

**Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von
Poly(3-alkylthiophen)en
-Untersuchung der magnetischen Eigenschaften-**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Simon Pelz

aus Wuppertal

Köln

2015

Berichterstatter:

Prof. Dr. Annette M. Schmidt

Prof. Dr. Klaus Meerholz

Tag der mündlichen Prüfung:

16.01.2015

Für meine Frau und unseren Kindern...

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Annette M. Schmidt für das in mich gesetzte Vertrauen und die tatkräftige Unterstützung und Anregungen bei Fragen und Problemen bedanken. Besonders bedanken möchte ich mich für die zahlreichen gebotenen Möglichkeiten zur wissenschaftlichen und beruflichen Entfaltung.

Herrn Prof. Dr. Klaus Meerholz möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken, sowie das große Interesse an diesem Thema. Bedanken möchte ich mich auch für den unkomplizierten Zugang zu vielen analytischen Methoden in seinem Arbeitskreis.

Ich danke allen jetzigen und ehemaligen Kollegen für die tolle Arbeitsatmosphäre, konstruktive Diskussionen und Gespräche und zahlreiche lustige Momente. Dafür fährt man gerne jeden Tag mit der Bahn: Liebe Patti, Alexey, Lisa, Eric, Johanna, Matthias, Marc, Sascha, Nico, Xin Li, Silvio, Katharina, Ahmad, Thorsten, Tristan, Maria, Lidia, Daniel, Lukas: Danke!

Sarah möchte ich für die Unterstützung als „Hiwine“ insbesondere bei den DFT-Berechnungen danken

Meinen Kooperationspartnern Prof. Dr. Klaus Meerholz und seinen Mitarbeitern Christoph Patron und Hanna Krikciokat, sowie Prof Dr. Olav Schiemann und Dr. Hideto Matsuoka danke ich für die spannende und tolle Zusammenarbeit.

Dem NMR-Team von Dr. Schlörer, sowie Ireneus Grzesiak für die XRD-Messungen danke ich für die Unterstützung in der Analytik.

Meinen Eltern und meiner Familie danke ich für die immerwährende Unterstützung und den Rückhalt, den sie mir gegeben haben.

Abstract

In this work, the relationships of the structure of different Poly(3-alkylthiophene)s on physical properties with respect to their magnetic behavior is investigated.

Therefore the influence of different coupling types, which are either head to head (HH) or head to tail (HT), on the planarity of the polymer backbone is investigated by means of DFT calculations. Due to steric repulsion in a HH-coupling, the interring torsion angle is twisted even if the conjugation is prolonged.

Adopting different synthetic strategies, Poly(3-alkylthiophene)s with different regioregularities are synthesized. In addition, the side-chain length is varied as a second structural parameter, using Octyl, Hexyl and Butyl. A theoretical conjugation length L_C is calculated by analyzing the ^1H NMR spectra and the physical properties are referred to this value as the most abundant structural parameter. The structural changes of the polymers are confirmed by optical measurements. With increasing conjugation length a bathochromic shift of the π - π^* -transition in absorption spectra is observed. In addition, a vibronic fine structure in absorption spectra of polymer films with increasing conjugation length is observed, which indicates increased crystallinity. The increased crystallinity with increasing L_C is pointed out by Differential Scanning Calorimetry where increasing melting temperature and melting enthalpy is observed. Secondary, the phase transition temperatures increase with decreasing side chain length, revealing a less flexible polymer with decreasing side chain length.

High frequency ESR spectroscopy is performed and three paramagnetic spinspecies are detected which differ in their nature, local environment and mobility and their ratio depend on the conjugation length. VSM magnetometry, in contrast, shows a superparamagnetic behavior at room temperature, having a strong relationship with the conjugation length as well as with the side chain length. Decreased conjugation length leads to increased saturation magnetization in the case of P3OT and P3HT, but not for P3BT. The relationship of magnetic properties and morphology is further investigated by alternating thermal annealing and magnetization measurements.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Einfluss struktureller Parameter von Poly(3-alkylthiophen)en auf ihre physikalischen Eigenschaften mit besonderem Fokus auf die magnetischen Eigenschaften untersucht.

Der Einfluss verschiedener Verknüpfungstypen von wie head to head (HH) und head to tail (HT) auf die Planarität der Hauptkette wird durch DFT-Kalkulationen untersucht. Aufgrund der sterischen Abstoßung in HH-verknüpften Thiophenringen ist der Torsionswinkel zwischen den Thiophenringen verdreht, auch wenn die Konjugation erweitert wird.

Verschiedene Syntheserouten werden verfolgt, um Poly(3-alkylthiophen)e mit verschiedenen Regioregularitäten zu synthetisieren. Zusätzlich wird als weiterer struktureller Parameter die Länge der Seitenkette von Octyl über Hexyl zu Butyl variiert. Eine theoretische Konjugationslänge L_C wird über die Auswertung der ^1H NMR Spektren berechnet, und die physikalischen Eigenschaften werden mit diesem Parameter korreliert. Die strukturellen Änderungen im Polymer werden durch optische Messungen bestätigt. Mit steigender Konjugationslänge ist eine bathochrome Verschiebung des π - π^* -Überganges in den Absorptionsspektren zu sehen. Zusätzlich tritt eine vibronische Feinstruktur in den Spektren von Polymerfilmen mit steigender Konjugationslänge auf, die auf eine erhöhte Kristallinität hindeuten. Die steigende Kristallinität mit steigendem L_C wird durch DSC Messungen bestätigt, wo eine steigende Schmelztemperatur und eine wachsende Schmelzenthalpie zu beobachten sind. Außerdem steigen die Temperaturen der Phasenübergänge mit sinkender Seitenkettenlänge, was zu steiferen Polymeren führt.

Hochfrequenz ESR Messungen detektieren drei verschiedene paramagnetische Spinspezies welche sich in ihrer Natur, Umgebung und Mobilität unterscheiden, und deren Anteil von der Konjugationslänge abhängt. Im Gegensatz dazu wird bei Magnetisierungsmessungen bei Raumtemperatur ein superparamagnetisches Verhalten beobachtet, welches stark von der Konjugationslänge und der Seitenkettenlänge abhängt. Mit sinkender Konjugationslänge steigt die Sättigungsmagnetisierung für die P3OT- und P3HT-Serie, nicht aber für die P3BT-Serie. Die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Morphologie der Polymere wird weiterhin durch abwechselnde Temperprozesse und Magnetisierungsmessungen untersucht.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	i
1. Einleitung	1
1.1 Halbleitende organische Materialien	1
1.2 Organische Feldeffekttransistoren (OTFT)	3
1.3 Spintronik: Organische Elektronik unter Einfluss eines Magnetfeldes	4
1.4 Konzepte für molekulare (organische) Magnete	6
1.5 Magnetische Eigenschaften von neutralen Polythiophenen	12
1.6 Regioregularität von Poly(3-alkylthiophen)en	13
2. Aufgabenstellung	17
3. Ergebnisse und Diskussion.....	19
3.1 Konzept.....	19
3.2 Geometrieoptimierungen mittels DFT-basierter Berechnungen	23
3.2.1 Geometrieoptimierungen von HT- und HH- Verknüpften 3-Octylbithiophen ..	24
3.2.2 Geometrieoptimierungen am HT-HT-Trimer und am HH-TH-Trimer.....	26
3.2.3 DFT-Geometrieoptimierungen an längeren Oligomeren: Einfluss der Konjugation	30
3.3 Einfluss der Regioregularität auf physikalische Eigenschaften - Statistischer Ansatz..	33
3.3.1 Bestimmung der theoretischen Konjugationslänge und Nomenklatur der untersuchten Polymere	33
3.3.2 Synthese und Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Polymere	37
3.3.3 Untersuchung der optischen Eigenschaften	43
3.3.3.1 UV-vis-Spektroskopie in Lösung	43
3.3.3.2 Photolumineszenzspektroskopie in Lösung	46
3.3.3.3 UV-vis-Spektroskopie von Polymerfilmen.....	49
3.3.4 Untersuchung der morphologischen Eigenschaften	53
3.3.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie.....	53
3.3.4.2 Pulverdiffraktometrie (XRD).....	58
3.3.5 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften.....	63
3.3.5.1 Quasistatische Vibrationsmagnetometrie (VSM)	63
3.3.5.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP MS).....	71
3.3.5.3 Elektronenspinresonanz (ESR)	73
3.3.6 HF-ESR Untersuchungen an ausgewählten Beispielen	80

3.3.7	Organische Feld-Effekt-Transistoren – Bestimmung der Lochmobilität.....	87
3.4	Einfluss der Kristallinität auf magnetische Eigenschaften	90
3.5	HT-Oligomere und P3OTs mit definierter Konjugationslänge	95
3.5.1	Synthese und Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften von kontrollierten HT-Oligomeren und P3OTs	96
3.5.1.1	Synthese von HT-Oligomere	96
3.5.1.2	Synthese der Polymere mit kontr. Konjugationslänge.....	97
3.5.2	Optische Eigenschaften	100
3.5.2.1	UV-vis Absorption in Lösung.....	100
3.5.2.2	Photolumineszenzspektroskopie in Lösung	102
3.5.2.3	UV-vis-Spektroskopie von Polymerfilmen.....	104
3.5.3	Untersuchung der morphologischen Eigenschaften.....	105
3.5.4	Untersuchung der magnetischen Eigenschaften.....	106
4.	Zusammenfassung.....	111
5.	Ausblick	115
6.	Experimenteller Teil.....	117
6.1	Verwendete Chemikalien und Materialien	117
6.2	Analytische Methoden	118
6.3	Synthese und Charakterisierung der Verbindungen	120
6.3.1	Synthese der Monomere – Statistischer Ansatz	121
6.3.2	Synthese der Polymere – Statistischer Ansatz	123
6.3.3	Synthese der Monomere – Ansatz über Maßgeschneiderte Konjugationslängen 129	
6.3.4	Synthese der Polymere – Segmentlängenkontrollierter Ansatz	136
	Literaturverzeichnis.....	I
	Abbildungsverzeichnis	IX
	Verzeichnis der Schemata	XIII
	Tabellenverzeichnis.....	XV

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
Å	Ångström
β	Abkühlrate
χ	magnetische Suszeptibilität
χ_{dia}	Diamagnetische Suszeptibilität
χ_{ini}	Anfangsuszeptibilität
χ_{HH}	Massenanteil einer HH-Diade
χ_{HT}	Massenanteil einer HT-Diade
χ_M	Massenanteil Metall (M = Fe, Ni,Co)
δ	Chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
λ_{max}	Wellenlänge mit der höchsten Absorptions/Emissionsintensität
ν	Frequenz
μ_B	<i>Bohrsches</i> Magneton
μ_e	Magnetischer Moment eines Elektrons
μ_0	Magnetische Feldkonstante
μ_h	Lochmobilität
ω	Torsionswinkel
ρ	Dichte
B	magnetische Flussdichte
ΔB_{PP}	Peak zu Peak Linienbreite
c	Lichtgeschwindigkeit
E	Energie
g	Gyromagnetischer Faktor
g_e	Gyromagnetischer Faktor des freien Elektrons

h	<i>Planck</i> -Konstante
H	magnetische Feldstärke
ΔH_c	Kristallisationsenthalpie
ΔH_m	Schmelzenthalpie
I	Integral
k	Kopplungszahl
k_B	Boltzmannkonstante
$L(\alpha)$	Langevinfunktion
L_C	Konjugationslänge
m	Magnetischer Moment
M	Magnetisierung
M_N	Zahlenmittlere Molmasse
M_S	Sättigungsmagnetisierung
M_W	Gewichtsmittlere Molmasse
N_D	Kopplungsdichte
N_e	Elektronendichte
P	Wahrscheinlichkeit
PDI	Polydispersitätsindex
T	Temperatur
V_D	Drainspannung
V_G	Gatespannung
V_T	Thresholdspannung
Abs	Absorption
B3LYP	Becke, 3 Parameter, Lee-Yang-Parr
°C	Grad Celsius
DBDMH	1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin

DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
Em	Emission
<i>et al.</i>	<i>et altera</i> (lat.: und Mitarbeiter)
eV	Elektronenvolt
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
g	Gramm
G	Gauss
GHz	Gigahertz
Gl	Gleichung
GRIM	Grignardmethatese
GPC	Gelpermeationschromatographie
HF	Hochfrequenz
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (engl. höchstes besetztes Molekülorbital)
HH	<i>head to head</i> (engl. Kopf zu Kopf)
HT	<i>head to tail</i> (engl. Kopf zu Schwanz)
ICP MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LUMO	<i>lowest unoccupied molecule orbital</i> (engl. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	Meter
min	Minute
McC	McCullough
MeOH	Methanol
nm	Nanometer
Norm	Normiert
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OLED	<i>organic light emitting device</i> (engl. organische Leuchtdiode)
OTFT	<i>organic thin film transistor</i> (engl. organischer Feldeffekttransistor)
P3AT	Poly(3-alkylthiophen)
P3BT	Poly(3-butylthiophen)
P3DT	Poly(3-decylthiophen)
P3DDT	Poly(3-dodecylthiophen)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
P3OT	Poly(3-octylbithiophen)
PA	Poly(acetylen)
PANI	Poly(anilin)
PLED	<i>polymer light emitting device</i> (engl. Polymerleuchtdiode)
PP	Poly(phenylen)
ppm	<i>parts per million</i> (engl. Teile von einer Million)
PPy	Poly(pyrol)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
PT	Poly(thiophen)
rc	redoxchemisch
RZ	Rieke-Zink
SOMO	<i>single occupied molecular orbital</i> (engl. einzeln besetztes Molekülorbital)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
TT	<i>tail to tail</i> (engl. Schwanz zu Schwanz)
Vgl	Vergleich
VSM	Quasistatische Vibrationsmagnetometrie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
WW	Wechselwirkung

1. Einleitung

1.1 Halbleitende organische Materialien

Die Entdeckung von leitfähigem Polyacetylen 1977 durch Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa, eröffnete ein neues Forschungsfeld in der Makromolekularen Chemie.^[1-3] Durch eine Behandlung von Poly(acetylen) mit einer geringen Menge an Oxidationsmitteln wie Iod erreichten sie eine starke Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit.^[4] Bis dahin war man der Meinung, dass Kunststoffe aufgrund ihrer chemischen Struktur Isolatoren sind. Konjugierte Polymere besitzen ein ausgedehntes π -System aus konjugierten Doppelbindungen. Je mehr Doppelbindungen in Konjugation stehen, desto näher rücken die Energieniveaus des HOMO und LUMO zusammen und es verringert sich die Bandlücke, wie es in Abbildung 1 anhand von Ethylen bis zu Poly(acetylen) als einfachste konjugierte Verbindung gezeigt wird.^[5]

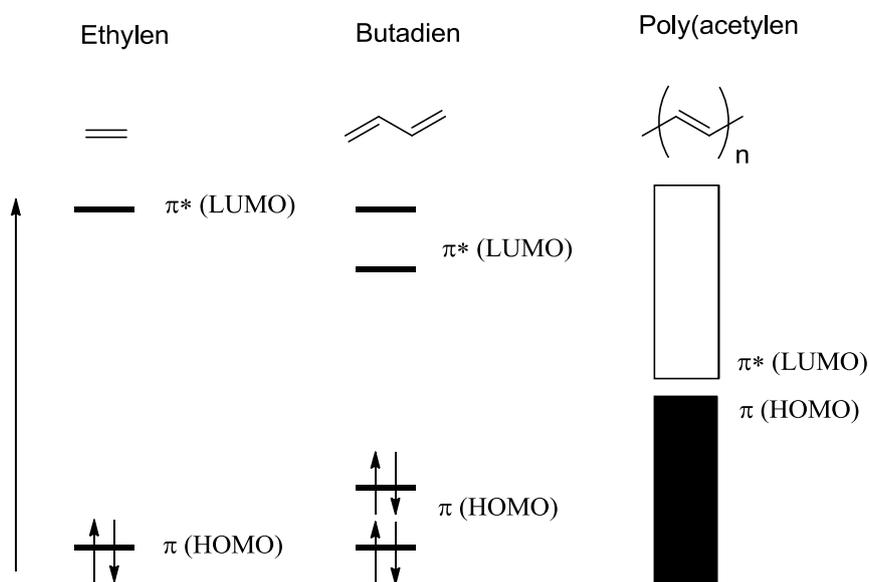


Abbildung 1: MO-Übergang (HOMO-LUMO) mit steigender Konjugation.^[5]

Aufgrund der sogenannten Peierls-Instabilität kommt es zum Aufbrechen des delokalisierten π -Elektronensystems in alternierende Doppelbindungen (Abbildung 2) und es kann ohne Zuhilfenahme von Dotierung keine metallische Leitfähigkeit erreicht werden. Als Peierls-

Instabilität wird die Kopplung der Wellenfunktion der π -Elektronen mit Gitterschwingungsmoden (Phononen) bezeichnet.^[5]

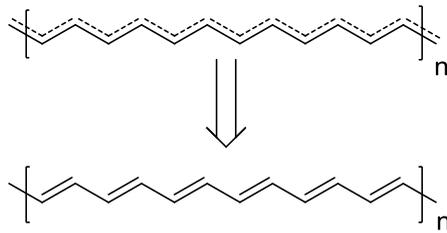


Abbildung 2: Übergang vom Delokalisierten (leitenden) Zustand in ein alternierendes (nichtleitenden) Zustand der π -Elektronen (Peierls-Instabilität).^[5]

Für viele Anwendungen reichen die halbleitenden Eigenschaften jedoch aus, und die Erforschung halbleitender Polymere ebnete den Weg zu einer Reihe von Anwendungen auf dem Gebiet der organischen Elektronik. Die Elektrolumineszenz von Poly(para-phenylenvinyl) (PPV) führte zur ersten PLED (polymer-based light emitting diode), die eine Ergänzung zu den OLEDs (organic light emitting diode) darstellen, und von Sir Richard H. Friend *et al.* veröffentlicht wurde.^[6] Die Entdeckung des ultraschnellen photoinduzierten Elektronentransfer von halbleitenden Polymeren auf organische Akzeptormoleküle, wie z.B. Fullerene (C_{60}), von Serdar Sariciftci und Alan J. Heeger 1992, legte den Grundstein für die Entwicklung von polymeren Photovoltaikzellen und Photodetektoren.^[7] Weitere Anwendungsmöglichkeiten liegen im Bereich der Feldeffekt-Transistoren (FET), die in Kapitel 1.2 genauer behandelt werden oder auch der Polymer-basierten Sensorik. In Abbildung 3 sind die chemischen Strukturen einiger wichtiger Vertreter aufgeführt: Poly(acetylen) (PA), Poly(pyrrol) (PPy), Poly(thiophen) (PT), Poly(phenylen) (PP), Poly(para-phenylenvinyl) (PPV) und Poly(anilin) (PANI).^[8]

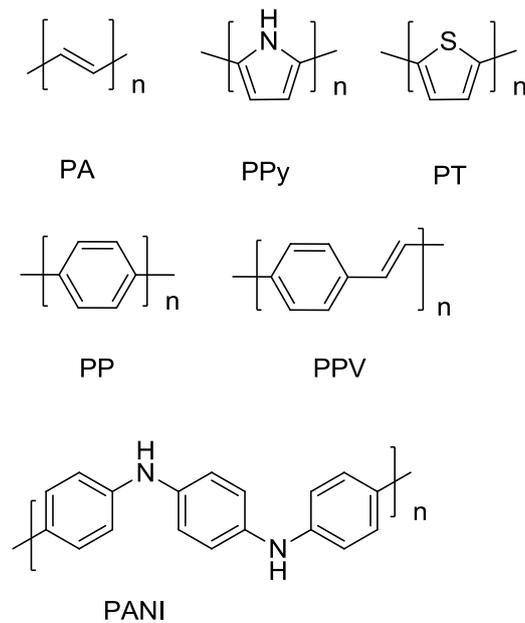


Abbildung 3: Strukturen einiger wichtiger konjugierter Polymere.^[8]

1.2 Organische Feldeffekttransistoren (OTFT)

An organischen Feldeffekttransistoren wurde die letzten drei Jahrzehnte intensiv geforscht, da man sich Vorteile von kostengünstigen Materialien und Prozessierbarkeit (Lösungsbasiert), sowie die Möglichkeit, diese flexibel zu gestalten, gegenüber den herkömmlichen Materialien (z.B.: amorphes Si) erhofft.^[9,10] Organische Feldeffekttransistoren werden üblicherweise in drei verschiedenen Geometrien konstruiert: *top gate* (TG), *bottom gate/bottom contact* (BG/BC) und *bottom gate/top contact* (BG/TC) Abbildung 4.

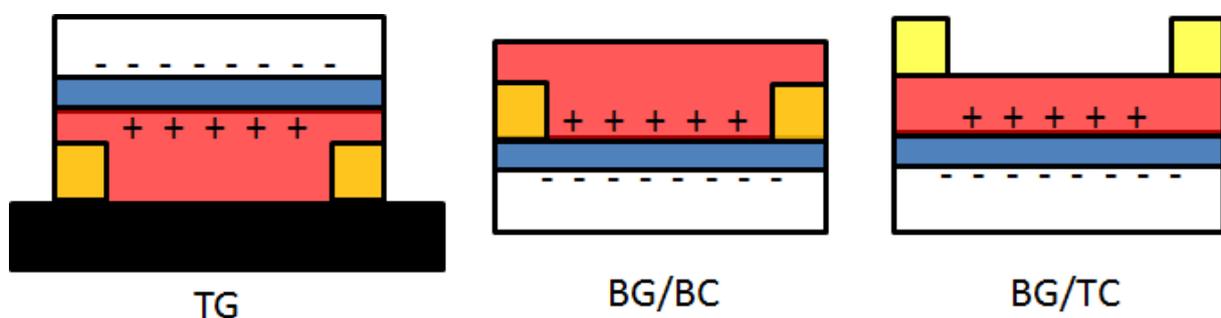


Abbildung 4: Aufbau von OTFTS. links: Top-Gate (TG) Anordnung. Mitte: Bottom-Gate/Bottom Contact (BG/BC). Rechts: Bottom Gate/Top Contact (BG/TC). Schwarz: Substrat. Gold: Source- und Drain Elektroden. Rot: Halbleiterschicht. Blau: Dielektrikum Weiß: Gate Elektrode. Die Ladungen entstehen im Betrieb des p-Modus.

Das Gate besteht aus einem Metall oder aus einem stark gedopten Halbleiter, der mit einer isolierenden Schicht (z.B.: Metalloxide) mit einer Dicke von 200 – 400 nm überzogen ist.^[11] Hierauf wird der Halbleiter. Wird eine Spannung an die Gate-Elektrode angelegt, so werden gegensätzliche Ladungsträger an der Halbleiter/Isolator Grenzschicht akkumuliert (der sogenannte Feldeffekt; Abbildung 4). Die Ladungsträger wandern dann in Abhängigkeit der Drain Spannung V_D . Der Feldeffekt ist in Abbildung 5 noch mal schematisch für den Einsatz von Lochleitern zu sehen. Ausgehend von der Fermi Energie der Source und Drain Elektroden liegt das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) so, dass im Ruhezustand keine beweglichen Ladungsträger vorliegen ($V_G = 0$; Abbildung 5a). Wenn eine negative Gatespannung angelegt wird, entsteht ein großes elektrisches Feld an der Grenzschicht zwischen Isolator und Halbleiter, so dass die energetischen Niveaus des HOMOs und LUMOs angehoben werden (Abbildung 5b). Wenn die Gatespannung groß genug ist, wird das HOMO resonant mit dem Fermi Level und gibt Elektronen ab. Zurück bleiben positiv geladene Löcher (p-Dotierung). Diese Ladungsträger können durch Anlegen der Drainspannung zwischen den Elektroden wandern (Abbildung 5c), wobei die Ladungsträgermobilität unter anderem vom Material abhängt.

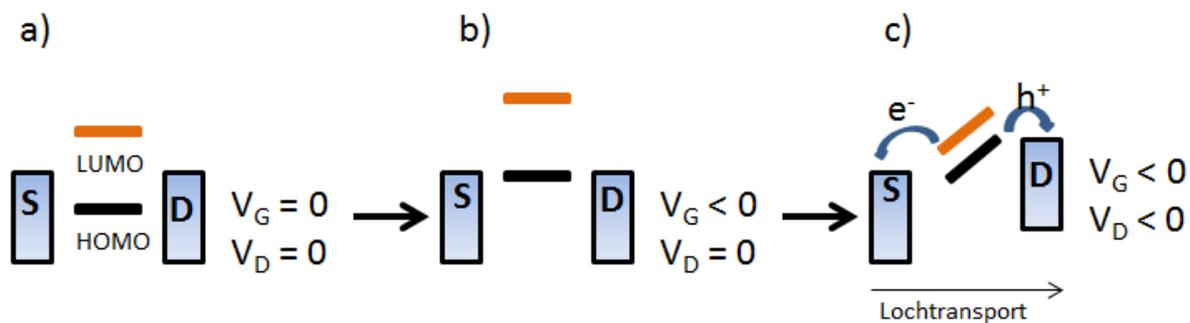


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Feldeffektes im p-Modus eines organischen Feldeffekttransistors.

1.3 Spintronik: Organische Elektronik unter Einfluss eines Magnetfeldes

Neben dem klassischen Einsatz als leitende Materialien werden organische Halbleiter auch zunehmend als Materialien für elektronische Bauteile, die auch das magnetische Moment des Elektrons für die Informations-Darstellung und Verarbeitung nutzen, erforscht (Spintronik).^[12] Aufgrund der langen Spinlebensdauern, und der schnellen Spinrelaxation in organischen Halbleitern sind sie dafür gut geeignet.^[13] Üblicherweise werden Spins in spintronischen Bauelementen durch das Anlegen eines magnetischen Feldes gelesen oder

geschrieben. Daher ist es wichtig zu wissen wie magnetische Felder die physikalischen Eigenschaften von organischen Halbleitern beeinflussen. Bei vielen organischen Halbleitern beobachtet man Effekte, wie einen Magnetfeldabhängigen Photostrom,^[14,15] Photolumineszenz oder Elektrolumineszenz.^[16,17] Ein weiterer für die Spintronik wichtiger Effekt ist die Beeinflussung des elektrischen Widerstandes durch ein magnetisches Feld (*organic magnetoresistance*, OMAR).^[18-21] Diese Beeinflussung kann sowohl negativ, als auch positiv sein und wurde zuerst von Kalinowski *et al.* an einer auf tris-(8-Hydroxyquinolin)aluminium(III) (Alq_3) basierten Leuchtdiode beobachtet, in der ein externes Magnetfeld von 300 mT die Elektrolumineszenz und die Stromstärke um 3% - 5% erhöht.^[18] Der Effekt soll kurz anhand des Bipolaronmodells erklärt werden (Abbildung 6), wobei mittlerweile eine ganze Reihe von Modellen zur Aufklärung aufgestellt wurden.^[19]

Das Bipolaronmodell erklärt den Effekt (OMAR) als das Ergebnis von einer Spinblockierung. Wenn ein Ladungsträger (Polaron) durch den Halbleiter wandert kann es auf ein bereits partiell besetztes Niveau treffen. Wenn diese beiden Ladungsträger den identischen Spin besitzen, so können sie nicht beide dieses Niveau besetzen (Pauli-Prinzip). Wenn sie jedoch einen unterschiedlichen Spin besitzen, so können beide Ladungsträger unter Ausbildung eines Bipolaron dieses Niveau besetzen und es kann ein weiterer Ladungstransport erfolgen.

