alkin, hier Trimethylsilylacetylen (TMSA), *in situ* in Gegenwart von *N,N*-Triethylamin (TEA) und Kupfer*iodid* in die eigentliche aktive Spezies, ein Kupferacetylid, überführt. Dieser Schritt ist in Abbildung 4.4.25, welche den Kupplungsmechanismus verdeutlicht, mit * gekennzeichnet. Die Synthese wird unter milden Bedingungen durchgeführt und lieferte nach Hydrolyse von (**36**) und säulenchromatographischer Reinigung das gewünschte Produkt (**37**) in sehr guten Ausbeuten. Im ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ findet sich die charakteristische Bande des Acetylen-H bei 3.34 ppm.

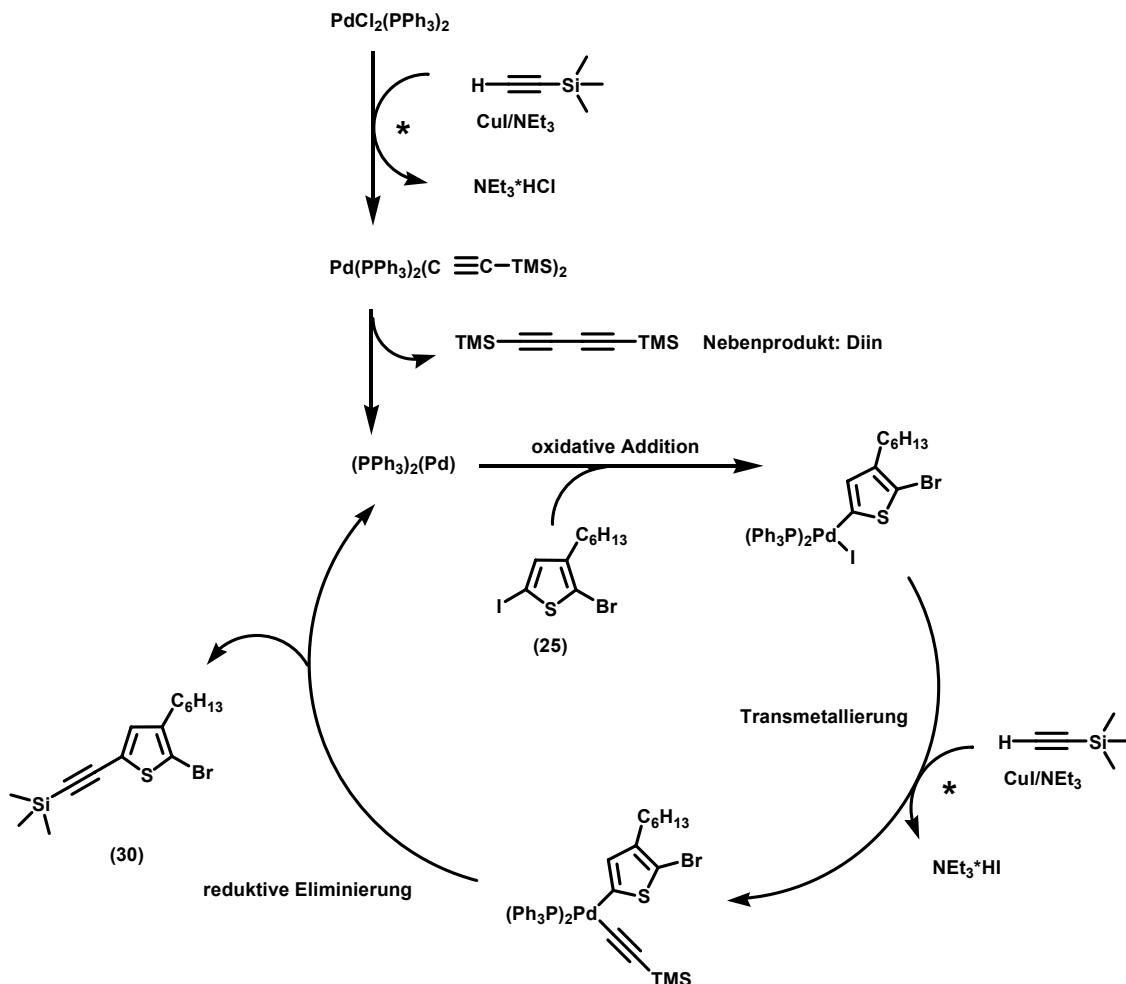


Abb. 4.4.25: Sonogashira-Kupplung – Mechanismus

4.4.2.2.5 Synthese von P3HT-Makroinitiatoren (39)

An der Modellverbindung (37) wurde die Verknüpfung mit AzTIPNO (33) in Gegenwart des Cu-Komplexes $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ (35) und geringen Mengen N,N -Diisopropylethylamins (ca. 3 mol%) in THF bei RT unter Ausschluss von Licht durchgeführt (Abb. 4.4.26). Als Grundlage zur Wahl der Reaktionsbedingungen dienten publizierte Ergebnisse zur Synthese von NMRP-Initiatoren mittels „Click“-Chemie.¹³⁸

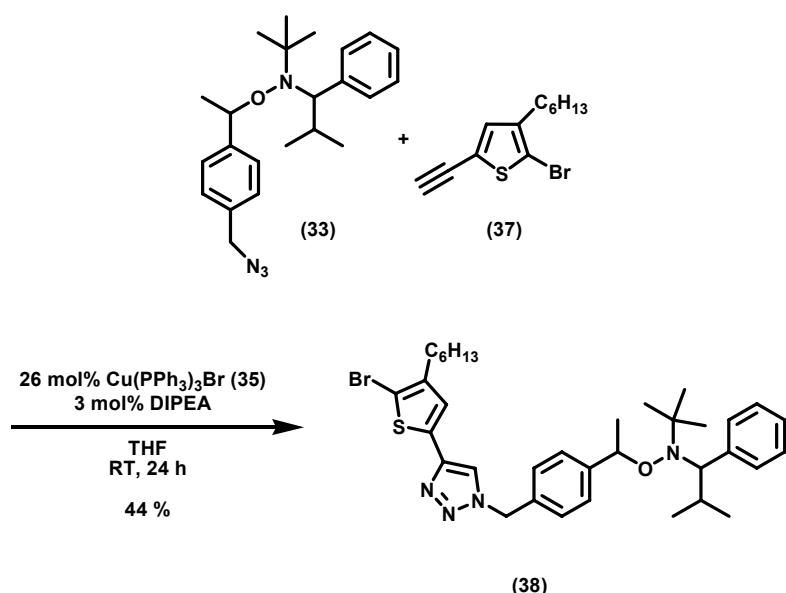


Abb. 4.4.26: Modellreaktion zur „Click“-Chemie

Es wurde ein hellgelbes Öl isoliert, welches durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als das gewünschte Produkt (38) identifiziert wurde. Abbildung 4.4.27 zeigt die zugehörigen Spektrenausschnitte von 6 ppm bis 3 ppm. Dieser Bereich wurde gewählt, da hier der Nachweis der erfolgreichen Reaktion an Signalen durchgeführt werden konnte, die eindeutig den einzelnen Reaktanden zugeordnet werden konnten und keine Überlappungen auftreten. Beide Diastereomere des Alkoxyamins (33) (Abb. 4.4.27, A) liefern um 4.93 ppm ein Quartett, welches dem α -H-Atom in Nachbarschaft zum Sauerstoff der *N*-Oxylgruppe zugeordnet wird. Bei 3.42 und 3.30 ppm zeigen sich die Doublets der H-Atome neben dem Stickstoff. Hier liefern beide Diastereomere getrennte Signale. Im Kupplungsprodukt (Abb. 4.4.27, C) treten diese Signale unverändert auf. Bei 4.34 ppm bzw. 4.32 ppm erscheinen die Singulets der Methylengruppe, an welche sich die Azid-Gruppe anschließt. Die chemische Umgebung ändert sich für $-\text{CH}_2-$ bei erfolgreicher Azid/Alkin-„Click“-Reaktion. Im 1,2,3-Triazol (38) treten die entsprechenden Signale nunmehr bei 5.55 ppm und 5.51 ppm auf. Während der Reaktion wurde an 2-Brom-3-hexyl-5-ethinyl-thiophen (36) ein Überschuss von 7 mol% eingesetzt. Dementsprechend findet sich im Spektrum, neben Spuren von Essigsäureanhydrid, welches im Laufmittelgemisch während der säulenchromatographischen Reinigung zum Einsatz kam, auch ein schwaches, dem Ethinyl-H entsprechendes, Singulett bei 3.34 ppm. Im hier nicht gezeigten aromatischen Bereich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren tritt für das Kupplungsprodukt (38) zusätzlich bei 7.48 ppm das Signal des Wasserstoffatoms im Triazol-Ring auf.

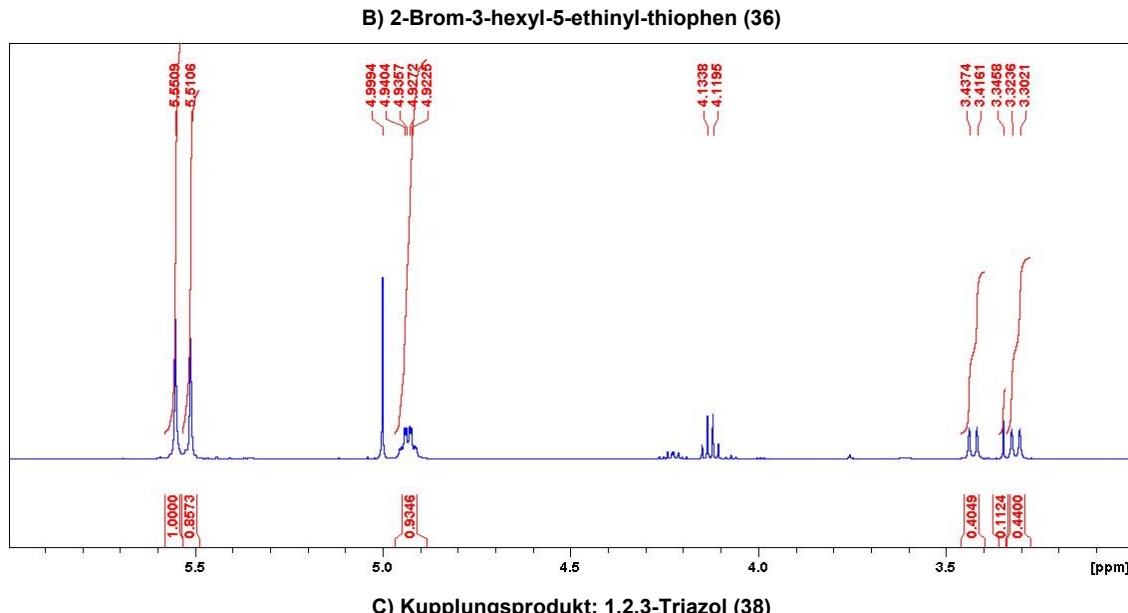
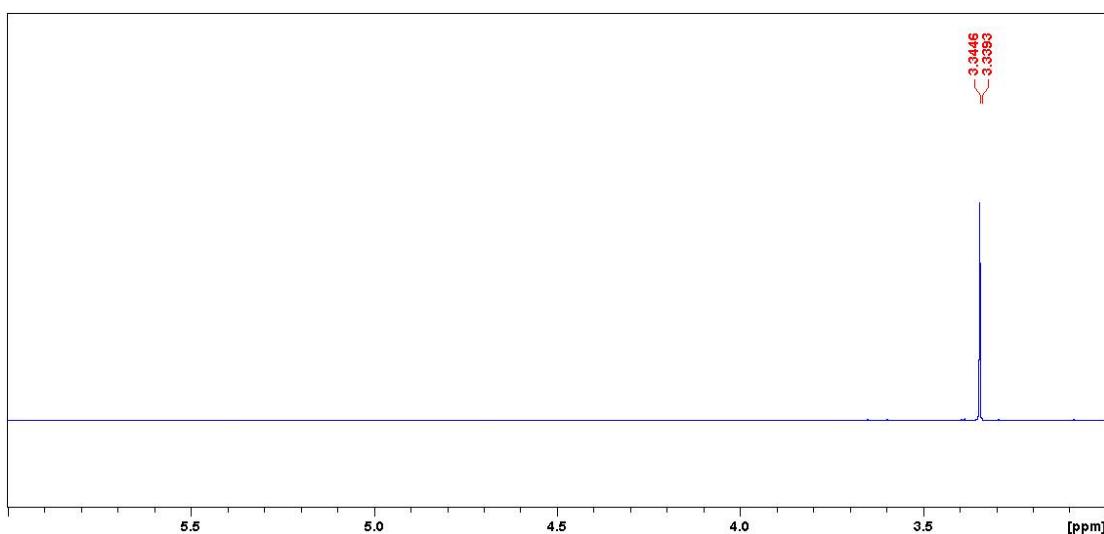
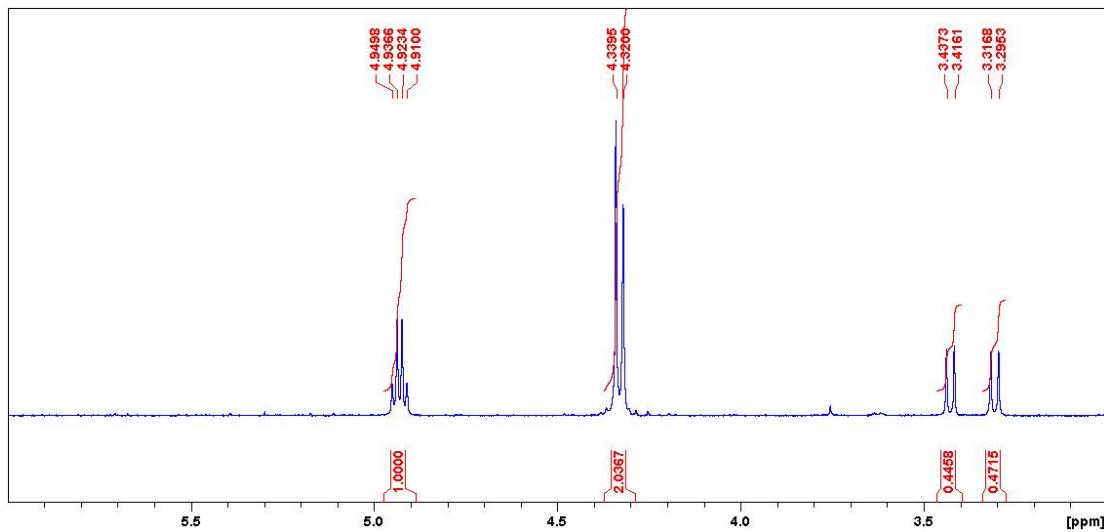


Abb. 4.4.27: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) zur Azid/Alkin-„Click“-Modellreaktion

Nach erfolgreich durchgeföhrter Modellreaktion, wurden die Synthesebedingungen auf die Umsetzung von Ethinyl-terminiertem P3HT (**34**) mit AzTIPNO (**33**) übertragen (Abb. 4.4.28).

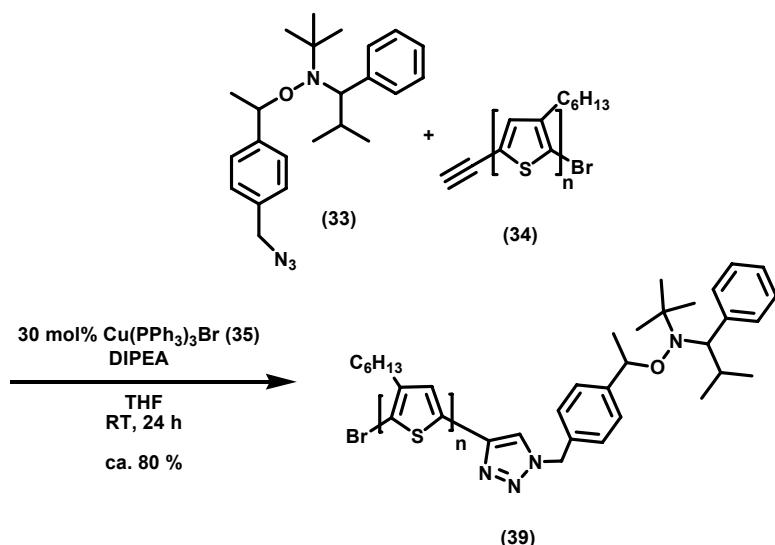


Abb. 4.4.28: Synthese von P3HT-Makroinitiatoren (39)

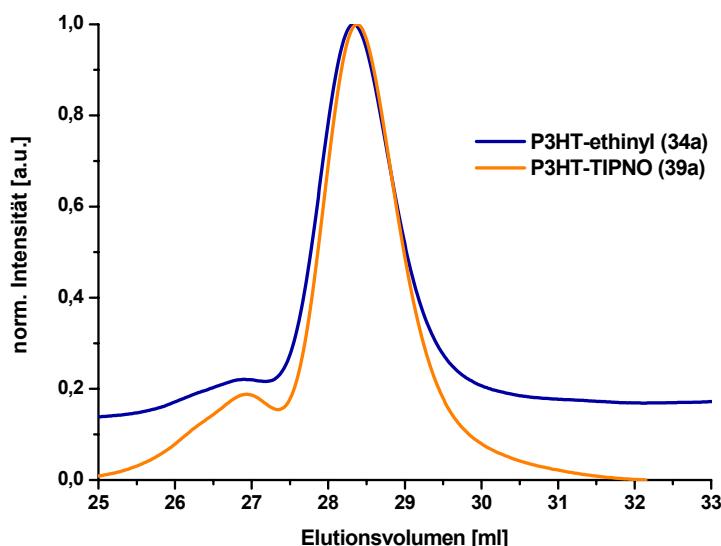
Um in dieser polymeranalogen Reaktion möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen, kam das Alkoxyamin (**33**) im hohen Überschuss bis 500 mol% zum Einsatz. Außerdem wurde mit 24 h eine lange Reaktionszeit gewählt. Die Isolierung der Polymere (**39**) erfolgte in gewohnter Weise durch Lösen in THF und wiederholtem Fällen in Methanol. Allerdings wurde von einer Endgruppenanalyse der Produkte mittels MALDI-ToF-MS abgesehen, da bekannt ist, dass die TIPNO-Gruppe während dieser Form der Charakterisierung fragmentiert.¹⁴² Dementsprechend musste bezüglich des Funktionalisierungsgrades der P3HT-Ketten von den Ergebnissen der vorangegangenen Endgruppenmodifizierung mit Ethinylmagnesiumchlorid ausgegangen werden. Die Produkte wurden in Abhängigkeit ihrer Kettenlängen als violette oder rote Feststoffe isoliert. Tabelle 4.4.2 fasst die Ergebnisse zusammen.

#	P3HT-ethinyl		P3HT-TIPNO	
	M _n * [g/mol]	M _w /M _n *	#	Farbe
34a	7 600	1.23	39a	violett
34b	7 100	1.24	39b	violett
34c	7 800	1.28	39c	violett
34d	6 800	1.20	39d	violett
34e	5 000	1.22	39e	violett
34f	3 000	1.20	39f	dunkelrot
34g	2 400	1.34	39g	rot
34h	2 400	1.32	39h	rot

34i	3 100	1.23	39i	dunkelrot
34j	3 200	1.20	39j	dunkelrot
34k	3 400	1.24	39k	rot-violett
34l	3 000	1.26	39l	dunkelrot

Tab. 4.4.2: Synthese von P3HT-TIPNO (39), * GPC: CHCl₃/PS-Standard, UV (340nm)

Mit Hilfe der GPC konnte nachgewiesen werden, dass während der Reaktion mit AzTIPNO (33) keine Veränderung am Polymerrückgrat stattfinden, d.h. der Polymerisationsgrad annähernd unverändert bleibt, beispielhaft dazu zeigt Abbildung 4.4.29 das GPC-Elugramm ein und desselben Poly(3-hexylthiophen)s vor und nach der „Click“-Reaktion.

Abb. 4.4.29: Elugramm – P3HT-TIPNO (39a), GPC: CHCl₃/PS-Standard, RI

4.4.3 Blockcopolymersynthese mittels „Click“-Chemie

4.4.3.1 P3HT-Blockcopolymeren ausgehend von Makroinitiatoren

Ausgehend von den P3HT-Makroinitiatoren (39) erfolgte die Synthese von Blockcopolymeren mit Poly(styrol) auf Basis der NMRP. Dazu wurden jeweils ca. 50 mg P3HT-TIPNO in 1 ml Styrol gelöst, mit wenig Acetanhydrid versetzt, das Reaktionsgemisch unter Argonatmosphäre gesetzt und die Polymerisation im vorgeheizten Ölbad bei 120 °C durchgeführt. Die Reaktionszeiten wurden variiert, um verschiedene Blocklängen des PS-Segments zu realisieren und sind in Tabelle 4.4.3 angegeben.