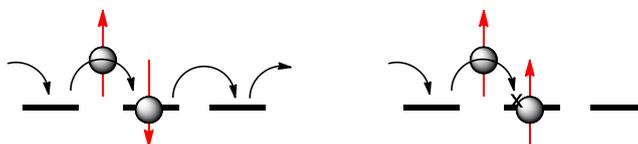


Abbildung 6: Schematische Darstellung der (links) Bipolaron-Bildung von zwei anti-parallelen Spins und des Ladungstransport bzw. der (rechts) Spin-Blockierung von zwei parallel orientierten Spins.^[19]

Wenn kein externes Magnetfeld angelegt ist, so sind die Spins zufällig ausgerichtet, was die Bildung von Bipolaronen erleichtert. Durch ein externes Magnetfeld werden die Spins ausgerichtet, und die Spinblockierung tritt aufgrund der parallelen Spins häufiger auf, was zu einer verschlechterten Leitfähigkeit führt.

1.4 Konzepte für molekulare (organische) Magnete

Die Synthese und Design von organischen Magneten stellt eine große Herausforderung in den Materialwissenschaften dar und galt lange Zeit als unmöglich zu realisieren.^[22] Nach der Heisenberg-Theorie vom Ferromagnetismus aus den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts sind Austauschwechselwirkungen, die für Ferromagnetismus zwingend notwendig sind, nur für d- und f-Elektronen beschrieben.^[23] Organische Magnete haben lediglich s- und p-Orbitale zur Verfügung, in denen sich ungepaarte Elektronen für magnetische Effekte aufhalten. Zusätzlich müssen Mechanismen existieren, wie diese ungepaarten Elektronen untereinander wechselwirken können, um einen ferromagnetischen Effekt zu erzielen. Die Kombination von magnetischen Eigenschaften mit den Vorteilen organischer Materialien, wie z.B. Löslichkeit, Prozessierbarkeit, chemische Diversität und optische Eigenschaften eröffnen jedoch umfangreiche Möglichkeiten für interessante Anwendungen wie z.B. im Bereich der Magnetooptik,^[24] Datenspeicherung,^[25] Spintronik,^[26] oder Sensorik.^[27] Um das Ziel eines organischen Magneten zu realisieren wurden daher verschiedene Konzepte und theoretische Modelle entwickelt, von denen die wichtigsten hier kurz vorgestellt werden.

Eines der ersten Modelle um ferromagnetische Interaktionen zwischen organischen Radikalen zu beschreiben, ist das negative Spindichte-Produkt-Modell von McConnell aus dem Jahr 1963.^[28] In diesem Fall ist ein Kristallgitter konstruiert worden, indem Radikale mit positiver und negativer π -Spindichte gestapelt werden. Je nach Stapelung ist eine ferromagnetische, oder antiferromagnetische Kopplung möglich (Abbildung 7).

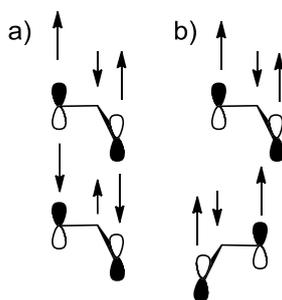


Abbildung 7: Veranschaulichung des Spin-Dichte Modells. a) Symmetrische (Antiferromagnetisch) und b) asymmetrische (Ferromagnetisch) Anordnung zweier Allyl-Radikale.^[26]

Der beschriebene Mechanismus gilt lediglich für Paarweise (2-Dimensional) auftretende ferromagnetische Austauschwechselwirkung. Für eine makroskopische Magnetisierung muss

zusätzlich eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung in der dritten Dimension stattfinden. Hierfür muss eine Spinpaarung verhindert werden. Ein ferromagnetisches Material, basierend auf diesem Modell, ist bisher nicht realisiert worden. Ein Grund hierfür ist die limitierte Anzahl an stabilen Radikalen, die dann auch noch die McConnell-Bedingungen erfüllen müssen.^[26] Selbst stabile Radikale neigen zu Dimerisierungen und anderen Nebenreaktionen, die zu diamagnetischen Spezies führen.^[29]

Im Jahr 1967 führte McConnell ein weiteres Modell, das Charge-Transfer-Komplex-Modell ein.^[30] Hierfür muss ein ionischer Charge-Transfer-Komplex existieren, der nach einer Anregung nicht in den Singulett-Zustand zurückfällt, sondern in einen neutralen Triplett-Zustand. Mit der richtigen makroskopischen Anordnung der ungepaarten Spins ist so eine ferromagnetische Kopplung möglich.^[31]

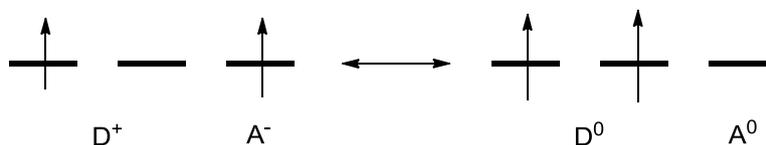


Abbildung 8: Rückfall des angeregten Charge-Transfer-Komplex in einen Triplett-Zustand.^[26]

Basierend auf diesem Modell wurde eine Reihe von Komplexen synthetisiert, die ferromagnetische Eigenschaften zeigen.^[32,33] Ein bahnbrechendes Beispiel stellt $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$, welches makroskopischen Ferromagnetismus unterhalb einer Curietemperatur von 4.8 K zeigt, und das erste Beispiel für einen Magneten mit den Spins in p-Orbitalen ist (Abbildung 9).^[32]

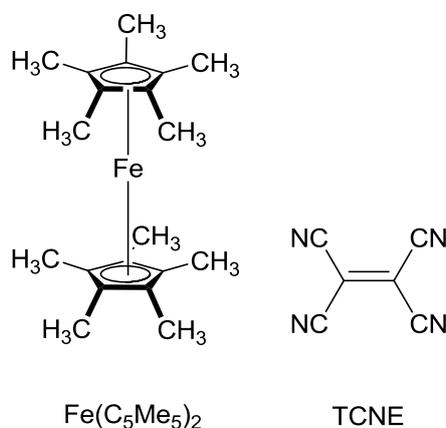


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$.

Eine Reihe weiterer [TCNE] basierter Komplexe wurden synthetisiert und zeigen teilweise beachtliche Curietemperaturen. Als Beispiel soll hier noch $V(\text{TCNE})_{x \cdot y} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit einer Curietemperatur von 400 K genannt werden.^[34] Alle diese Komplexe haben die Gemeinsamkeit, dass weiterhin Übergangsmetalle beteiligt sind, und für ein rein organisches magnetisches Material andere Konzepte verfolgt werden müssen.

Eine Klasse organischer Ferromagnete basiert auf Nitroxidradikale. Diese sind aufgrund ihrer elektronischen Struktur vergleichsweise stabil, und können zusätzlich durch Substituenten stabilisiert werden. *p*-Nitrophenylnitronylnitroxid war das erste rein organische Material, in dem man ferromagnetische Eigenschaften im Bulk gefunden hat (Abbildung 10).^[35] Die Curietemperatur ist jedoch mit 0.65 K sehr tief.

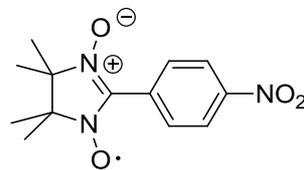


Abbildung 10: *p*-Nitrophenylnitronylnitroxid.

Generell muss im Fall von Nitroxid-basierten organischen Magneten die Strategie verfolgt werden, Moleküle mit großen intramolekularen Spinpolarisationen zu synthetisieren, und die intermolekulare Überlappung der SOMOs (single occupied molecular orbital) der Radikalzentren zu minimieren.^[26]

Während die oben gezeigten Modelle für kleine Moleküle geeignet sind, basiert das topologische Modell von Mataga aus dem Jahr 1968 auf Polyarylcabenen bzw. Polyarylradikalen (Abbildung 11).^[36] Diese rein theoretische Arbeit geht davon aus, dass ein Elektron des divalenten Kohlenstoffs über das π -System delokalisiert ist, während das andere im σ -Orbital verbleibt. Diese nichtbindenden Orbitale sind in ihrer Energie so ähnlich, dass sie gemäß der Hundschen Regel parallel besetzt werden, und so eine ferromagnetische Wechselwirkung möglich wird.^[26]

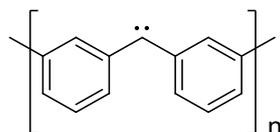


Abbildung 11: Poly(*m*-Phenylene-Carben) Struktur.

Durch das Radikal auf der Wiederholungseinheit lassen sich Moleküle mit einer großen Anzahl an ungepaarten Spins generieren.^[37] Auf diese Weise konnte 2001 das erste Polymer mit 5000 Spins pro Molekül mit einer magnetischen Ordnung unterhalb von 10 K realisiert werden (Abbildung 12).^[38,39]

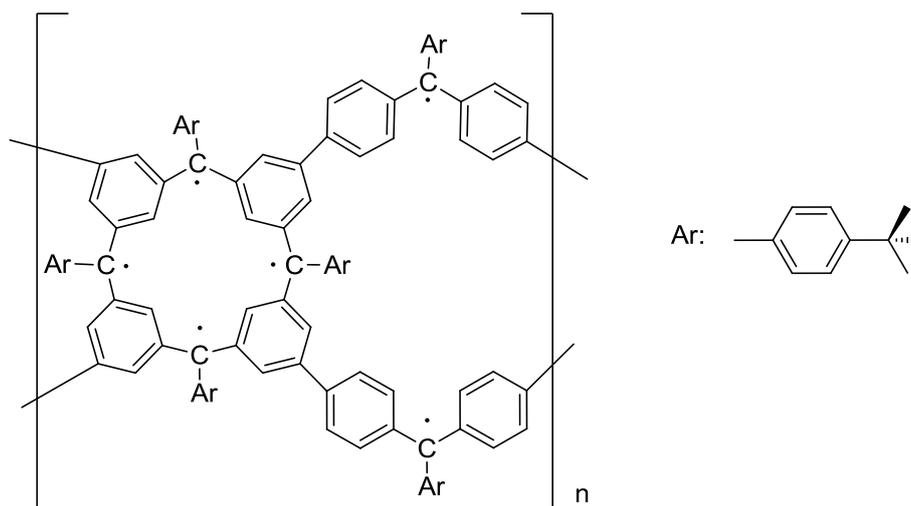


Abbildung 12: High-Spin Polymerradikal mit einer magnetischen Ordnung unterhalb von 10 K.

Ein weiteres für Polymere ausgelegtes Modell basiert auf Polaronen. In diesem, von Fukotome 1987 postulierten Modell wird von alternierenden Polymeren mit einer A-B-A-B Struktur ausgegangen.^[40] Hierbei stellt Block A eine spintragende Spezies (SCU) dar, basierend auf einem konjugierten leitfähigem Segment, welches gedopt werden kann. Block B dient als ferromagnetische Kopplungseinheit (FC). Hierfür eignen sich konjugierte Segmente mit degeneriertem Grundzustand wie z.B. Poly(*m*-phenylen). (Abbildung 13).

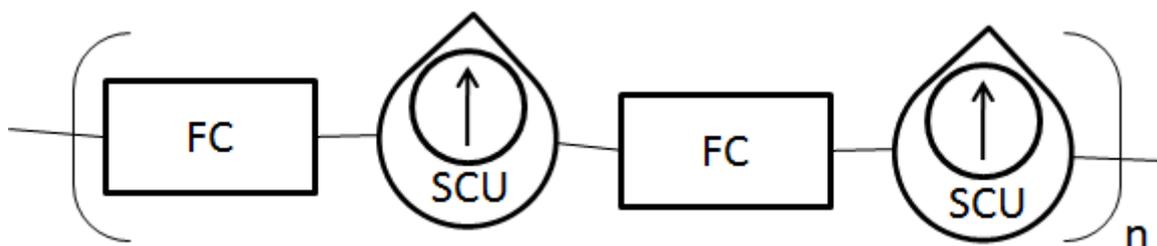


Abbildung 13: Fukotome Modell für Ferromagnetische Wechselwirkung von Polaronen.

Durch diesen Ansatz soll die Schwierigkeit der Stabilität von Radikalen umgangen werden. Die Radikale werden durch Oxidation oder Reduktion nach erfolgter Synthese erzeugt. Im Idealfall ist auf jedem konjugierten Segment ein freies Elektron oder Loch, ein so genanntes Polaron vorhanden. Als ferromagnetische Kopplungseinheit hat sich *m*-Phenylen als besonders effektiv herausgestellt.^[41] Problematisch an diesem Ansatz ist die Tatsache, dass die Formierung von einzelnen ungepaarten Elektronen durch doping nicht trivial ist. Polarone neigen dazu, energetisch stabilere Bipolarone zu bilden. Durch Rekombination zweier Polarone liegen die Spins wieder antiparallel vor, so dass kein magnetischer Moment vorhanden ist. Dennoch zeigen eine Reihe von konjugierten Polymeren durch Doping induzierte ferromagnetische Eigenschaften. Polyanilin, welches als Seitenkette das stabile Radikal TCNQ trägt, zeigt bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten (Abbildung 14).^[42] Auch gedopte Poly(pyrrol)e,^[43–45] und gedopte Poly(3-alkylthiophen)e.^[46–49] zeigen unter bestimmten Bedingungen bei Raumtemperatur superparamagnetisches Verhalten.

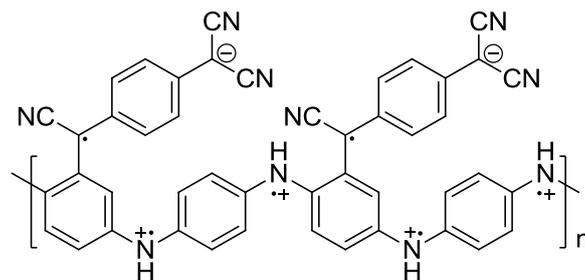


Abbildung 14: Poly(anilin) welches mit TCNQ intrinsisch gedopt ist.

Eine weitere vielversprechende Methode ferromagnetische Wechselwirkungen von Radikalen zu erzielen, ist über partiell gefüllte Orbitale einer Polymerkette, die in einer orthogonalen Geometrie zueinander stehen.^[50] Nach der Hartree-Fock-Band-Theorie wird der ferromagnetische Zustand gegenüber dem antiferromagnetischen und metallischen Zustand energetisch günstiger, wenn die Überlappung von partiell gefüllten Orbitalen Null wird (orthogonal). Außerdem führt die komplette Verdrehung zu unabhängigen Redoxaktiven Subeinheiten, auf denen die Radikale lokalisiert vorliegen.^[51] Dieser Ansatz wurde experimentell von Veciana und Baumgarten *et al.* verfolgt, und es konnte eine Reihe von High-Spin Molekülen synthetisiert werden (siehe Bsp Abbildung 15).^[50,51]

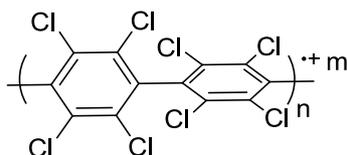


Abbildung 15: Polyradikalkationen auf Basis von Chlorsubstituierten Phenylketten.^[50]

Es konnten große Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Magnete erzielt werden. Die Hauptprobleme liegen in den geringen Curie Temperaturen von wenigen Kelvin, die Langzeitstabilität, so wie die Reproduzierbarkeit. Häufig musste die „Entdeckung“ von Magnetismus in rein organischen Verbindungen revidiert werden, da extrinsische Quellen nicht ausgeschlossen werden konnten.^[52] Die beobachteten magnetischen Effekte sind häufig sehr klein, so dass schon Spuren von Eisen oder andere magnetische Elemente im ppm-Bereich ausreichen würden um den Effekt zu erklären. Quellen für den Eintrag von Spurenelementen sind beispielsweise in der Synthese eingesetzte Katalysatoren. Weiterhin müssen sämtliche Methoden der Präparation sorgsam auf mögliche Einträge überprüft werden. Mit den heute zur Verfügung stehenden analytischen Methoden wie z.B. die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP MS) lassen sich die Konzentrationen von Spurenelementen bis in den ppb-Bereich nachweisen, und sollte standardmäßig durchgeführt werden.

Ein bekannter Vertreter, der in der Literatur kontrovers diskutiert wird, ist Graphen.^[53–55] Immer wieder werden kleine ferromagnetische Effekte in Kohlenstoffbasierten Materialien bei Raumtemperatur gemessen.^[56] Aufgrund einer Vielzahl von theoretischen Arbeiten wird ein intrinsischer Ferromagnetismus in Graphen von der breiten Mehrheit akzeptiert.^[53,55,57] Erklärt wird der auftretende Ferromagnetismus mit der Entstehung von Punktdefekten oder topologischen Liniendefekten.^[55]

1.5 Magnetische Eigenschaften von neutralen Polythiophenen

Interessanterweise wurde vor kurzem (2010) ein magnetischer Effekt in neutralen, ungedopten Polythiophenen mit Alkyl, Alkoxy und Alkylthio-Seitenkette beobachtet (Abbildung 16).^[58]

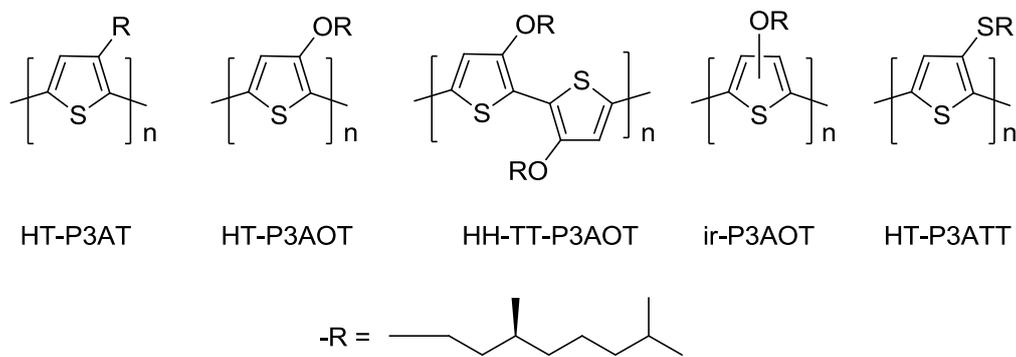


Abbildung 16: Strukturen der P3ATs, die nach Koeckelbergh et al. magnetische Effekte zeigen.^[58]

Bei Raumtemperatur verhalten sich die Proben superparamagnetisch mit einer Sättigungsmagnetisierung von $10^{17} \mu_{\text{B}} \cdot \text{g}^{-1}$, während bei tiefen Temperaturen (2 K) ein ferromagnetisches (hysteretisches) Verhalten beobachtet wird. Während in ihrer ersten Arbeit noch keine Systematik gefunden wurde und der Ursprung und Effekt noch nicht verstanden ist, konnte in weiteren Arbeiten ein Einfluss der Molmasse und der Morphologie beobachtet werden.^[59] Anhand von regioregulären Poly(3-alkylthiophen) (HT-P3AT aus Abbildung 16) mit vier unterschiedlichen Molmassen zeigen sie einen Anstieg der Sättigungsmagnetisierung mit steigender Molmasse, wobei eine Probe nicht diesem Trend folgt. Die Größenordnung der Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur beträgt auch hier $10^{17} \mu_{\text{B}} \cdot \text{g}^{-1}$. Durch eine thermische Behandlung (Aufschmelzen und langsames Abkühlen) konnte die Sättigungsmagnetisierung einer Polymerprobe auf $10^{18} \mu_{\text{B}} \cdot \text{g}^{-1}$ erhöht werden. Basierend auf diesen Ergebnissen postulieren sie, dass die Sättigungsmagnetisierung von dem Anteil planarer Polymerketten gesteuert wird, und die Koerzitivfeldstärke von der Effizienz der intramolekularen π - π -Wechselwirkung.^[59] Bei weiteren Untersuchungen der magnetischen Effekte an neutralen P3ATs mit unterschiedlich großer Seitenkette liegt die Größenordnung der Sättigungsmagnetisierung nur noch bei $10^{16} \mu_{\text{B}} \cdot \text{g}^{-1}$ (Abbildung 17).^[60]

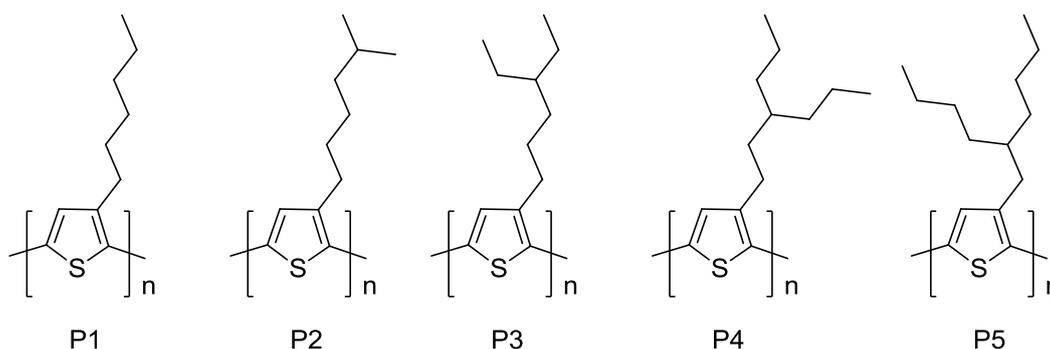


Abbildung 17: chemische Strukturen der von Koeckelbergh et al. untersuchten P3ATs mit unterschiedlichem sterischen Anspruch der Seitenkette.^[60]

Für drei der fünf Polymere steigt die Sättigungsmagnetisierung mit geringer werdendem sterischen Anspruch (P5 zu P3 zu P1). Was in den Arbeiten völlig vernachlässigt wird ist eine Überprüfung, ob es sich um einen intrinsischen magnetischen Effekt handelt, oder ob doch Spuren von Fremdatomen für die Sättigungsmagnetisierung verantwortlich ist. Unter der Annahme, dass die magnetischen Eigenschaften intrinsisch sind, ist dieser Effekt bis heute nicht vollständig geklärt.

1.6 Regioregularität von Poly(3-alkylthiophenen)

Die Substitution an der Position drei des Thiophenrings mit Alkylketten stellt einen Meilenstein in der Entwicklung von lösungsprozessierbaren elektronischen Polymeren dar.^[61] Unsubstituiertes Polythiophen ist nicht löslich, was die Prozessierbarkeit erschwert.

Basierend auf die asymmetrische Substitution des Fünfrings kommt es zu unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten der Thiophenringe. Die beiden Verknüpfungsstellen des Thiophenringes werden Head (Kopf) und Tail (Schwanz) genannt (Abbildung 18).

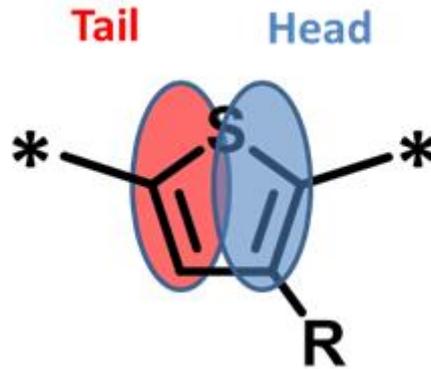


Abbildung 18: Nomenklatur der beiden Verknüpfungspositionen des Thiophenringes.

Es existieren drei verschiedene Möglichkeiten, wie zwei Thiophenringe miteinander verknüpft werden können. Zum einen gibt es die HT-Diade (Head to Tail), zum anderen gibt es die HH (Head to Head) und die TT-Diade (Tail to Tail) (Abbildung 19).

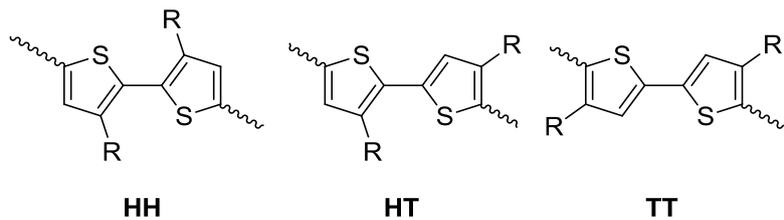


Abbildung 19: Darstellung der drei möglichen Diaden-Verknüpfungen.

Bei der Betrachtung von drei Thiophenringen (Triade) in einer Polymerkette findet man vier verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten. Es können HT-HT-Triaden, TT-HT-Triaden und HT-HH-Triaden und TT-HH-Triaden vorkommen (Abbildung 20).

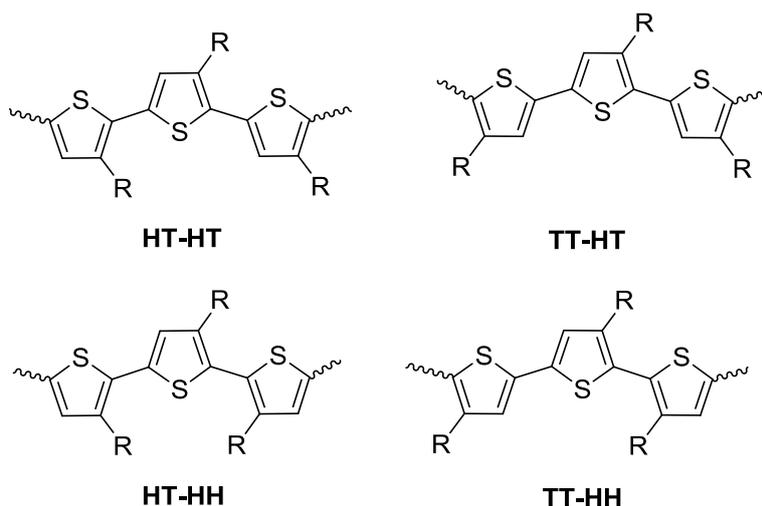


Abbildung 20: Darstellung der verschiedenen Triadenverknüpfungen.