Probe	#	Makroinitiator		Styrol			t [h]	Ausbeute	
		-ethinyl-	m _{ini} [g]	n _{ini} [mmol]	V _{mon} [ml]	m _{mon} [g]		m _{pol} [g]	%
		-TIPNO-							(bzgl. M _{mon})
40a	34b	0.050	0.007	1.0	0.906	8.7	1	0.137	10
40b	39b	0.053	0.007	1.0	0.906	8.7	2	0.119	7
40c		0.053	0.007	1.0	0.906	8.7	3	0.289	26
41a	34e	0.053	0.010	1.0	0.906	8.7	1	0.125	8
41b	39e	0.051	0.010	1.0	0.906	8.7	2	0.151	11
41c		0.051	0.010	1.0	0.906	8.7	3	0.081	3
42a	34h	0.032	0.013	1.0	0.906	8.7	1	0.151	13
42b	39h	0.051	0.020	1.0	0.906	8.7	2	0.255	23
42c		0.052	0.020	1.0	0.906	8.7	3	0.467	46
43a	34g	0.051	0.021	1.0	0.906	8.7	1	0.276	25
43b	39g	0.052	0.021	1.0	0.906	8.7	2	0.389	37
43c		0.037	0.015	1.0	0.906	8.7	3	0.169	14
44a	34m	0.053	0.028	1.0	0.906	8.7	1	0.170	13
44b	39m	0.057	0.030	1.0	0.906	8.7	2	0.211	17
44c		0.049	0.026	1.0	0.906	8.7	3	0.254	23
45a	34n	0.050	0.025	1.0	0.906	8.7	1	0.152	17
45b	39n	0.052	0.026	1.0	0.906	8.7	2	0.202	22
45c		0.044	0.022	1.0	0.906	8.7	3	0.269	30
46a	34o	0.048	0.025	1.0	0.906	8.7	1	0.172	14
46b	39o	0.048	0.025	1.0	0.906	8.7	2	0.208	17
46c		0.047	0.025	1.0	0.906	8.7	3	0.028	----
47a	34c	0.052	0.006	1.0	0.906	8.7	1	0.139	10
47b	39c	0.051	0.006	1.0	0.906	8.7	2	0.228	19
47c		0.055	0.007	1.0	0.906	8.7	3	0.342	32
48a	34f	0.046	0.015	1.0	0.906	8.7	1	0.082	9
48b	39f	0.045	0.015	1.0	0.906	8.7	2	0.281	31
48c		0.048	0.015	1.0	0.906	8.7	3	0.294	32
49a	34i	0.051	0.016	1.0	0.906	8.7	1	0.133	15
49b	39i	0.056	0.017	1.0	0.906	8.7	2	0.100	11
49c		0.052	0.016	1.0	0.906	8.7	3	0.446	49
50a	34j	0.058	0.017	1.0	0.906	8.7	1	0.149	10
50b	39j	0.052	0.016	1.0	0.906	8.7	2	0.331	31
50c		0.051	0.015	1.0	0.906	8.7	3	0.496	49

51a	34k	0.043	0.012	1.0	0.906	8.7	1	0.119	9
51b	39k	0.036	0.010	1.0	0.906	8.7	2	0.185	16
51c		0.034	0.010	1.0	0.906	8.7	3	0.107	8
52a	34l	0.055	0.018	1.0	0.906	8.7	1	0.281	25
52b	39l	0.055	0.018	1.0	0.906	8.7	2	0.406	39
52c		0.053	0.017	1.0	0.906	8.7	3	0.407	39

Tab. 4.4.3: Synthese von P3HT-Blockcopolymeren

Nach erfolgter Polymerisation wurden die hochviskosen Ansätze mit THF verdünnt und in Methanol gefällt. Die Reinigung der Polymere erfolgte durch Wiederholung dieser Prozedur. Die Feststoffe ließen sich mittels Zentrifugation aus dem Fällmittel abtrennen und wurden anschließend i. Vak. getrocknet. GPC-Messungen zur Bestimmung von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung erfolgten in Chloroform unter Verwendung eines RI-, sowie eines UV-Detektors (340 nm), um das UV-aktive Segment im Blockcopolymer zweifelsfrei nachzuweisen. Die Copolymerzusammensetzung ließe sich theoretisch aus dem Vergleich der Molekulargewichte von Makroinitiator und Produkt ermitteln. Allerdings muss dabei mit einem großen Fehler gerechnet werden, da sich die KUHN-MARK-HOUWINK-Parameter der Homo- und Copolymeren unterscheiden, welche wiederum die Grundlage der GPC-Kalibrierung bilden. Die Bestimmung der Copolymerzusammensetzung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie war demzufolge die Methode der Wahl. Tabelle 4.4.4 fasst die entsprechenden Ergebnisse für die isolierten P3HT-*b*-PS Blockcopolymere (**40a-c**) bis (**52a-c**) zusammen. Es wurden diejenigen grau hinterlegt und ihr Gehalt an P3HT in mol% angegeben, die gemäß der GPC-Ergebnisse, äußerst geringe Anteile an unumgesetzten Makroinitiator enthielten. Dementsprechend sind diese Proben zur Untersuchung des Phasenseparationsverhaltens in dünnen Schichten mittels AFM besonders geeignet. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Verhältnis der Segmentlängen zueinander einen entscheidenden Einfluss auf die Phasenseparation nimmt, wurden aus dieser Auswahl diejenigen Blockcopolymere orange markiert, welche die höchsten P3HT-Gehalte aufweisen.

Probe [P3HT]	Makroinitiator -P3HT-ethinyl-			Blockcopolymer -P3HT- <i>b</i> -PS-			
	Nr. -ethinyl- -TIPNO-	M_n [g/mol]*	M_w/M_n *	M_n [g/mol]*	M_w/M_n *	Farbe	P3HT:PS**
40a	34b			59 000	1.24		1:11
40b	39b	7 200	1.23	38 500	1.45	violett	1:7
40c				101 700	1.73		1:21
40d	34/39a	7 600	1.23	64 200	1.38	violett	1:12*

41a	34e			46 500	1.39		1:13
41b	34e 39e	5 100	1.22	68 700	1.58	rot-violett	1:20
41c				23 200	1.53		1:5
42a	34h			23 800	1.37		1:13
42b	34h 39h	2 500	1.32	27 900	1.38	orange	1:16
42c				42 500	2.40		1:25
43a 6 mol%	34g			24 700	1.53		1:15
43b 5 mol%	34g 39g	2 400	1.34	33 000	1.48	orange	1:21
43c 10 mol%				15 300	1.49		1:8
44a 2 mol%	34m			46 600	1.51		1:39
44b 1 mol%	34m 39m	1 900	1.18	69 700	1.82	orange	1:59
44c 2 mol%				47 200	1.38		1:40
45a 6 mol%	34n			20 100	1.26		1:14
45b 5 mol%	34n 39n	2 000	1.24	25 300	1.27	orange-braun	1:18
45c 3 mol%				35 200	1.33		1:26
46a 3 mol%	34o			32 800	1.38		1:27
46b 3 mol%	34o 39o	1 900	1.29	41 100	1.37	orange	1:34
46c 7 mol%				17 000	1.51		1:13
47a	34c			57 300	1.50		1:9
47b	34c 39c	8 000	1.25	90 000	1.66	violett	1:16
47c				87 800	1.94		1:16
48a				15 500	1.27		1:6
48b 6 mol%	34f 39f	3 100	1.19	32 700	1.31	rot-braun	1:15
48c 3 mol%				66 900	1.45		1:34
49a	34i			21 600	1.34		1:9
49b	34i 39i	3 200	1.21	26 600	1.33	rot	1:11
49c 4 mol%				45 400	1.32		1:21
50a 14 mol%	34j 39j	3 300	1.19	16 300	1.27	rot-orange	1:6
50b				36 400	1.38		1:16

6 mol%								
50c								
4 mol%								
				49 300	1.44		1:22	
51a				26 800	1.31		1:10	
51b	34k 39k		3 500	1.23	48 900	1.34	dunkelorange	1:28
51c					17 300	1.29		1:8
52a	34l 39l		3 100	1.24	38 600	1.28		1:19
52b					56 300	1.41	dunkelrot	1:28
52c					58 100	1.46		1:43

Tab. 4.4.4: P3HT-Blockcopolymeren,* GPC: CHCl₃/PS-Standard, RI, ** ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der P3HT/PS-Blockcopolymeren umfasste zunächst die Aufnahme von GPC-Elugrammen, sowie MALDI-ToF-Massenspektren. In den folgenden Abbildungen (Abb. 4.4.30, Abb. 4.4.31) werden die typischen Beobachtungen dazu zusammengefasst. Das generelle Erscheinungsbild eines GPC-Elugramms der P3HT-*b*-PS-Proben zeigt Abbildung 4.4.30, A bzw. Abbildung 4.4.31, A. Es handelt sich hierbei um die Blockcopolymeren (**50a**), (**50b**) und (**50c**), welche aus den Makroinitiatoren (**34j**) (P3HT-ethinyl) bzw. (**39j**) (P3HT-TIPNO) durch Zusatz von Styrol und Polymerisation unter NMRP-Bedingungen über einen Zeitraum von ein bis drei Stunden synthetisiert wurden. Das GPC-Elugramm beinhaltet sowohl die Messkurven des RI-, als auch des UV-Detektors bei 340 nm. Die RI-Signale der Proben zeigen folgendes:

- 1) Es werden monomodale Kurven mit einer Schulter bei einem Elutionsvolumen von etwa 30 ml erhalten.
- 2) Im Falle der Probe (**50c**), welche einer Reaktionszeit von 3 h entspricht, tritt zusätzlich eine Schulter bei einem Elutionsvolumen von etwa 23 ml auf.
- 3) In Abhängigkeit von der Reaktionszeit verschiebt sich das Maximum der Messkurven hin zu kleineren Elutionsvolumina.

Diese Schlussfolgerungen lassen sich anhand der RI-Messkurven ziehen:

- 1) Bei der isolierten Polymerprobe handelt es sich um ein Gemisch aus niedermolekularen und höhermolekularen Anteilen. Die Hauptmenge machen jedoch die längerkettigen Polymere aus. Die niedermolekulare Schulter stimmt mit dem Elutionsvolumen des Makroinitiators überein. Es befinden sich dementsprechend unumgesetzte Anteile in der Probe.
- 2) Die Schulter bei einem Elutionsvolumen von etwa 23 ml deutet einerseits auf die Darstellung von Triblockcopolymeren hin. Doppelt TIPNO-terminierte P3HT-Ketten erlauben das Polymerwachstum in zwei Richtungen, wodurch bei gleichen Reaktionszeiten längere Ketten entstehen, als bei der Kettenverlängerung monofunktionalisierter Makroinitiatoren. Die Schulter kann jedoch auch die Bildung reinen Poly(styrol)s andeuten, welche bei 120 °C thermisch initiiert sehr rasch abläuft und bereits im Falle der Untersuchungen an PNVCz beobachtet wurde.
- 3) Die Verschiebung der Kurvenmaxima entspricht erwartungsgemäß dem Anstieg des Polymerisationsgrades mit der Reaktionszeit.

Zusammen mit der Interpretation des UV-Signals gewinnen die bisher gezogenen Schlussfolgerungen an Aussagekraft. Die UV-Messkurven zeigen jeweils einen bimolekularen Verlauf. An der Stelle der Schulter des RI-Signals bei ca. 30 ml findet sich das erste Maximum und markiert unumgesetzten Makroinitiator. Die darauffolgenden Maxima liegen deckungsgleich mit denen der RI-Kurve. In den höhermolekularen Proben ist ein bei 340 nm UV-aktives Segment enthalten. Die Synthese von P3HT/PS-Blockcopolymeren durch Kombination von GRIM-Technik und NMRP ist gelungen. Die hochmolekulare Schulter in Probe (**50c**) tritt im UV-Signal ebenfalls auf. Es handelt sich somit tatsächlich um PS-*b*-P3HT-*b*-PS Triblockcopolymere. Das Verhältnis der UV-Signal-Maxima von unumgesetzten Makroinitiator und Blockcopolymer zeigt, dass deutlich mehr wachstumsfähige, als „tote“ Ketten im System existierten. Das MALDI-ToF-Massenspektrum des zugehörigen P3HT-Präpolymeren (**34j**) (Abb. 4.4.30, C) erklärt die Beobachtungen der GPC-Messungen. Der Anteil an mono-ethinyl-terminierten Ketten (Ethinyl/H und Ethinyl/Br) macht die Hauptmenge der Probe aus. Zudem wurde die am wenigsten intensive Nebenverteilung Ethinyl/Ethinyl-terminiertem P3HT zugeordnet, welche die Bildung des Triblockcopolymeren auslösen. Des weiteren finden sich „tote“ Ketten (H/H und H/Br) im System, welche das verbleibende UV-Signal bei einem Elutionsvolumen von 30 ml im GPC-Elugramm verursachen.

Abbildung 4.4.30, B und D, zeigen ebenfalls GPC-Kurven von P3HT/PS-Blockcopolymeren (hier (**34a**) und (**34b**)), sowie das MALDI-ToF-Massenspektrum des zugehörigen Makroinitiators (**34g**) aus dem das TIPNO-terminierte P3HT (**39g**) hergestellt wurde. Der Anteil „toter“ Ketten im MALDI-ToF-Massenspektrum fällt hier im Vergleich zu (**34j**) deutlich geringer aus. Dementsprechend zeigt im GPC-Elugramm das RI-Signal des Blockcopolymeren keine Schulter im Bereich des unumgesetzten Makroinitiators und das UV-Signal einen deutlich weniger ausgeprägtes Maximum. Der Anteil an Ethinyl/Ethinyl-terminiertem P3HT ist laut MALDI-ToF-MS deutlich höher als bei (**34j**). In Übereinstimmung damit tritt im GPC-Elugramm eine ausgeprägtere höhermolekulare Schulter auf, die die Bildung von Triblockcopolymeren widerspiegelt. Die reproduzierbare Übertragbarkeit der MALDI-ToF-MS Ergebnisse für P3HT-ethinyl auf die GPC-Daten der später isolierten Blockcopolymere lässt eine weitere wichtige Schlussfolgerung zu. Limitierender Syntheseschritt für die Qualität der Blockcopolymere ist die Endgruppenfunktionalisierung der P3HT-Makroinitiatoren mittels GRIM-Technik. Die Überführung in TIPNO-funktionalisierte Poly(3-hexylthiophen)e mittels „Click“-Chemie gelingt unter den gewählten Bedingungen quantitativ.

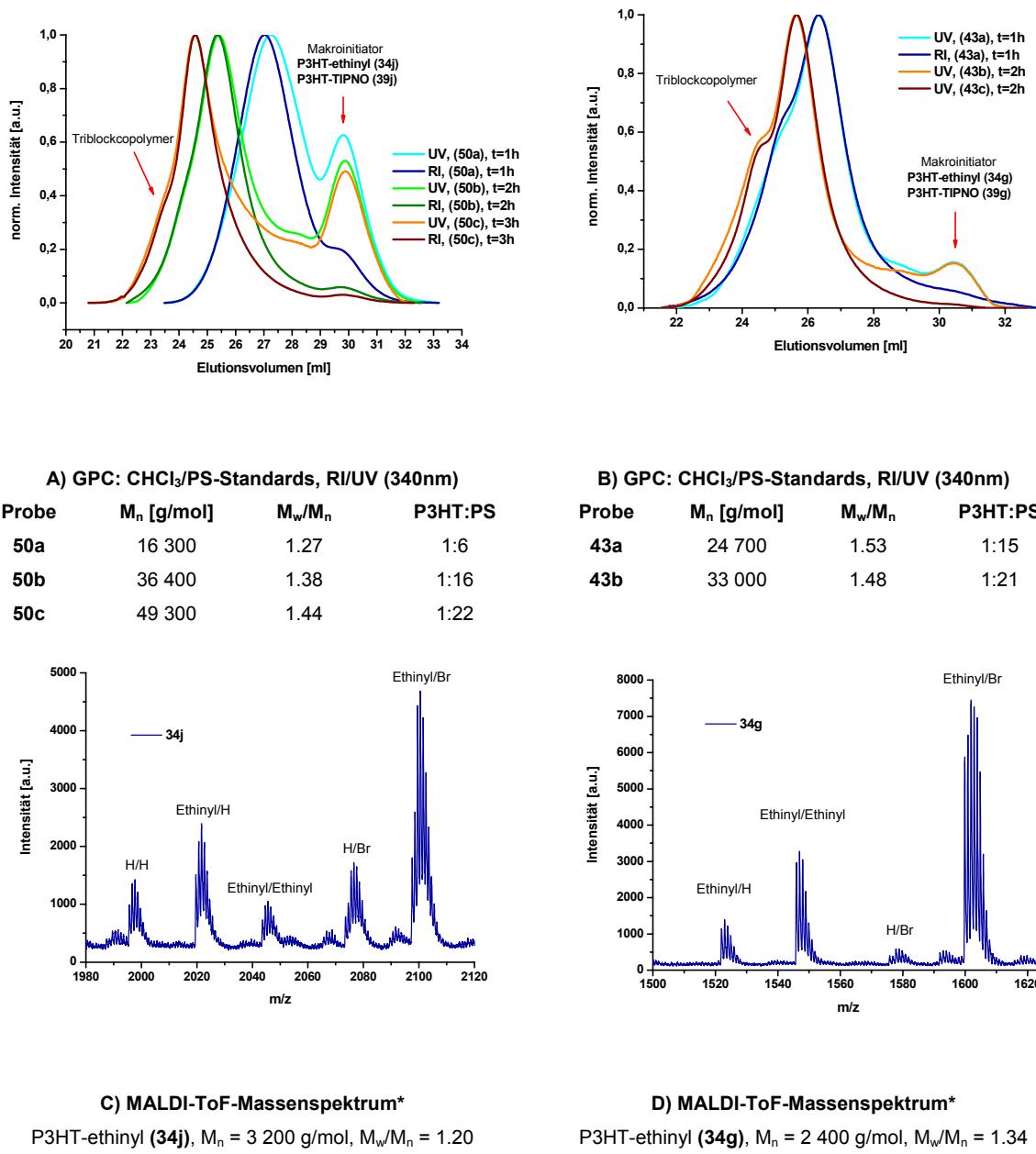
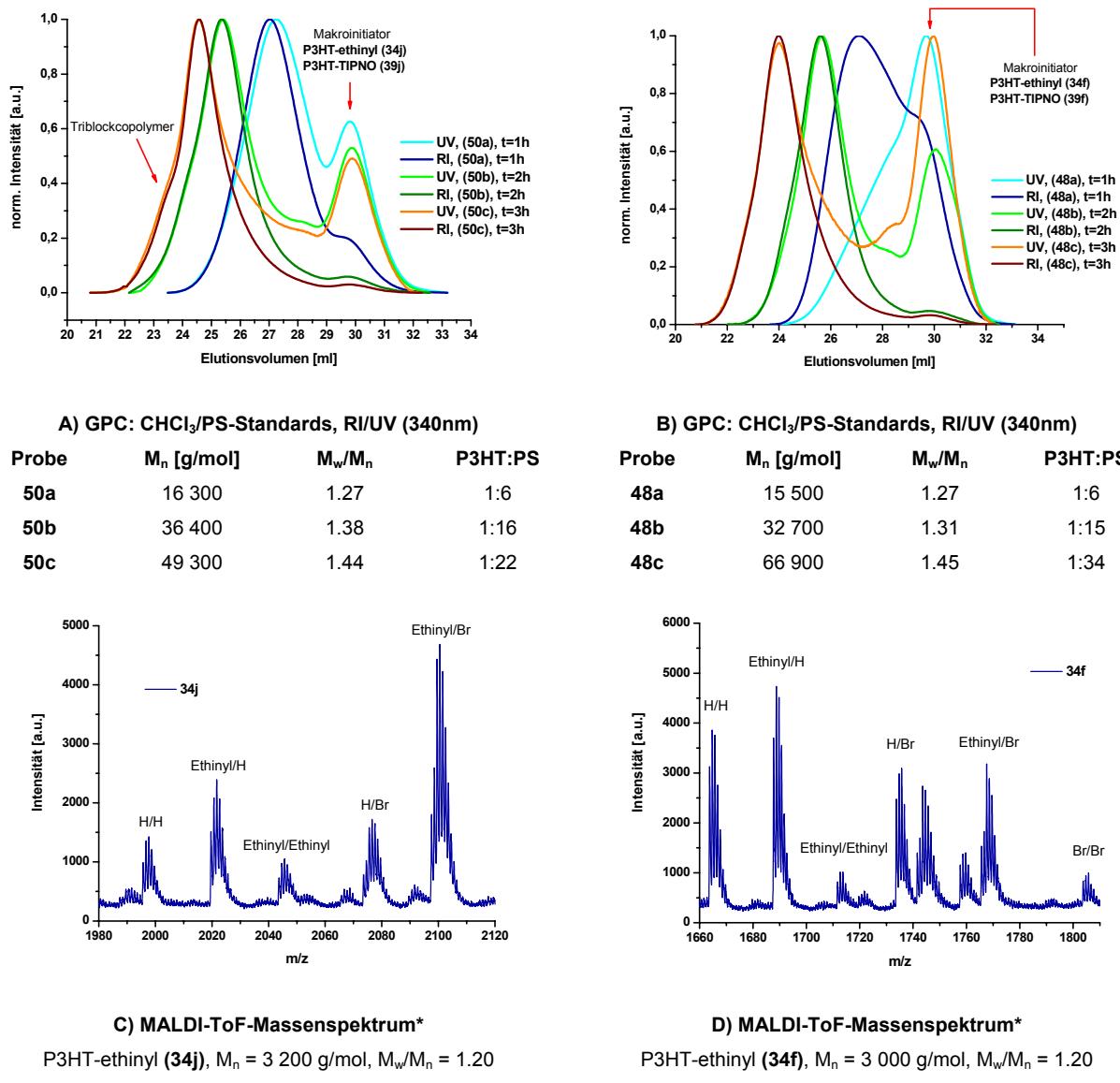


Abb. 4.4.30: Vergleich von GPC- und MALDI-ToF-MS- Ergebnissen zur Darstellung von P3HT-*b*-PS I,

Matrix: DCTB, LM: CHCl_3

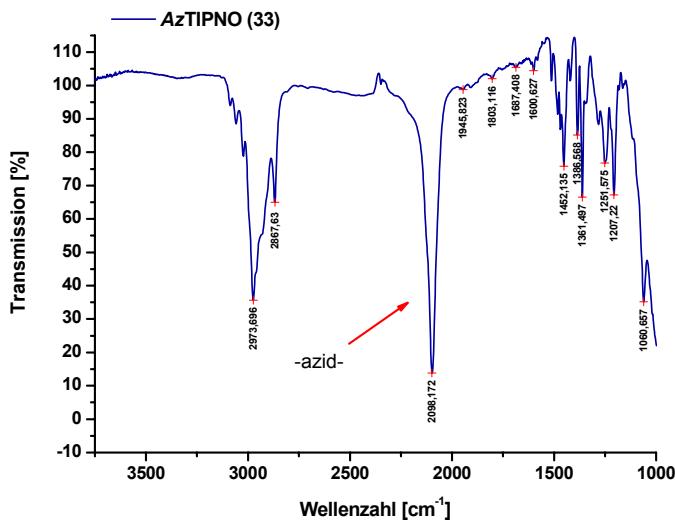
Abbildung 4.4.30, B enthält die GPC-Elugramme der P3HT/PS-Blockcopolymerproben (**48a**), (**48b**) und (**48c**). Hier zeigen die UV-Messkurven jeweils einen deutlich höheren Anteil unumgesetzten Makroinitiators als es in den bisher aufgeführten Ergebnissen der Fall war. Ein Blick auf das Massenspektrum des zugehörigen Makroinitiators P3HT-ethinyl (**34f**) gibt Aufschluss. Es handelte sich hier offensichtlich um eine Probe, bei der die Funktionalisierung während der GRIM-Reaktion nicht effektiv gelang. Die Verteilungen, welche H/H- und H/Br- terminierten Ketten entsprechen, fallen in Abbildung 4.4.30, C mit hohen Intensitäten auf. Diese Polymere lassen sich in der „Click“-Reaktion nicht mit AzTIPNO (**33**) modifizieren und verbleiben unumgesetzt im System.