Während nach einer HT-Verknüpfung erneut eine HT-Verknüpfung kommen kann und sich diese Verknüpfungsmöglichkeit unter Entstehung einer regioregulären Hauptkette immer weiter fortsetzen kann, muss nach einer HH-Verknüpfung oder einer TT-Verknüpfung in jedem Fall als nächstes eine andere Verknüpfungsmöglichkeit kommen. Poly(3-alkylthiophene), die eine Vielzahl unterschiedlicher Verknüpfungen aufweisen werden demnach als regioirregulär bezeichnet.

Die Regioregularität in Poly(3-alkylthiophen)en hat einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere. Regioreguläre Polymere haben kleinere Bandlücken und dadurch eine verbesserte Leitfähigkeit. Die Absorption ist rotverschoben und die Kristallinität ist größer als bei irregulären Polymeren.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Poly(3-alkylthiophen)en mit variierender Regioregularität und Substitution und die anschließende Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften. Während viele physikalische Eigenschaften von Polythiophenen, wie z.B. die optischen, thermischen und elektronischen Eigenschaften und ihre Abhängigkeit von der Substitution schon seit langem und ausführlich untersucht wurden, stehen in dieser Arbeit vor allem die magnetischen Eigenschaften im Vordergrund. Die magnetischen Eigenschaften von Polythiophenen in ihrem „neutralen Zustand“ wurden erst vor kurzem beschrieben und über die Ursachen und Mechanismen ist bisher nur sehr wenig bekannt.^[58-60] Durch die gezielte Manipulation der Polymerstruktur sollen physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Bandlücke, die Kristallinität oder die Ladungsträgermobilität beeinflusst werden und mögliche Zusammenhänge mit den magnetischen Eigenschaften aufgedeckt werden.

Die Regioregularität basiert auf der Zusammensetzung von *head to tail* (HT)-Diaden und *head to head* (HH)-Diaden in der einzelnen Polymerkette. Mittels DFT-Kalkulationen soll der Einfluss auf die Struktur der Hauptkette durch unterschiedliche Verknüpfungen untersucht werden. Es soll eine Syntheseroute entwickelt werden, die eine möglichst breite Variation der Zusammensetzung von HT-Diaden und HH-Diaden ermöglicht. Diese Syntheseroute soll universell für verschiedene Seitenketten einsetzbar sein, so dass Serien von Poly(3-alkylthiophen)en mit unterschiedlicher Regioregularität und Seitenkette untereinander verglichen werden können. Die optischen Eigenschaften sollen durch UV-vis-Spektroskopie und Photolumineszenzspektroskopie untersucht werden. Außerdem werden die morphologischen Eigenschaften durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Pulverdiffraktometrie (XRD) untersucht. Die magnetischen Eigenschaften werden durch quasistatische Magnetisierungsmessungen untersucht, aus denen die Anfangsuszeptibilität und die Sättigungsmagnetisierung bestimmt werden können. Hierbei muss gewährleistet sein, dass die gefundenen magnetischen Eigenschaften intrinsisch sind, und nicht durch mögliche Verunreinigungen verursacht werden. Daher soll die Konzentration von Schwermetallverunreinigungen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP MS) bestimmt werden. In Kooperation mit Prof. Olav Schiemann soll durch Elektronenspinresonanzspektroskopie die Natur, die Dichte der Spins und deren

Lokalisation/Delokalisation untersucht werden. Die Bestimmung von Lochmobilitäten in organischen Feldeffekttransistoren in Kooperation mit Prof. Klaus Meerholz gibt zusätzliche Hinweise auf die strukturellen Eigenschaften und deren Einfluss auf die Lokalisation von Ladungsträgern. Der Einfluss der Morphologie auf die magnetischen Eigenschaften soll systematisch durch Tempern mit verschiedenen Abkühlraten der Polymerschmelze und der anschließenden Magnetisierungsmessung untersucht werden.

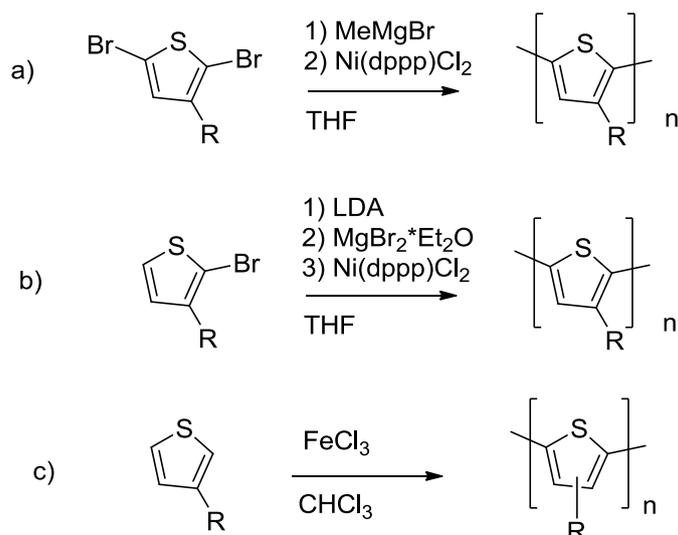
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Konzept

Hauptziel dieser Arbeit ist die Synthese von Poly(3-alkylthiophen)en (P3ATs) mit maßgeschneiderter Regioregularität und unterschiedlicher Substitution, um anschließend den Einfluss dieser strukturellen Parameter auf die physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Durch verschiedene Syntheserouten kann das Verhältnis an HT-Diaden und HH-Diaden in der Polymerkette variiert werden, wobei die Copolymerisation von 2-Brom-3-alkylthiophen und 5-Brom-3,3'-dialkyl-2,2'-bithiophen die Synthese von P3ATs mit maßgeschneiderter Regioregularität ermöglicht. Die Seitenkette wird in ihrer Länge über Octyl, Hexyl und Butyl variiert, was einen zusätzlichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat.

Zunächst wird der Einfluss der unterschiedlichen Diaden (HT, oder HH) auf die Polymerstruktur mittels DFT-basierten Berechnungen theoretisch untersucht. Durch Geometrieoptimierungen des Interring-Torsionswinkel kann die Verdrehung der Polymerkette durch die unterschiedlichen Verknüpfungen quantifiziert werden. Für die Verdrehung der Polymerkette sind zwei Energiebeiträge entscheidend. Zum einen die sterische Abstoßung, die eine HH-Verknüpfung verursacht und in einer Verdrehung resultiert. Zum anderen die Konjugation, die mit der Anzahl an Thiophenringen wächst, und eine planare Anordnung bevorzugt. Durch Geometrieoptimierung von verschiedenen Thiophenoligomeren kann deren Beitrag abgeschätzt werden.

Um P3ATs mit unterschiedlicher Regioregularität herzustellen eignen sich verschiedene Syntheserouten. Literaturbekannt sind unter anderem die McCullough-Route^[62] oder die Grignardmetathesereaktion (GRIM),^[63] die zu hochregioregulären P3ATs mit über 90% HT-verknüpften Thiophenringen führen (Schema 1).



Schema 1: Synthese von hochregioregularen P3ATs mittels a) GRIM-Methode, b) McCulloch-Route. c) Synthese von Regioirregularen P3AT nach Sugimoto.^[63-65]

Regioirreguläre Polymere hingegen lassen sich nach Sugimoto redoxchemisch mit Eisen(III)chlorid herstellen.^[65] Bei diesem Verfahren wird ein Anteil von HT-verknüpften Thiophenringen von 60-80% erreicht.^[66] Diese Syntheserouten werden häufig genutzt, um den Einfluss der Regioregularität auf die physikalischen Eigenschaften zu untersuchen.^[67] Es existieren jedoch kaum Beispiele um die Regioregularität gezielt und über einen breiten Bereich einzustellen.^[68] Daher wird ein neuartiger Ansatz verfolgt, indem zunächst das 3,3'-Dialkyl-2,2'-bithiophen (HH-Dimer) hergestellt wird. Durch Funktionalisierung mit Brom wird ein Monomer erhalten, dass zusammen mit 2-Brom-3-alkylthiophen in einer Rieke-Zink Copolymerisation eingesetzt werden kann (Abbildung 21).^[69]

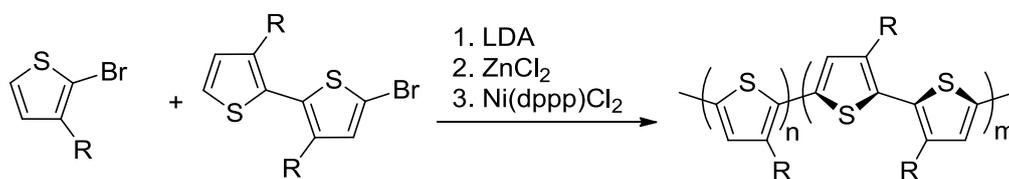
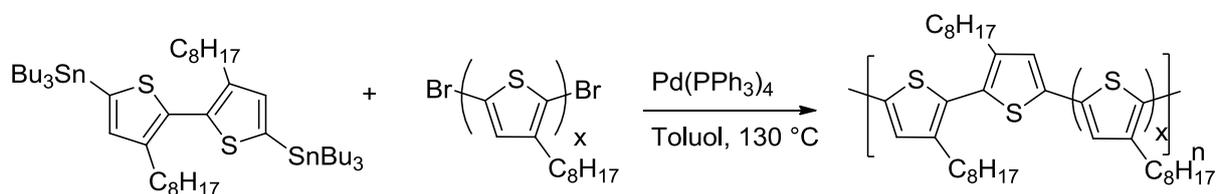


Abbildung 21: Copolymerisation von 2-Brom-3-alkylthiophenen und 5-Brom-3,3'-dialkyl-2,2'-bithiophen nach Rieke Zink.^[70]

Durch den Einsatz von verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen von 2-Brom-3-alkylthiophen und 5-Brom-3,3'-dialkyl-2,2'-bithiophen lässt sich bei gleichbleibender Molmasse die Regioregularität gezielt einstellen. Ein weiterer Vorteil ist der Einsatz von den gleichen Reagenzien, so dass für alle Polymerproben eine ähnliche Zusammensetzung von

Spurenelementen zu erwarten ist. Basierend auf diesen Syntheserouten lassen sich Poly(3-alkylthiophene) mit unterschiedlicher Regioregularität herstellen. Die Seitenkette wird aufgrund der Länge und dem daraus resultierenden sterischen Anspruchs durch Octyl, Hexyl und Butyl variiert. Die Hexyl- und Butyl-Serie wurde im Rahmen einer Masterarbeit von Johanna Nothacker synthetisiert und zum Großteil charakterisiert.^[71]

Während die oben genannten Syntheserouten einen statistischen Einbau von HH-Diaden ermöglichen, werden zusätzliche Polymere mit definierten HT-verknüpften Thiophensegmenten synthetisiert. Hierfür werden zunächst HT-Oligomere synthetisiert und anschließend in einer Stille-Polykondensation zwischen die HH-Dimere eingebaut. Die physikalischen Eigenschaften werden mit denen der statistischen Polymere verglichen.



Schema 2: Stille-Polykondensation von 5,5'-Di(tributyl)zinn-3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophen mit HT-Oligothiophenen zur Herstellung von P3OTs mit kontrollierter Konjugationslänge.

Die Regioregularität der synthetisierten Polymere, die aus der Interpretation der ¹H NMR Spektren ermittelt wird, wird in eine theoretische Konjugationslänge überführt. Die physikalischen Eigenschaften werden im Zusammenhang mit diesem wichtigen Parameter beschrieben. Die Molmasse der Polymere wird mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Der Einfluss der Regioregularität auf die Bandlücke lässt sich mittels UV-vis-Spektroskopie abschätzen. Durch Vergleiche der optischen Bandlücke von den P3ATs und definierten HT-verknüpften Oligothiophenen können die berechneten Konjugationslängen mit den realen Konjugationslängen verglichen werden. Zusätzlich geben die Absorptionsspektren von Polymerfilmen über eine mögliche Feinstruktur Hinweise auf eine geordnete Struktur der Polymerketten.

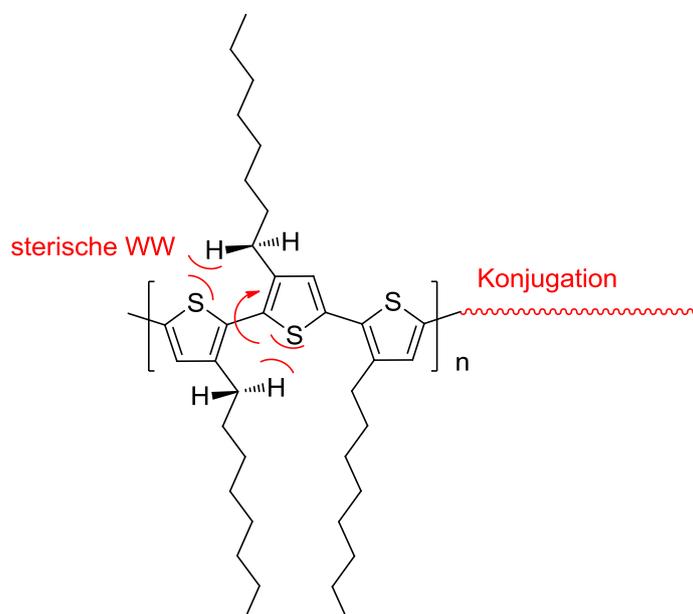
Weitere Rückschlüsse auf die Morphologie lassen sich durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) Experimente ziehen. Hierbei werden Phasenübergänge wie der Glasübergang, das Schmelzverhalten, sowie das Kristallisationsverhalten detektiert. Mögliche Kristallstrukturen lassen sich über Pulverdiffraktometrie (XRD) extrahieren.

Die magnetischen Eigenschaften der hergestellten P3ATs stellen das Kernthema dieser Arbeit dar. Mittels quasistatischer Vibrationsmagnetometrie (VSM) lassen sich zahlreiche physikalische Größen wie die Sättigungsmagnetisierung, die magnetische Suszeptibilität oder das magnetische Moment bestimmen. Um einen extrinsischen Ursprung auszuschließen wird der Gehalt an den am häufigsten vorkommenden magnetischen Elementen (Fe, Co, Ni) durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP MS) bestimmt. Durch Elektronenspinresonanz (ESR) und Lochmobilitätsmessungen in organischen Feldeffekttransistoren lässt sich die Lokalisation/Delokalisation von ungepaarten Spins näher untersuchen.

Basierend auf bisherigen Erkenntnissen sind die magnetischen Eigenschaften von Polythiophenen stark von der Morphologie abhängig. Durch systematische Temperexperimente mit verschiedenen Abkühlraten lässt sich die Morphologie/Kristallinität der Polymere beeinflussen. Durch abwechselnde DSC- und VSM Messungen werden die magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Morphologie betrachtet.

3.2 Geometrieoptimierungen mittels DFT-basierter Berechnungen

In diesem Kapitel werden Geometrie-Optimierungen an verschiedenen Thiophenderivaten diskutiert. Dabei soll einerseits der Einfluss der Konjugation, und andererseits der sterische Einfluss der Seitenketten untersucht werden (Schema 3). Hierbei spielt die Verknüpfung der Thiophenringe, ob in „head to tail“ (HT) oder head to head (HH) Konfiguration, eine wichtige Rolle, da die sterische Wechselwirkung zwischen den α -Wasserstoffatomen der Seitenkette und dem freien Elektronenpaar des Schwefels in einer Verdrehung resultieren kann.^[72]



Schema 3: Schematische Darstellung der Kräfte, die die Konformation bestimmen.

Diese sterische Wechselwirkung ist für HH-verknüpfte Thiophenringe besonders groß, und es stellt sich die Frage, wie stark die Hauptkette dadurch verdreht wird. Dies ist im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften interessant, da nach der Hartree-Fock-Band-Theorie eine ferromagnetische Kopplung von Spins über orthogonale Orbitale möglich ist (Vgl. Kapitel 1.4).^[50]

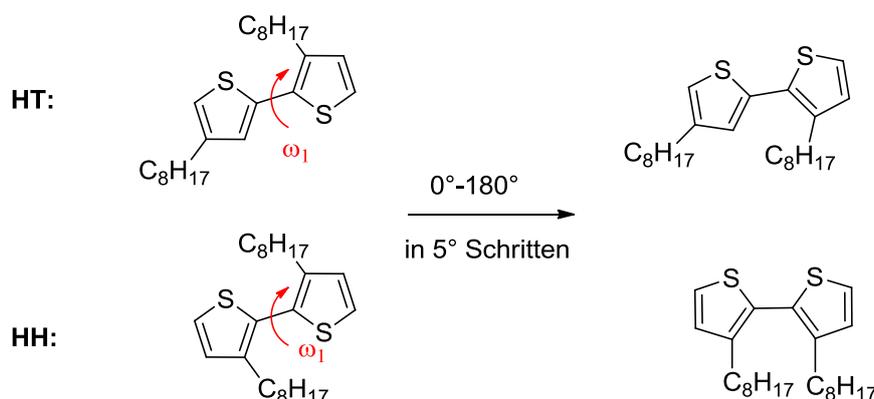
Die untenstehenden Berechnungen wurden nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit der Hybridmethode B3LYP und dem Basissatz 6-31G (d,p), die in Gaussian09 zur Verfügung stehen, berechnet. Die B3LYP-Methode ist für Berechnungen an π -konjugierten Systemen

weit verbreitet.^[73] Raos *et al.* verglich diese Methode mit MP2, CCSD und CCSD(T) anhand des Bithiophen-Torsionsprofil und fand eine gute qualitative Übereinstimmung der Methoden mit leichten Abweichungen der Absolutenergie.^[74] Das B3LYP-Funktional liefert mit dem Basissatz 6-31G (d,p) für Geometrieoptimierungen verlässliche qualitative Ergebnisse bei vertretbarem Rechenaufwand.

3.2.1 Geometrieoptimierungen von HT- und HH- Verknüpften 3-Octylbithiophen

Der größte Teil der theoretischen Berechnungen um P3AT's zu modellieren wurde bisher anhand von unsubstituierten Bithiophenen durchgeführt.^[74-80] Ein Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass die Seitenketten keinen Einfluss auf die für opto-elektronischen Anwendungen wichtigen Eigenschaften haben, jedoch den Rechenaufwand signifikant erhöhen. Sternberg *et al.* konnten zeigen, dass die Seitenketten jedoch durchaus einen Einfluss auf die Torsionsenergie haben.^[81]

Zunächst wurden Geometrieoptimierungen an den beiden Thiophendimeren (HT- und HH-verknüpft mit Octylseitenketten) durchgeführt. Ausgehend vom planaren *anti*-Konformer ($\omega_1=0^\circ$) wurde der Diederwinkel zwischen den beiden Thiophenringen sukzessive in 5° Schritten bis 180° erhöht, wobei das Modell des starren Rotators angewendet wurde (Die Winkel der Seitenkette wurden zunächst optimiert und bei der anschließenden Berechnung eingefroren).



Schema 4: Schematische Vorgehensweise bei der Erstellung der Torsionswinkelabhängigen Energieprofile der beiden Dimer Isomere.

In Abbildung 22 sind die so berechneten Energieprofile der beiden Dimere (HT- und HH-verknüpft) in Abhängigkeit vom Torsionswinkel zu sehen. Hierbei ist zu beachten, dass die Konformation mit der geringsten Energie als Bezug gewählt wurde. Das Minimum des HT-Dimers liegt wie erwartet bei 0° . Wenn die Konjugation komplett unterbrochen ist (90°) ist ein Maximum mit 0.05 eV. Bei 140° befindet sich ein erneutes Minimum mit einer Energie von 0.02 eV. Danach steigt die Energie wieder und erreicht ein weiteres Maximum für die planare *syn*-Konformation bei 180° (0.04 eV), was auf sterische Wechselwirkungen der großen Schwefelatome zurückzuführen ist. Dies bedeutet, dass das HT-Dimer bei Raumtemperatur von -25° bis $+25^\circ$ ($k_B T = 0.0259$ eV) relativ leicht sowohl die Konformationen ändern, als auch die Rotationsbarriere bei 90° überwinden kann. Anders sieht das Energieprofil für das HH-Dimer aus. Aufgrund des sterischen Einflusses den diese Art der Verknüpfung hervorruft, hat die planare *anti*-Konformation bei 0° ein Maximum von 0.20 eV (Abbildung 22 rechts). Erst bei einem Torsionswinkel von 70° erreicht das HH-Dimer seine günstigste Konformation. Bei einer weiteren Verdrehung der Kette steigt die Energie leicht bis zu einem Torsionswinkel von 120° mit einer Energie von 0.03 eV. Demnach ist das HH-Dimer stark verdreht und auch die Konformation bei 90° , welche eine komplette Unterbindung der Konjugation hervorruft, kann angenommen werden. Im Bereich von 120° bis zu einem Winkel von 180° steigt die Energie dann rapide auf $+0.45$ eV. Dies lässt sich durch die Überlagerung der beiden Octylketten bei der planaren *syn*-Konformation erklären (Schema 4). Die Energieunterschiede, die eine HH-Verknüpfung in Abhängigkeit des Torsionswinkels hervorruft, liegen demnach um eine Größenordnung höher, als es bei einer HT-Verknüpfung der Fall ist.

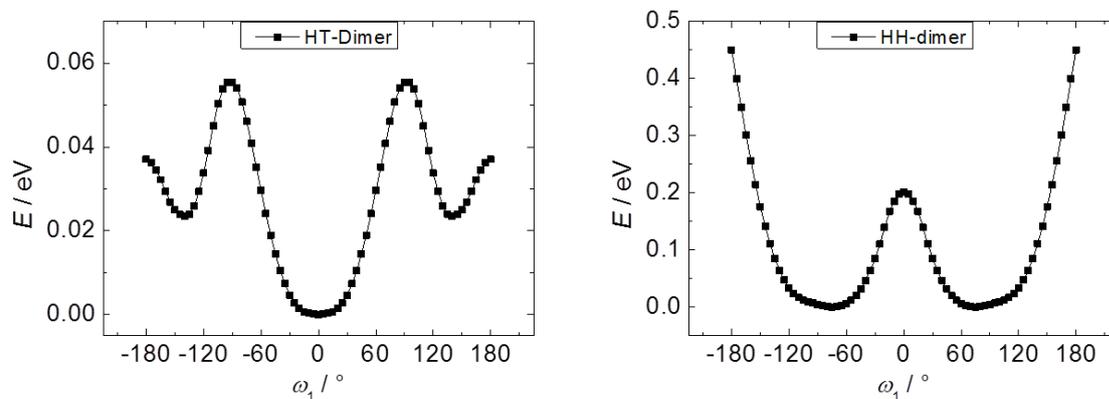
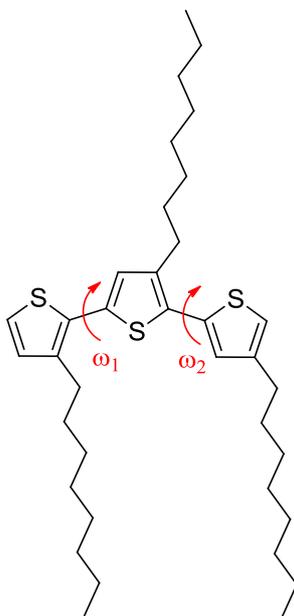


Abbildung 22: Energieprofil von HT (links) und HH (rechts) verknüpften Octylthiophendimeren in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der beiden Ringe (B3LYP 6-31G (d,p)).

3.2.2 Geometrieoptimierungen am HT-HT-Trimer und am HH-TH-Trimer

In diesem Abschnitt werden die Geometrieoptimierungen an zwei verschiedenen Verknüpfungsisomeren von Trimeren diskutiert. Hierbei wurden beide Torsionswinkel zwischen den Thiophenringen variiert, und so eine Hyperpotentialfläche in Abhängigkeit der beiden Torsionswinkel erhalten. Während beim HT-HT-Trimer im Vergleich zum HT-Dimer die Konjugation um einen Thiophenring verlängert wird, und so ein erster Einblick auf den Einfluss der Konjugation auf die Energie erhalten wird, wird bei der Analyse des HH-TH-Trimers die Energieunterschiede der beiden unterschiedlichen Verknüpfungen in einem Molekül direkt verglichen.

Für das HT-HT-Trimer wird der erste Torsionswinkel ω_1 zwischen 0° und 180° variiert, jedoch für jede Optimierung in 15° Schritten eingefroren. In jeder Geometrieoptimierung wurde dann der zweite Torsionswinkel in 15° Schritten zwischen 0° und 360° variiert (Schema 5).



Schema 5: HT-HT-Trimer mit den beiden variierten Torsionswinkeln.

In dem folgenden 3D Diagramm ist die Energie des HT-HT-Trimers in Abhängigkeit der beiden Interring-Torsionswinkel zu sehen. Die Konformation mit der geringsten Energie wurde als Bezug gewählt, welche für das HT-HT-Trimer die planare *anti*-Konformation ist.