Abb. 4.4.31: Vergleich von GPC- und MALDI-ToF-MS- Ergebnissen zur Darstellung von P3HT-*b*-PS II,Matrix: DCTB, LM: CHCl_3

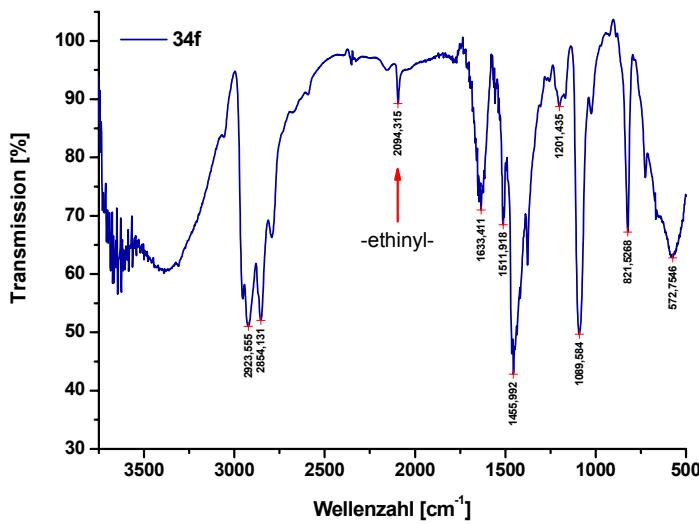
Die Trennung der Gemische aus unumgesetztem P3HT, P3HT/PS-Diblock- und Triblockcopolymeren gestaltete sich schwierig, da sich das Verhalten der P3HT- und PS-Segmente in Lösung kaum unterscheidet. Zudem war der PS-Anteil in allen Polymeren sehr hoch und beeinflusste die Polymereigenschaften überwiegend. Die fraktionierte Fällung aus THF mit unterschiedlichen Anteilen Methanol lieferte in Anbetracht der hier zur Verfügung stehenden Probenmengen nicht die gewünschten Erfolge.

An dieser Stelle sollte erläutert werden, warum der Nachweis erfolgreicher Blockcopolymerisation auf Basis der Azid/Alkin-„Click“-Reaktion hier nicht, wie in der Literatur beschrieben,¹⁶⁰ mit Hilfe der IR-Spektroskopie erfolgen kann. Theoretisch sollte die quantitative Modifizierung von P3HT-ethinyl mit dem Alkoxyamin (33) durch das Verschwinden einer entsprechenden Bande im IR-Spektrum belegt werden. Abbildung 4.4.32, A zeigt deutlich das IR-Signal der Azid-Funktion bei 2098 cm^{-1} . Im Spektrum von P3HT-ethinyl (34f) (Abb. 4.4.32, B) tritt die Bande der Ethinylgruppierung ($\text{C}\equiv\text{C}$,

$\nu; \text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)¹⁵⁹ in bei 2094 cm⁻¹ auf. Diese direkte Nachbarschaft erschwert Aussagen zum Umsatz während der „Click“-Reaktion zwischen beiden Verbindungen zu P3HT-TIPNO (**39f**) (Abb. 4.4.32, C), vor allem bei unzureichender Reinigung der Produkte. Gezeigt wird hier das IR-Spektrum einer Probe, die während der Aufarbeitung lediglich einmal gefällt und nur kurz gewaschen wurde. Das Signal bei 2096 cm⁻¹ kann sich somit anteilig aus unumgesetzten Alkin und AzTIPNO (**33**) zusammensetzen, wobei in Erinnerung gerufen wird, dass das Alkoxyamin im Überschuss von 500 mol % zum Einsatz kam.

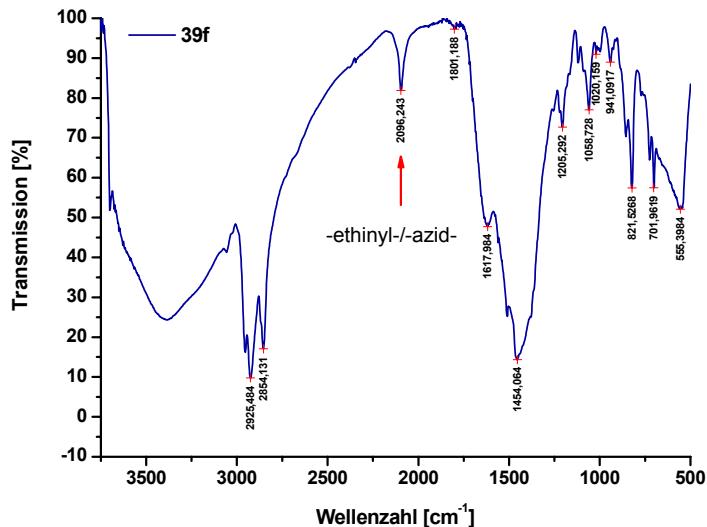


A)



B)

(**34f**): P3HT-ethynyl: $M_n = 3\,100 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.10$

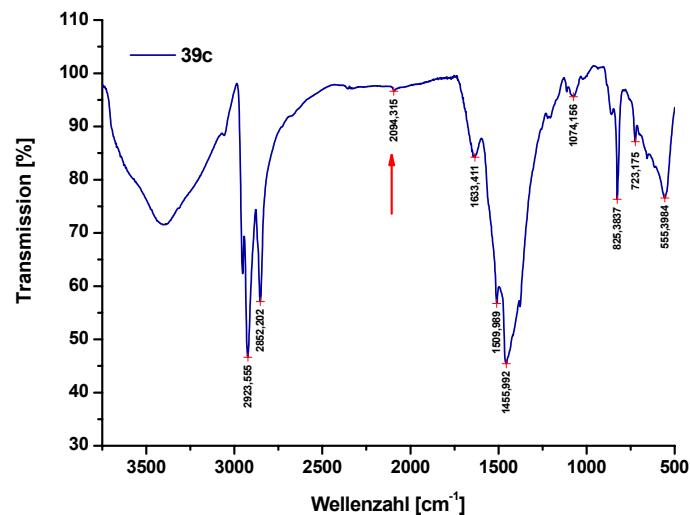


C)

(39f): P3HT-TIPNO = (34f) nach Azid/Alkin-„Click“-Reaktion

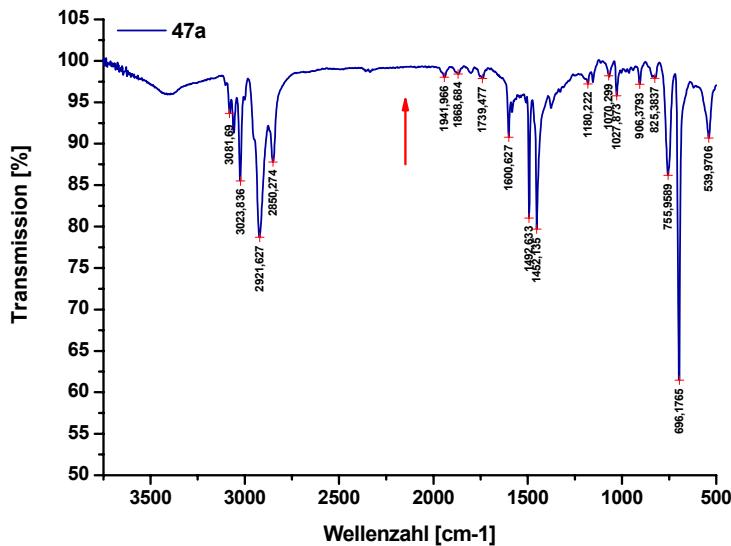
Abb. 4.4.32: Vergleich der IR-Spektren von AzTIPNO (33), P3HT-ethinyl (34f) und P3HT-TIPNO (39f)

Bei gründlicher Aufarbeitung nach erfolgter TIPNO-Modifizierung durch „Click“-Reaktion werden für P3HT-TIPNO IR-Spektren entsprechend Abbildung 4.4.33, A erhalten, welche beispielhaft die Probe P3HT-TIPNO (**39c**) zeigt. Der quantitative Umsatz des Ethinylrestes wird durch ein fast vollständiges Verschwinden des Signals bei 2094 cm⁻¹ angezeigt. Aus dem Makroinitiator (**39c**) wurde durch anschließende NMRP in Gegenwart von Styrol das Blockcopolymer (**47a**) hergestellt (Abb. 4.4.33, B).

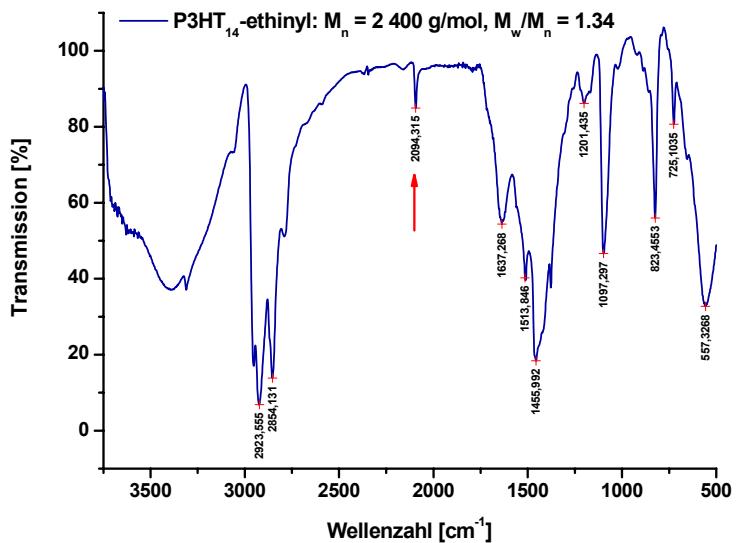


A)

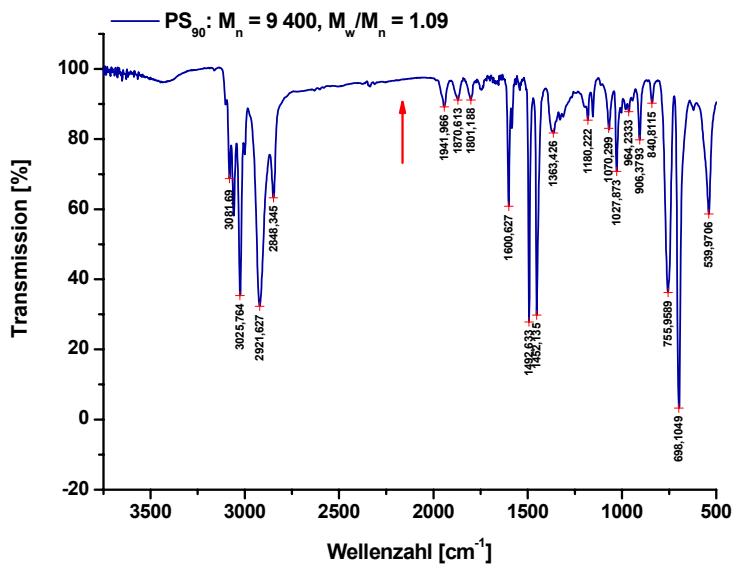
(39c): P3HT₄₈-TIPNO: M_n = 8 000 g/mol, M_w/M_n = 1.25

**B)**(47a): P3HT₄₈-*b*-PS₄₃₂: M_n = 57 300 g/mol, M_w/M_n = 1.50Abb. 4.4.33: Vergleich der IR-Spektren von P3HT-TIPNO (39c) und P3HT-*b*-PS (47a)

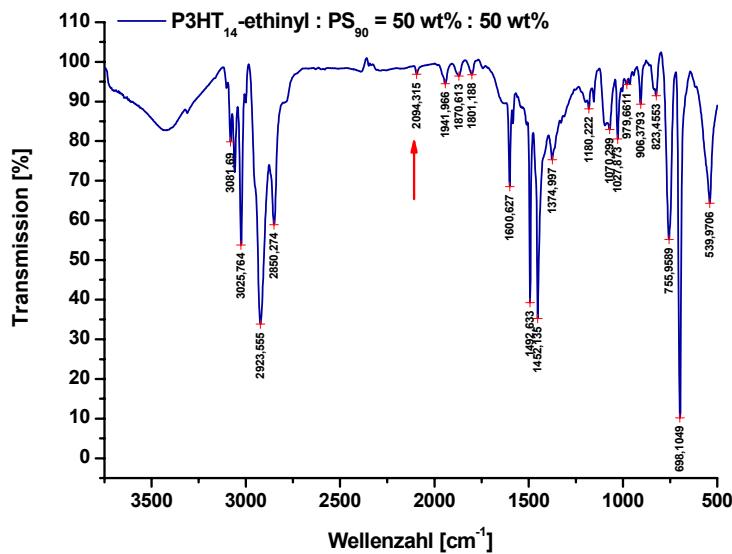
Das IR-Spektrum des Blockcopolymeren (47a) zeigt kein Signal im Bereich von 2094 cm⁻¹. Die formale Schlussfolgerung würde lauten, es befindet sich kein unumgesetztes P3HT-Ethynyl (34c), die Vorstufe von P3HT-TIPNO (39c), welche durch ihr analoges Löslichkeitsverhalten durchaus bis zu diesem Schritt hätte mitgeschleppt werden können, in der Probe. Nun stellte sich jedoch die Frage, ob durch den Verdünnungseffekt durch PS, die entsprechende Gruppe überhaupt noch nachweisbar wäre. Abbildung 4.4.34 zeigt dazu die IR-Spektren von einer reinen Probe P3HT-ethynyl (A) mit der Alkin-Bande bei 2094 cm⁻¹, vom Homopolymer PS (B), welches an dieser Stelle kein Signal aufweist und einer Mischung beider Polymere im Massenverhältnis 1:1 (C). Das Spektrum der resultierenden Probe mit einem Anteil an P3HT von 80 mol% zeigt eine sehr schwache Bande im Bereich der Ethynyl-Funktion. Es ist somit im Falle der vorliegenden Arbeit nicht ratsam, die erfolgreiche Blockcopolymersynthese mit dem Verschwinden dieses Signals zu belegen, da eine entsprechende Beobachtung allein durch Verringerung des P3HT-Anteils auf der Hand liegt. Die Blockcopolymerprobe (50a), welche mit 14 mol% den höchsten P3HT-Gehalt aufweist, liefert ebenfalls ein IR-Spektrum ohne Bande im Bereich von 2094 cm⁻¹ (Abb. 4.4.34, D). Ein Vergleich dieses Spektrums mit dem von reinen PS, sowie der 1:1 Mischung aus P3HT-ethynyl und PS zeigt zudem, dass die Spektren bei den hier untersuchten Längenverhältnissen von P3HT- zu PS-Segment bis hinein in den Fingerprint-Bereich von den PS-Signalen dominiert werden. Dies ist ein weiterer Grund dafür, warum von der Blockcopolymercharakterisierung mittels IR-Spektroskopie abgesehen und die Analytik durch GPC in Kombination von UV- und RI-Detektor bevorzugt wurde.



A)

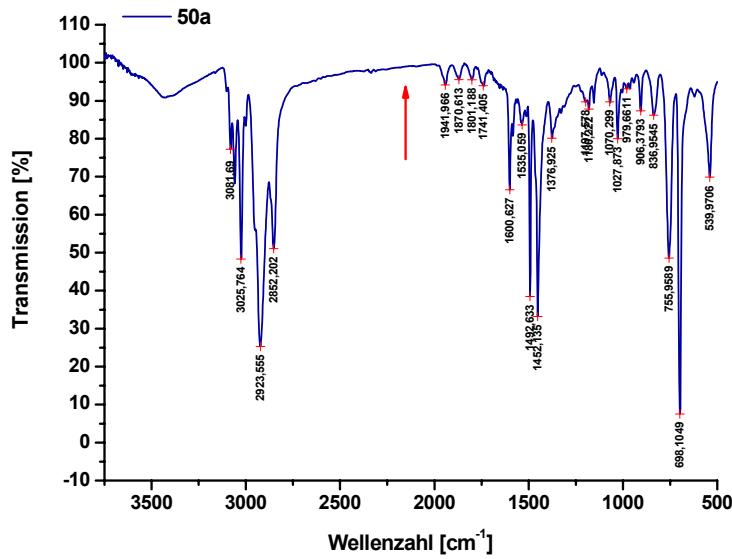


B)



C)

Mischung aus P3HT-ethinyl und PS, [P3HT] = 80 mol%



D)

Blockcopolymer P3HT₂₀-b-PS₁₂₀, [P3HT] = 14 mol%

Abb. 4.4.34: Vergleich der IR-Spektren von reinem P3HT-ethinyl, reinem PS und Mischungen beider Polymere

Tabelle 4.4.5 zeigt eine Auswahl der isolierten Blockcopolymere, um den Einfluss der Kettenlänge des P3HT-Segments auf die Färbung der Feststoffe zu verdeutlichen. Die Lösungen in Chloroform besitzen eine leuchtende orange-Färbung. Hier wurde mit zunehmender P3HT-Kettenlänge eine Farbvertiefung beobachtet. Um dies mit Daten zu belegen, wurden UV-vis-Spektren aufgenommen (Abb. 4.4.35). Diese enthalten zwei Banden. Diejenige um 260 nm zeigt keine Verschiebung und wird vom aromatischen System der Styrol-Einheiten verursacht. Um 340 nm findet sich der P3HT-Block. Hier wird in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von P3HT eine Verschiebung

beobachtet. So liegt das Absorptionsmaximum für ein Blockcopolymer mit 18 3-Hexylthiophen-Einheiten bei 441 nm, während eines mit 11 3-Hexylthiophen-Einheiten ein Maximum bei 427 nm aufweist.



Abbildung	Probe	Zusammensetzung	M_n [g/mol]*	M_w/M_n *
A	43b	P3HT ₁₄ -b-PS ₂₁₄	33 000	1.48
B	52b	P3HT ₂₁ -b-PS ₅₁₁	56 800	1.41
C	50b	P3HT ₂₀ -b-PS ₃₁₈	36 400	1.38
D	47b	P3HT ₄₈ -b-PS ₇₈₈	90 000	1.66

Tab. 4.4.5: P3HT-Blockcopomere in Form von Feststoffen und als Lösung in CHCl_3 , * GPC: CHCl_3/PS -Standard, RI

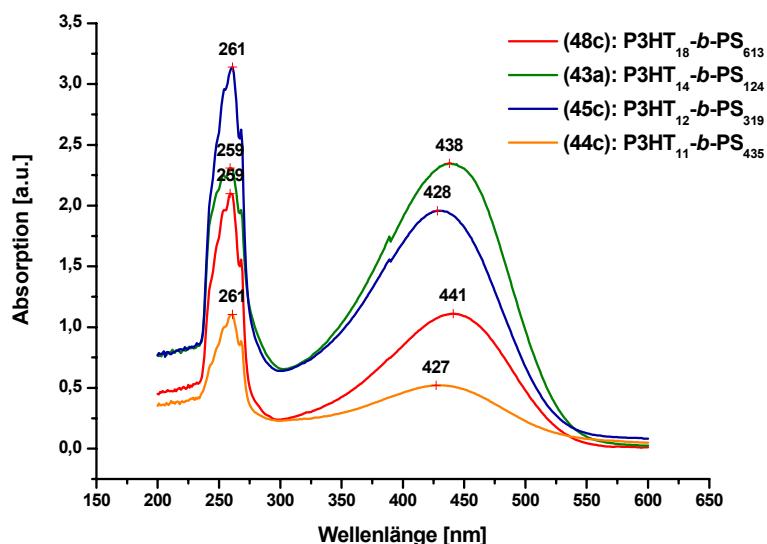


Abb. 4.4.35: UV-vis-Spektren von P3HT-Blockcopolymeren in CHCl_3

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Blockcopomere erfolgte mittels DSC. Abbildung 4.4.36 zeigt am Beispiel der Probe **(43b)** den typischen Kurvenverlauf, den eine DSC-Messung für P3HT-*b*-PS lieferte. Beim Aufheizen wird eine Stufe beobachtet, wobei der Onset des Phasenüberganges als Glasübergang angegeben wird. Bereits in Abschnitt 4.3.6 wurde diskutiert, inwiefern die Ermittlung von T_g aus dem Gesamtwärmestrom fehlerbehaftet ist. Es sollte überprüft werden, ob die in der Literatur beschriebene Zunahme von T_g mit steigendem Molekulargewicht

nachvollzogen werden kann.¹¹⁸ Dies wurde zum einen anhand der zunehmenden Kettenlänge des P3HT-Segments, zum anderen an der Gesamtlänge des Blockcopolymeren getestet.