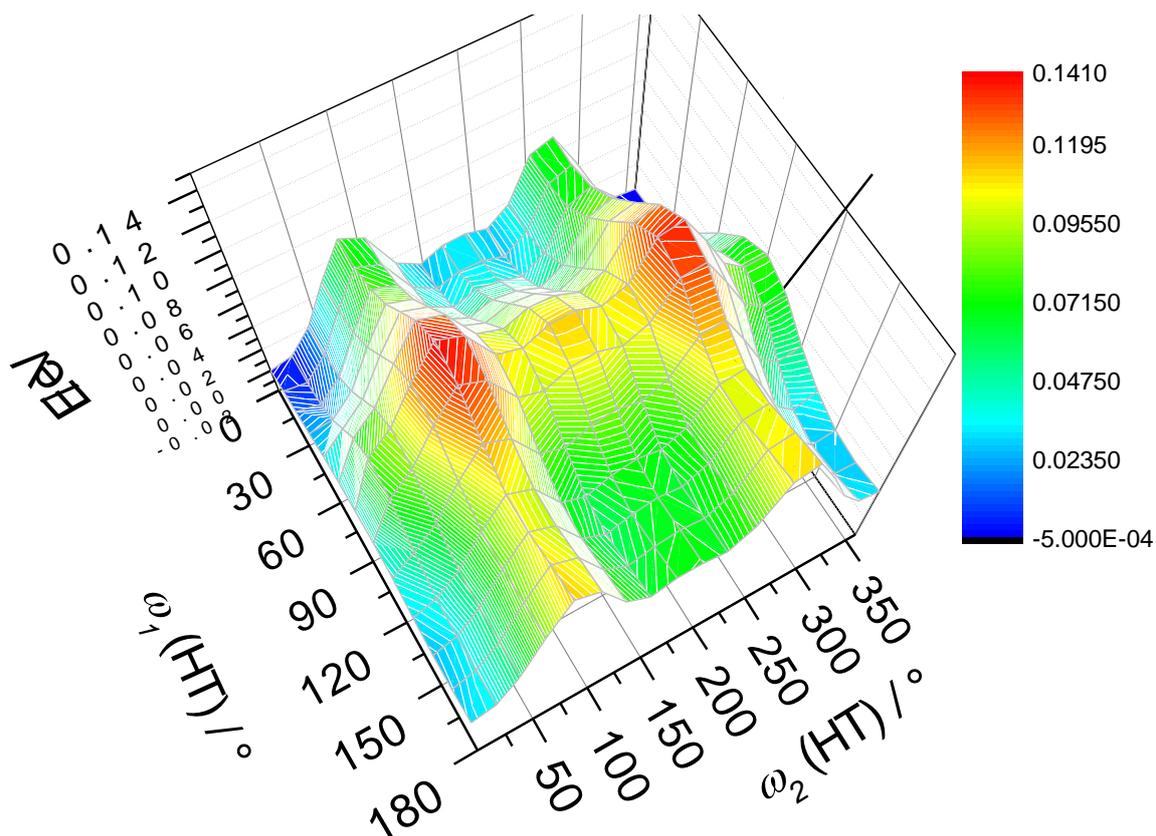
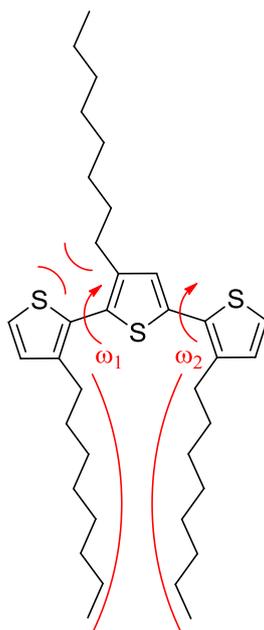


Abbildung 23: Hyperpotentialfläche des HT-HT-Trimers. Als Bezug wurde die Energie mit der geringsten Energie gewählt.

Besonders ungünstig sind Konformationen, in denen beide Torsionswinkel oder einer der beiden 90° , oder 270° annehmen, d.h. bei vollständig unterbrochener Konjugation. Das absolute Energiemaximum liegt bei ~ 0.14 eV und liegt damit höher als beim HT-Dimer (0.04 eV). Hierdurch zeigt sich bereits dass, mit steigender Konjugation die Rotationsbarriere ansteigt.

Für den direkten Vergleich, der beiden verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten wurde in analoger Weise mit dem HH-TH-Trimer verfahren. Hierbei soll auch die Frage geklärt werden, ob zu der sterischen Wechselwirkung zwischen den α -Wasserstoffatomen und dem freien Elektronenpaar am Schwefel auch eine sterische Wechselwirkung der Seitenketten des ersten und dritten Thiophenringes besteht (Schema 6).^[82]



Schema 6: Schematische Vorgehensweise beim HH-TH-Trimer und die beiden möglichen sterischen Effekte.

Aus dem folgenden 3D-Diagramm wird ersichtlich, dass der Einfluss des HH-Torsionswinkel auf die Energie wesentlich größer ist als der Einfluss des HT-Torsionswinkel. Die höchsten Energien erreicht dieses System immer dann, wenn die beiden HH-verknüpften Thiophenringe planar sind, wobei die planare *syn*-Konformation wie beim HH-Dimer energetisch besonders ungünstig ist (E : 0.5 eV). Ein sterischer Einfluss der Seitenkette des dritten Thiophenringes ist nicht ersichtlich. Wie beim HH-Dimer ist eine Verdrehung des HH-Torsionswinkel zwischen 60° und 120° energetisch günstig. Der Einfluss der Rotation des HT-Torsionswinkel (ω_2) auf die Energie ist nicht so ausgeprägt und variiert um eine Größenordnung weniger stark.

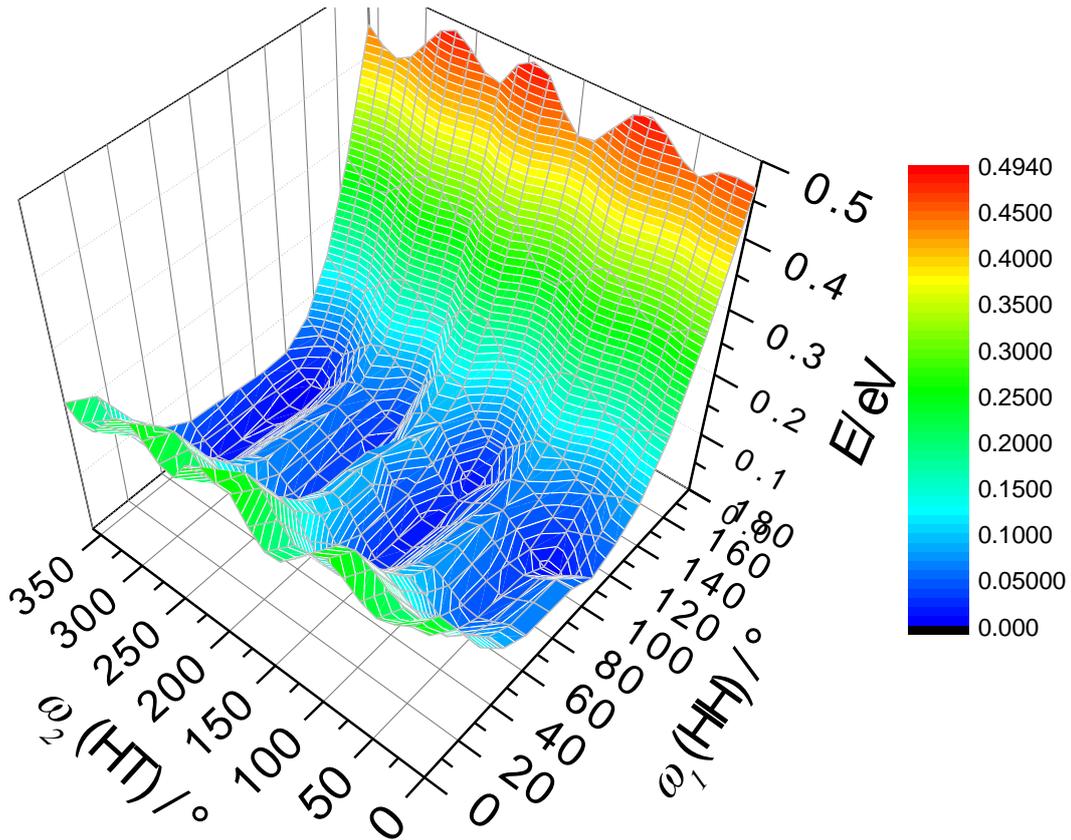


Abbildung 24: Hyperpotentialfläche des HH-TH-Trimers. Als Bezug wurde die Energie mit der geringsten Energie gewählt.

Die günstigsten und ungünstigsten Konformationen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1: Minima und Maxima des HH-TH-Trimers.

	ω_1 (HH) / °	ω_2 (HT) / °	E / eV
Minimum	105	30	0.01
	120	135	0.01
	105	225	0.02
	105	330	0.00
Maximum	180	90	0.49
	180	180	0.49
	180	270	0.49

3.2.3 DFT-Geometrieoptimierungen an längeren Oligomeren: Einfluss der Konjugation

Der Einfluss der Konjugation auf den Interring-Torsionswinkel wurde bereits von Sternberg *et al.* an unsubstituierten und HT-verknüpften Hexyl-substituierten Oligothiophenen untersucht.^[81] Für den unsubstituierten Fall steigt die Rotationsbarriere bei 90° asymptotisch auf 0.16 eV mit erhöhter Anzahl an Thiophenringen. Hierdurch stellt sich die Frage, ob und wann der Energiegewinn durch eine erweiterte Konjugation den sterischen Effekt einer HH-Verknüpfung kompensiert. Hierfür wurde die Konjugation durch weitere Thiophenringe sukzessive erweitert. Zentral stehen erneut die beiden HH- bzw. HT-verknüpften Thiophenringe (Seitenkette: Octyl), deren Torsionswinkel in 10° Schritten von 0° bis 180° berechnet wurden. Alle weiteren Torsionswinkel wurden auf 0° eingestellt und eingefroren, um eine Konjugation zu garantieren (Abbildung 25). Die Annahme, dass sich die einzelnen Torsionswinkel untereinander nicht beeinflussen ist einerseits für die intermolekularen Interaktionen im Festkörper eher unwahrscheinlich,^[83] andererseits würde die Berücksichtigung aller Torsionswinkel den Rechenaufwand erhöhen.

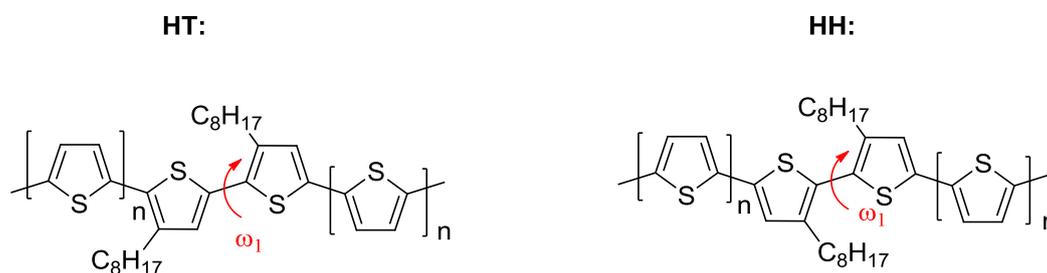


Abbildung 25: Vorgehensweise der Geometrieoptimierung an längeren Oligothiophenen.

Die so erhaltenen winkelabhängigen Energieprofile sind in Abbildung 26 zu sehen. Auch hier wurde als Bezug die Konformation mit der geringsten Energie gewählt. Die Rotationsbarriere bei 90° steigt in dem Fall der HT-Verknüpfung mit zunehmender Anzahl an Thiophenringen und der damit verbundenen erhöhten Konjugation an, wobei der Effekt ab dem Hexamer nur noch geringfügig zu beobachten ist. Die Energiebarriere steigt dabei bis auf 0.12 eV, ein vielfaches von $k_B T$ (0.0259 eV). Das zweite Minimum, welches für das Dimer bei 140° liegt, verschiebt sich 180° und liegt bei 0.03 eV.

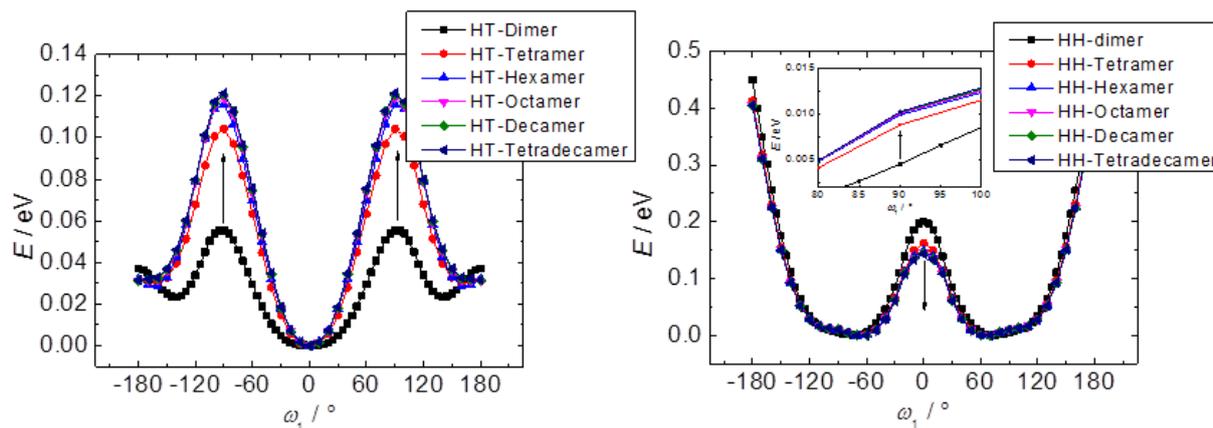


Abbildung 26: Energieprofile der HT (links) und HH (rechts) verknüpften Thiophenoligomere. Die Energie bei 0° wurde auf null gesetzt und die Energien der anderen Winkel entsprechend verschoben.

Das Energieprofil der HH-Serie zeigt wie schon beim Dimer einen anderen Verlauf. Das Minimum liegt bei einem Torsionswinkel von 70° . Die planare syn-Konformation bei einem Torsionswinkel von 0° dagegen ist für alle Oligomere energetisch ungünstig. Die Energie, die für eine Planarisierung aufgebracht werden muss, sinkt jedoch leicht von ~ 0.2 eV für das Dimer auf ~ 0.16 eV für das Tetramer und nähert sich asymptotisch einer Energie von ~ 0.14 eV für das Tetradecamer an.

Ausgehend vom Minimum steigt die Energie mit steigendem Torsionswinkel zunächst leicht bis 120° . Im vergrößerten Ausschnitt des Graphen ist der Bereich um 90° herausgestellt. Ähnlich wie in der HT-Serie steigt die Energie für eine vollständige Konjugationsunterbrechung mit zunehmender Ringanzahl. Die Energie, die dafür aufgebracht werden muss, ist jedoch mit 0.01 eV für das HH-Tetradecamer deutlich unter $k_B T$. Ab einem Torsionswinkel von 120° steigt die Energie rapide bis 180° . In diesem Fall liegen die Alkylketten übereinander, was besonders ungünstig ist.

Der Energiegewinn, der aus der Verdrehung resultiert, sinkt demnach mit steigender Thiophenringanzahl und der damit verbundenen Konjugation leicht. Dieser Effekt wird ab dem Hexamer jedoch minimal.

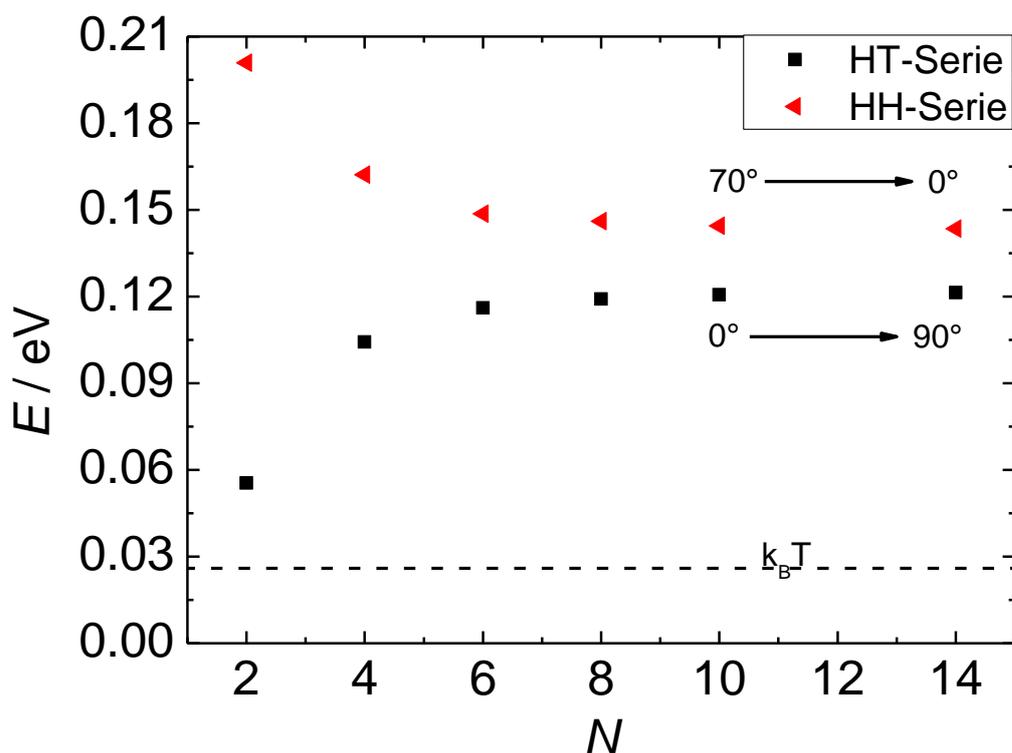


Abbildung 27: Abhängigkeit der Torsionsbarriere von der Anzahl an Thiophenringen. Links: HT-Serie; Rechts HH-Serie.

In Abbildung 27 ist die Torsionsbarriere in Abhängigkeit der Anzahl an Thiophenringen zu sehen. Für die HT-Serie liegen die berechneten Energien in einem ähnlichen Bereich wie bei der HT-verknüpften Hexyl-Oligomerserie von Sternberg *et al.* (0.05 eV - 0.14 eV).^[81] Es ist ein asymptotischer Verlauf zu sehen. In allen Fällen liegt die Energie deutlich oberhalb $k_B T$.

Für die HH-Serie wurde der umgekehrte Fall betrachtet. Hier ist der Energieunterschied aufgetragen, die das Oligomer aufbringen muss, um planar vorzuliegen (70° zu 0°). Dieser Energiebeitrag wird vom Dimer zum Tetramer zunächst kleiner (0.20 eV \rightarrow 0.16 eV). Die Steigung flacht im weiteren Verlauf jedoch deutlich ab und verläuft asymptotisch gegen 0.14 eV für das Tetradecamer, was noch deutlich über der Energie von $k_B T$ liegt.

Die durchgeführten Berechnungen zeigen, dass der Einfluss der Konjugation den sterischen Einfluss einer HH-Kopplung auch für längere Oligomere nicht kompensieren kann. Eine HH-Kopplung ist demnach geeignet, konjugierte HT-Segmente voneinander zu trennen, wobei das Minimum bei 70° liegt und die Konjugation somit nicht komplett unterbrochen ist. Wie groß

der Einfluss auf die Konjugation ist wurde durch die Charakterisierung der optischen und thermischen Eigenschaften untersucht (Siehe Kapitel 3.3.3 und Kapitel 3.3.4).

3.3 Einfluss der Regioregularität auf physikalische Eigenschaften - Statistischer Ansatz

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Regioregularität von P3ATs auf ihre physikalischen Eigenschaften beschrieben. Polymere mit unterschiedlicher Regioregularität wurden durch Polymerisationen synthetisiert, in denen HH-Verknüpfungen in einer statistischen Verteilung in die Polymerkette eingebaut wurden. Durch die Analyse der ^1H NMR Spektren konnte die Regioregularität in eine theoretische Konjugationslänge quantifiziert werden. Die Polymere wurden im Hinblick auf ihre optischen, thermischen, morphologischen und insbesondere magnetischen Eigenschaften hin untersucht.

3.3.1 Bestimmung der theoretischen Konjugationslänge und Nomenklatur der untersuchten Polymere

Die theoretische Konjugationslänge beschreibt die Sequenz an planar verknüpften Thiophenringen, die eine volle Überlappung der p-Orbitale ermöglicht. Durch die Einführung von Alkyl-Seitenketten und den damit verbundenen unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten kommt es zu unterschiedlich starken sterischen Wechselwirkungen. Die Verdrehung der Hauptkette erfolgt durch die sterische Abstoßung des freien Elektronenpaars am Schwefel mit den Wasserstoffatomen am α -Kohlenstoff der Seitenkette.^[72] Während dieser Effekt bei TT-Verknüpfungen nicht auftreten kann, ist er bei HH-Verknüpfungen besonders stark ausgeprägt (Abbildung 28), was in Kapitel 3.2 anhand von theoretischen Berechnungen gezeigt werden konnte. Auch bei einer erweiterten Konjugation ist der Torsionswinkel einer HH-Verknüpfung zwischen 60° und 120° verdreht. Demnach unterbricht oder zumindest stört eine HH-Diade die Konjugation und die theoretische Konjugationslänge besteht aus einer Sequenz von HT- und TT-verknüpften Thiophenringen, die durch HH-Verknüpfungen unterbrochen wird.

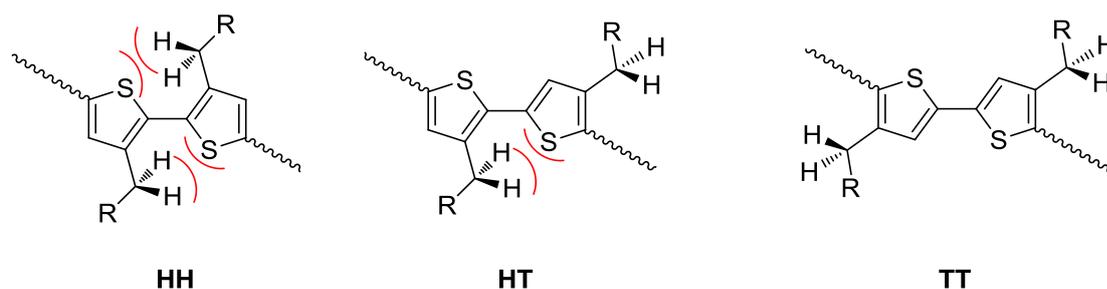


Abbildung 28: Sterischer Einfluss der α -Wasserstoffatome und dem Schwefel in den drei verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten.

Die Bestimmung der theoretischen Konjugationslänge erfolgt über die Auswertung der ^1H NMR Spektren. Die unterschiedliche Verknüpfung kann anhand der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im NMR Spektrum quantifiziert werden, wobei man zwischen Diaden und Triaden unterscheiden kann (Abbildung 29).^[84] Die HT- und HH-Diaden weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen der α -Methylen Protonen auf. Bei der HT-Diade beträgt die chemische Verschiebung 2.80 ppm, für die HH-Diade bei 2.55 ppm. Die TT-Diade hat kein eigenes Signal, da in diesem Fall die Verknüpfung zum nächsten Thiophenring die chemische Umgebung der Seitenketten prägt. Für drei Thiophenringe (Triade) gibt es vier unterschiedliche Verknüpfungsmöglichkeiten, die zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen des aromatischen Protons führen. Das Signal der HT-HT-Triade kommt bei 6.98 ppm, die HT-HH-Triade bei 7.00 ppm, die TT-HT-Triade bei 7.02 ppm und die TT-HH-Triade bei 7.05 ppm.^[84] Da diese Signale sehr eng beieinander liegen und sich überlagern, werden für die Berechnung der theoretischen Konjugationslänge die Signale der Diaden genutzt.

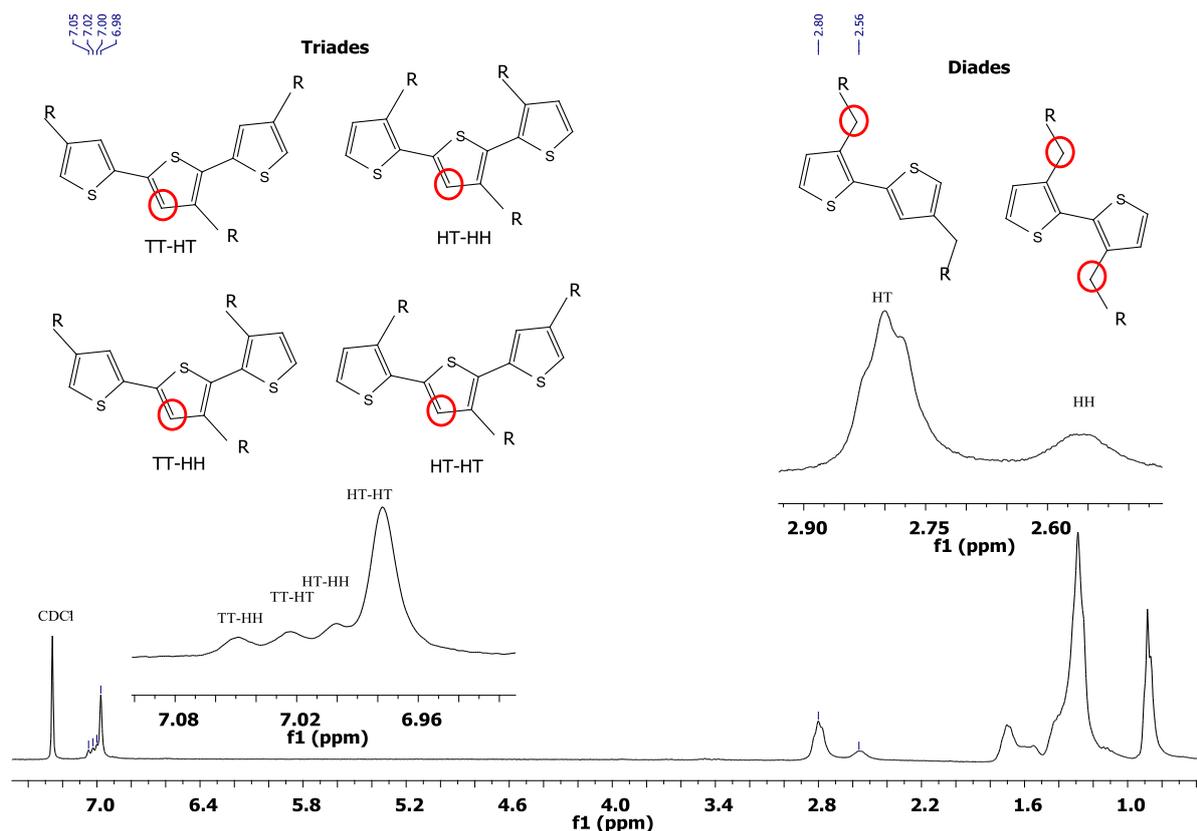


Abbildung 29: ^1H NMR Spektrum von P3OT-10.8 und die Zuordnung der verschiedenen Diaden und Triaden.

Die theoretische Konjugationslänge L_C ist definiert als der Kehrwert der Wahrscheinlichkeit, dass eine HH-Einheit auftritt (P_{HH}).

$$L_C = \frac{1}{P_{HH}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Wahrscheinlichkeit einer HH-Diade ist direkt proportional zum Molenbruch χ_{HH} , d.h. mit steigendem Anteil von HH-Diaden im NMR Spektrum steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass die Konjugation unterbrochen wird.

$$L_C = \frac{1}{\chi_{HH}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Der Molenbruch lässt sich direkt über die Intensitätsverhältnisse der Integrale im ^1H NMR Spektrum berechnen. Der Faktor zwei im Nenner resultiert dabei aus dem Fakt, dass jede HH-Diade doppelt so viel zum Signal beiträgt, wie eine HT-Diade.

$$\chi_{HH} = \frac{I_{HH}}{2 \times (I_{HH} + I_{HT})} \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Verdrehung erfolgt genau zwischen zwei HH-verknüpften Thiophenringen. Zur jeweils anderen Seite können diese Thiophenringe mit der jeweiligen Sequenz in Konjugation treten. Daher muss ein weiterer Ring zur theoretischen Konjugationslänge hinzuaddiert werden. Die Formel, mit der man die theoretische Konjugationslänge direkt aus dem NMR bestimmt lautet demnach:

$$L_C = \frac{2 \times (I_{HH} + I_{HT})}{I_{HH}} + 1 \quad (\text{Gl. 4})$$

Ein gewisser Fehler bei dieser Berechnung resultiert aus der Tatsache, dass auch die Signale der α -Methylen-Protonen der endständigen Thiophenringe ein Signal im Bereich der HH-Diade haben (Abbildung 30).^[85] Dieser Fehler wird mit zunehmendem Molekulargewicht jedoch kleiner. Des Weiteren stellt die theoretische Konjugationslänge nicht die tatsächliche Konjugationslänge dar. Auch bei einer theoretisch unendlich langen Polymerkette von nur HT-verknüpften Thiophenringen wird diese aus entropischen Gründen verknaulen, und so die Konjugation unterbrechen.