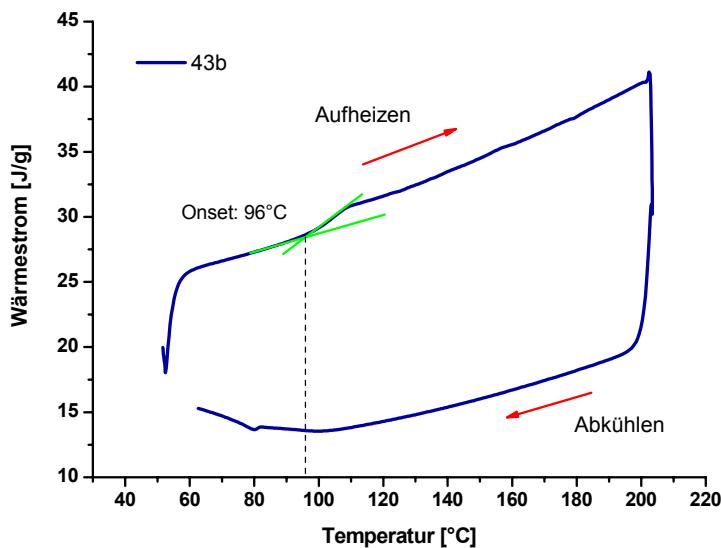


Abb. 4.4.36: DSC-Kurve von $\text{P3HT}_{14}\text{-}b\text{-PS}_{214}$ (43b), $M_n = 33\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n=1.48$

Tabelle 4.4.6 zeigt vier verschiedene Blockcopolymere deren Polymerisationsgrad von P3HT jeweils zunimmt. Eine entsprechende Tendenz bei den Glasübergangstemperaturen findet sich nicht. Sie liegen jedoch alle im Rahmen der in der Literatur beschriebenen Größenordnung.¹¹⁸ Tabelle 4.4.7 fasst die DSC-Ergebnisse von Blockcopolymeren zusammen, die jeweils ausgehend von einer Sorte Makroinitiator synthetisiert wurden. Hier lässt sich mit Ausnahmen die Beobachtung bestätigen, dass ein Anstieg des Molekulargewichts mit der Zunahme der Glasübergangstemperaturen einhergeht. Entsprechende Einträge sind grau hinterlegt. Insgesamt bleibt jedoch festzustellen, dass die Auswertung der DSC-Kurven als stark fehlerbehaftet angesehen werden muss, da, wie bereits mehrfach erwähnt, keine Proben ausschließlich einer Polymersorte, sondern Gemische von Blockcopolymeren mit variablen Anteilen an unumgesetztem Makroinitiator, vermessen wurden.

Probe	Zusammensetzung	$M_n [\text{g/mol}]^*$	$T_g [\text{°C}]$
43b	$\text{P3HT}_{14}\text{-}b\text{-PS}_{214}$	33 000	96
50b	$\text{P3HT}_{20}\text{-}b\text{-PS}_{318}$	36 400	99
52b	$\text{P3HT}_{21}\text{-}b\text{-PS}_{511}$	56 800	98
47b	$\text{P3HT}_{48}\text{-}b\text{-PS}_{788}$	90 000	100

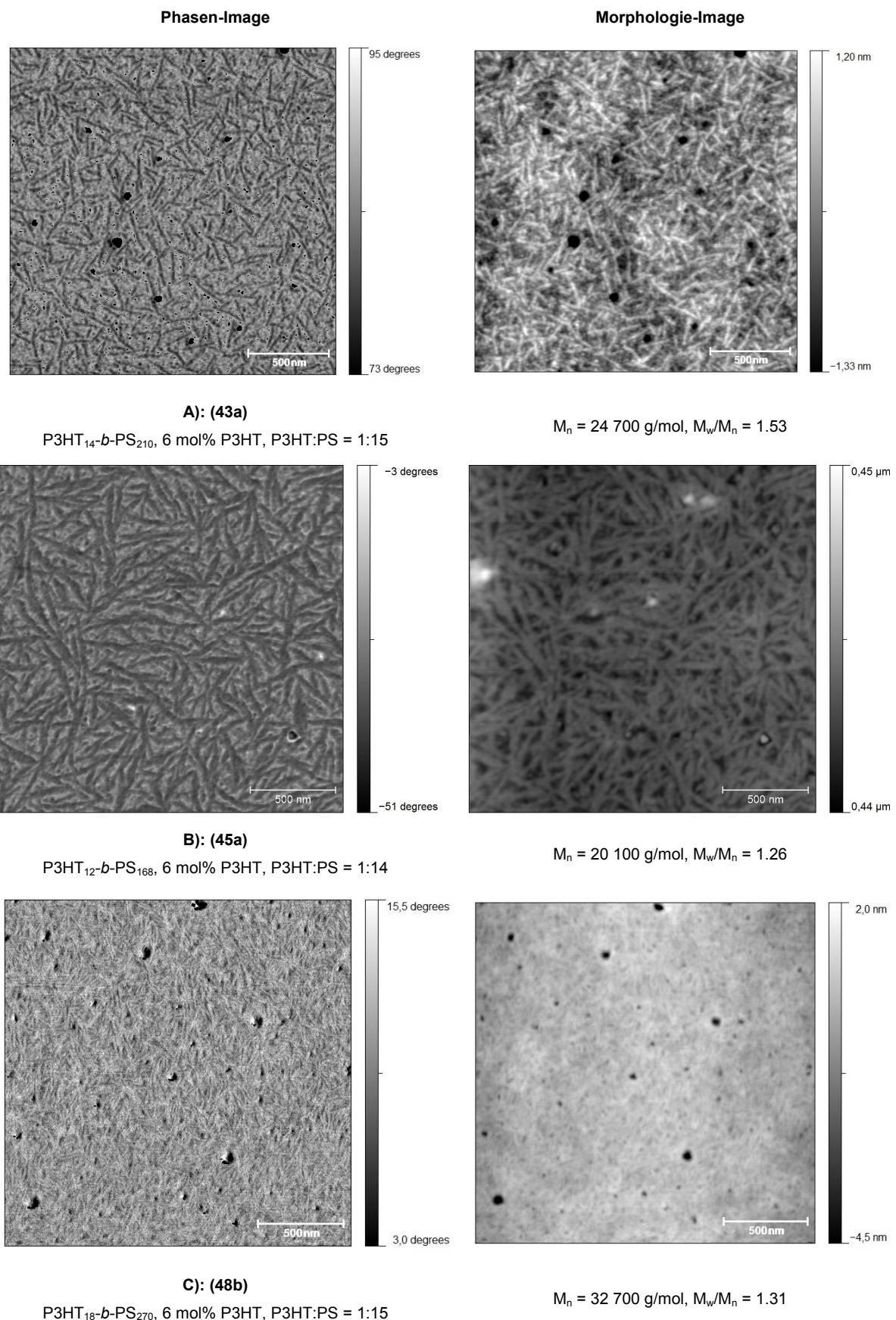
Tab. 4.4.6: Glasübergangstemperaturen von $\text{P3HT}\text{-}b\text{-PS}$ in Abhängigkeit von P3HT-Segmentlänge,
GPC: CHCl_3/PS -Standard, RI

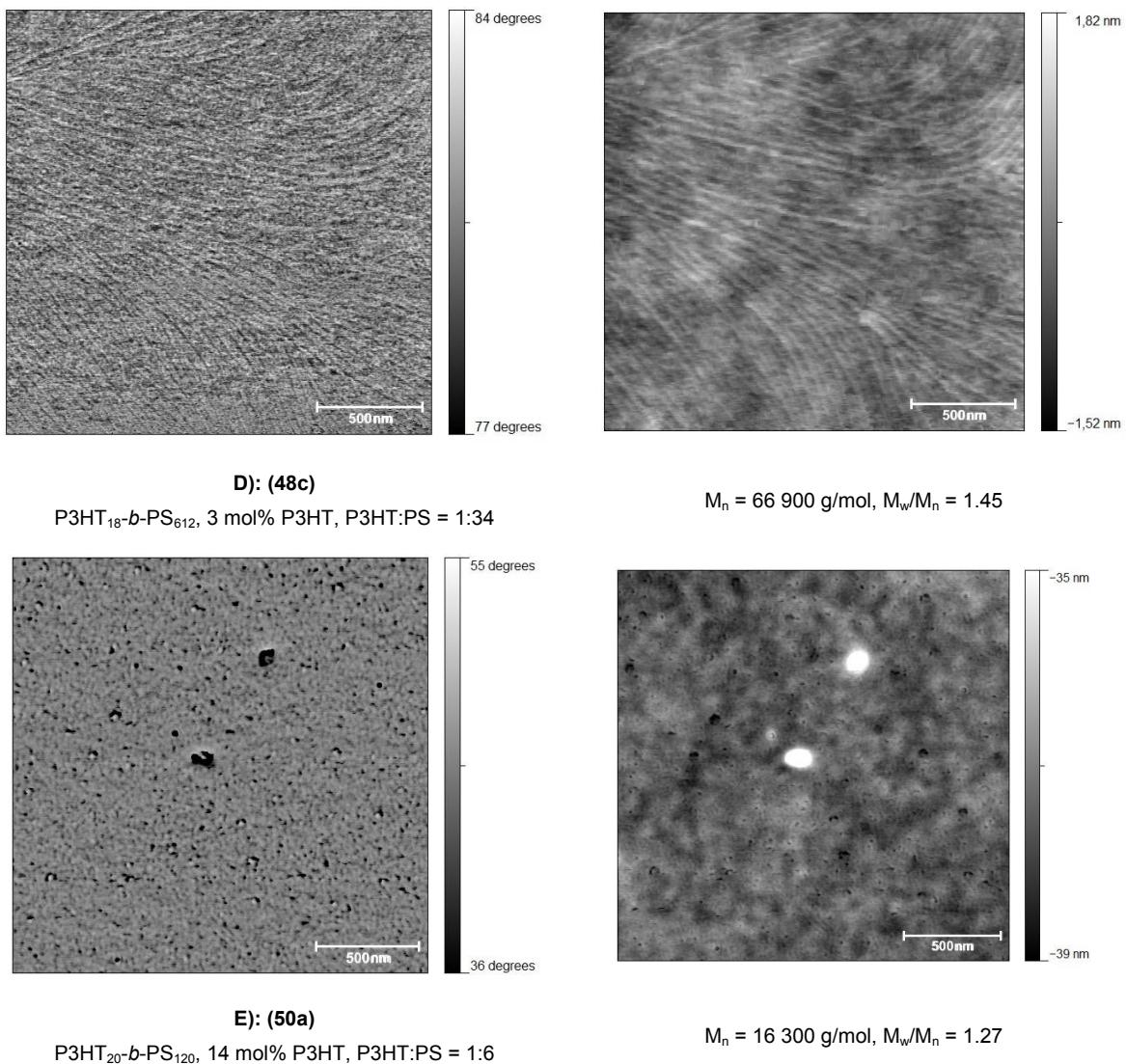
Probe	M _n [g/mol]*	T _g [°C]**
45a	20 100	85.0
45b	25 300	96.0
45c	35 200	91.0
48a	15 500	83.5
48b	32 700	101.0
48c	66 900	104.0
49a	21 600	92.0
49b	26 600	88.0
49c	45 400	100.5
50a	16 300	----
50b	36 400	99.0
50c	49 300	101.0

Tab. 4.4.7: Glasübergangstemperaturen von P3HT-*b*-PS in Abhängigkeit von Blockcopolymerlänge,GPC: CHCl₃/PS-Standard, RI

Die Oberflächenmorphologie von P3HT/PS-Blockcopolymeren wurde mittels TM-AFM untersucht. Die Probenpräparation erfolgte entsprechend den Untersuchungen an PPP-*b*-PS auf Si-Substraten mit Polymerlösungen von 1 Gew% P3HT-*b*-PS in Toluol. Dip-Coating wurde als Beschichtungstechnik gewählt, das Lösungsmittel verdampfte frei. Es wurde ein relativ schwer flüchtiges Lösungsmittel benutzt und dessen Verdunstungsprozess nicht durch einen Inertgasstrom gefördert, um die Ausbildung von Nanostrukturen durch Phasenseparation zu unterstützen. Abbildung 4.4.37 zeigt die Aufnahmen von vier Blockcopolymerproben. In der Literatur wird mehrfach beschrieben, dass Phasenseparation in P3HT-Blockcopolymeren auch bei geringem Gehalt an kettensteifen Segment beobachtet werden kann. Als Minimum tritt dabei ein P3HT-Gehalt von 15 mol% auf.¹²³ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden wie im Falle der PPP/PS-Blockcopolymeren vier verschiedene Proben mittels AFM im AK Prof. Guido Grundmeier untersucht. Die Wahl fiel dabei auf Blockcopolymeren mit einem Gehalt von 14 mol%, 6 mol% bzw. 3 mol% P3HT. P3HT-*b*-PS (**43a**) (Abb. 4.4.37, A)) enthält ein P3HT-Segment mit 14 Wiederholeinheiten. Die Polydispersität der Probe beträgt 1.53. Es werden Nanostäbchen beobachtet, die sich unregelmäßig zueinander anordnen. Die P3HT-Domänengrößen sind beschränkt. Die Breite der Stäbchen variiert kaum und liegt um 13 nm, während ihre Längsausdehnung stark schwankt. Es wurden Werte zwischen 29 und 229 nm gemessen. Um zwei Thiopheneinheiten kürzer aber mit einem ähnlichen Verhältnis der Blocklängen von Knäul- und Stäbchen-Abschnitt sind die Makromoleküle in P3HT-*b*-PS (**45a**) (Abb. 4.4.37, B)). Diese Probe zeichnet sich jedoch durch eine deutlich geringere Breite der Molekulargewichtsverteilung von 1.26 aus. Auch hier werden ungeordnete Strukturen beobachtet, allerdings sind die Nanostäbchen z.T. deutlich länger und durchziehen die Probe weitreichender. Hier wurden Werte zwischen 115 und 653 nm bestimmt. Die Stäbchen zeigen keine gleichmäßige Dicke, sondern erscheinen spindelförmig. Die Messwerte

reichen von 20 bis 52 nm. Zum Teil lässt sich eine Überlagerung von mehreren Stäbchen in einer Art Knotenpunkt beobachten. Im Vergleich dazu tritt in der Probe P3HT-*b*-PS (**48b**) (Abb. 4.4.37, C)) eine zunehmende Orientierung der Nanostäbchen zu feinen, kurzen Fibrillen auf, welche beginnende Parallelisierung zueinander zeigen. Die Segmentlänge des P3HT ist hier um vier Wiederholeinheiten größer, als in (**43a**), der P3HT-Gehalt entspricht mit 6 mol% jedoch demjenigen aus der zuvor betrachteten Probe. Ein genaues Ausmessen der Fibrillen im Rahmen angemessener Fehlergrenzen war Software-bedingt nicht möglich. Das Blockcopolymer (**48c**) (Abb. 4.4.37, D)) enthält wie (**48b**) ein P3HT-Segment von 18 Wiederholeinheiten, da es ausgehend vom gleichen Makroinitiator synthetisiert wurde. Das Gehalt an P3HT ist hier jedoch mit nur 3 mol% deutlich kleiner. Das PS-Segment ist etwa doppelt so lang, wie in (**48b**). Überraschend wird an dieser Probe die Ausbildung von durchgängigen, dicht gepackten und hochgradig linear angeordneten Nanofibrillen beobachtet. Die Abstände zwischen den Fibrillen variieren zwischen 35 und 58 nm. Diese Struktur ist von hoher Bedeutung für den weitgehenden und ungestörten Ladungsträgertransport in phasenseparierten Blockcopolymeren und wird in ähnlicher Weise an Blockcopolymeren aus P3HT und Poly(methacrylat)en mit einem Anteil von 15 bis 60 mol% P3HT beobachtet.¹²³ Eine wurmartige Struktur zeigt P3HT-*b*-PS (**50a**) (Abb. 4.4.37, E). Mit einem Molekulargewicht von $M_n = 16\ 300$ g/mol sind die Blockcopolymeren dieser Probe relativ kurz. Zudem sind sie mit einer Polydispersität von 1.27 recht eng verteilt. Mit einem Polymerisationsgrad von 20 für das P3HT-Segment und 120 für den PS-Block beträgt der Anteil an P3HT im Blockcopolymer 14 mol%. Eine Probe höheren P3HT-Gehalts wurde nicht synthetisiert. Diese wurmartige Struktur, die hier in geringen Dimensionen auftritt, ist typisch für P3HT-*b*-PS. Mit zunehmendem P3HT-Anteil tritt sie ausgeprägter auf.¹²⁸



Abb. 4.4.37: TM-AFM-Aufnahmen von P3HT-*b*-PS

In Knäul-Stäbchen-Blockcopolymeren kann es zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen kommen.⁸⁸ In der vorliegenden Arbeit wurden P3HT/PS-Blockcopolymeren synthetisiert, deren kettensteifes Segment im Verhältnis zum Knäul-Block sehr kurz ausfällt. Aufgrund der daraus resultierenden Dominanz der PS-Ketten wird für diese Proben weder Kristallisation, noch das Ausbilden flüssigkristalliner Phasen erwartet. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie wurde diese Annahme in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 250 °C überprüft. Zersetzung des Materials ist hierbei nicht zu erwarten, da diese erst ab ≈ 380 °C eintritt.¹¹⁸ Abbildung 4.4.38 zeigt den Randbereich eines dünnen Films des Blockcopolymeren P3HT-*b*-PS (**43a**), präpariert aus einer Toluol-Lösung. Das GPC-Elugramm der Probe belegt die nahezu vollständige Abwesenheit von unumgesetztem Makroinitiator, dessen Spuren mittels RI-Detektion nicht mehr wahrgenommen werden.

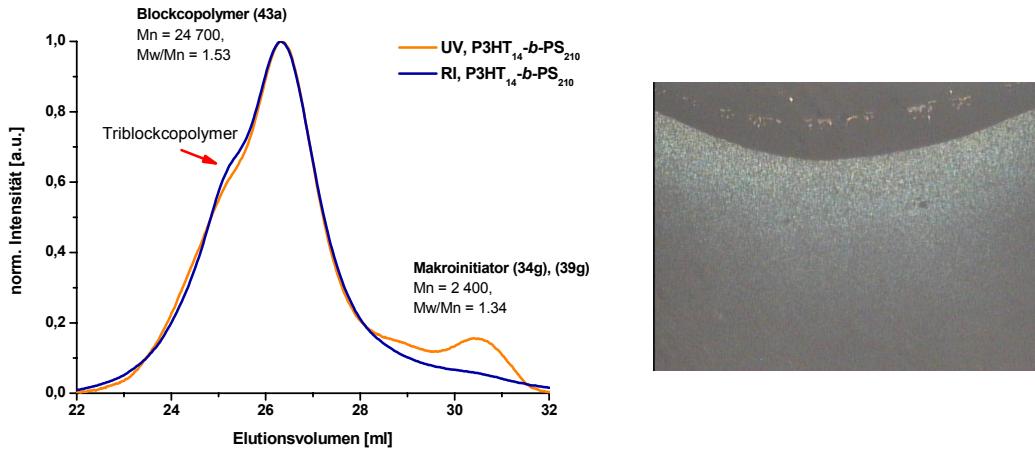
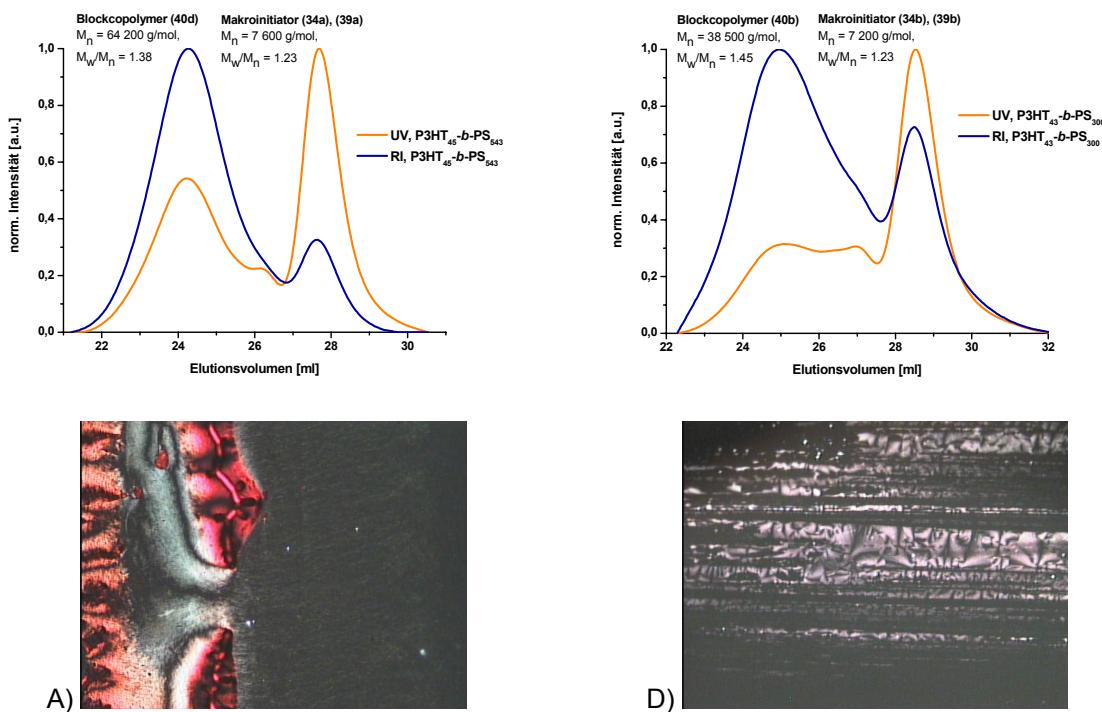


Abb. 4.4.38: Elugramm und Polarisationsmikroskopaufnahme – P3HT₁₄-b-PS₂₁₀ (43a)

Die Bulkphase des Films bleibt dunkel, das Material ist erwartungsgemäß isotrop. Allerdings treten im Randbereich, an den dünsten Stellen des Films, Helligkeiten auf. Befinden sich hohe Anteile an unumgesetzten Makroinitiator in den Blockcopolymeren, können stellenweise ausgeprägte Orientierungen beobachtet werden. So werden in der Probe (40d) bei Raumtemperatur deutliche Texturen am Filtrand erkannt (Abb. 4.4.39, A), welche bei 225 °C vollständig verschwinden (Abb. 4.4.39, C).



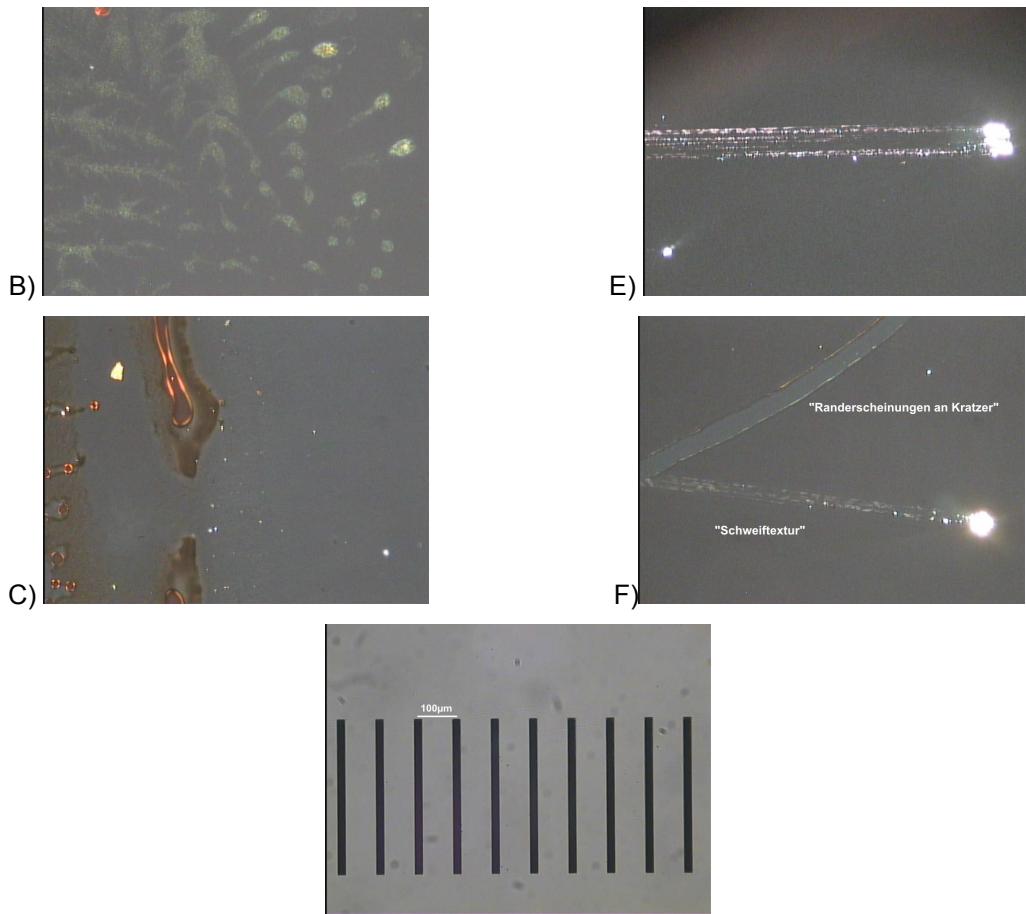


Abb. 4.4.39: Elugramme und Polarisationsmikroskopaufnahmen der P3HT/PS-Systeme (40d) und (40b)

Beim Erwärmen treten um 140 °C im vormals dunklen Bereich ebenfalls Texturen auf (Abb. 4.4.39, B). Mit dem Blockcopolymer (**40b**) wurde ein Film hergestellt, der laut GPC-Elugramm einen besonders hohen Anteil an freiem P3HT enthält. Lokal werden helle Streifen nachgewiesen, die einer Strukturierung mit Vorzugsorientierung entsprechen (Abb. 4.4.39, D). Zudem werden an einigen Stellen der Probe „Kometenschweif-artige“ Texturen beobachtet (Abb. 4.4.39, E). In Hinblick auf die Präparationstechnik und die Verwendung des schwerflüchtigen Lösungsmittels Toluol wird vermutet, dass während des Streichens des Films auf den Objektträger Kristallite durch die Lösung gezogen werden und anschließend Kristallisation durch Verdunsten des Lösungsmittels in der Strömungsspur eintritt. Bei einer Temperatur von 248 °C wird eine isotrope Phase erreicht. Beim anschließenden Abkühlen treten die „Kometenschweife“ erneut in Erscheinung. Sie zeigen eine Textur, also Bereiche unterschiedlicher Helligkeit, wobei jeder einzelne einer anderen Orientierung entspricht (Abb. 4.4.39, F). Es handelt sich bei diesen „Schweifen“ nicht um Kratzer im hochviskosen Filmmaterial, an deren Rand durch Scherkräfte Orientierung ausgelöst wird. Dieses Phänomen wurde beobachtet, wenn mit Hilfe einer Pipette bei 180 °C über den weichen Film gekratzt wurde. Auch diese hellen Randstreifen verschwinden beim Erwärmen auf 250 °C und treten beim Abkühlen wieder auf. In Filmen des reinen Makroinitiators konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden, da das Material beim Erwärmen kaum erweicht und ein Kratzen wie im eben beschriebenen Fall so nicht möglich ist.

4.4.3.2 Blockcopolymere durch Verknüpfung von Präpolymeren

In den vorangegangenen Abschnitten des Kapitels 4.4 wurde beschrieben, wie die Synthese von P3HT-Makroinitiatoren für die NMRP und die Darstellung von Blockcopolymeren mit Styrol durch anschließendes Kettenwachstum erfolgreich gelang. Bezüglich der Polydispersität der Polymere hat diese Methode einen Nachteil, der allen Blockcopolymerisationen ausgehend von Makroinitiatoren eigen ist. Die Molekulargewichtsverteilung verbreitert sich während dem Aufbau des zweiten Segments. Diese Beobachtung kann anhand von Tabelle 4.4 nachvollzogen werden. Möchte man diese Tatsache umgehen besteht theoretisch folgende Möglichkeit. Zunächst werden mittels kontrollierten Polymerisationstechniken zwei definierte Segmente aufgebaut und anschließend zum Blockcopolymer zusammengefügt. Dabei sollte die enge Molekulargewichtsverteilung der Proben erhalten bleiben. Am Beispiel von P3HT-*b*-PS wurden abschließend unter Anwendung der „Click“-Chemie entsprechende Versuche durchgeführt. Auf NMRP-Basis in Gegenwart des Alkoxyamins *BnC/TIPNO* (**4**) erfolgte zunächst die Darstellung von Benzylchlorid-terminiertem PS (**53**) (Abb. 4.4.40). Bei einem konstanten Initiator/Monomer-Verhältnis von 1:145 wurden durch unterschiedliche lange Reaktionszeiten Proben verschiedener Polymerisationsgrade isoliert.

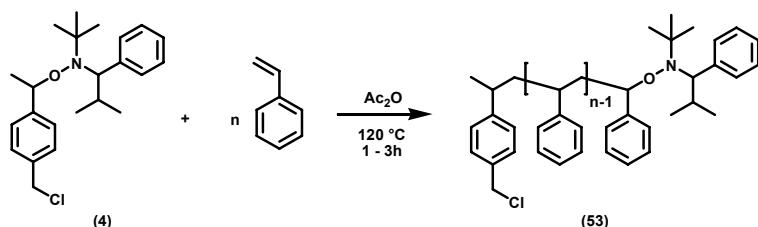


Abb. 4.4.40: NMRP zur Darstellung von PS-BnCl (**53**), [ini]:[mon] = 1:145

Abbildung 4.4.41 zeigt das GPC-Elugramm der entsprechenden Polymere. Die zugehörigen Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden in Tabelle 4.4.8 zusammengefasst. Mit Hilfe der NMRP gelang somit zunächst die Darstellung engverteilten Poly(styrol)s mit Polydispersitäten kleiner 1.2. Der in Untersuchungen zur Kinetik beobachtete, typische lineare Zusammenhang zwischen Umsatz und Reaktionszeit ist in Abbildung 4.4.42 dargestellt. Mit Fortschreiten der Reaktion treten Abweichungen von dieser Linearität auf, da die nicht vollständig unterdrückbaren Abbruchreaktionen durch Radikalkombinationen zunehmend ins Gewicht fallen und fortschreitendes Kettenwachstum durch die Zunahme der Viskosität der Reaktionsmischung behindert wird. Es ist ein weiteres Charakteristikum der kontrollierten radikalischen Polymerisationen, dass die Breite der Molekulargewichtsverteilung mit zunehmender Reaktionszeit abnimmt. Diese Tendenz findet sich in Tabelle 4.4.8 wieder. So wird beispielsweise nach 8 h unter den gleichen Bedingungen eine Probe von $M_n = 9\,200 \text{ g/mol}$ und $M_w/M_n = 1.09$ isoliert. Dieses PS-Segment kam für die geplanten Versuche dennoch zunächst nicht in Frage, da sich eine polymeranaloge Reaktion zur Azid-Funktionalisierung dieses ersten Blockes anschließt. Ein quantitativer Umsatz lässt sich bei dieser Art von Umsätzen eher an verhältnismäßig kurzen Ketten erwarten.

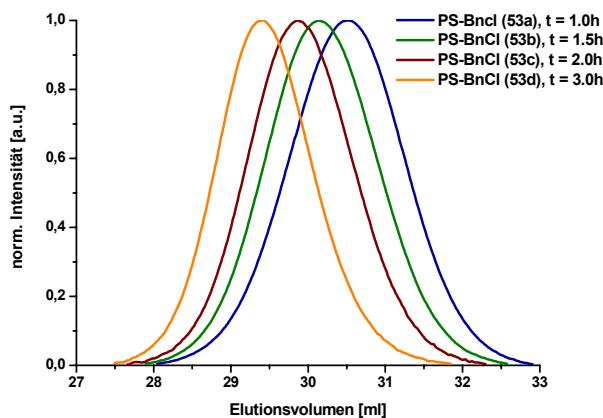


Abb. 4.4.41: Elugramm – NMRP zur Darstellung von PS-BnCl (53), T = 120 °C, GPC: CHCl₃/PS-Standards

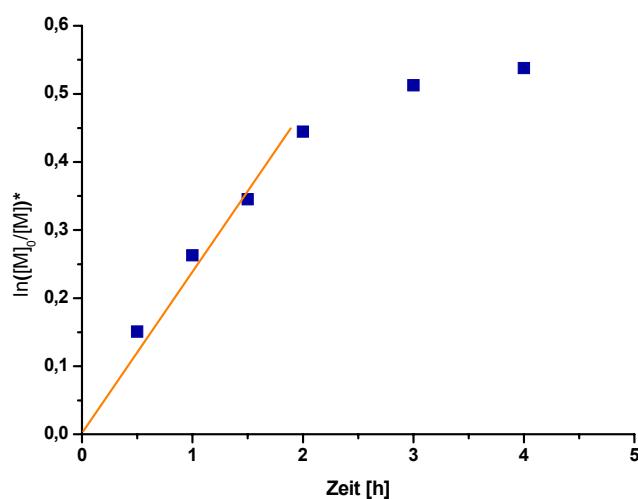


Abb. 4.4.42: Kinetik – NMRP zur Darstellung von PS-BnCl (53), T = 120 °C, ¹H-NMR-Spektroskopie, vgl. Anhang

Probe	PS-BnCl		PS-Azid
	M _n [g/mol]*	M _w /M _n *	
53a	2 800	1.21	54a
53b	3 400	1.18	54b
53c	4 000	1.16	54c
53d	5 200	1.14	54d

Tab. 4.4.8: Zuordnung – Umwandlung von PS-BnCl (53) in PS-Azid (54), * GPC: CHCl₃/PS-Standards

Die Umwandlung von Benzylchlorid-terminiertem PS (53) in Azid-terminiertes PS (54) erfolgt in einem Lösungsmittelgemisch aus trockenem DMSO und Toluol im Verhältnis 1:1 durch Reaktion mit einem großen Überschuss an Natriumazid (Abb. 4.4.43). Die Reaktionstemperatur kann hier verhältnismäßig hoch gewählt werden, da ein Verlust der TIPNO-Funktionalität am PS ohne Konsequenzen ist. Es werden an dieser Stelle keine Ausbeuten angegeben, da zwar 100 % der Menge an eingesetztem PS-BnCl (53) nach erfolgter Reaktion erneut isoliert werden konnten, aber keine aussagekräftige Charakterisierungsmethoden zur Verfügung standen, um den Grad der Endgruppenmodifizierung festzustellen.

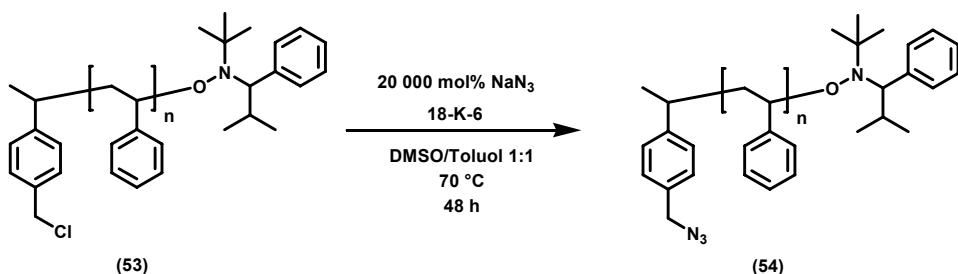


Abb. 4.4.43: Synthese von PS-Azid (54)

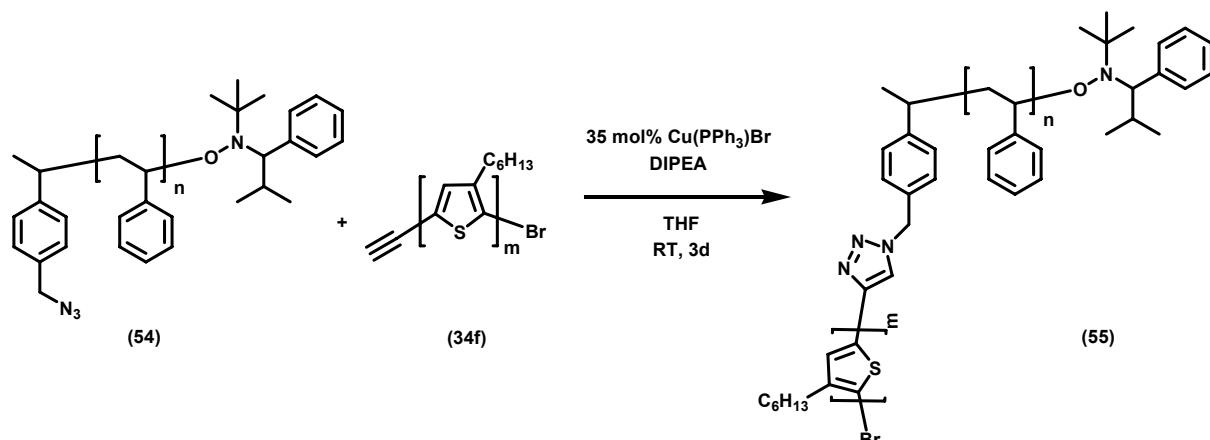
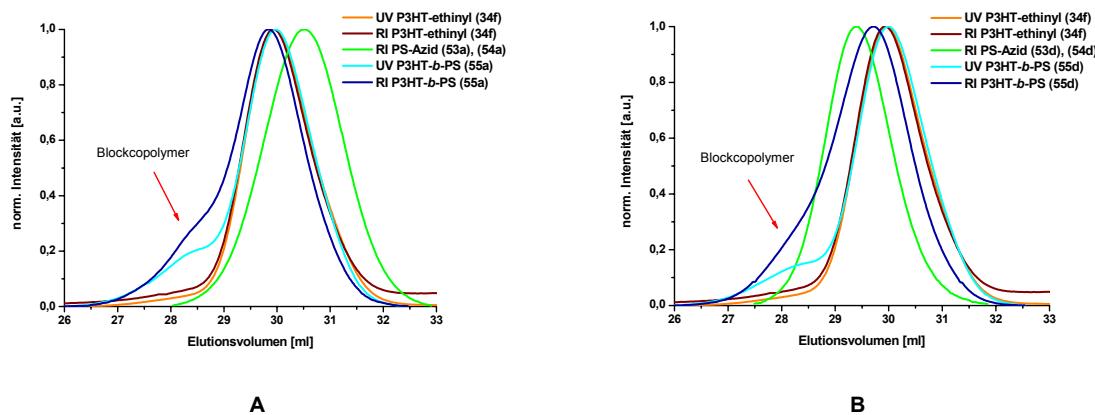


Abb. 4.4.44: Verknüpfung von PS-Azid (54) mit P3HT-ethinyl (34f, $M_n = 3\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.20$)

Die Synthese von ethinyl-terminiertem P3HT (34) wurde in Abschnitt 4.4.2.1.5 umfassend beschrieben. Eine dieser Proben ((34f), $M_n = 3\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1.20$) diente im Folgenden als P3HT-Segment, welches in „Click“-Reaktionen unter Katalyse durch $\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{Br}$ (35) mit den PS-Blöcken verknüpft werden sollte (Abb. 4.4.44). Abbildung 4.4.45 zeigt beispielhaft GPC-Elugramme der dabei isolierten Polymere. Die jeweils hellgrünen Kurven entsprechen den RI-Signalen der PS-Segmente. Dabei ist der Polymerisationsgrad des Poly(styrol)s im Fall A) kleiner und im Fall B) größer als der von P3HT. Die jeweils deckungsgleichen orange- und dunkelrot-farbenen Kurven stellen RI- und UV-Signal des P3HT-Blocks dar. Hellblau (UV) und dunkelblau (RI) wird der Kurvenverlauf für das Produktgemisch markiert. Die Verteilung ist breit, es sind große Anteile unumgesetzten Poly-(3-hexylthiophen)s enthalten. Es muss darauf hingewiesen werden, dass zum

Zeitpunkt dieser Synthesen keine MALDI-ToF-MS-Ergebnisse der P3HT-ethinyl-Proben vorlagen. Dieser Umstand war aus organisatorischen Gründen unvermeidlich, da an der Universität Paderborn das benötigte Gerät nicht zur Verfügung stand. Nach erfolgten Messungen zu einem späteren Zeitpunkt an der Universität Münster stellte sich heraus, dass P3HT-ethinyl (**34f**) einen hohen Anteil an „toten“ Ketten enthielt (Abb. 4.4.31, D). Somit war dieses Segment von vornherein für die hier geplanten Versuche nur mäßig geeignet. Dennoch lässt sich aufgrund der UV-Aktivität der Schulter der dunkelblauen Kurven bei niedrigem Elutionsvolumen feststellen, dass die Blockcopolymerbildung zum Teil gelungen ist. Hier besteht Optimierungsbedarf. Es wurden dazu jedoch keine weiteren Versuche durchgeführt, da die „Click“-Chemie zwischen hochmolekularen PS- und P3HT-Komponenten keinen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellte.



**Abb. 4.4.45: Elugramm – Verknüpfung von PS-Azid (A: 54a; B: 54d) mit P3HT-ethinyl (34f),
GPC: CHCl₃/PS-Standards, RI/UV (340nm)**

Nach Abschluss der praktischen Arbeiten wurde kürzlich ein wissenschaftlicher Artikel veröffentlicht, der sich mit diesem Problem beschäftigte.¹⁶⁰ Darin wurde die Beobachtung bestätigt, dass ethinyl-terminiertes P3HT keine guten Ergebnisse beim Verknüpfen mit azid-terminiertem PS hervorbringt. Stattdessen wurden gute Syntheseerfolge mit pentinyl-terminiertem P3HT zur Darstellung von PS-*b*-P3HT-*b*-PS Triblockcopolymeren erzielt.¹⁶⁰

5 Zusammenfassung

Unter dem Titel „Synthese von Blockcopolymeren mit leitfähigen Segmenten basierend auf kontrollierten Polymerisationstechniken“ wurde in dieser Arbeit die Darstellung von Poly(*N*-vinylcarbazol)-*b*-Poly(styrol) (PNVCz-*b*-PS), Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]-*b*-Poly(styrol) (EHPPP-*b*-PS) sowie Poly(3-hexylthiophen)-*b*-Poly(styrol) (P3HT-*b*-PS) durch neuartige Kombinationen der Nitroxid-vermittelten radikalischen Polymerisation mit den Techniken „Freie radikalische Polymerisation“ (FRP), „Suzuki-Polykondensation“ (SPC) und „GRIGNARD-Metathesis“ (GRIM) erfolgreich durchgeführt. Dabei kamen die Synthesestrategien „Synthese eines doppelköpfigen Initiators“, „Endgruppenmodifizierung von konjugierten Polymeren“ und „Separate Synthese definierter Segmente“ zum Einsatz.