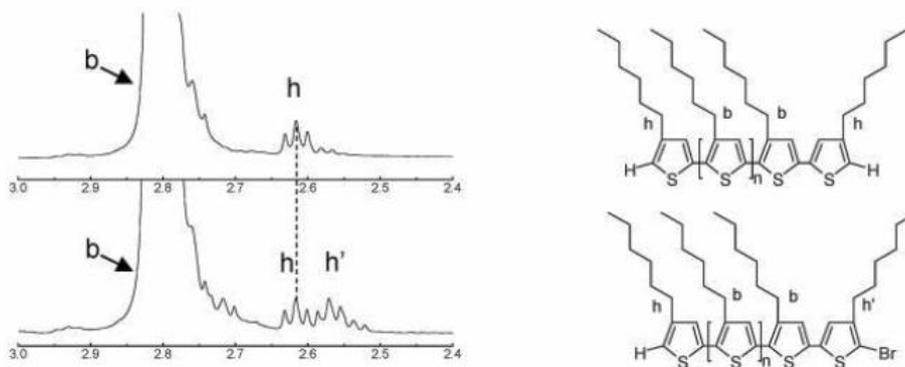


Abbildung 30: Lage der Endgruppen von rr-P3HT im ^1H NMR Spektrum^[85]

Durch die Analyse der ^1H NMR-Spektren lässt sich somit eine theoretische Konjugationslänge berechnen, welche im folgendem als wichtigster Parameter in die Bezeichnung der Polymerproben mit einfließt. Die Bezeichnung der Polymere erfolgt nach:



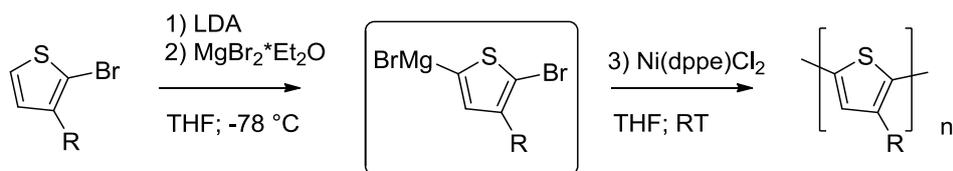
Wobei das A (Alkyl) durch die jeweilige Abkürzung der Seitenkette (O für Octyl, H für Hexyl und B für Butyl) steht.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Polymere

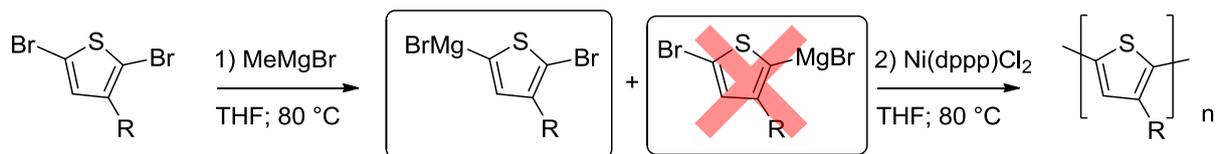
In diesem Abschnitt werden zunächst die verschiedenen Syntheserouten vorgestellt, die für die Herstellung der P3ATs mit unterschiedlicher Regioregularität genutzt wurden. Über die Reaktionsmechanismen wird die Entstehung unterschiedlicher Regioregularitäten erklärt. Die Vor- und Nachteile der Reaktionen werden diskutiert, und zum einen die theoretische Konjugationslänge der synthetisierten Polymere mittels ^1H NMR Spektroskopie und zum anderen die Molmasse durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Ein Teil der Polymere wurde über die McCullough Route^[62] und die GRIM-Methode synthetisiert (Schema 7).^[63] Hierdurch lassen sich hohe Regioregularitäten von über 90% erzielen. Die Monomere für diese Polymerisationen wurden durch die einfache^[86] bzw. zweifache^[87] Bromierung mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) von den entsprechenden 3-Alkylthiophenen nach Literaturvorschriften erhalten. Die McCullough Route erfordert kryogene Temperaturen von $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und im Vergleich zur GRIM Methode längere Reaktionszeiten. Die hohe Regioregularität lässt sich durch die Nickel katalysierte Polymerisation über das *in situ* gebildete bifunktionelle Monomer erklären, dass theoretisch nur HT-Kopplungen zwischen der Bromfunktionalität des einen und der Magnesiumbromidfunktionalität des nächsten Thiophenringes bildet. Die hohe Regioregularität bei der GRIM-Methode lässt sich hingegen nicht so einfach erklären, da bei der Bildung des Grignard-Reagenz zunächst beide Isomere entstehen. Loewe *et al.* untersuchte den Ursprung der Regioregularität und kam zu dem Schluss, dass die Reaktion des einen Isomers kinetisch gehemmt und thermodynamisch nicht favorisiert ist (Schema 7).^[88] In beiden Reaktionen lässt sich die Molmasse über die Katalysatorkonzentration abschätzen, da dieser einem Initiator einer lebenden Polymerisation ähnelt und jedes Katalysatormolekül eine Kette wachsen lässt.^[85] Durch diese Polymerisation konnten Polymere mit einer Konjugationslänge von $\sim 30\text{-}40$ synthetisiert werden, die im Vergleich zur Rieke-Zinc Methode eine relativ hohe Molmasse und eine enge Molmassenverteilung aufweisen (Tabelle 2).

a) McCullough Route

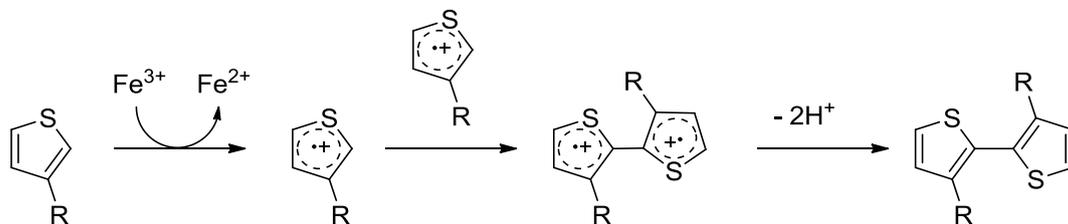


b) GRIM Methode



Schema 7: Synthese von regioregulären P3ATs nach a) McCullough-Route und b) Grim-Methode.^[62,63]

Des Weiteren wurden auch einige Polymere redoxchemisch mit Eisen(III)chlorid mit 3-Alkylthiophenen in einer radikalischen Polymerisation nach Sugimoto hergestellt.^[65] Mit dieser Synthese lassen sich P3ATs mit geringer Regioregularität von 60-80% (basierend auf dem Anteil HH-Diaden) herstellen. Zunächst wird Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert und es entstehen Thiophenradikalkationen. Diese rekombinieren zu bipolaren Thiophendimeren mit anschließender Eliminierung von zwei Protonen und Rearomatisierung (Schema 8).

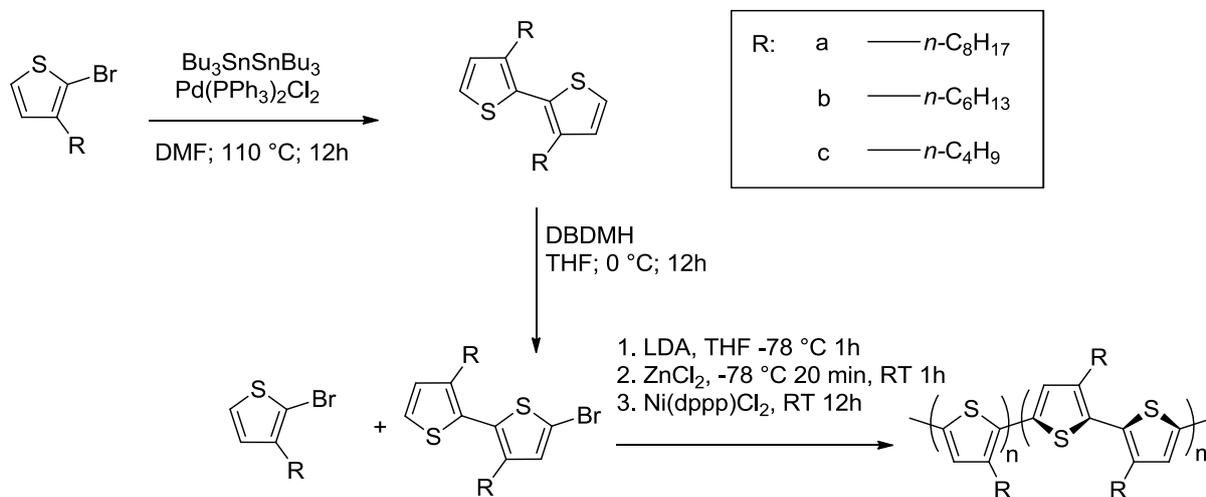


Schema 8: Mechanismus der redoxchemischen Polymerisation von P3AT's.^[89]

Der weitere Verlauf der Reaktion ist nicht vollständig klar, Barbarella *et al.* schlagen für das Kettenwachstum die Bildung neuer Radikalkationen vor,^[89] Andersson *et al.* hingegen schlagen eine Propagation über Carbokationen vor.^[66] Beiden Mechanismen gemein ist die hohe Unspezifität der Bindungsknüpfung, so dass lediglich niedrige Regioregularitäten erreicht werden. Die Regioregularität konnte durch Arbeiten von Andersson *et al.* auf ~80% erhöht werden, indem die FeCl_3 -Suspension langsam zur Monomerlösung getropft wird.^[66] Hierdurch wird das Oxidationspotential über die gesamte Reaktion konstant gehalten, was zu selektiveren Kopplungen führt.^[90] Das Molgewicht lässt sich bei dieser Polymerisation nicht

steuern, und es wurden Polymere mit hohen Polydispersitäten erhalten (Tabelle 2). Der Überschuss an Eisen(III)chlorid und die Tatsache, dass das Produkt im oxidierten Zustand ist, macht eine spezielle Aufreinigung nötig.^[91] Durch den Einsatz von Ammoniak lässt sich das Polymer reduzieren und Eisenverunreinigungen minimieren.^[92] Die Konjugationslänge der so hergestellten Polymere liegt bei 5-10 (Tabelle 2).

Der weitaus größte Teil der Polymere wurde über die Rieke-Zink-Copolymerisation synthetisiert. Hierdurch konnten Polymere hergestellt werden, deren Konjugationslänge auch den Bereich zwischen 10 und 40 abdeckt. Woo *et al.* konnte den hier verfolgten Ansatz, den Einbau des HH-verknüpften Dimers, anhand einem Beispiel zeigen, und so ein Polymer mit 86%iger Regioregularität synthetisieren.^[69] Aus dem Artikel wird jedoch nicht klar, ob die Regioregularität durch einen erhöhten HH-Dimeranteil noch weiter reduziert werden kann. Zusätzlich zum Monomer 2-Brom-3-alkylthiophen wurde als weiteres Comonomer 5-Brom-3,3'-dialkyl-2,2'-bithiophen synthetisiert. Hierfür wurden zunächst nach Xu *et al.* die entsprechenden 3,3'-dialkyl-2,2'-bithiophene durch Stille-Kupplung von 2-Brom-3-alkylthiophenen mit Bis(tributylzinn) hergestellt.^[93] Diese wurden anschließend mit 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin (DBDMH) monobromiert (Schema 7).^[69]



Schema 9: Syntheseroute zu P3ATs mit variabler Regioregularität.

Ähnlich wie bei der McCullough Route werden die bromierten Monomere zunächst metalliert, in diesem Fall jedoch mit Zink. Die anschließende Polymerisation wird durch einen Nickelkomplex katalysiert. Da beide Monomere die gleichen funktionellen Gruppen besitzen, wird eine statistische Verteilung der Zusammensetzung erwartet. Die so hergestellten Polymere der Octyl- und Hexyl-Serie haben vergleichbare Molmassen (M_N ca.

10 000) und enge Molgewichtsverteilungen, während die Polymere der Butyl-Serie aufgrund der schlechten Löslichkeit kleinere Molekulargewichte aufweisen. Abbildung 31 zeigt den Zusammenhang des eingesetzten HH-Bithiophen und der kalkulierten Konjugationslänge.

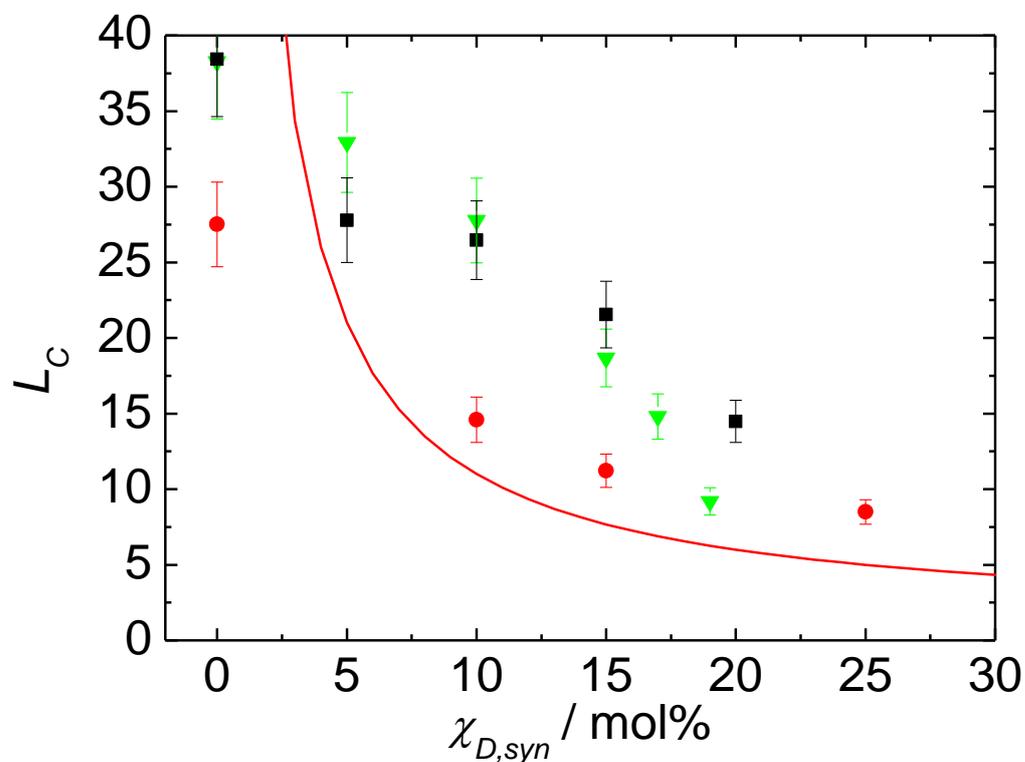
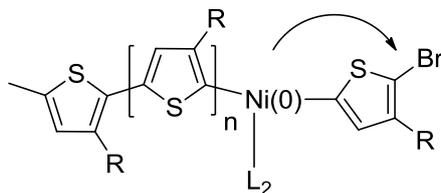


Abbildung 31: Abhängigkeit der theoretischen Konjugationslänge L_C vom eingesetzten HH-Dimer. Grün: P3OT; schwarz: P3HT; rot: P3BT. Die rote Linie zeigt den idealen Verlauf.

Mit steigendem HH-Dimeranteil wird die Konjugationslänge erniedrigt, und für die P3HT- und P3OT-Serie zeigt sich ein ähnlicher Verlauf. Die Polythiophene mit Butylseitenkette zeigen generell kleinere Konjugationslängen. Ein möglicher Grund könnte die niedrigere Molmasse sein, welches den oben genannten Einfluss auf die Berechnung der Konjugationslänge hat. Der beobachtete Verlauf stimmt nicht mit dem erwarteten Verlauf überein. Hierfür kommen mehrere Gründe in Frage. Zum einen ist das Dimer weniger reaktiv als das Monomer, so dass ein regelmäßiger Einbau nicht gewährleistet ist. Des Weiteren wurde von Miyakoshi *et al.* für das Kettenwachstum ein intramolekularer Transfer des Ni(0)-Katalysators zur nächsten Endgruppe vorgeschlagen (Schema 10).^[94] Wird nun das Dimer an den Katalysator koordiniert und anschließend in die Polymerkette eingebaut, so verdoppelt sich die Wegstrecke, die der Katalysator intramolekular zurücklegen muss. Daher ist es gut

möglich, dass der Katalysator nach der reduktiven Eliminierung zunächst in Lösung geht, und das Kettenende erneut aktiviert werden muss.



Schema 10: Intramolekularer Transfer vom Katalysator zum Kettenende.^[94]

Des Weiteren liegt die maximal erreichte theoretische Konjugationslänge bei ca. 40, unabhängig ob die Polymere über die McCullough Route, der GRIM-Methode oder der Rieke-Zinc Methode *ohne* HH-Dimer hergestellt wurden. Dies deutet darauf hin, dass auch in diesem Fall zu einem gewissen Grad HH-Kopplungen eingebaut werden. Als Ursache für diese Fehlkopplungen wird eine teilweise Reorganisation der funktionellen Gruppen über den "Halogen Dance"-Mechanismus vermutet.^[67,95] Hierbei wird das Brom und das Lithium ausgetauscht, und es bildet sich 5-Brom-3-alkyl-2-lithiumthiophen, welches mit dem reaktiven Ende der Polymerkette eine HH-Bindung eingeht.

Um sämtliche Proben miteinander vergleichen zu können, wurden alle Proben einem speziellen Aufarbeitungsprozess unterzogen (Siehe Kapitel 6). Dieses soll außerdem sicherstellen, dass nahezu alle Metalle wie z.B. Nickel vom Katalysator entfernt werden.^[96]

Ein Überblick über sämtliche Proben, deren Herstellungsverfahren, NMR-Charakterisierung, und deren Molgewichte enthält die folgende Tabelle.

Tabelle 2: Übersicht der synthetisierten P3ATs mit verschiedenen Seitenketten (O: Octyl, H: Hexyl, B: Butyl) und unterschiedlicher Konjugationslänge L_C . $\chi_{HH,syn}$: Comonomerfraktion des HH-Dimer in der RZ-Polymerisation. $\chi_{HH,NMR}$: Molenbruch der HH-Diade, bestimmt aus NMR. M_n : Zahlenmittlere Molmasse. M_w : Gewichtmittlere Molmasse. PDI: Polydispersitätsindex M_w/M_n .

Probe	Pol. methode	$\chi_{HH,syn}$ [%]	$\chi_{HH,NMR}$ [%]	L_C	M_n	M_w	PDI	Pol. Grad bas. M_n
P3OT-5.9	rc	-	41	5.9	7700	109000	14.2	40
P3OT-10.8	rc	-	20	10.8	34500	220400	6.4	177
P3OT-9.2	RZ	19	24	9.2	8,700	18456	2.1	45
P3OT-14.8	RZ	17	15	14.8	9,400	10800	1.1	49
P3OT-18.7	RZ	15	11	18.7	11,800	24600	2.1	61
P3OT-27.8	RZ	10	7	27.8	8,400	14000	1.7	43
P3OT-32.9	RZ	5	6	32.9	10,800	25500	2.4	55
P3OT-38.3	RZ	0	5	38.3	10,300	22500	2.2	53
P3OT-33.6	McC	-	6	33.6	23700	46800	2.0	122
P3OT-38.0	GRIM	-	5	38.0	25000	46600	1.9	129
P3HT-5.8	rc	-	42	5.8	9900	75300	7.6	60
P3HT-14.5	RZ	20	15	14.5	5300	6300	1.2	26
P3HT-21.6	RZ	15	10	21.6	8300	12100	1.5	50
P3HT-26.5	RZ	10	8	26.5	7500	11500	1.5	45
P3HT-27.8	RZ	5	7	27.8	10700	16700	1.6	64
P3HT-38.4	RZ	0	5	38.4	11300	21100	2.0	61
P3BT-7.7	rc	-	30	7.7	15500	155200	6.8	108
P3BT-8.5	RZ	25	27	8.5	5200	8400	1.6	37
P3BT-11.2	RZ	15	19	11.2	3600	5300	1.4	26
P3BT-14.6	RZ	10	15	14.6	7600	12500	1.7	55
P3BT-27.5	RZ	0	7	27.5	5200	8700	1.7	38

3.3.3 Untersuchung der optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der P3ATs wurden mithilfe von UV-vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowohl in Lösung, als auch im Polymerfilm untersucht. Da die Konjugation einen großen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden hat lassen sich die theoretisch berechneten Konjugationslängen überprüfen. Die optischen Eigenschaften von Polythiophenen sind bereits gut untersucht, da sie auch für optoelektronische Bauteile eine wichtige Rolle spielen.^[97] Es ist bekannt, dass regioreguläre Poly(3-alkylthiophene) bei höheren Wellenlängen Licht absorbieren, als ihre irregulären Isomere.^[70] Während HT-verknüpfte P3ATs sich planar anordnen können und so konjugiert sind, stört eine HH-Verknüpfung diese Konjugation aufgrund der Verdrehung, die aus dem sterischen Einfluss der Alkylketten resultiert (siehe Kapitel 3.2). Dieses Wissen wurde auch schon genutzt, um die Farbe der Photo- und Elektrolumineszenz gezielt einzustellen.^[98]

3.3.3.1 UV-vis-Spektroskopie in Lösung

Abbildung 32a-c zeigt die Absorptionsspektren von einigen P3ATs mit unterschiedlicher Seitenkette und unterschiedlicher Konjugationslänge in Lösung (CHCl_3). Der π - π^* -Übergang der P3ATs liegt im Bereich zwischen 350 und 550 nm in Form einer breiten Bande ohne erkennbare Feinstruktur. Oberhalb von 600 nm sind keine charakteristischen Banden von Polaronen und Bipolaronen zu sehen, was als Indiz für einen „neutralen“ Zustand gesehen werden kann.^[99] Mit steigender Konjugationslänge ist eine zunehmende bathochrome Verschiebung zu beobachten und zwar für alle drei untersuchten Seitenketten. Abbildung 32d fasst die Abhängigkeit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums von der theoretischen Konjugationslänge zusammen.

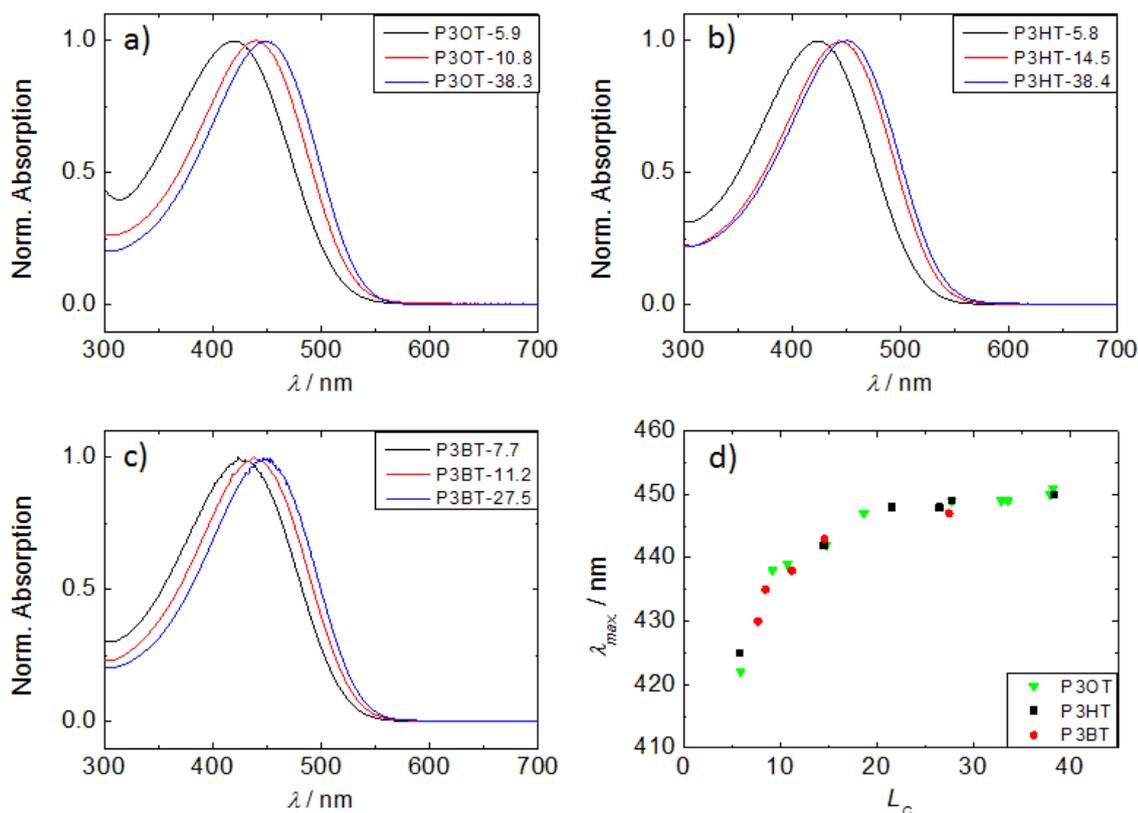


Abbildung 32: Normierte UV-vis Spektren ausgewählter Polymere mit geringer mittlerer und hoher Konjugationslänge in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml) a) P3OT; b) P3HT; c) P3BT. d) Wellenlänge des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit der theoretischen Konjugationslänge.