Die Darstellung von PNVCz-*b*-PS erforderte die Synthese eines neuartigen Alkoxyamins modifiziert mit einer Thioacetat-Gruppe, welche in einer FRP als Überträger wirkt. Die entsprechende Verbindung 2,2,5-Trimethyl-3-(1’-(*p*-propylthioacetoxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*ThioAcTIPNO*) wurde erfolgreich aus 2,2,5-Trimethyl-3-(1’-(*p*-chlormethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*BnCTIPNO*), dessen Darstellung der Literatur bekannt ist, durch nukleophile Substitution zum 2,2,5-Trimethyl-3-(1’-(*p*-allyloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*AllylTIPNO*) und anschließende radikalische Addition von Thioessigsäure in Gegenwart von AIBN zum gewünschten Endprodukt synthetisiert. Dieses neuartig substituierte Alkoxyamin wurde mittels ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert und dessen Reinheit nachgewiesen. In entsprechenden Untersuchungen wurden die Übertragungskonstanten dieser Verbindung in freien radikalischen Polymerisationen von Styrol, Methylmethacrylat (MMA), *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) und *N*-Vinylcarbazol bestimmt. Dabei wurde erfolgreich die Verwendung von *ThioAcTIPNO* als Molekulargewichtsregler aufgezeigt. Molekulargewicht und Polydispersität sinken in den jeweiligen Polymerisationen mit zunehmendem Gehalt des als Überträger wirksamen Alkoxyamins. Dass durch dessen Verwendung die Einführung eines *N*-Oxyls am Kettenende frei radikalisch herstellter Polymere und damit deren Fähigkeit zum weiteren Kettenwachstum realisiert wird, konnte an PS und PMMA durch erfolgreich anschließende NMRP nachgewiesen werden. Derartige Ergebnisse sind der Fachliteratur derzeit nicht bekannt. PNVCz und auch PNVP, welche auf die gleiche Weise in Gegenwart von *ThioAcTIPNO* hergestellt wurden, zeigten diese Fähigkeit zum weiteren Polymerwachstum nicht. Als mögliche Ursache wird der Verlust des *N*-Oxyls als Endgruppe durch β -Abbruch diskutiert. Eine alternative Synthesestrategie wurde zur Darstellung von PNVCz-*b*-PS eingesetzt. Sie umfasste zunächst die Synthese von OH-terminiertem PNVCz durch FRP von NVCZ in Gegenwart des Überträgers Mercaptoethanol (MEO). Anschließend wurden die Kettenenden in einer polymeranalogen Reaktion durch nukleophile Substitution mit *BnCTIPNO* modifiziert. Infolgedessen wurden PNVCz-Makroinitiatoren isoliert, die zumindest teilweise nach anschließender NMRP in Gegenwart von Styrol die gewünschten Blockcopolymere PNVCz-*b*-PS lieferten. Den entsprechenden Nachweis lieferten Untersuchungen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in Kombination mit RI- und UV-Detektion.

Die Synthese von EHPPP-*b*-PS erforderte zunächst die Darstellung geeigneter Monomere in Kooperation mit Dr. Jacob Josemon, IIT Delhi. Den für die Suzuki-Polyondensation notwendige Diboronester stellte 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan dar, welches gemäß Literaturangaben aus 1,4-Dibrombenzol und Bis-(pinacolato)-diboran hergestellt wurde. Um Löslichkeit des zukünftigen π -konjugierten Polymeren zu gewährleisten, wurde das Dibrom-Monomer durch Ethylhexoxy-Seitenketten modifiziert. Dibromierung von Hydrochinon und anschließende WILLIAMSON-Ether-Synthese lieferte 1,4-Bis-(2-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol. Nach Isolierung der Monomere erfolgte die anschließende SPC in Gegenwart von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-Brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (*p*BrStTIPNO). Dieses Alkoxyamin stellte als Monobromverbindung ein Abbruchreagenz dar, welches *in situ* während der Polymeraufbaureaktion zur Synthese Alkoxyamin-funktionalisierter Makroinitiatoren führte. Damit wurden nachträglich notwendige polymeranaloge Reaktionen zur Endgruppenmodifizierung vermieden, wie sie oftmals in der Literatur beschrieben werden, um erneutes Kettenwachstum an π -konjugierten Polymeren zu ermöglichen. Der in der organischen Chemie stets angestrebten Minimierung von Syntheseschritten wurde somit Rechnung getragen. Das Molekulargewicht der Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen]e wurde durch Variation der Konzentration an *p*BrStTIPNO beeinflusst. Schlussendlich konnten Oligomere mit einem Molekulargewicht von 2 000 g/mol bis 5 600 g/mol isoliert werden, was 10 bis 26 aufeinanderfolgenden Phenyleinheiten entspricht. Die Bestimmung von Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung erfolgte mittels GPC. Damit konnte nachgewiesen werden, dass der Einsatz der Mikrowellensynthese nicht nur in drastisch verminderten Reaktionszeiten, sondern auch in der Abnahme der Polydispersität auf Werte bis zu 1.42 resultierte, welche in einer Stufenwachstumsreaktion durchaus bemerkenswert sind. Die Fähigkeit von Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen] zur Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase wurde bei Betrachtung dünner Filme des Materials unter gekreuzten Polarisatoren im Temperaturbereich von 210 °C bis 230 °C beobachtet. Die Endgruppenbestimmung der Polymere erfolgte mit Unterstützung von Dr. Heinrich Luftmann, Organisch Chemisches Institut der Universität Münster, durch MALDI-ToF-MS. Dabei wurde nachgewiesen, dass vorrangig monofunktionalisierte Makroinitiatoren gebildet werden, welche das Wachstum von AB-Diblockcopolymeren ermöglichen. Zudem zeigte sich, dass mittels Mikrowellen-Synthese deutlich weniger „tote“ Ketten, d.h. nicht wachstumsfähige Ketten, in Nebenreaktionen entstehen. Die Makroinitiatoren wurden anschließend mit Styrol erfolgreich auf NMRP-Basis zu den gewünschten Blockcopolymeren EHPPP-*b*-PS umgesetzt. Die Charakterisierung mittels GPC wies durch eine Kombination von RI- und UV-Detektor die erfolgreichen Kettenverlängerungen und die Synthese von verhältnismäßig engverteilten Blockcopolymeren nach. Durch ^1H -NMR-Spektroskopie ließen sich Anteile von 2 mol% bis 50 mol% EHPPP in den jeweiligen EHPPP-*b*-PS-Einheiten nachweisen. Die Aufnahme von UV-vis-Spektren diente der Bestimmung des Absorptionsverhaltens der Proben, während durch DSC-Messungen deren Glasübergangstemperaturen bestimmt wurden. Obwohl sich nachweislich in allen Blockcopolymeren Spuren unumgesetzter EHPPP-Ketten befanden, konnte mit Hilfe des AK Prof. GUIDO GRUNDMEIER, Universität Paderborn, in AFM-Untersuchungen an

dünnen Schichten von EHPPP-*b*-PS Phasenseparation im Nanometermaßstab beobachtet werden. So traten zum einen ungeordnete Nanostäbchen auf, während zum anderen auch Vorstufen von linear angeordneten Nanofibrillen beobachtet werden konnten.

Die Synthese von P3HT-*b*-PS erfolgte durch Endgruppenmodifikation von P3HT. Der Aufbau des π -konjugierten Segments gelingt mit Hilfe der von McCULLOUGH et al. entwickelten Methode der GRIM-Polymerisation. Auf Grundlage der bereits bekannten Forschungsergebnisse wurde zunächst das benötigte Monomer 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen hergestellt. In der anschließenden Ni⁰-katalysierten Polymeraufbaureaktion gelang es nicht, die Alkoxyamin-Endgruppe *in situ* einzuführen, da sich aus *BnC/TIPNO* keine GRIGNARD-Verbindung herstellen ließ, welche als Abbruchreagenz hätte eingesetzt werden können. Stattdessen wurden durch den Zusatz von Ethinylmagnesiumbromid ethinyl-terminiertes P3HT isoliert. Dessen Molekulargewicht ließ sich durch die Menge an Ni⁰-Katalysator variieren und lag zwischen 1 700 g/mol und 7 800 g/mol bei Polydispersitäten zwischen 1.19 und 1.34. Die Endgruppenbestimmung erfolgte auch hier mittels MALDI-ToF-MS und zeigte, dass sowohl mono- als auch difunktionalisierte Makroinitiatoren in unterschiedlichen Verhältnissen gebildet werden, welche sich zudem nicht voneinander trennen lassen. Die Einführung der Alkoxyamin-Endgruppe wurde quantitativ mittels „Click“-Chemie zwischen den ethinyl-terminierten P3HT-Segmenten und einem Azid-modifiziertem Alkoxyamin 2,2,5-Trimethyl-3-(1’-(*p*-azidomethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (AzTIPNO) realisiert. Letzteres wurde durch den Umsatz von *BnC/TIPNO* in Gegenwart von Natriumazid dargestellt. Anhand einer Modellverbindung wurden die notwendigen Reaktionsbedingungen getestet. Mit Hilfe der daraufhin generierten P3HT-Initiatoren gelang durch Umsatz mit Styrol unter NMRP-Bedingungen die Synthese der gewünschten P3HT/PS-Blockcopolymere mit einem P3HT-Anteil zwischen 1 mol% und 14 mol%. GPC- und IR-Spektroskopie-Ergebnisse belegen die gelungene Darstellung der Verbindungen. Die alternative Strategie der Verknüpfung von Präpolymeren durch Azid-Alkin-„Click“-Reaktion zu definierten, eng verteilten Blockcopolymeren lieferte demgegenüber keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Das Variieren der Absorptionsmaxima mit veränderter Länge des P3HT-Segments ließ sich durch UV-vis-Spektroskopie nachweisen. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der Produkte erfolgte mittels DSC. Trotz des z.T. sehr geringen P3HT-Anteils, sowie vorhandener unumgesetzter P3HT-Ketten in den Blockcopolymerproben wurde Phasenseparation in dünnen Schichten mittels AFM beobachtet. Dabei trat u.a. die in Hinblick auf die Leitfähigkeit der Filme vielversprechende lineare, parallelisierte Anordnung durchgängiger Nanofibrillen auf.

6 Ausblick

In dieser Arbeit wurden Blockcopolymere hergestellt, welche ein π -konjugiertes Segment enthalten und in dünnen Schichten Phasenseparation im Nanometer-Bereich zeigen. Demzufolge sollte auf die nunmehr erfolgte erfolgreiche Synthese dieser Verbindungen auf NMRP-Basis die Untersuchung deren optoelektronischer Eigenschaften folgen. Dazu gehören die Bestimmung der Leitfähigkeit, sowie von Oxidationspotentialen. Da beispielsweise die Darstellung von P3HT-*b*-PS in der Literatur bereits durch Kombination von GRIM-Technik mit ATRP bekannt ist, muss hier ein besonderes Augenmerk darauf gelegt werden, ob und wie die Art und Weise der Synthesestrategie die Eigenschaften der Produkte beeinflussen. Vor allem in der Synthese von EHPPP-haltigen Blockcopolymeren sollten Möglichkeiten gefunden werden, um den Polymerisationsgrad des kettensteifen Segments zu erhöhen. Dabei wäre die Einführung der löslichkeitsvermittelnden Seitenkette in jede Wiederholeinheit oder die Wahl höherverzweigter Alkylgruppen zu diskutieren. Die Kombination von Präpolymeren mittels Azid/Alkin-„Click“-Chemie zur Darstellung von P3HT-*b*-PS scheiterte in der vorliegenden Arbeit an der Wahl einer ungeeigneten Endgruppe im P3HT-Segment. Diese Synthesen sollten nach Einführung eines Pentinylrestes im π -konjugierten System wiederholt werden. In Hinblick auf die Synthese von Blockcopolymeren mit Elektronendonor-, sowie Elektronenakzeptoreigenschaften gilt es, die Zusammensetzung des Knäul-Segments entsprechend zu verändern. Eine gängige Strategie dazu, welche mittels NMRP leicht zu realisieren ist, wäre die Copolymerisation von Styrol und 4-Vinylbenzylchlorid ausgehend von den kettensteifen Makroinitiatoren. Im Anschluss daran werden über die statistisch entlang des Polymerrückgrats im Knäulsegment verteilten Methylenchlorid-Gruppen C₆₀-Fullerene in das Blockcopolymer eingeführt. Des Weiteren ist die Verknüpfung der π -konjugierten Segmente mit stimuli-sensitiven Polymeren von Interesse. Unter Berücksichtigung eines der Forschungsschwerpunkte des AK Prof. Dirk Kuckling wäre hierbei die Synthese von Blockcopolymeren mit den in der NMRP einfach handhabbaren Styrolderivaten 2-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin einer der nächsten Schritte, um pH-Sensitivität in das System einzuführen. Die Verknüpfung mit Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) bzw. dessen Copolymeren mit Dimethylacrylamid (P(NIPAAm-*co*-DMAAm)) sollte Polymere liefern deren Temperatur-abhängiges Löslichkeitsverhalten in Wasser Themenschwerpunkte für weitere Untersuchungen liefert. Damit rückt auch die Möglichkeit dieser Polymere zur Mizellbildung in den Blickpunkt. Experimente mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung werden angeraten, um derartiges Aggregationsverhalten in Lösung zu untersuchen.

Danksagung

Das Verfassen der vorliegenden Dissertation ist, wie ich an Eides statt versichern kann, ohne die unzulässige Hilfe Dritter vonstatten gegangen. Allerdings schließt das nicht die Unterstützung durch wissenschaftliche Hilfe bei der Erfassung von Messdaten, fachliche Diskussionen, finanzielle Mittel, sowie freundschaftlichen und familiären Rückhalt aus.

Mein Dank gilt zunächst Prof. Dr. DIRK KUCKLING und Prof. Dr. HANS-JÜRGEN ADLER, die mir, mit dem steten Vertrauen in meine Fähigkeiten, das Anfertigen dieser Arbeit in ihren Arbeitskreisen ermöglicht haben.

Fleißige Helfer standen während der Promotionszeit zur Verfügung, um die Synthesearbeit voranzubringen. Ich danke ULRIKE GEORGI und CHRISTIN ROSSBERG, auch ANDRÉ POLLENDER und GABY NEUENDORF. Besonders erwähnen möchte ich B.Sc. SIMON SCHMÜCKER, B.Sc. MARTIN URBANSKI und ANTON JESSER, die mir bei der raschen und erfolgreichen Wiederaufnahme meiner Arbeit nach dem Umzug von Dresden nach Paderborn halfen.

In Charakterisierungsfragen ermöglichten Dr. MARTIN KIPPING, Frau Dr. FRANZiska KRAHL, Frau Dipl.-Chem. SUSANNE KRÜGER und Dipl.-Chem. ARTJOM DÖRING den reibungslosen Ablauf zahlreicher GPC-Messungen. In Sachen Massenspektrometrie fand ich tatkräftige Unterstützung bei Dr. INGMAR BAUER, TU Dresden (GC-MS), Frau LJUBA RÖSSLER, TU-Dresden und Dr. HEINRICH LUFTMANN, Universität Münster (MALDI-ToF-MS). Um die Aufnahme von NMR-Spektren kümmerten sich stets freundlich und hilfsbereit Frau Dr. MARGIT GRUNER und Frau ANETT RUDOLPH an der TU Dresden, sowie Frau KARIN STOLTE und PD Dr. rer. nat. habil. HANS EGOLD an der Universität Paderborn. Frau ANKE PERITZ, TU Dresden und Frau MARIA BUSSE, Universität Paderborn danke ich für die Elementaranalysen. Mit Fragen zum UV-Spektroskop konnte ich mich stets an M.Sc. RAMONA WORTMANN wenden. Im AK Prof. Dr. HEINZ-SIEGFRIED KITZEROW beschäftigte sich Frau Dipl.-Ing. SUSANNE KEUKER-BAUMANN mit den DSC-Messungen der in dieser Arbeit hergestellten Blockcopolymeren. Auf der Suche nach flüssigkristallinen Strukturen stand mir freundlichst Dr. KARL HILTROP zur Seite. Ein herzlicher Dank geht an Frau M.Sc. VERA MÖLLMANN für ihren geduldigen Blick auf Details während der AFM-Aufnahmen, die mir im AK Prof. Dr. GUIDO GRUNDMEIER ermöglicht wurden.

Fachlichen Rat und Diskussionsbereitschaft fand ich des Weiteren bei Dr. JACOB JOSEMON, IIT Delhi, Frau Dr. CATHRIN CORTEN, Dr. RÜDIGER ELSPER, Universität Paderborn, Dr. ANTON KIRIY, Frau Dipl.-Chem. NATALIYA KHANDUYEVA und Dr. SVEN FLEISCHMANN, IPF Dresden.

Mit einem herzlichen Dankeschön möchte ich an dieser Stelle nochmals meine Kollegen am IIT Delhi bedanken. Ich danke Frau Prof. VEENA CHOUDHARY für die Vorbereitung meines dortigen

Aufenthalts im April 2007, ROBERT FRIND für meine Versorgung mit Fachliteratur damals und SHVETA, ANI, POOJA, NEETU, PUNEETA, RACHNA und JENCY für die schöne Zeit mit ihnen.

Nicht vergessen möchte ich all diejenigen, die für den reibungslosen Ablauf des Forscherlebens eines Chemikers in Dresden und Paderborn sorgen. Dank an Herrn DETLEF PÜSCHEL, die „Glasfeen“ PATRICIA AHLERS und TANJA BIBRACH, Frau GISELA HASS, Herrn GERD KEHSE, Herrn RÜDIGER KUNSCHKE, Frau ANNETTE LEFARTH-RISSE, Frau MARIOLA ZUKOWSKI, Frau CHRISTIANE SCHULZE und Frau ANGELIKA KRÖBER. Auch arbeitet man nicht allein im Institut. Ich danke allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Dr. HANS-JÜRGEN Adler und Prof. Dr. KARL-FRIEDRICH ARNDT, sowie den Ingenieuren um Dr. ANDREAS RICHTER an der TU Dresden, sowie der Arbeitskreise Prof. Dr. DIRK KUCKLING, Prof. Dr. KARSTEN KROHN, Prof. Dr. NIKOLAUS RISCH und Prof. Dr. GREGOR FELS an der Universität Paderborn für das freundschaftliche Arbeitsklima.

Finanziell wurde die vorliegende Arbeit vom Fonds der Chemischen Industrie, der DFG in Form des SFB 287 „Reaktive Polymere“ und dem DAAD unterstützt.

Mein Weg zur Promotion begann nicht im Oktober 2005 an der TU Dresden mit der Einschreibung als Promotionsstudentin, sondern im Oktober 2000 mit der Immatrikulation. Über Vordiplom und Diplom bin ich nun bis hierher gekommen und möchte all denen danken, die mich aufgemuntert und unterstützt haben, von denen ich in dieser Zeit gelernt habe und von denen ich froh bin, ihnen begegnet zu sein. Danke FRANZI und MICHA, MARTIN, MARCUS, PEGGY, OLA und SEBASTIAN, KATJA, VOLODYA, NEBIA, GERNOT und PEGGY, STEPHAN und BASIA, DANIEL, DIPTI, RAJA, SANDOR, VOLKAN und REGINA, sowie Frau SILKE RÖTTIG.

Für ein großartiges Jahr in Paderborn, für die herzliche Aufnahme hier, danke ich HEINZ, INGE und ARMIN MOMMEN, dem CHOR COLORIS mit ANKE, CÄCILIA und CLAUDIA, Herrn WILHELM THUMANN und Herrn CHRISTOPH KEIENBURG.

Liebe MUTTI, liebe KATRIN, OMA, OPA und FRANK. Danke, dass ihr immer für mich da seid.