Die Auftragung zeigt einen asymptotischen Verlauf. Geringe Abweichungen lassen sich auf unterschiedliche Molmassen zurückführen, die ebenfalls einen Einfluss auf die Konjugation in Lösung hat. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima λ_{max} liegt bei 420 nm für P3ATs mit kleiner Konjugationslänge und steigt zunächst auf 448 nm für P3ATs mit einer Konjugationslänge um die 20. Danach flacht die Steigung ab und λ_{max} erreicht 450 nm für die P3ATs mit der höchsten Konjugationslänge (40). Ein Einfluss der Seitenketten ist nicht zu beobachten. Für substituierte HT-Oligothiophene wurde bereits eine maximale effektive Konjugationslänge (Sättigungspunkt der Rot-Verschiebung) von 20 berichtet, was gut mit den hier untersuchten P3ATs übereinstimmt.^[100] Danach wird die Konjugation auch durch andere, etwa entropische Effekte, unterbrochen. Konjugierte Polymere werden als Semi-rigid angesehen.^[101] Das heißt, ab einer bestimmten Persistenzlänge von rigiden Segmenten tendieren die Polymere zu verknäulen, was die Konjugation unterbricht.^[102]

Die optische Bandlücke lässt sich über die Beziehung

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Gl. 5})$$

berechnen, wobei die Wellenlänge des Absorptionsmaximums eingesetzt wurde. Die Auftragung gegen die reziproke theor. Konjugationslänge zeigt einen linearen Zusammenhang (Abbildung 33). Dieser Zusammenhang konnte anhand von wohl definierten HT-verknüpften Oligo(3-alkylthiophen)en ebenfalls gefunden werden, wobei in diesem Fall ein über einen linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Anzahl an Thiophenringen und der Absorptionsenergie berichtet wurde.^[103,104]

$$E \propto \frac{1}{N_{\text{Thiophenringe}}}$$

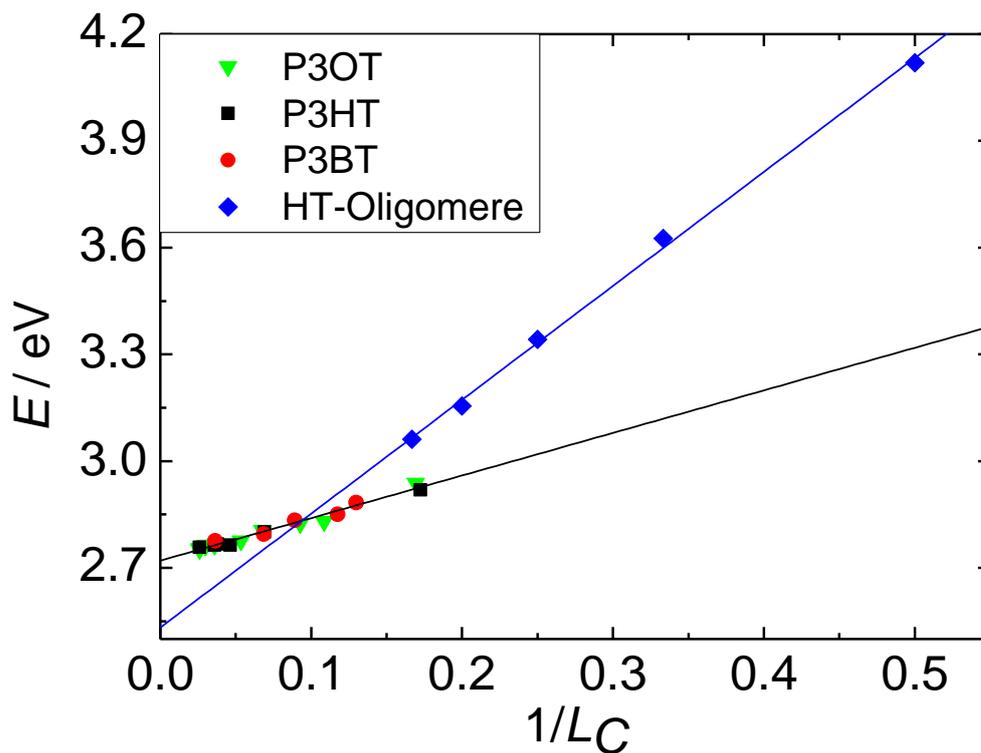


Abbildung 33 Auftragung der optischen Bandlücke gegen die reziproke theor. Konjugationslänge für alle P3ATs. Zum Vergleich wurden die Absorptionsenergien der HT-Oligomere aus Kapitel 3.4 aufgetragen, sowie die linearen Anpassungen der beiden Serien.

Der Schnittpunkt mit der y-Achse der linearen Anpassung von den P3ATs ($L_C \rightarrow \infty$; E (eV) = 2.72) gibt die Energie des π - π^* Übergangs einer unendlichen Konjugationslänge an. Dieser liegt deutlich höher, als es bei der linearen Anpassung der HT-Oligomere der Fall ist (E (eV) = 2.53). Ein Grund hierfür ist die deutlich flachere Steigung, die auf der Tatsache beruht, dass die HH-Kopplungen die Konjugation nicht komplett unterbrechen, sondern basierend auf den DFT-Berechnungen um einen endlichen Winkel verdreht sind. Des Weiteren konnte Meier *et al.* zeigen, dass die Extrapolation von Oligomeren den experimentellen Daten von Polymeren sehr weit abweichen.^[100] Ab einer gewissen Anzahl von Thiophenringen kommt es zu einer Sättigung, so dass ein linearer Fit nicht geeignet ist. Die beiden Geradengleichungen sind untenstehend aufgeführt:

$$\text{P3ATs: } E = 1.20 \text{ eV} \cdot \frac{1}{L_C} + 2.72 \text{ eV} \quad (\text{Gl. 6})$$

$$\text{HT-Oligomere: } E = 3.20 \text{ eV} \cdot \frac{1}{L_C} + 2.53 \text{ eV} \quad (\text{Gl. 7})$$

Der π - π^* -Übergang hängt demnach wie erwartet von der Konjugationslänge ab, wobei die Länge der Seitenketten keinen Einfluss zeigt.

3.3.3.2 Photolumineszenzpektroskopie in Lösung

Die Photolumineszenz der Polymere wurde in Chloroform ($c=0,05$ mg/ml) gemessen. Hierfür wurden die Lösungen mit der Wellenlänge des jeweiligen Absorptionsmaxima angeregt und das entsprechende Photolumineszenzspektrum aufgenommen.

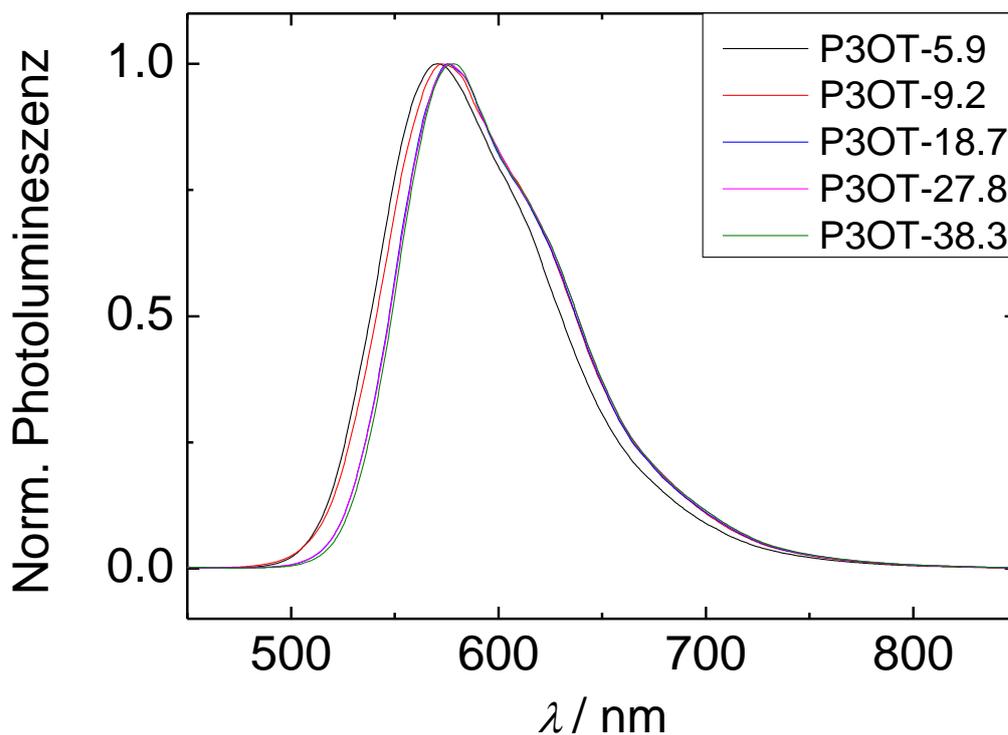


Abbildung 34: Photolumineszenzspektren von ausgewählten P3OTs in CHCl_3 (c : 0,05 mg/ml) unterschiedlicher Regioregularität.

Die Emission der Fluoreszenz liegt bei 600 nm, d.h. im gelben bis orangen Bereich der Farbskala. Auch hier zeigt sich eine bathochrome Verschiebung der Emission mit steigender Konjugationslänge. Diese ist jedoch nicht so ausgeprägt, wie in den Absorptionsspektren, was die Auftragung der maximalen Emissionswellenlänge gegen die reziproke Konjugationslänge verdeutlicht.

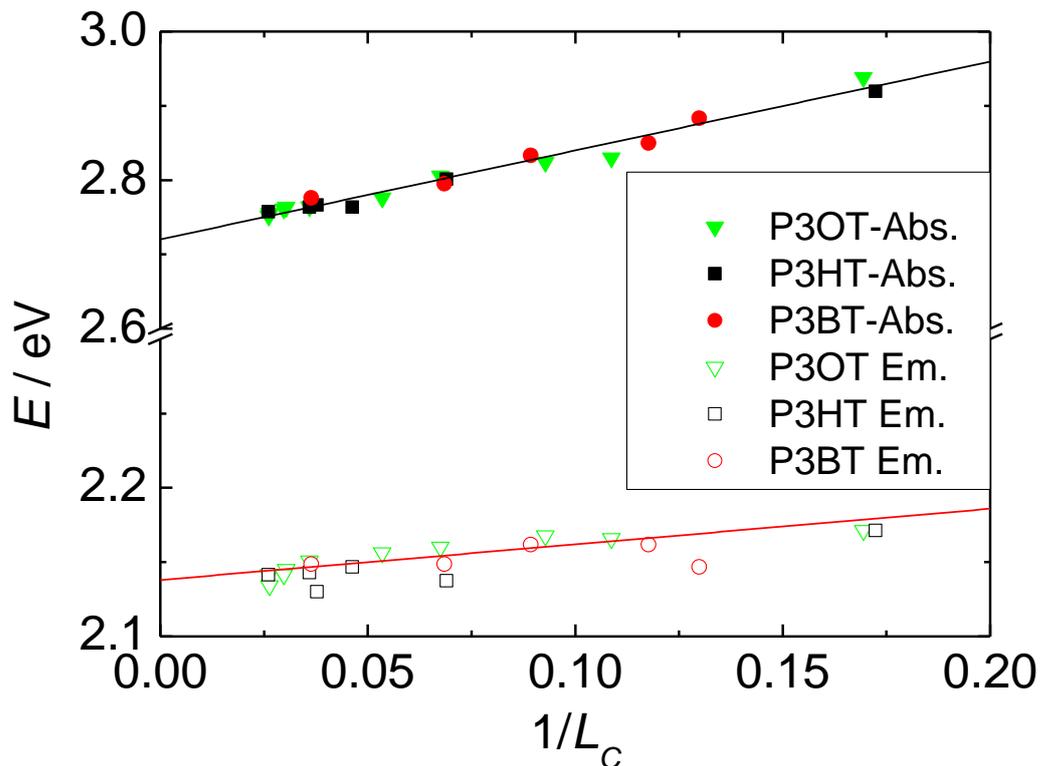


Abbildung 35: Energie der Absorptions- und Emissionsmaxima in Abhängigkeit der reziproken Konjugationslänge.

Ein Einfluss der Seitenketten ist auch bei der Photolumineszenz nicht zu erkennen. Vielmehr liegt die Emissionsenergie für alle Proben in einem sehr engen Bereich. Ein Grund für die geringe Steigung könnten Inhomogenitäten des konjugierten Bereiches sein, da die HH-Diaden statistisch verteilt in die Polymerkette eingebaut werden. Während die Absorption immer dann erfolgt, wenn die Energie des Lichtes einen gewissen Schwellenwert überschreitet, können die Excitone innerhalb ihrer Lebensdauer (üblicherweise 10-100 ps) zu Regionen geringerer Energie bzw. höherer effektiver Konjugationslänge migrieren. Während die Absorption durch Elektronen aller Segmente erfolgt, erfolgt die Emission selektiv aus den Bereichen niedrigster Energie.^[61,105] Aufgrund der statistischen Verteilung der HH-Diaden können demnach auch in Polymeren mit niedriger theoretischer Konjugationslänge Bereiche mit höherer Konjugationslänge und niedriger Energie vorliegen, aus denen dann die Emission erfolgt. Die durchschnittliche Konjugationslänge L_C ist daher von deutlich geringerem Einfluss auf die Energie.

$$E = 0.24 \text{ eV} \cdot \frac{1}{L_C} + 2.14 \text{ eV} \quad (\text{Gl. 8})$$

3.3.3.3 UV-vis-Spektroskopie von Polymerfilmen

Des Weiteren wurden die optischen Eigenschaften im kondensierten Zustand durch die Aufnahme von UV-vis-Spektren der Polymerfilme bestimmt. Hierfür wurden Glassubstrate mit einem dünnen Polymerfilm durch Spin-Coating beschichtet (10 mg/ml Chlorbenzol; 1200 rpm 60 s). Anders als in verdünnten Lösungen kann es im Film zu Interaktionen der einzelnen Polymerketten kommen. Die π - π -Wechselwirkungen sorgen für eine Selbstassemblierung, erkennbar durch eine vibronische Feinstruktur. In Abbildung 36 sind beispielhaft einige Spektren von P3OTs mit unterschiedlicher theoretischer Konjugationslänge zu sehen. Fotografien der Filme zeigen den entsprechenden Farbverlauf von hellgelb bis lila mit zunehmender Konjugationslänge.

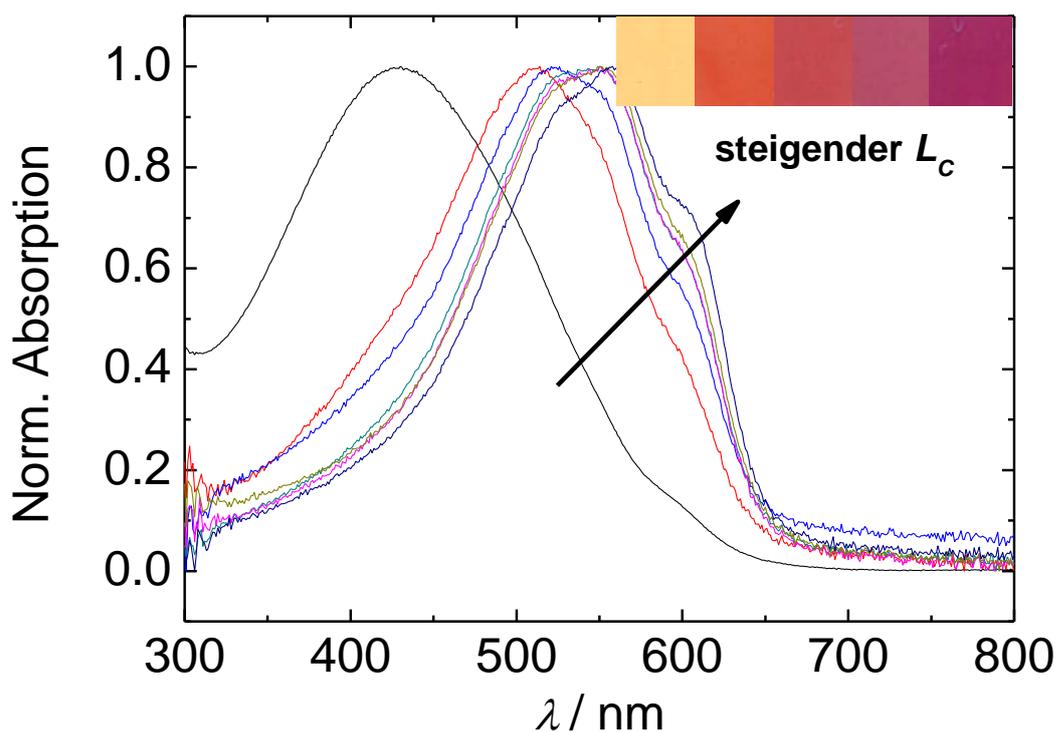


Abbildung 36: Normierte Absorptionsspektren einiger Ausgewählter P3OT-Polymerfilme. Inset: Farbverlauf der Polymerfilme.

Die Absorptionsspektren der Polymerfilme zeigen eine noch viel größere Abhängigkeit von der Regioregularität, als die Spektren in Lösung. Zunächst beobachtet man für jede Verbindung eine Absorption bei wesentlich höheren Wellenlängen, als in Lösung (Vgl.

Tabelle 3). Dies ist auch für die Polymere mit der geringsten Regioregularität der Fall. Eine vibronische Feinstruktur dagegen tritt in diesen Fällen nicht auf. Ab einer Konjugationslänge von ~10 für P3OT, ~14 für P3HT und ~8 für P3BT lassen sich drei Banden als Schulter im Absorptionsspektrum unterscheiden. Die erste Bande mit der kleinsten Wellenlänge, die bei allen Polymeren auftritt, kann dem π - π^* -Übergang zugeordnet werden und liegt je nach Konjugationslänge zwischen 510 nm und 530 nm. Die zweite Bande, welche leicht rot verschoben ist, wird dem Übergang von π - π -wechselwirkenden Elektronen der interagierenden Polymerketten zugeordnet. Diese Bande liegt bei ~550 nm. Die dritte Bande mit der geringsten Energie entsteht beim Übergang des Dipolmoments, welcher über mehrere aggregierte Polymerketten delokalisiert ist und bei ca. 600 nm liegt.^[106,107] Die bathochrome Verschiebung des π - π^* -Übergangs in Abhängigkeit der theoretischen Konjugationslängen ist in den Polymerfilmen noch deutlicher zu erkennen, und liegt in diesem Fall zwischen 460 nm und 530 nm. Auch die Intensität des Übergangs des Dipolmoments steigt mit erhöhter Konjugationslänge. Das Fehlen der vibronischen Feinstruktur der irregulärsten Polymere steht im direkten Zusammenhang mit der Anzahl an HH-Verknüpfungen. Diese sorgen für eine Verdrehung der Hauptkette, so dass es nicht mehr zu intramolekularen Wechselwirkungen kommen kann. Diese Störung scheint für die Butyl-Seitenkette weniger ausgeprägt zu sein, da der π - π^* -Übergang immerhin im Vergleich der drei Polymere mit niedrigster Konjugationslänge zum Lösungsspektrum auf 484 nm verschoben ist (Vgl. P3OT: 438 nm; P3HT 456 nm in Abbildung 37). Für die Aggregation basierend auf π - π -Wechselwirkung von einzelnen Hauptketten ist demnach eine gewisse Konjugationslänge, d.h. eine gewisse Anzahl planarer Thiophenringe nötig.

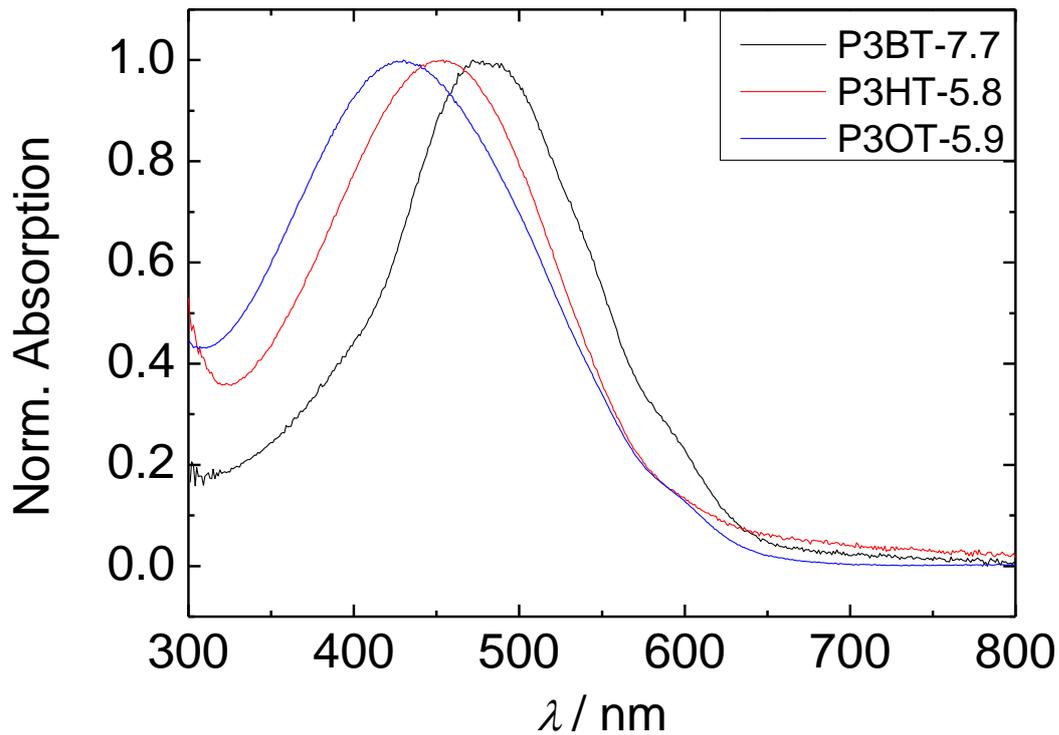


Abbildung 37: UV-vis Absorptionsspektren von den Polymeren mit niedrigster Konjugationslänge (P3HT-5.8; P3OT-5.9; P3BT-7.7).

Das auftreten der vibronischen Feinstruktur ab einer gewissen Regioregularität deutet auf einen kristallinen Anteil im Polymer hin. Die semikristallinen Eigenschaften werden im nächsten Kapitel genauer untersucht. Die optischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle noch ein mal zusammengefasst.

Tabelle 3: Übersicht über die bestimmten optischen Eigenschaften. λ_{max} : Wellenlänge des Absorptions/Emissionsmaximum. E_g : optische Bandlücke.

Probe	UV-vis Lösung		UV-vis Film	Photolumineszenz Lösung	
	$\lambda_{max.} / \text{nm}$	E_g / eV	$\lambda_{max.} / \text{nm}$	$\lambda_{max.} / \text{nm}$	E / eV
P3OT-5.9	422	2.94	438	571	2.17
P3OT-10.8	439	2.82	527; 557; 599	572	2.17
P3OT-9.2	438	2.83	514; 593	572	2.17
P3OT-14.8	442	2.81	510; 550; 600	574	2.16
P3OT-18.7	447	2.77	528; 549; 600	575	2.16
P3OT-27.8	449	2.76	528; 549; 600	576	2.15
P3OT-32.9	449	2.76	530; 553; 602	577	2.15
P3OT-38.3	451	2.75	531; 558; 602	579	2.14
P3OT-33.6	449	2.76	527; 553; 598	578	2.14
P3OT-38.0	450	2.76	529; 557; 605	581	2.13
P3HT-5.8	425	2.92	456	571	2.17
P3HT-14.5	442	2.80	504; 542; 594	578	2.14
P3HT-21.6	448	2.77	526; 545; 598	576	2.15
P3HT-26.5	448	2.77	524; 554; 600	580	2.13
P3HT-27.8	449	2.76	522; 555; 601	579	2.14
P3HT-38.4	450	2.76	524; 556; 605	579	2.14
P3BT-7.7	430	2.88	484	578	2.15
P3BT-8.5	435	2.85	503; 545; 598	574	2.16
P3BT-11.2	438	2.83	506; 546; 600	574	2.16
P3BT-14.6	443	2.79	515; 545; 598	578	2.15
P3BT-27.5	447	2.78	526; 545; 598	578	2.15

3.3.4 Untersuchung der morphologischen Eigenschaften

Die morphologischen Eigenschaften der P3ATs wurden mit Hilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Pulverdiffraktometrie (XRD) bestimmt, und der Einfluss der Regioregularität, sowie die Seitenkettenlänge untersucht. Erste Hinweise auf einen Einfluss der Regioregularität auf die Morphologie konnten durch die Aufnahme von Absorptionsspektren der Polymerfilme gewonnen werden. Aufgrund der Verdrehung der Polymerkette, die eine HH-Verknüpfung verursacht, wird in irregulären Polymeren keine π - π -Wechselwirkung beobachtet (siehe Kapitel 3.3.3.3). Mit den DSC-Experimenten lassen sich beim Auf- und Abkühlen einer Probe endo- und exotherme Vorgänge detektieren, und es können Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, sowie die dazugehörigen Enthalpien bestimmt werden. Hieraus lässt sich der kristalline Anteil berechnen. Durch die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen (XRD) lassen sich Informationen über die Kristallstruktur ziehen. In diesem Kapitel werden der Einfluss der Konjugationslänge, sowie die Länge der Seitenketten auf diese Eigenschaften beschrieben und diskutiert.

3.3.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die Bestimmung der thermodynamischen Daten der P3ATs wurde der zweite Aufheiz/Abkühlzyklus verwendet, da so die thermische Vorgeschichte aller Polymere gleich ist. In Abbildung 38 ist ein typisches Thermogramm für die P3ATs zu sehen. Während die Polymere mit der niedrigsten Konjugationslänge (P3OT-5.9, P3HT-5.8, P3BT-7.7) amorph sind, liegen die weiteren Polymere der jeweiligen Serien teilkristallin vor. In der Aufheizkurve ist zunächst eine Stufe zu sehen, die den Glasübergang markiert. Dieser liegt für die Poly(3-octylthiophene bei ca. -30 °C und zeigt keine Abhängigkeit von der Konjugationslänge. Mit kürzer werdender Seitenkette steigt dieser Übergang auf ca. -10 °C für P3HTs und auf ca. $+25\text{ °C}$ für die P3BT Serie (Tabelle 4). Dies ist konsistent mit in der Literatur beschriebenen regioirregulären P3ATs, wo der Glasübergang pro CH_2 -Einheit um $10\text{-}15\text{ °C}$ steigt.^[108] Für die Polymere mit niedriger Konjugationslänge (P3OT-5.9; P3HT-5.8; P3BT-7.7) ist dies der einzige charakteristische Übergang, d.h. diese Polymere liegen vollständig amorph vor.

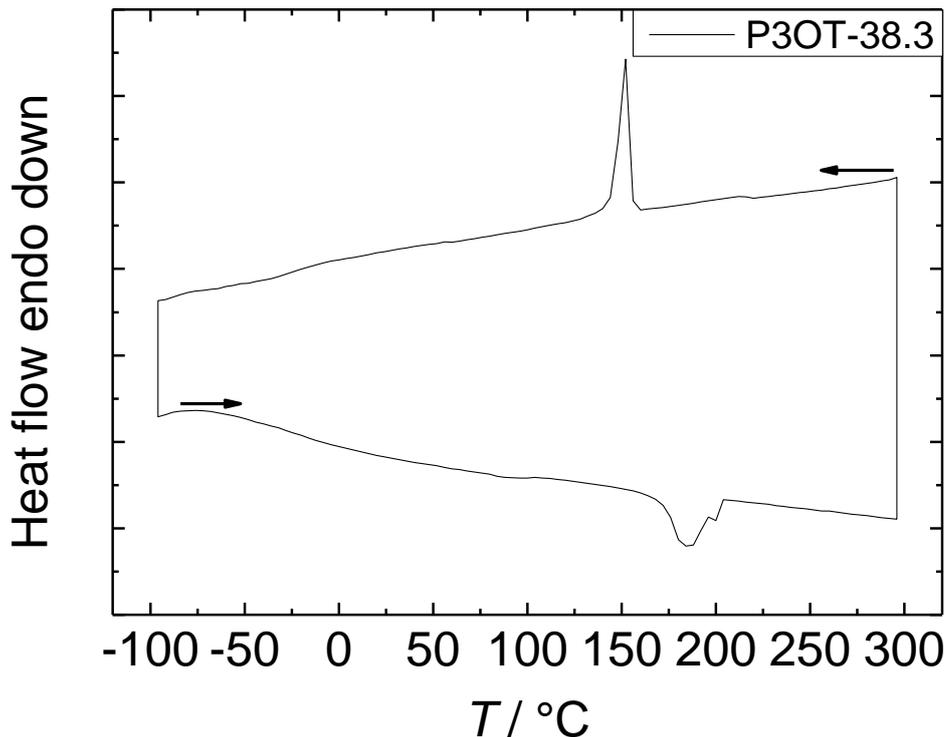


Abbildung 38: DSC-Thermogramm von P3OT-38.3. Aufgetragen ist der zweite Aufheiz/Abkühlzyklus.

Für die semikristallinen Polymere erfolgt ein endothermer Schmelzpeak bei höheren Temperaturen. Dieser kann der kristallinen Phase der Hauptkette zugeordnet werden. Generell zeigen Poly(3-allylthiophene) ein komplexes Kristallisationsverhalten. Neben der Hauptkette haben auch die Alkylketten insbesondere ab einer Länge von zehn CH_2 -Einheiten die Möglichkeit zu kristallisieren. Dieses Verhalten spielt noch eine wichtige Rolle in Kapitel 3.4. Diese Kristallite schmelzen bei ca. 50°C konnte in den vorliegenden Proben mit dem Standardtemperaturprogramm jedoch nicht beobachtet werden. Außerdem treten Polymorphismen auf, die lediglich mit XRD aufgeklärt werden können. Die Schmelztemperatur der P3OTs verschiebt sich mit steigender Konjugationslänge zu höheren Temperaturen (P3OT-9.2: 137°C ; P3OT-38.3: 188°C). Dieser Trend ist auch für die Hexyl- und Butyl-Serie zu sehen, wobei die Schmelztemperaturen generell mit kürzer werdender Seitenkette steigen (siehe Abbildung 39). Die Gleichgewichts-Schmelztemperaturen T_m^0 der jeweiligen hypothetisch perfekten Polymer-Einkristalle wurden von Malik *et al.*^[109] und Causin *et al.*^[110] durch Hoffmann-Weeks Auftragung bestimmt.^[111] Für P3OT liegt diese bei 230°C , für P3HT bei 300°C und für P3BT bei 321°C . Höhere Schmelztemperaturen sind auf

stärkere intermolekulare Wechselwirkungen in der kristallinen Phase zurückzuführen,^[110,112] so dass die Steifheit des gesamten Polymers mit kleiner werdenden Alkyl-Seitenkette zunimmt. Die experimentell bestimmten Schmelztemperaturen weichen selbst für die Polymere mit der höchsten Konjugationslänge deutlich von T_m^0 ab, da diese lediglich teilkristallin vorliegen (siehe Abbildung 39).

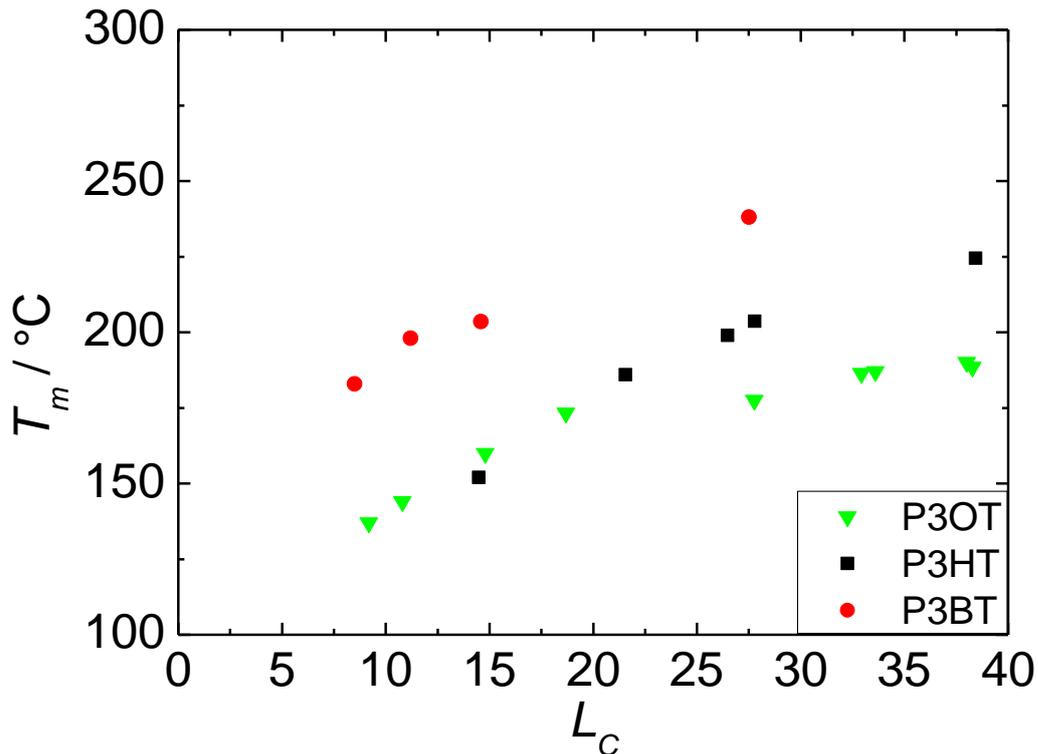


Abbildung 39: Abhängigkeit der Konjugationslänge L_C und der Schmelztemperatur T_m .

Des Weiteren lässt sich durch Integration der Schmelzpeaks die Schmelzenthalpie ΔH_m bestimmen. Diese nimmt mit steigender Konjugationslänge und kürzerer Seitenkette zu. Durch die Schmelzpunkterniedrigungsmethode nach Flory,^[113] wurde die thermodynamische Schmelzenthalpie ΔH_m^0 hypothetisch perfekter Polymerkristalle bestimmt (P3OT: 73.6 J/g; P3HT: 99 J/g; P3BT: 109.8 J/g).^[109,110] Diese kann genutzt werden, um über folgende Beziehung die Kristallinität ϕ_C der Proben zu bestimmen:

$$\phi_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}$$

Die berechnete Kristallinität der Proben ist in Abbildung 40 gegen die Konjugationslänge aufgetragen. Sie liegt zwischen 0% für die amorphen Polymere und 20% für die Polymere mit höchster Konjugationslänge. Die Werte liegen in einem Bereich, den man für die jeweiligen Molmasse erwarten würde.^[114] Die Messdaten streuen relativ stark, was auf den Einfluss der Molmasse zurückzuführen ist. Einen Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Kristallinität ist aus der Abbildung 40 nicht ersichtlich.

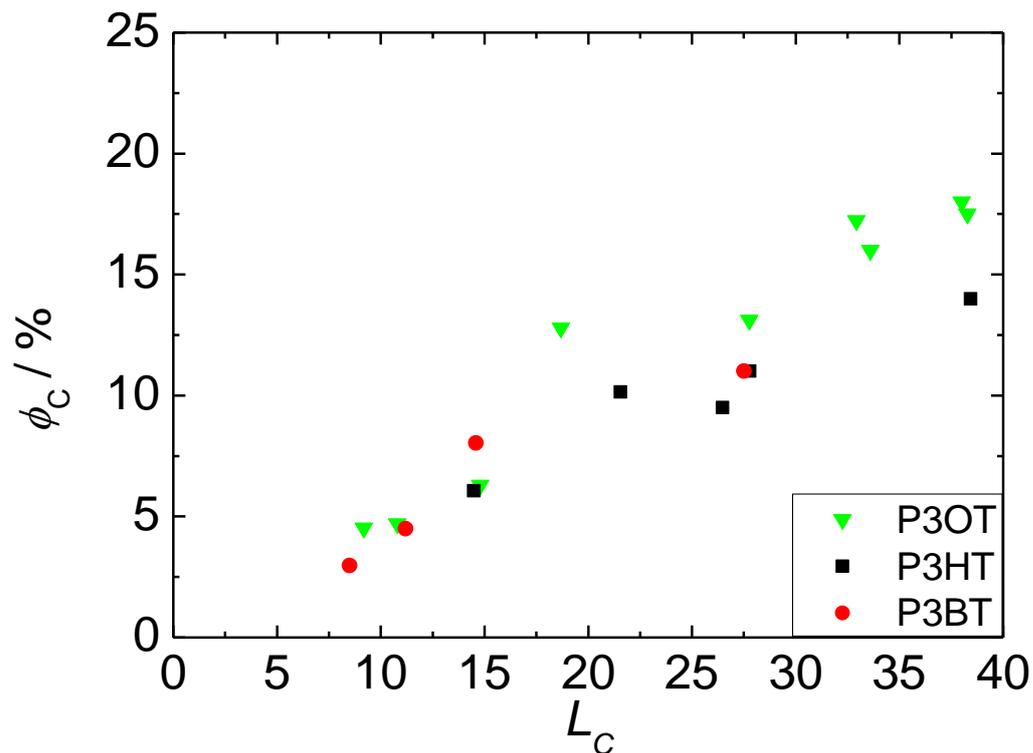


Abbildung 40: Abhängigkeit der Kristallinität von der Konjugationslänge.

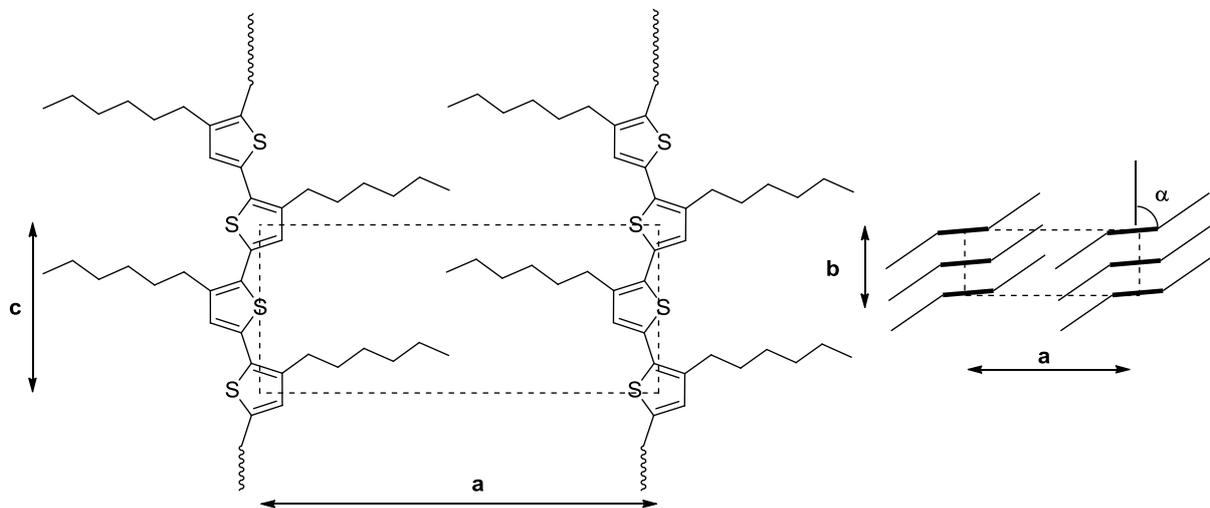
Beim Abkühlen der Probe tritt bei den teilkristallinen Polymeren ein exothermer Kristallisationspeak auf. Die Kristallisationstemperatur liegt üblicherweise unterhalb der Schmelztemperatur, wobei auch hier eine Abhängigkeit mit der Konjugationslänge zu beobachten ist. Sämtliche thermische Daten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der aus den DSC-Thermogrammen bestimmten Materialeigenschaften. T_g : Glastemperatur. Δc_p : spezifische Wärmekapazität. T_m : Schmelztemperatur. ΔH_m : Schmelzenthalpie. ϕ_c : Kristallinität. T_c : Kristallisationstemperatur. ΔH_c : Kristallisationsenthalpie.

Probe	$T_g /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta c_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$\phi_c /$ %	$T_c /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$
P3OT-5.9	-26	0.27	-	-	-	-	-
P3OT-10.8	-28	0.32	144	3.36	5	80	2.41
P3OT-9.2	-22	0.20	137	3.33	5	104	3.42
P3OT-14.8	-25	0.19	160	4.63	6	122	4.85
P3OT-18.7	-22	0.18	173	9.42	13	145	8.85
P3OT-27.8	-26	0.14	177	9.65	13	142	8.71
P3OT-32.9	-29	0.22	186	12.68	17	153	12.64
P3OT-38.3	-33	0.17	188	12.88	18	154	12.73
P3OT-33.6	-35	0.32	187	12.01	16	153	12.51
P3OT-38.0	-36	0.24	190	12.95	18	152	13.11
P3HT-5.8	-12	0.24	-	-	-	-	-
P3HT-14.5	-14	0.38	152	6.00	6	132	6.16
P3HT-21.6	-14	0.18	186	10.05	10	174	9.46
P3HT-26.5	-17	0.22	199	9.33	9	175	9.13
P3HT-27.8	-11	0.40	204	10.82	11	183	11.62
P3HT-38.4	-13	0.18	224	13.43	14	195	12.86
P3BT-7.7	36	0.27	-	-	-	-	-
P3BT-8.5	24	0.19	183	3.26	3	150	4.75
P3BT-11.2	24	0.17	198	5.08	5	144	5.51
P3BT-14.6	34	0.19	204	8.83	8	163	8.64
P3BT-27.5	40	0.24	238	12.26	11	205	12.86

3.3.4.2 Pulverdiffraktometrie (XRD)

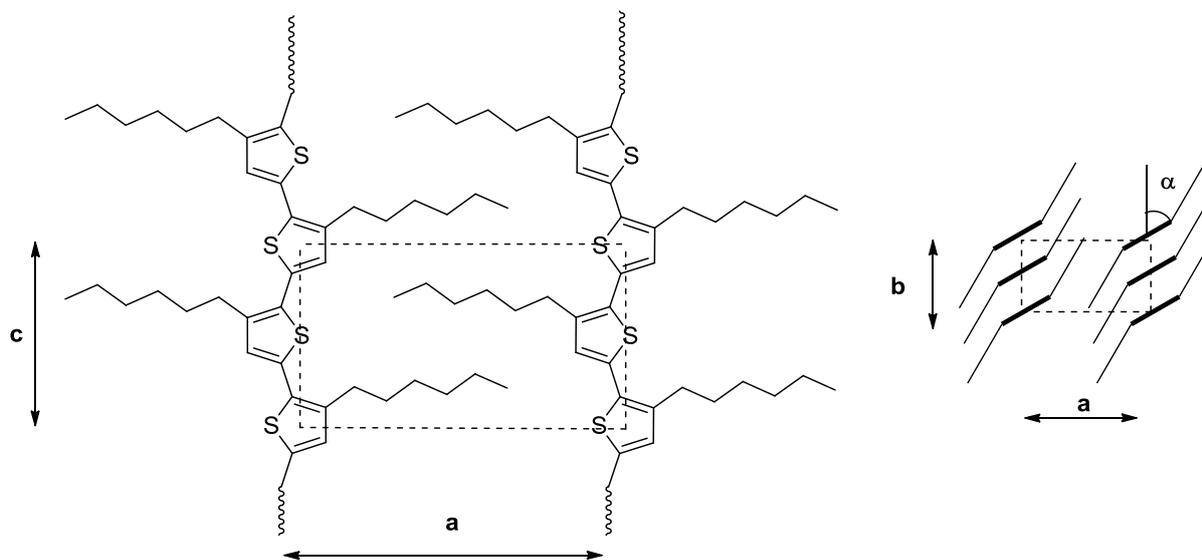
Durch Röntgenpulverdiffraktometrie lässt sich die Struktur der bei DSC-Messungen gefundenen kristallinen Phase aufklären. Poly(3-alkylthiophene) können in verschiedenen Kristallstrukturen kristallisieren. Es treten zwei verschiedene Formen auf, die in der Literatur als Form I und Form II beschrieben werden (Polymorphismus).^[61,115,116] Die Form I, welche die thermodynamisch stabilere ist, wird in der Literatur mit einer lamellaren Packung beschrieben.^[115] Zwischen zwei parallelen Thiophenhauptketten füllen die Alkylketten den Raum, wobei es zu keiner Verzahnung kommt (Abstand a in Schema 11).^[117] Dieser Abstand hängt demnach von der Länge der Alkyl-Seitenkette ab (siehe auch Abbildung 41. Jede Lage besteht aus Hauptketten, die unabhängig von der Seitenkettenlänge über π - π -Wechselwirkungen einen Abstand von 3.8 \AA ($b/2$) haben.^[115] Entlang der c -Achse wiederholt sich die Einheit nach jedem Thiophenring (3.9 \AA), was zu einer versetzten Anordnung der Alkylketten führt.^[115] Die Alkylketten sind stark gekippt, so dass eine hexagonal dichteste Packung, wie sie auch in reinen Alkanen oder Polyethylenen beobachtet wird, gebildet wird.^[115,118]



Schema 11: Modell der Kristallstruktur Form I.

Form II tritt vor allem bei P3ATs mit längeren Seitenketten auf. Im Unterschied zu Form I können die Seitenketten verzahnt vorliegen, oder aber die Hauptketten sind im Bezug zur a -Achse so verdreht (Winkel α), dass sich zwei parallel nebeneinander liegende Hauptketten

insgesamt näher kommen können als in Form I. Die c-Achse, sowie die b-Achse nehmen dabei die gleichen Abstände wie in Form I an.



Schema 12: Modell der Kristallstruktur Form II.

Der Hauptunterschied der beiden Strukturen ist demnach der Abstand a , der in Form II kürzer ist. Die Abhängigkeit des Abstandes a von der Seitenkettenlänge und Kristallform ist in Abbildung 41 zu sehen. Die Daten wurden der Referenz ^[116] entnommen. Für Kristallform I steigt der Abstand von 12 Å bei P3BT bis hin zu 27 Å für P3DDT. Für Kristallform II wurden Werte von der Hexyl-Seitenkette bis zu Dodecyl Seitenkette gefunden. Der Abstand a ist für diese Form kleiner, und auch die Steigung ist geringer. Die Werte liegen zwischen 12 Å für P3HT und 20 Å für P3DDT.

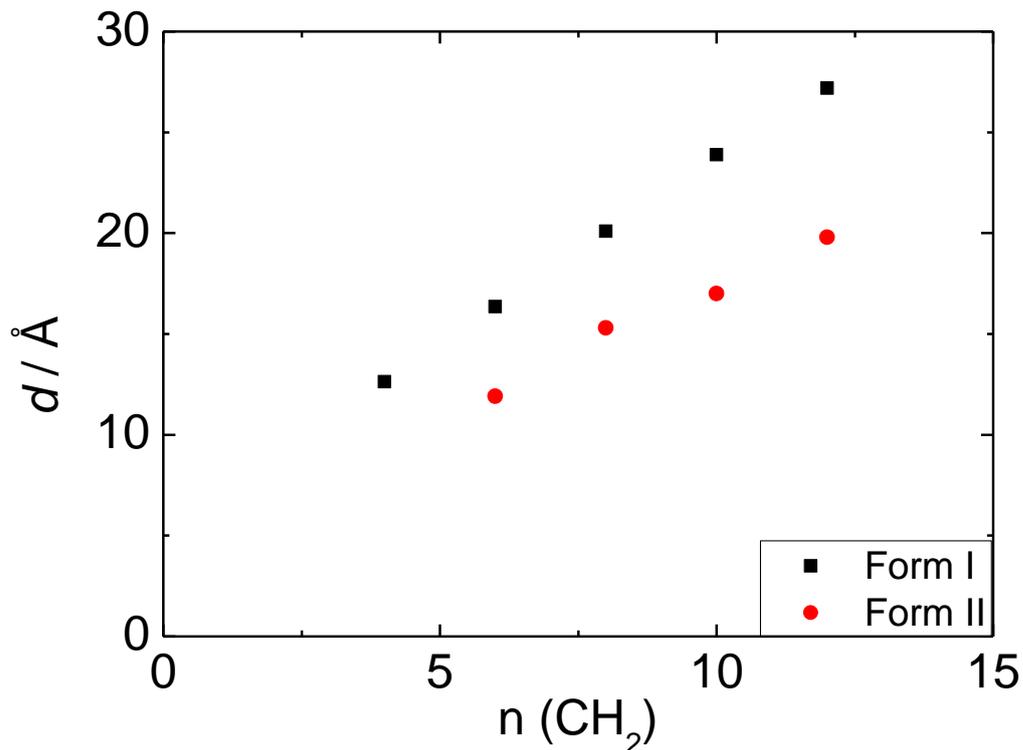


Abbildung 41: Abhängigkeit des Abstandes a von der Seitenkettenlänge. Die Werte wurden der Referenz ^[116] und den darin enthaltenen Referenzen entnommen.

In der nächsten Abbildung sind die XRD-Profile einiger teilkristalliner Poly(3-octylthiophen)e mit unterschiedlicher Regioregularität zu sehen. Durch einen Vergleich mit den oben aufgeführten Literaturdaten lassen sich die Reflexe der Kristallstruktur I und II zuordnen. Besonders signifikant für die beiden Kristallformen sind die Reflexe bei $2\theta = 4.3^\circ$ für Form I und 6.0° für Form II. Typisch für die in der Literatur und auch hier aufgenommenen Spektren ist die Sequenz von den entsprechenden Reflexen höherer Ordnung [(100); (200); (300); usw.]. In der Weitwinkelregion ist der typische Reflex bei $2\theta = 24^\circ$ zu sehen, welcher einem Abstand von 3.8 \AA entspricht, und der intramolekularen Stapelung der Hauptketten zugeordnet wird. Dieser liegt auf dem breiten amorphen Halo zwischen $20 - 30^\circ$, der der Unordnung der Seitenketten zugeordnet werden kann. Für die P3OTs mit einer Konjugationslänge von $18 - 38$ lassen sich lediglich die Reflexe, die zu Form I gehören, beobachten. Für die anderen beiden untersuchten Polymere, die eine niedrigere Konjugationslänge von 15 und 9 haben, können beide Kristallformen beobachtet werden.

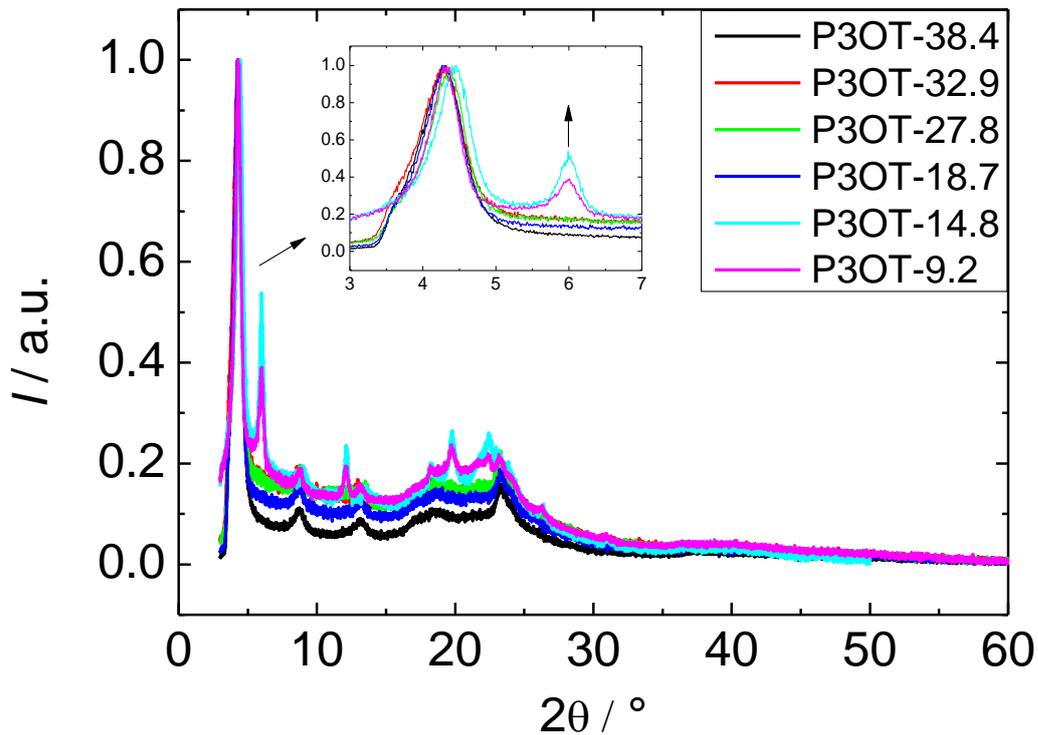


Abbildung 42: Röntgenpulverdiffraktogramme (Cu-K α -Strahlung) von Poly(3-octylthiophen)en unterschiedlicher Regioregularität.

Über die Bragg-Gleichung können die den Reflexen mit dem Beugungswinkel θ zugehörigen Abstände d berechnet werden.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{Gl. 9})$$

n entspricht der Beugungsordnung, λ steht für die Wellenlänge der genutzten Röntgenstrahlung, die für Cu-K α 1.5418 Å beträgt.

In Tabelle 5 sind die gefundenen Reflexe, der daraus berechnete Abstand, sowie die durch Literaturvergleich zugeordneten Miller'schen Indizes zusammen gefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der aus den Pulverdiffraktogrammen gewonnenen Daten. 2θ : Beugungswinkel. hkl: Millersche Indizes. d: Abstand.