Und auch wenn Du meinst, Du hast nichts dafür getan. Danke TILO.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

ac	acet – CH ₃ CO
AFM	Atomic Force Microscopy, Rasterkraftmikroskopie
AIBN	2,2'-Azobis-(isobutyronitril)
AK	Arbeitskreis
Ally/TIPNO	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -allyloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
AzTIPNO	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -azidomethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan
<i>-b-</i>	<i>-block-</i> , Blockcopolymer
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butylhydroxytoluol
bipy	Bipyridin
BnC/TIPNO	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -chlormethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan
BPO	Dibenzoylperoxid
<i>-co-</i>	Copolymer
COD	Cyclooctadien
CP	Conjugated Polymers, π -konjugierte Polymere
CRP	Controlled Radical Polymerization, Kontrollierte Radikalische Polymerisation
d	Duplett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DH	Dihydroxy-
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DMAAm	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell, Direktmethanolbrennstoffzelle
DMSO	<i>N,N</i> -Dimethylsulfoxid
DP	Degree of Polymerization, Polymerisationsgrad
dppf	(Diphenylphosphino)ferrocen
dppp	(Diphenylphosphino)propan
DSC	Differential Scanning Calorimetry

DT	Dithranol
EA	Elementaranalyse
EG	Endgruppe
EHPPP	[Poly(2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen)]
EHPPP-TIPNO	[Poly(2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen)]/TIPNO-terminiert
Et	Ethyl-
ET	electron transporting
FRP	Free Radical Polymerization, Freie Radikalische Polymerisation
FT	Fourier Transformation
GC	Gaschromatographie
Gew%	Gewichts%
GPC	Gelpermeationschromatographie
-graft-	Kammpolymer
GRIM	Grignard-Metathesis
GTP	Group Transfer Polymerization
HH	head-to-head
HPLC	High-Performance Liquid-Chromatography
HT	hole transporting
HT	head-to-tail
3HT	3-Hexylthiophen
IR	Infrarot
ITO	Indium-Zinnoxid
i. Vak.	im Vakuum
LED	Light-Emitting Diode, Leuchtdiode
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett
MALDI	Matrix-Assisted Laser Light Desorption/Ionization
MDSC	modulierte DSC
MEO	Mercaptoethanol
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle

NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NIPAAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NMRP	Nitroxide-Mediated Radical Polymerization, Nitroxid-vermittelte Radikalische Polymerisation
NVCz	<i>N</i> -Vinylcarbazol
NVP	<i>N</i> -Vinylpyrrolidon
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -
<i>p</i> -	<i>para</i> -
PA	Poly(acetylen)
PAA	poly(acrylic acid), Poly(acrylsäure)
PANI	Poly(anilin)
<i>pBrSt</i> TIPNO	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -Brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan
PD	Polydispersität
PDDT	Poly(3-dodecylthiophen)
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PDOOPV	Poly(2,5-diocyloxy- <i>p</i> -phenylenvinyl)
PEO	Poly(ethylenoxid)
Ph	Phenyl-
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
P3HT-ethinyl	Poly(3-hexylthiophen)/ethinyl-terminiert
P3HT-TIPNO	Poly(3-hexylthiophen)/TIPNO-terminiert
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PMMA-TIPNO	Poly(methylmethacrylat)/TIPNO-terminiert
PNIPAAm	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)
PNVCz	Poly(<i>N</i> -vinylcarbazol)
PNVCz-OH	Poly(<i>N</i> -vinylcarbazol)/OH-terminiert
PNVCz-TIPNO	Poly(<i>N</i> -vinylcarbazol)/TIPNO-terminiert
PNVP	Poly(<i>N</i> -vinylpyrrolidon)
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinyl)
PS	Poly(styrol)
PS-Azid	Poly(styrol)/azido-terminiert
PS-BnCl	Poly(styrol)/benzylchlorid-terminiert
PS-TIPNO	Poly(styrol) /TIPNO-terminiert
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
RAFT	Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer
RI	Refractive Index, Brechungsindex

RO(M)P	Ring Opening (Metathesis) Polymerization
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
SFRP	Stable Free Radical Polymerization
Smp.	Schmelzpunkt
SPC	SUZUKI-Polycondensation, SUZUKI-Polykondensation
St	Styrol
<i>t</i> -	<i>tert</i> -
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
TEA	<i>N,N</i> -Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
<i>ThioAc</i> TIPNO	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -propyleanthioatoxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan
TIPNO	2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl
TM	Tapping Mode
TMSA	Trimethylsilylacetylen
ToF	Time of Flight
TR	Transferreagenz
TT	tail-to-tail
UV	ultraviolett
4VBnCl	4-Vinylbenzylchlorid
Viny/TIPNO	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -vinyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan
vis	visible light
2VP	2-Vinylpyridin
4VP	4-Vinylpyridin

Physikalische/Chemische Größen

A	präexponentieller Faktor
C _{TR}	Übertragungskonstante
d, Ø	Durchmesser [nm]
d ₄ ²⁰	Dichte [g/cm ³]
E _A	Aktivierungsenergie [J mol ⁻¹]
E _G	Bandlücke (energy gap) [eV]
³ J	Kupplungskonstante [Hz]

k	Geschwindigkeitskonstante
k_{akt}	Geschwindigkeitskonstante Aktivierung
k_{desakt}	Geschwindigkeitskonstante Desaktivierung
M_n	zahlengemitteltes Molekulargewicht [g/mol]
M_r	Molmasse niedermolekularer Verbindungen [g/mol]
M_w	gewichtsgemitteltes Molekulargewicht [g/mol]
M_w/M_n	Molekulargewichtsverteilung
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
P_n	Polymerisationsgrad
R	universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
R_f	Retentionsfaktor, Rückhaltefaktor
Sdp.	Siedepunkt [°C]
Smp.	Schmelzpunkt [°C]
t	Zeit [s, min, h, d]
T	Temperatur [°C, K]
T_g	Glasübergangstemperatur [°C]
V_{el}	Elutionsvolumen [ml]
[AIBN]	Stoffmenge/Konzentration AIBN
[ini]	Stoffmenge/Konzentration Initiator
[LM]	Lösungsmittelmenge in Verhältnisangaben
[mon]	Stoffmenge/Konzentration Monomer
[TR]	Stoffmenge/Konzentration Transferreagenz
δ	chemische Verschiebung [ppm]
λ	Wellenlänge [nm]
σ	Leitfähigkeit [S cm^{-1}]

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abb.	Titel	Seite
1.2.1	Segmente für Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymer	10
2.1.1	Mechanismus der NMRP am Beispiel der Polymerisation von Styrol in Gegenwart von <i>BnC/TIPNO</i>	13
2.1.2	Acyclische <i>N</i> -Oxyle	13
2.1.3	2,2,5-Trimethyl-3-(1'-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan	13
2.2.1	Azid/Alkin-„Click“-Reaktion	14
2.2.2	Azid/Alkin-„Click“-Reaktion – Mechanismus	15
2.3.1	Grundstrukturen elektrisch leitfähiger Polymere	16
2.3.2	Polaronen in Poly(<i>p</i> -phenylen)	16
2.3.3	Leitfähigkeiten typischer Feststoffe	17
2.4.1	SUZUKI-Kupplung – Mechanismus	23
2.4.2	$\pi-\pi$ -stacking	24
2.4.3	Regioisomere von Trimeren der 3-Alkylthiophene	26
2.4.4	GRIM Polymerisation – Mechanismus	28
2.5.1	Phasenseparation von Diblockcopolymeren	32
2.5.2	PDOOPV- <i>b</i> -PS	33
2.5.3	Synthese eines TIPNO-funktionalisierten Makroinitiators	34
2.5.4	Kombination einer Kondensationsreaktion mit NMRP	34
2.5.5	TEMPO-vermittelte Blockcopolymersynthese	35
3.3.1	PNVCz-OH	72
3.3.2	PNVCz-TIPNO	72
3.3.3	EHPPP-TIPNO/disubst.	73
3.3.4	P3HT-ethinyl/monosubst.	74
3.3.5	P3HT-ethinyl/disubst.	74
3.3.6	P3HT-TIPNO	75
4.1.1	Synthesestrategien zur Darstellung von Knäul-Stäbchen-Blockcopolymeren	76
4.2.1	Wirkung eines Molekulargewichtsreglers in FRP	77
4.2.2	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) (2)	78
4.2.3	Kupplung des stabilen Radikals TIPNO mit einem Styrollderivat in Gegenwart einer Mn ^{III} -Spezies	79
4.2.4	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -vinyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (<i>Viny</i> /TIPNO) (3)	80
4.2.5	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -chlormethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (<i>BnC</i> /TIPNO) (4)	80

4.2.6	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -allyloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (<i>Ally</i> TIPNO) (5)	81
4.2.7	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -propylthioacetoxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (<i>ThioAc</i> TIPNO) (6)	81
4.2.8	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -ethylthiol)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (7)	82
4.2.9	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(<i>p</i> -propylthioloxymethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (8)	82
4.2.10	Übertragung und Reinitiierung durch <i>ThioAc</i> TIPNO (6) in einer FRP von Styrol	83
4.2.11	FRP von Styrol in Gegenwart von <i>ThioAc</i> TIPNO (6)	84
4.2.12	Elugramm – FRP von Styrol in Gegenwart von <i>ThioAc</i> TIPNO (6)	84
4.2.13	Bestimmung von C _{<i>ThioAc</i>TIPNO} für FRP von Styrol	85
4.2.14	FRP von Methylmethacrylat in Gegenwart von <i>ThioAc</i> TIPNO (6)	86
4.2.15	Elugramm – FRP von Methylmethacrylat in Gegenwart von <i>ThioAc</i> TIPNO (6)	86
4.2.16	Bestimmung von C _{<i>ThioAc</i>TIPNO} für FRP von Methylmethacrylat	87
4.2.17	FRP von N-Vinylcarbazol in Gegenwart von <i>ThioAc</i> TIPNO (6)	88
4.2.18	Elugramm – FRP von N-Vinylcarbazol in Gegenwart von <i>ThioAc</i> TIPNO (6)	88
4.2.19	Bestimmung von C _{<i>ThioAc</i>TIPNO} für FRP von N-Vinylcarbazol	89
4.2.20	FRP von N-Vinylpyrrolidon in Gegenwart von <i>ThioAc</i> TIPNO (6)	89
4.2.21	Elugramm – FRP von N-Vinylpyrrolidon in Gegenwart von <i>ThioAc</i> TIPNO (6)	90
4.2.22	Bestimmung von C _{<i>ThioAc</i>TIPNO} für FRP von N-Vinylpyrrolidon	91
4.2.23	Elugramm – Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PS, TR = <i>ThioAc</i> TIPNO	92
4.2.24	Elugramm – Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PMMA, TR = <i>ThioAc</i> TIPNO	93
4.2.25	Elugramm – Versuch zur Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PNVP, TR = <i>ThioAc</i> TIPNO	95
4.2.26	Elugramm – Versuch zur Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PNVCz, TR = <i>ThioAc</i> TIPNO	97
4.2.27	Endgruppenverlust durch β-Abbruch	97
4.2.28	FRP von Styrol in Gegenwart von Mercaptoethanol	98
4.2.29	FRP von Methylmethacrylat in Gegenwart von Mercaptoethanol	98
4.2.30	FRP von N-Vinylcarbazol in Gegenwart von Mercaptoethanol	98
4.2.31	Synthese von TIPNO-terminiertem Poly(styrol) (PS-TIPNO) (13b)	99
4.2.32	Synthese von TIPNO-terminiertem Poly(methylmethacrylat) (PMMA-TIPNO) (14b)	99
4.2.33	Synthese von TIPNO-terminiertem Poly(<i>N</i> -vinylcarbazol) (PNVCz-TIPNO) (15b)	99
4.2.34	Elugramm – Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PMMA (14b),	101

TR = MEO		
4.2.35	Elugramm – Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PNVCz (15b) , TR = MEO	102
4.3.1	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'- <i>p</i> -Bromphenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (<i>pBrStTIPNO</i>) (16) in Gegenwart von Mn(Oac) ₃ *2H ₂ O	103
4.3.2	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1'- <i>p</i> -Bromphenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (<i>pBrStTIPNO</i>) (16) nach HADZIOANNOU und MATYJASZEWSKI	104
4.3.3	Synthese von 2,5-Dibromhydrochinon (19)	104
4.3.4	Synthese von 1,4-Bis(4-ethylhexoxy)-2,5-dibrombenzol (20)	105
4.3.5	Synthese von Benzol-1,4-bis(boronsäurepropandioelster) (23)	105
4.3.6	Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (24)	106
4.3.7	Synthese von EHPPP-TIPNO (25) mittels SUZUKI-Polykondensation	107
4.3.8	Elugramm – Synthese der Makroinitiatoren (25e), (25f) und (25g) in Abhängigkeit der Stoffmenge an Abbruchreagenz <i>pBrStTIPNO</i> (16)	108
4.3.9	Temperaturprofil im Reaktionskolben in Abhängigkeit der Art der Energiezufuhr	110
4.3.10	CEM „Discover“ und Optimierung der Synthesebedingungen für EHPPP-TIPNO (25) durch Einsatz einer Mikrowelle	111
4.3.11	Polarisationsmikroskopaufnahmen – EHPPP ($M_n = 3\,500$ g/mol, $M_w/M_n = 2.01$), Film aus Toluol-Lösung	112
4.3.12	Polarisationsmikroskopaufnahmen – EHPPP ($M_n = 3\,500$ g/mol, $M_w/M_n = 2.01$), Film aus Toluol-Lösung nach einem Tag Ruhen bei RT	112
4.3.13	Polarisationsmikroskopaufnahmen – EHPPP ($M_n = 3\,500$ g/mol, $M_w/M_n = 2.01$), Film aus Chloroform-Lösung	113
4.3.14	DSC-Kurve von EHPPP ($M_n = 3\,500$ g/mol, $M_w/M_n = 2.01$)	113
4.3.15	MALDI-ToF-Massenspektren der EHPPP-Makroinitiatoren (25a), (25j) und (25k)	119
4.3.16	Darstellung von EHPPP- <i>b</i> -PS (26) unter NMRP-Bedingungen	121
4.3.17	Elugramme – Synthese von EHPPP- <i>b</i> -PS ((26a), (26d)) ausgehend von EHPPP-Makroinitiatoren ((25a), (25b)) mittels NMRP	122
4.3.18	Elugramme – Synthese von EHPPP- <i>b</i> -PS ((26m-o), (26h-j)) ausgehend von EHPPP-Makroinitiatoren ((25j), (25g)) mittels NMRP	123
4.3.19	Poly[2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-phenylen] gelöst in Chloroform	125
4.3.20	UV-vis-Spektren von EHPPP-Blockcopolymeren in CHCl ₃	126
4.3.21	DSC-Kurve von EHPPP ₆ - <i>b</i> -PS ₁₅₈ (26d)	126
4.3.22	Schematische Darstellung der verschränkten Orientierung von EHPPP- <i>b</i> -PS-Ketten zueinander	127
4.3.23	TM-AFM-Aufnahmen von EHPPP- <i>b</i> -PS	128/129
4.3.24	Polarisationsmikroskopaufnahme – EHPPP- <i>b</i> -PS (26o)	130

4.3.25	Polarisationsmikroskopaufnahme – EHPPP- <i>b</i> -PS (26o) nach einem Tag Ruhens bei RT	130
4.4.1	Synthese von 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen (27)	131
4.4.2	Mechanismus der elektrophilen Addition mit NBS	132
4.4.3	TT-Verknüpfung von zwei 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen-Einheiten im ersten Schritt der GRIM-Reaktion	132
4.4.4	HAT-Verknüpfung von zwei 2,5-Dibrom-3-hexylthiophen-Einheiten im ersten Schritt der GRIM-Reaktion	133
4.4.5	Synthese von 2-Brom-3-hexyl-5-iodthiophen (29)	133
4.4.6	Bildung von Acetylhypoidit (30) durch Reaktion von (Diacetoxyiod)-benzol und Iod	133
4.4.7	GRIM-Reaktion zur Darstellung von Benzyl-terminiertem P3HT (31)	134
4.4.8	MALDI-ToF Massenspektrum von Benzyl-terminiertem P3HT (31)	135
4.4.9	Isotopenaufspaltung von Benzyl-terminierten P3HT (31)	135
4.4.10	Überführung von <i>BnC</i> TIPNO (4) in Grignard-Reagenz (32)	136
4.4.11	Synthese von TIPNO-terminiertem P3HT (39) mittels „Click“-Chemie	136
4.4.12	Synthese von 2,2,5-Trimethyl-3-(1’-(<i>p</i> -azidomethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (AzTIPNO) (33)	137
4.4.13	Synthese von Ethinyl-terminiertem P3HT (34)	138
4.4.14	MALDI-ToF Massenspektrum von Ethinyl-terminiertem P3HT (34g)	139
4.4.15	Endgruppenbestimmung von Ethinyl-terminiertem P3HT (34g)	140
4.4.16	MALDI-ToF Massenspektrum von Ethinyl-terminiertem P3HT (34j)	141
4.4.17	Endgruppenbestimmung von Ethinyl-terminiertem P3HT (34j)	141
4.4.18	Schematische Darstellung der Stapelung von HAT-verknüpftem P3HT im kristallinen Zustand	142
4.4.19	Polarisationsmikroskopaufnahme – P3HT-ethinyl (34e) aus Toluol	143
4.4.20	Polarisationsmikroskopaufnahme – P3HT-ethinyl (34e), Filpräparation zwischen zwei Objektträgern	144
4.4.21	Polarisationsmikroskopaufnahme – P3HT-ethinyl (34e) aus Chloroform bei RT	144
4.4.22	DSC-Kurve von P3HT-ethinyl (34e)	145
4.4.23	Synthese von Tris(triphenylphosphin)kupferbromid (35)	145
4.4.24	Synthese von 2-Brom-5-ethinyl-3-hexylthiophen (37)	146
4.4.25	SONOGASHIRA-Kupplung – Mechanismus	147
4.4.26	Modellreaktion zur „Click“-Chemie	148
4.4.27	¹ H-NMR-Spektren (500 MHz, CDCl ₃) zur Azid/Alkin-„Click“-Modellreaktion	149
4.4.28	Synthese von P3HT-Makroinitiatoren (39)	150
4.4.29	Elugramm - P3HT-TIPNO (39a)	151
4.4.30	Vergleich von GPC- und MALDI-ToF-MS-Ergebnissen zur Darstellung von P3HT- <i>b</i> -PS I	157
4.4.31	Vergleich von GPC- und MALDI-ToF-MS-Ergebnissen zur Darstellung von P3HT- <i>b</i> -PS II	158

4.4.32	Vergleich der IR-Spektren von AzTIPNO (33), P3HT-ethinyl (34f) und P3HT-TIPNO (39f)	159/160
4.4.33	Vergleich der IR-Spektren von P3HT-TIPNO (39c) und P3HT- <i>b</i> -PS (47a)	160/161
4.4.34	Vergleich der IR-Spektren von reinem P3HT-ethinyl, reinem PS und Mischungen beider Polymere	162/163
4.4.35	UV-vis-Spektren von P3HT-Blockcopolymeren in CHCl ₃	164
4.4.36	DSC-Kurve von P3HT ₁₄ - <i>b</i> -PS ₂₁₄ (43b)	165
4.4.37	TM-AFM-Aufnahmen von P3HT- <i>b</i> -PS	168/169
4.4.38	Elugramm und Polarisationsmikroskopaufnahme – P3HT ₁₄ - <i>b</i> -PS ₂₁₀ (43a)	170
4.4.39	Elugramme und Polarisationsmikroskopaufnahmen der P3HT/PS-Systeme (40d) und (40b)	170/171
4.4.40	NMRP zur Darstellung von PS-BnCl (53)	172
4.4.41	Elugramm - NMRP zur Darstellung von PS-BnCl (53)	173
4.4.42	Kinetik - NMRP zur Darstellung von PS-BnCl (53)	173
4.4.43	Synthese von PS-Azid (54)	174
4.4.44	Verknüpfung von PS-Azid (54) mit P3HT-ethinyl (34f)	174
4.4.45	Elugramm - Verknüpfung von PS-Azid (A:(54a); B:(54d)) mit P3HT-ethinyl (34f)	175
7.4.1	Nebenprodukte in der Alkoxyaminsynthese	194

7.3 Tabellenverzeichnis

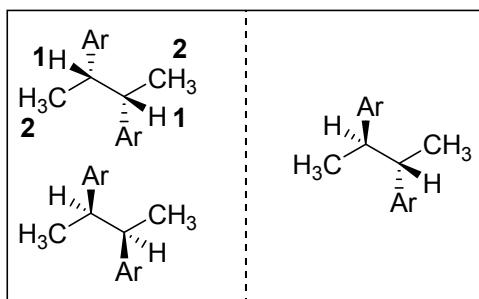
Tabelle	Titel	Seite
2.4.1	Leitfähigkeit von Poly(thiophen)	24
2.4.2	Endgruppenfunktionalisierung von Poly(3-alkylthiophen)en	29/30
3.3.1	Reaktionsbedingungen zur Bestimmung von Übertragungskonstanten	71
3.3.2	Synthesestrategien zur Darstellung der Blockcopolymere	75
4.2.1	FRP von Styrol in Gegenwart von <i>ThioAcTIPNO</i> (6)	85
4.2.2	FRP von Methylmethacrylat in Gegenwart von <i>ThioAcTIPNO</i> (6)	87
4.2.3	FRP von <i>N</i> -Vinylcarbazol in Gegenwart von <i>ThioAcTIPNO</i> (6)	89
4.2.4	FRP von <i>N</i> -Vinylpyrrolidon in Gegenwart von <i>ThioAcTIPNO</i> (6)	90
4.2.5	Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PS (9a-c)	92
4.2.6	Ansatz zur Synthese von PMMA- <i>b</i> -PS (10a')	93
4.2.7	Zusammensetzung von PMMA- <i>b</i> -PS (10a')	94
4.2.8	KUHN-MARK-HOUWINK-Koeffizienten für PMMA und PS	95
4.2.9	Versuch zur Kettenverlängerung von frei radikalisch hergestelltem PNVP (12) mit Styrol	96
4.2.10	FRP von Styrol, Methylmethacrylat und <i>N</i> -Vinylcarbazol in Gegenwart von <i>ThioAcTIPNO</i> (6)	100
4.2.11	Bestimmung der Übertragungskonstanten von MEO	100
4.3.1	EHPPP-TIPNO (25) mittels konventioneller SPC	107
4.3.2	Verkürzung der Reaktionszeit durch Temperaturanstieg	109
4.3.3	EHPPP-TIPNO (25) mittels SPC in der Mikrowelle	110
4.3.4	Endgruppenbestimmung mittels MALDI-ToF-MS	114
4.3.5	Mögliche Endgruppen X in EHPPP	115
4.3.6	Mögliche Endgruppen Y in EHPPP	116
4.3.7	Zuordnung von Endgruppen in MALDI-ToF-Massenspektren von EHPPP (25)	117
4.3.8	Zuordnung von Endgruppenkombinationen für EHPPP	118
4.3.9	Übersicht – Synthese von EHPPP- <i>b</i> -PS (26)	121
4.3.10	Blockcopolymerzusammensetzungen für EHPPP- <i>b</i> -PS (26)	124
4.3.11	EHPPP-Blockcopolymere in Form von Feststoffen und als Lösung in CHCl ₃	125
4.4.1	GPC-Analyse von P3HT-ethinyl (34)	138
4.4.2	Synthese von P3HT-TIPNO (39)	150/151
4.4.3	Synthese von P3HT-Blockcopolymeren	152/153
4.4.4	P3HT-Blockcopolymere	153-155
4.4.5	P3HT-Blockcopolymere in Form von Feststoffen und als Lösung in CHCl ₃	164
4.4.6	Glasübergangstemperaturen von P3HT- <i>b</i> -PS in Abhängigkeit von P3HT-Segmentlänge	165
4.4.7	Glasübergangstemperaturen von P3HT- <i>b</i> -PS in Abhängigkeit von	166

	Blockcopolymerlänge	
4.4.8	Zuordnung – Umwandlung von PS-BnCl (53) in PS-Azid (54)	173
7.4.1	Kinetik – Polymerisation von Styrol	195
7.4.2	Bestimmung der Blockcopolymerzusammensetzung – Zuordnung der ^1H -NMR-Signale	195

7.4 Auswertung von ^1H -NMR-Spektren

Im Folgenden sind die chemischen Verschiebungen der jeweils zur ^1H -NMR Integration benutzten Signale aufgeführt, welche im Rahmen der Spektrenauswertung miteinander ins Verhältnis gesetzt werden müssen, um den Gehalt an Nebenprodukt in der Alkoxyaminsynthese (Abschnitt 7.4.1), den Monomerverbrauch bei der Polymerisation von Styrol (Abschnitt 7.4.2) bzw. Blockcopolymerzusammensetzungen (Abschnitt 7.4.3) zu berechnen. In Tabelle 7.4.1 symbolisieren die grau hinterlegten Felder die Berechnungsgrundlage.

7.4.1 Bestimmung des Nebenproduktgehaltes in der Alkoxyaminsynthese:



#	Alkoxyamin	Ar =
1	BnC/TIPNO (4)	
2	pBrStTIPNO (16)	

Abb. 7.4.1: Nebenprodukte in der Alkoxyaminsynthese

Hinweis: Sowohl im Falle der Alkoxyamine, als auch im Falle der Nebenprodukte wurden die Bezeichnungen der Diastereomere mit „a“ bzw. „b“ willkürlich festgelegt.

→ Ar = Phenylmethylchlorid (Abb. 7.4.1, #1)

δ in ppm = 4.61 (s, 4H^{3a}), 4.53 (s, 4H^{3b}), 2.97 (m, 2H^{1a}), 2.83 (m, 2H^{1b}), 1.29 (d, 6H^{2a}, J=4.9 Hz), 1.04 (d, 6H^{2b}, J=4.6Hz)

→ Ar = Phenylbromid (Abb. 7.4.1, #2)

δ in ppm = 2.84 (m, 2H^{1a}), 2.73 (m, 2H^{1b}), 1.24 (d, 6H^{2a}, J=4.9 Hz), 0.99 (d, 6H^{2b}, J=4.6Hz)

A) BnC/TIPNO (4)

2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-chlormethyl)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan, beide Diastereomere

δ in ppm = 3.41 (d, 1H), 3.30 (d, 1H)

2,3-Di-(*p*-chlormethyl)phenylbutan, beide Diastereomere

δ in ppm = 2.97 (m, 2H), 2.83 (m, 2H)

B) *p*BrStTIPNO (16)

2,2,5-Trimethyl-3-(1'-(*p*-Brom)phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan, beide Diastereomere

δ in ppm = 3.40 (d, 1H), 3.30 (d, 1H)

2,3-Di-(*p*-Brom)phenylbutan, beide Diastereomere

δ in ppm = 2.84 (m, 2H), 2.73 (m, 2H)

7.4.2 Bestimmung des Monomerverbrauches in kinetischen Untersuchungen:

		Zuordnung	# H	Monomer	Polymer
				δ in ppm	δ in ppm
1		*	1	5.25	1.65-1.25
1'		*	1'	5.76	
2		*	2	6.73	2.0-1.65
3 HC		*	3	7.41	6.8-6.3
4 HC		*	4	7.33	
C=CH		*	5	7.26	7.2-6.85
5					

Tab. 7.4.1: Kinetik - Polymerisation von Styrol (vgl. Abschnitt: 4.4.3.2)

7.4.3 Bestimmung von Blocklängenverhältnissen:

PMMA- <i>b</i> -PS			P3HT- <i>b</i> -PS			PPP- <i>b</i> -PS		
δ in ppm	# H		δ in ppm	# H		δ in ppm	# H	
	PS	PMMA		PS	P3HT		PS	PPP
≈ 7	3	---	6.57-6.45	2	---	6.57-6.45	2	---
3.59	---	3	0.91	---	3	0.86	---	6

Tab. 7.4.2: Bestimmung der Blockcopolymerzusammensetzung - Zuordnung der ^1H -NMR-Signale

8 Literaturverzeichnis

- ¹ L. Deng, P.T. Furuta, S. Garon, J. Li, D. Kavulak, M.E. Thompson, J.M.J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 386-395
- ² L. Boiteau, M. Moroni, A. Hilberer, M. Werts, B. de Boer, G. Hadzioannou, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1543-1548
- ³ M. Behl, E. Hattemer, M. Brehmer, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 503-510
- ⁴ M. Behl, E. Hattemer, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1633
- ⁵ *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering* (Ed.: G. Hadzioannou, P.F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim **2000**
- ⁶ S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 712-739
- ⁷ K.A. Davis, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **159**, Springer, Berlin, **2002**
- ⁸ H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581-3610
- ⁹ C.J. Hawker, G.G. Barclay, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11467-11471
- ¹⁰ G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, *15*, 909-914
- ¹¹ C.J. Hawker, G.G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5245-5254
- ¹² D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929-5939
- ¹³ D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920
- ¹⁴ D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R.M. Waymouth, C.J. Hawker, *Macromolecules* **2000**, *33*, 363-370
- ¹⁵ D.F. Bowman, T. Gilian, K.U. Ingolde, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6555
- ¹⁶ C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688
- ¹⁷ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-637
- ¹⁸ H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021
- ¹⁹ W.H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 952-981
- ²⁰ V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, K.B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711
- ²¹ H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2643
- ²² A.J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660
- ²³ A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649
- ²⁴ M. Rehahn, *Chemie in unserer Zeit* **2003**, *37*, 18-30
- ²⁵ J.V. Graulevicius, P. Strohriegl, J. Pielichowski, K. Pielichowski, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1297-1353
- ²⁶ H.-G. Elias, *Makromoleküle (Band 3): Industrielle Polymere und Synthesen*, 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2001**
- ²⁷ M. Teresa, R. Laguna, J. Gallego, F. Mendicuti, E. Saiz, M.P. Tarazona, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7782-7790
- ²⁸ A. S. Brar, M. Kaur, M.M. Balamurli, S.K. Dogra, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 372-380
- ²⁹ I. Natori, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6017-6024
- ³⁰ A. Lateulade, B. Grassl, C. Dagron-Lartigau, J. François, *Polymer* **2006**, *47*, 2280-2288

- ³¹ T. Kanbara, Y. Yokokawa, K. Hasegawa, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 28-34
- ³² T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, Y. Tsujii, T. Miyamoto, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3050-3052
- ³³ H. Baethge, S. Butz, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 911-916
- ³⁴ S. Possidonio, R.K. Onmori, L.O. Peres, S.H. Wang, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2329-2333
- ³⁵ H. Baethge, S. Butz, G. Schmidt-Naake, *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *267*, 52-56
- ³⁶ J.D. Quinn, R.A. Register, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 556-559
- ³⁷ D. Marsitzky, P. Blainey, K.R. Carter, *Polymer Preprints* **2001**, *42*, 468-469
- ³⁸ H. Mori, H. Ookuma, S. Nakano, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1005-1017
- ³⁹ H. Mori, S. Nakano, T. Endo, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8192-8201
- ⁴⁰ J. Hua, D. Chen, X. Jing, L. Xu, Y. Yu, Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 606-609
- ⁴¹ A.S. Brar, S. Kaur, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1745-1757
- ⁴² H. Mori, H. Ookuma, T. Endo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6925-6934
- ⁴³ P. Kovacic, A. Kyriakis, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *11*, 467-469
- ⁴⁴ T. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1977**, 353
- ⁴⁵ A. Heim, G. Leising, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *118*, 309-312
- ⁴⁶ J. Kowalski, J. Płoszyńska, A. Sobkowiak, *Synth. Met.* **2002**, *130*, 149-153
- ⁴⁷ S. Geetha, D.C. Trivedi, *Synth. Met.* **2005**, *148*, 187-194
- ⁴⁸ S. Bergaoui, A. Haj Saïd, S. Roudesli, F. Matoussi, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4309-4315
- ⁴⁹ H. Wang, R. Jost, F. Wudl, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 800-808
- ⁵⁰ S. Li, Z. Li, X. Fang, G.-Q. Chen, Y. Huang, K. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 2085-2093
- ⁵¹ C. Wang, M. Kilitziraki, J.A.H. MacBride, M.R. Bryce, L.E. Horsburgh, A.K. Sheridan, A.P. Monkman, I.D.W. Samuel, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 217-222
- ⁵² F. Kutzner, *Synthese und Charakterisierung von Monomeren und deren Suzuki-Polykondensation*, Dissertation **2003**, Freie Universität Berlin
- ⁵³ R. Fiesel, U. Scherf, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 445-449
- ⁵⁴ U. Lauter, W.H. Meyer, G. Wegner, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2092-2101
- ⁵⁵ U. Lauter, W.H. Meyer, V. Enkelmann, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2129-2140
- ⁵⁶ J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *Journal of Power Sources* **1997**, *77*, 183-197
- ⁵⁷ G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauf, M. Rehahn, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6962-6965
- ⁵⁸ M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, G. Fytas, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6359-6366
- ⁵⁹ N. Sakai, K.C. Brennan, L.A. Weiss, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8726-8727
- ⁶⁰ L.A. Weiss, N. Sakai, B. Ghebremariam, C. Ni, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12142-12149
- ⁶¹ C. Ni, S. Matile, *Chem. Commun.* **1998**, 755-756
- ⁶² M.B. Goldfinger, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7895-7896
- ⁶³ P.B. Balandia, M.B. Ramey, J.R. Reynolds, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3970-3978
- ⁶⁴ Ch. Baskar, Y.-H. Lai, S. Valiyaveettil, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6255-6260
- ⁶⁵ D.B. Romero, M. Schaer, J.L. Staehli, L. Zuppiroli, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 185-189

- ⁶⁶ I. Colon, D.R. Kelsey, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627-2637
- ⁶⁷ C. Le Ninivin, A. Balland-Longeau, D. Demattei, C. Coutanceau, C. Lamy, J.M. Léger, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 1159-1170
- ⁶⁸ K. Osawa, K. Oshida, T. Nakazawa, T. Nishizawa, T. Ikeda, M. Narita, N. Saito, T. Ito, M. Endo, S. Bonnaly, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 253-256
- ⁶⁹ R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, 2. Auflage, Heidelberg; Berlin: Spektrum, Akad. Verl., **2003**
- ⁷⁰ M. Rehahn, A.D. Schlüter, G. Wegner, W.J. Feast, *Polymer* **1989**, *30*, 1054-1059
- ⁷¹ A.D. Schlüter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533-1556
- ⁷² M. Rehahn, I.U. Rau, *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2225-2238
- ⁷³ R.D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93-116
- ⁷⁴ R.L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, G.G. Miller, H. Eckhardt, L.W. Shacklette, R. Jow, *Electronic Properties of Conjugated Polymers* (Hrsg.: H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth), *Springer Series in Solid State Sciences*, Vol. 76, Springer, Berlin **1987**, 400
- ⁷⁵ J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808-3811
- ⁷⁶ R.S. Loewe, S.M. Khersonsky, R.D. McCullough, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 250-253
- ⁷⁷ R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324-4333
- ⁷⁸ T.A. Chen, R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087-10088
- ⁷⁹ T.A. Chen, R.A. O'Brien, R.D. Rieke, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3462-2463
- ⁸⁰ M.C. Iovu, E.E. Sheina, R.R. Gil, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649-8656
- ⁸¹ E.E. Sheina, J. Liu, M.C. Iovu, D.W. Laird, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3526-3528
- ⁸² R. Benn, R. Mynnot, I. Topalovic, F. Scott, *Organometallics* **1989**, *8*, 2290-2291
- ⁸³ F. Scott, C. Kruger, P. Betz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 113-121
- ⁸⁴ J. Browning, M. Green, B.R. Penfold, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 31-32
- ⁸⁵ M. Jeffries-El, G. Sauvé, R.D. McCullough, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1016-1019
- ⁸⁶ S. Yue, G.C. Berry, R.D. McCullough, *Macromolecules* **1996**, *29*, 933-939
- ⁸⁷ T.A. von Werne, D.S. Germack, E.C. Hagberg, V.V. Sheares, C.J. Hawker, K.R. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3831-3838
- ⁸⁸ J.T. Chen, E.L. Thomas, C.K. Ober, G.P. Mao, *Science* **1996**, *273*, 343
- ⁸⁹ Y. Tu, X. Wan, H. Zhang, X. Fan, D. Lü, X. Chen, Q. Zhou, Chin. *J. Polym. Sci.* **2003**, *21*, 569
- ⁹⁰ R. Bohnert, P. Lutz, H. Finkelmann, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1993**, *14*, 139
- ⁹¹ M. Laus, M.C. Bignozzi, M. Fagnani, A.S. Angeloni, G. Galli, E. Chiellini, O. Francescangeli, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5111
- ⁹² W. Kreuder, W.O. Webster, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 397
- ⁹³ X. Wan, Y. Tu, D. Zhang, Q. Zhou, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 243
- ⁹⁴ P. Gopalan, X. Li, M. Li, C. K. Ober, C.P. Gonzales, C.J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3640
- ⁹⁵ O. Painter, R.K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J.D. O'Brien, P.D. Dapkus, I. Kim, *Science* **1999**, *284*, 1819

- ⁹⁶ J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos, *Science*, **1998**, *181*, 802
- ⁹⁷ M. Imada, S. Noda, A. Chutinan, T. Tokuda, M. Murata, G. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 316
- ⁹⁸ T. Bitzer, *Honeycomb Technology*, Chapman and Hall, London **1997**
- ⁹⁹ R.E. Kesting, *Synthetic Polymer Membranes*, Wiley, New York **1985**
- ¹⁰⁰ Ph. Leclère, V. Parente, J.L. Brédas, B. François, R. Lazzaroni, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 4010-4014
- ¹⁰¹ U. Stalmach, B. de Boer, A.D. Post, P.F. van Hutten, G. Hadzioannou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 428-430
- ¹⁰² G. Klaerner, M. Trollsås, A. Heise, M. Husemann, B. Atthoff, C.J. Hawker, J.L. Hedrick, R.D. Miller, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8227
- ¹⁰³ A. Akar, N. Kizilcan, B. Ustamehmetoglu, D. Colak, A.S. Sarac, C. Colak, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3694-3702
- ¹⁰⁴ M. Kamachi, H.-Q. Guo, A. Kajiwara, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 991-997
- ¹⁰⁵ M. Nowakowska, S. Zapotoczny, A. Karewicz, *Polymer* **2001**, *42*, 1817-1823
- ¹⁰⁶ X.F. Zhong, B. Francois, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 411
- ¹⁰⁷ R. Lazzaroni, Ph. Leclère, A. Couturiaux, V. Parente, B. Francois, J.L. Brédas, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1279-1282
- ¹⁰⁸ V. Francke, H.J. Räder, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 275
- ¹⁰⁹ D. Marsitzky, Th. Brand, Y. Geerts, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 385-389
- ¹¹⁰ G. Widawski, M. Rawiso, B. Francois, *Nature* **1994**, *369*, 387-389
- ¹¹¹ P.K. Tsokalis, E.G. Koulouri, J.K. Kallitsis, *Macromolecules* **1999**, *32*, 9054
- ¹¹² J. Bohrisch, C.D. Eisenbach, W. Jaeger, H. Mori, A.H.E. Müller, M. Rehahn, Ch. Schaller, S. Traser, P. Wittmeyer, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *165*, 1
- ¹¹³ C. Holm, M. Rehahn, W. Oppermann, M. Ballauff, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *166*, 1
- ¹¹⁴ T. Olinga, B. Francois, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 57
- ¹¹⁵ B. Francois, T. Olinga, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 3489
- ¹¹⁶ B. Cesar, M. Rawiso, A. Mathis, B. Francois, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 241-242
- ¹¹⁷ A. de Cuendias, M. Le Hellaye, S. Lecommandoux, E. Cloutet, H. Cramail, *J. Mater Chem.* **2005**, *15*, 3264
- ¹¹⁸ W. Li, T. Maddux, L. Yu, *Macromolecules* **1996**, *26*, 7329-7334
- ¹¹⁹ T. Hayakawa, H. Yokoyama, *Langmuir* **2005**, *21*, 10288-10291
- ¹²⁰ M.A. Hempenius, B.M.W. Langeveld-Voss, J.A.E.H. van Haare, R.A.J. Janssen, S. Sheiko, J.P. Spatz, M. Möller, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798-2804
- ¹²¹ C.P. Radano, O.A. Scherman, N. Stingelin-Stutzmann, C. Müller, D.W. Breiby, P. Smith, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12502-12503
- ¹²² J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R.D. McCullough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 329-332
- ¹²³ M.C. Iovu, R. Zhang, J.R. Cooper, D.M. Smilgies, A.E. Javier, E.E. Sheina, T. Kowalewski, R.D. McCullough, *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1816-1824
- ¹²⁴ M. Jeffries-EL, G. Sauvé, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10346-10352

- ¹²⁵ M.C. Iovu, M. Jeffries-EL, E.E. Sheina, J.R. Cooper, R.D. McCullough, *Polymer* **2005**, *46*, 8582
- ¹²⁶ C.R. Craley, R. Zhang, T. Kowalewski, R.D. McCullough, M.C. Stefan, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, (early view publication) DOI: 10.1002/marc.200800487
- ¹²⁷ M.C. Iovu, M. Jeffries-EL, R. Zhang, T. Kowalewski, R.D. McCullough, *J. Macromol. Sci. Part A* **2006**, *43*, 1991
- ¹²⁸ M.C. Iovu, C.R. Craley, M. Jeffries-EL, A.B. Krankowski, R. Zhang, T. Kowalewski, R.D. McCullough, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4733-4735
- ¹²⁹ B.W. Boudouris, C.D. Frisbie, M.A. Hillmyer, *Macromolecules* **2008**, *41*, 67-75
- ¹³⁰ X. Chen, B. Gholamkhass, X. Han, G. Vamvounis, S. Holdcroft, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1792-1797
- ¹³¹ M. Husseman, E.E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D.G. Benoit, J.L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T.P. Russell, C.J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431
- ¹³² J. Dao, D. Benoit, J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 2161-2167
- ¹³³ L.F. Tietze, T. Eichler, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**
- ¹³⁴ A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1169-1171
- ¹³⁵ S.H. Chanteau, J.M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8750-8766
- ¹³⁶ R. Gujadhur, D. Venkataraman, J.T. Kitigh, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4791-4793
- ¹³⁷ A. Babel, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9835-9840
- ¹³⁸ S. Fleischmann, H. Komber, D. Appelhans, B.I. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1050-1060
- ¹³⁹ T. Krause, W.D. Habicher, M. Messerschmidt, B.I. Voit, *Design. Mon. Pol.* **2003**, *4*, 391-397
- ¹⁴⁰ M.E. Harmon, D. Kuckling, P. Pareek, C.W. Frank, *Langmuir* **2003**, *19*, 10947-10956
- ¹⁴¹ Ed.: J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, **1989**
- ¹⁴² M. Bothe, *Synthese von Nitroxiden und Alkoxyaminen und deren Einsatz in der kontrollierten radikalischen Polymerisation*, Dissertation **2003**, Technische Universität Clausthal
- ¹⁴³ T. Shimoboji, Z.L. Ding, P.S. Stayton, A.S. Hoffman, *Bioconjugate Chem.* **2002**, *13*, 915-919
- ¹⁴⁴ K. Matyjaszewski, B.E. Woodworth, X. Zhang, S.E. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5955
- ¹⁴⁵ T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510
- ¹⁴⁶ C.O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250-6284
- ¹⁴⁷ D.R. Baghurst, D.M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1-47
- ¹⁴⁸ F. Galbrecht, T.W. Bünnagel, U. Scherf, T. Farrell, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 387-394
- ¹⁴⁹ A. Tsami, X.-H. Yang, T. Farrell, D. Neher, E. Holder, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7794-7808
- ¹⁵⁰ M. Remmers, B. Müller, K. Martin, H.-J. Räder, W. Köhler, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1073-1079
- ¹⁵¹ J. Liu, R.S. Loewe, R.D. McCullough, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5777-5785
- ¹⁵² H.-J. Räder, J. Spickermann, M. Kreyenschmidt, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3285-3296
- ¹⁵³ L. Ulmer, G. Torres Garcia, J. Mattay, H. Luftmann, *Eur. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 57-60

- ¹⁵⁴ J. Brandrup, E.H. Immergert, *Polymer Handbook*, 3rd Edition, JohnWiley&Sons **1989**
- ¹⁵⁵ A. Varvoglou, *Synthesis* **1984**, 9, 709-796
- ¹⁵⁶ S. Hugger, R. Thomann, T. Heinzel, T. Thurn-Albrecht, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 932-938
- ¹⁵⁷ H. Higuchi, T. Ishikura, K. Mori, Y. Takayama, K. Yamamoto, K. Tani, K. Miyabayashi, M. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 889-906
- ¹⁵⁸ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467-4470
- ¹⁵⁹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**
- ¹⁶⁰ M. Urien, H. Erothu, E. Cloutet, R.C. Hiorns, L. Vignau, H. Cramail, *Macromolecules* **2008**, 41, 7033-7040