			P3OT- 38.4	P3OT- 32.9	P3OT- 27.8	P3OT- 18.7	P3OT- 14.8	P3OT- 9.2
	2θ	hkl	d	d	d	d	d	d
Form I	4.32	100	20.56	20.55	20.26	20.59	20.45	20.50
	8.99	200	10.15	10.13	10.01	10.12	9.86	10.12
	13.63	300	6.78	6.86	6.64	6.75	6.54	6.77
	18.27	211	4.83	4.93	4.80	4.78	4.91	4.92
	23.16	h20's	3.91	3.89	3.90	3.89	3.92	3.90
Form II	6	100	-	-	-	-	14.74	14.76
	12.13	200	-	-	-	-	7.33	7.34
	19.8	300	-	-	-	-	4.55	4.56
	22.44	020	-	-	-	-	4.04	4.04
	26.33	220	-	-	-	-	3.47	3.48
	31.06	320	-	-	-	-	2.99	3.00

Die Messungen lassen einen Einfluss der Regioregularität auf die bevorzugte Kristallform vermuten. Kristallform II tritt nur in den beiden Proben mit der geringsten Regioregularität auf. Zu einem ähnlichen Schluss kam auch Meille *et al.*, die den Einfluss von Regioregularität und Molgewicht auf die Kristallstrukturen von P3DT untersuchten.^[116]

Die DSC- und XRD- Experimente konnten eine starke Abhängigkeit der Morphologie der P3ATs von ihrer Regioregularität und der Länge der Seitenkette zeigen. Die Kristallinität steigt mit steigender Konjugationslänge, die Kristallform II wurde jedoch nur in den teilkristallinen P3OTs mit geringer Konjugationslänge gefunden. Insgesamt steigt die Steifheit mit abnehmender Seitenkettenlänge, was steigende Glasübergangs- und Schmelztemperaturen zeigen.

3.3.5 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften von Poly(3-alkylthiophen)en stellen das Kernthema dieser Arbeit da. Bisher gibt es nur sehr wenige Untersuchungen zu diesen Eigenschaften.^[46–49,58–60,119–121] Bisher bekannt ist ein superparamagnetisches Verhalten von gedopten Poly(3-alkylthiophen)en bei Raumtemperatur.^[46,47,120] Dieses hängt stark von der Morphologie der Proben ab.^[49] Im Jahr 2010 beschrieb Koeckelbergh *et al.* zum ersten Mal ein solches Verhalten von neutralen Polythiophenen (Vgl. 1.5).^[58] In der Diplomarbeit von Taida Gil Haenelt wurde im Zusammenhang mit einem anderen Projekt ebenfalls ein superparamagnetisches Verhalten von Polythiophenen bei Raumtemperatur beobachtet.^[90]

3.3.5.1 Quasistatische Vibrationsmagnetometrie (VSM)

Die in Kapitel 3.3 beschriebenen Proben eignen sich, um den Einfluss der Regioregularität, sowie den Einfluss der Seitenkettenlänge systematisch zu untersuchen. Die magnetischen Eigenschaften wurden mittels quasistatischer Vibrationsmagnetometrie (VSM) untersucht. Die Proben zeigen ein superparamagnetisches Verhalten, welches von diamagnetischen Verhalten überlagert wird. In der nächsten Abbildung ist die Rohkurve von P3OT-5.9 zu sehen.

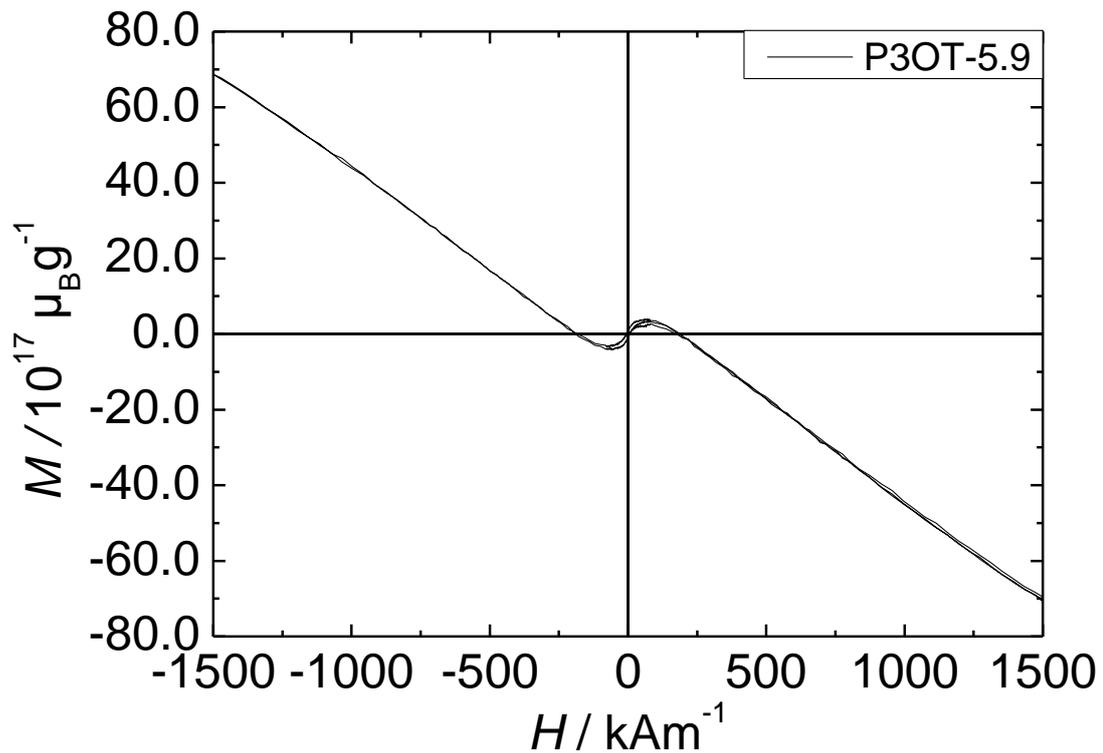


Abbildung 43: Rohkurve der Magnetisierung von P3OT-5.9 gemessen bei 25°C.

Der diamagnetische Anteil wurde aus der Steigung im Hochfeldbereich bestimmt, und unter der Annahme dass sich die Gesamtmagnetisierung additiv aus den einzelnen Komponenten zusammensetzt, abgezogen. In der nächsten Abbildung sind die korrigierten Magnetisierungskurven zu sehen. Sämtliche Materialien erreichen die Sättigungsmagnetisierung bei ca. $200 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Die experimentellen Daten können durch die Langevin-Funktion für paramagnetische und superparamagnetische Substanzen gefittet werden.

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad (\text{Gl. 10})$$

mit

$$L(\alpha) = \frac{M(\alpha)}{M_S} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{m \cdot \mu_0 \cdot H}{k_B \cdot T}$$

$L(\alpha)$ und α entsprechen der Langevin-Funktion und dessen Parameter. $M(\alpha)$ entspricht der feldabhängigen Magnetisierung mit dem Hochfeldlimit M_S (Sättigungsmagnetisierung). m ist hierbei das magnetische Moment und μ_0 ist die magnetische Feldkonstante. H steht für die magnetische Feldstärke, k_B ist die Boltzmann Konstante und T die Temperatur.

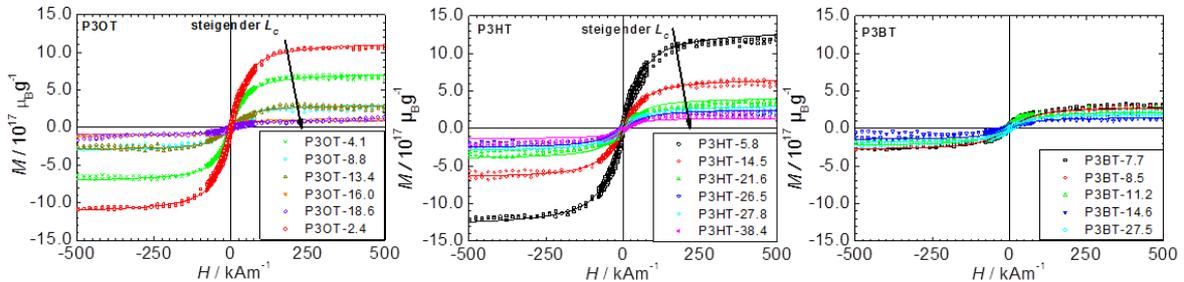


Abbildung 44: Magnetisierungskurven ($25^\circ C$) von P3OTs (links) P3HT (mitte) und P3BT (rechts). Symbole kennzeichnen die experimentellen Werte, die Linien die entsprechenden Langevin-Anpassungen.

Für die Polymere mit Octyl- und Hexyl-Seitenkette lässt sich ein klarer Trend der Magnetisierung, aufgetragen in Bohrsche Magnetone (μ_B) pro Gramm, erkennen. Die Sättigungsmagnetisierung steigt mit größer werdender Unordnung in der Polymerkette (sinkende L_c) für P3OT bis zu $11.3 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$ ($1.05 \times 10^{-2} A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$), und für P3HT sogar bis $13.1 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$ ($1.21 \times 10^{-2} A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$). Für P3BT hingegen lässt sich keine Abhängigkeit von der Regioregularität feststellen. Die Werte der Sättigungsmagnetisierung liegen für alle Proben in einem Bereich von $2 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$ ($1.86 \times 10^{-3} A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$). Die gefundenen Werte liegen in derselben Größenordnung, wie von Koeckelbergh *et al.* zuvor beschrieben.^[58,59]

Werden die Magnetisierungskurven auf die Sättigungsmagnetisierung normiert, so liegen alle Kurven nahezu aufeinander (Abbildung 45). Dies kann als Indiz dafür gesehen werden, dass die Magnetisierung in allen Proben auf demselben Mechanismus beruht, und nicht auf unterschiedliche Herstellungsprozesse und eventuelle Verunreinigungen.

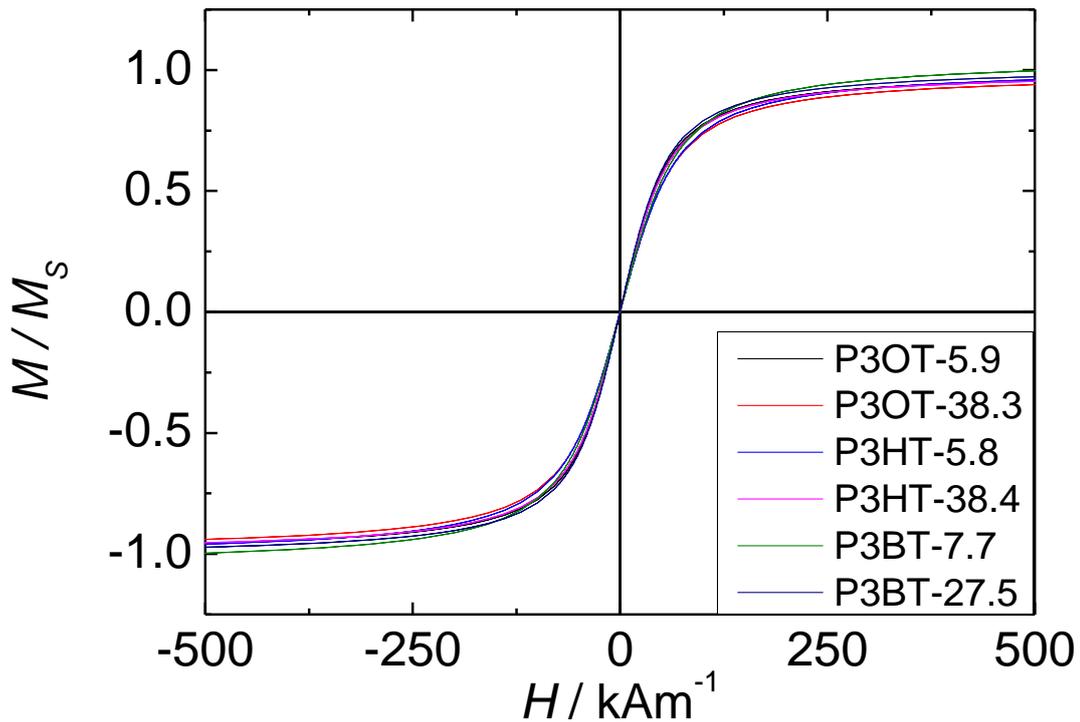


Abbildung 45: Magnetisierungskurven normiert auf M_s . Aus jeder Serie wurden zwei Beispiele mit niedrigster und höchster Konjugationslänge gewählt.

In Abbildung 46 ist die Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Konjugationslänge von allen Proben zu sehen, sowie ein entsprechendes Balkendiagramm mit einer Aufteilung in kurze, mittlere und lange Konjugationslängen. Anhand der Auftragung zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Sättigungsmagnetisierung der Proben mit ähnlichen Konjugationslängen untereinander, wobei die P3BTs eine Ausnahme bilden.

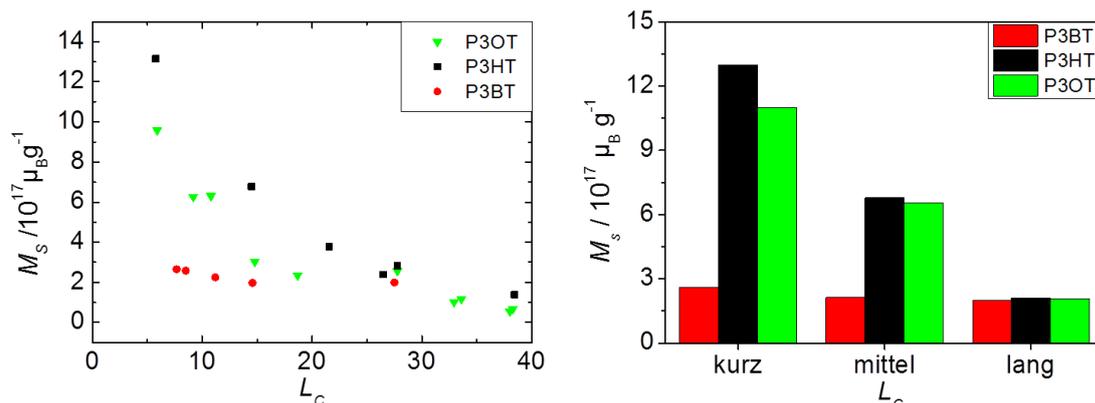


Abbildung 46: Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der theoretischen Konjugationslänge. Links: Absolutwerte sämtlicher Proben. Rechts: Unterteilung in kurz (0-10), mittel (10-20) und lang (20-40) und die berechneten Mittelwerte.

Eine vorläufige Erklärung für diese Abhängigkeit ist demnach in dem Einfluss der HH-Kopplungen zu suchen. Durch die Verdrehungen in der Hauptkette können einzelne Spins lokalisierter vorliegen. Es ist bekannt, dass zwei Polarone (Radikalkationen) über das π -System zu spinfreien Bipolaronen (Dikationen) rekombinieren können, wenn sie sich zu nahe kommen. Diese Rekombination wird durch die Verdrehungen erschwert. Die Hartree-Fock Band Theorie sagt außerdem voraus, dass über parallele π -Orbitale eine antiparallele (=diamagnetisch) Kopplung von Elektronen-Spins bevorzugt wird, während über orthogonal stehende π -Orbitale eine ferromagnetische Kopplung von Spins möglich wird (siehe Kapitel 1.43.2). Problematisch an dieser Erklärung ist die Tatsache, dass die hier untersuchten P3ATs neutral vorliegen und zumindest nicht aktiv gedopt wurden. Daher sollten keine Polarone präsent sein. Ein scheinbarer Widerspruch liegt in der Tatsache, dass die optischen Eigenschaften in Lösung einen ähnlichen Einfluss der Regioregularität auch für die Butyl-Seitenkette zeigen und demnach auch hier eine Verdrehung der Hauptkette durch eine HH-Kopplung zustande kommt. Für die Absorption in Lösung spielen jedoch auch Lösungsmittelleffekte wie z.B. eine Solvationshülle eine Rolle, und die Messungen im Polymerfilm zeigen einen geringeren Einfluss der Regioregularität auf die optischen Eigenschaften für die Butyl-Serie (Vgl. 3.3.3.3). Um den Einfluss der HH-Kopplungen auf die Sättigungsmagnetisierung näher zu untersuchen ist es hilfreich die Spin-Dichte (M_s in $\mu_B \cdot g^{-1}$) mit der spezifischen Dichte von HH-Diaden zu vergleichen (Abbildung 47). Für P3HT und P3OT zeigt sich im Gegensatz zu P3BT eine direkte Abhängigkeit. Die Korrelation der Spin-Dichte und der HH-Diaden-Dichte zeigt jedoch auch, dass nur pro jede 1000 Fehlstellen ein Spin vorliegt.

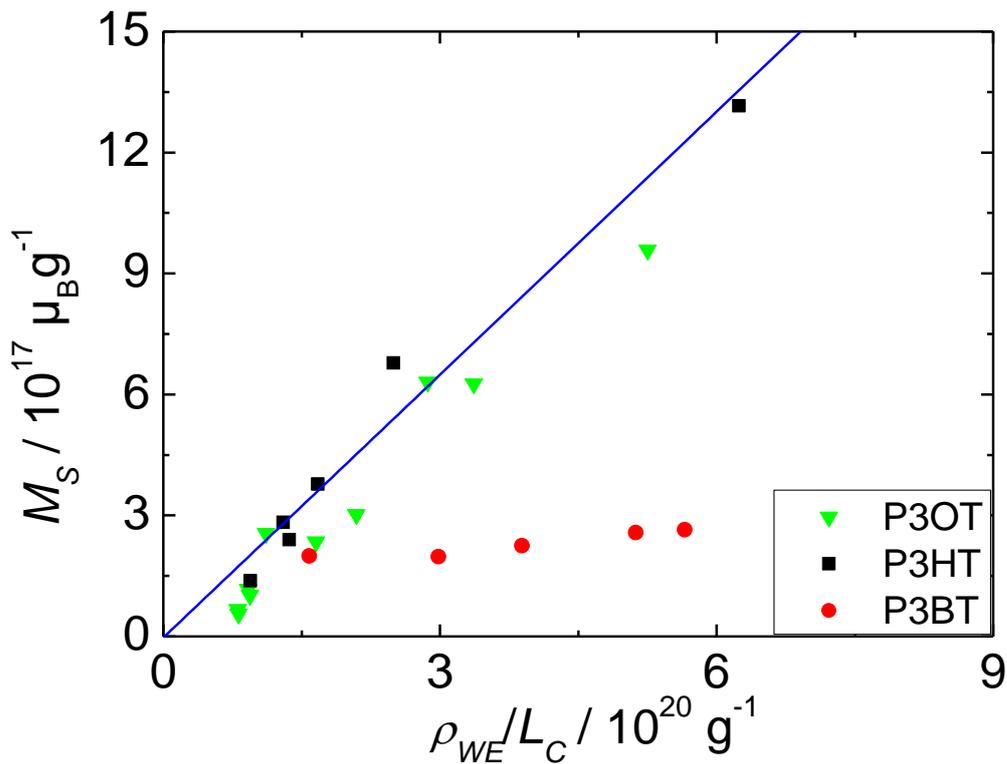


Abbildung 47: Abhängigkeit der Spindichte $\rho_S (=M_S \text{ in } \mu_B \cdot \text{g}^{-1})$ von der spezifischen Dichte ρ_{WE} an HH-Diaden. Die lineare Anpassung der P3OT- und P3HT-Serie ist als blaue Linie eingezeichnet.

Anhand der Magnetisierungskurven lässt sich die Anfangsuszeptibilität χ_{ini} aus der Anfangssteigung bestimmen. Diese wird benötigt, um über folgende Gleichung das magnetische Moment zu bestimmen.

$$m = \frac{(3 \cdot \chi_{ini} \cdot k_B \cdot T)}{M_S \cdot \mu_0} \quad (\text{Gl. 11})$$

Die Werte für das magnetische Moment der Proben befinden sich in einem Bereich zwischen $1.00 \times 10^4 \mu_B$ und $2.00 \times 10^4 \mu_B$, ein Wert, der drei bis vier Größenordnungen größer ist, als für ein einfaches paramagnetisches System. Um die Kopplungszahl k zu bestimmen, muss zunächst die Elektronendichte N_e und die Kopplungsdichte N_d bestimmt werden.

$$k = \frac{N_e}{N_d} \quad (\text{Gl. 12})$$

Die Elektronendichte wird über die Sättigungsmagnetisierung M_s geteilt durch das magnetische Moment eines einzelnen Elektrons μ_e erhalten.

$$N_e = \frac{M_s}{\mu_e} \quad (\text{Gl. 13})$$

Für die Kopplungsdichte wird die Sättigungsmagnetisierung durch das magnetische Moment der Probe geteilt.

$$N_d = \frac{M_s}{m} \quad (\text{Gl. 14})$$

Basierend auf der Elektronendichte und dem Molekulargewicht M_n befindet sich lediglich ~ 1 ungepaarter Spin auf jeder Polymerkette, ein sehr geringer Wert, der eine Kopplung über orthogonale Orbitale eher unwahrscheinlich macht. Die große Kopplungszahl in der Größenordnung von 10^4 wiederum deutet auf ein stark koppelndes Arrangement von 10000 ferromagnetisch koppelnden Spins pro magnetische Domäne hin. Wenn man die Spindichte hinzu zieht, so kommt man auf eine Domänengröße von 10^5 nm^3 mit mehreren hundert beteiligten Molekülen. Diese Berechnungen deuten darauf hin, dass offenbar bestimmte Kettenanordnungen für die beobachteten magnetischen Effekte vorliegen müssen, während der Großteil der Probe nicht zu dem Superparamagnetismus beiträgt.

Während die P3OTs und P3HTs eine Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Regioregularität zeigen, ist dies für P3BT nicht der Fall. Die Butyl-Seitenkette hat einen geringeren Raumanpruch und ist weniger flexibel. Dennoch zeigen die optischen Eigenschaften eine Verdrehung der Hauptkette, da die sterische Interaktion zwischen den α -Wasserstoffatomen und dem Elektronenpaar am Schwefel stattfindet und dies für alle drei Seitenketten ähnlich ausgeprägt ist. Die größten Unterschiede zwischen den Proben zeigen die thermischen und strukturellen Untersuchungen. Die Polymere mit Butyl-Seitenkette besitzen relativ hohe Glasübergangstemperaturen ($\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$) und die semikristallinen Polymere im Vergleich zu P3OT und P3HT höhere Schmelztemperaturen, die Polymere sind insgesamt steifer. Die größte Sättigungsmagnetisierung wurde in den beiden amorphen Polymeren (P3OT-5.9 und P3HT-5.8) gefunden, so dass Kristallinität nicht unbedingt eine Rolle spielt.

Die magnetischen Eigenschaften sind demnach stark von der Morphologie abhängig, was in Kapitel 3.4 näher untersucht wird. Die magnetischen Eigenschaften, die aus den VSM-Messungen extrahiert wurden, sind in der folgenden Tabelle noch mal zusammengefasst.

Tabelle 6: Übersicht der magnetischen Eigenschaften. M_S : Sättigungsmagnetisierung. m : magnetischer Moment. N_e : Elektronendichte. N_d : Kopplungsdichte. k : Kopplungszahl. χ_{dia} : diamagnetische Suszeptibilität. χ_{ini} : Anfangsuszeptibilität.

Probe	$M_S / 10^{17}$ $\mu_B \cdot g^{-1}$	$m / 10^4$ μ_B	$N_e / 10^{17}$ g^{-1}	$N_d / 10^{13}$ g^{-1}	$k /$ 10^4	$\chi_{dia} /$ 10^{-8} $m^3 kg^{-1}$	$\chi_{ini} / 10^{-7}$ $m^3 kg^{-1}$
P3OT-5.9	11.3	1.47	9.73	6.28	1.55	-5.12	1.68
P3OT-10.8	7.01	1.56	6.31	4.57	1.38	-1.38	0.98
P3OT-9.2	7.30	1.55	6.24	4.57	1.37	-3.29	0.95
P3OT-14.8	3.02	0.94	3.14	3.69	0.85	-0.95	0.29
P3OT-18.7	3.13	1.35	2.34	2.20	1.02	-1.50	0.27
P3OT-27.8	2.96	1.32	2.56	2.93	0.87	-1.44	0.25
P3OT-32.9	1.20	1.51	1.02	1.03	0.98	-0.91	0.11
P3OT-38.3	0.95	1.34	0.66	0.36	1.85	-0.66	0.14
P3OT-33.6	1.17	2.03	1.14	0.63	1.81	-1.41	0.19
P3OT-38.0	0.55	0.95	0.59	1.97	0.92	-2.77	0.09
P3HT-5.8	13.1	1.31	12.3	12.2	1.01	-6.30	1.37
P3HT-14.5	6.78	1.17	5.99	5.77	1.04	-0.95	0.69
P3HT-21.6	3.77	1.17	3.67	3.54	1.04	-1.77	0.42
P3HT-26.5	2.39	0.98	2.34	2.68	0.87	-0.90	0.23
P3HT-27.8	2.82	1.04	2.74	2.98	0.92	-1.00	0.28
P3HT-38.4	1.38	1.64	0.78	0.54	1.45	-1.88	0.13
P3BT-7.7	2.64	0.94	2.64	3.16	0.83	-0.63	0.25
P3BT-8.5	2.57	0.95	2.57	3.08	0.83	-0.21	0.24
P3BT-11.2	2.25	1.00	2.06	2.33	0.87	-0.26	0.20
P3BT-14.6	1.97	1.02	1.34	1.48	0.91	-0.27	0.14
P3BT-27.5	1.99	1.39	1.70	1.39	1.23	-0.81	0.24

3.3.5.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP MS)

Eine entscheidende Frage liegt in der Herkunft der ungepaarten Spins, die diese magnetischen Effekte verursachen. Um extrinsische Quellen, z.B. Spuren von Katalysatoren auszuschließen, wurde die in den aufgereinigten Polymeren verbliebenen Reste an metallhaltigen Verunreinigungen anhand der am häufigsten vorkommenden magnetischen Elemente (Eisen, Cobalt und Nickel) per Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP MS) bestimmt. Dies ist notwendig im Hinblick auf die genutzten Syntheserouten, in denen FeCl_3 und Ni(dppp)Cl_2 eingesetzt wurden. Die Messungen wurden extern am Biozentrum der Universität zu Köln durchgeführt.

Die gemessenen Werte sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Für Eisen wurde in keiner Probe ein höherer Anteil als 19 ppm gefunden und in allen anderen Proben liegt der Eisenanteil bei 1 – 3 ppm. Auch die Proben, die mit einem großen Überschuss FeCl_3 redoxchemisch hergestellt wurden, zeigen die Ergebnisse dass die Polymere erfolgreich aufgereinigt werden konnten. Für diese Proben lag auch der Nickelanteil unterhalb der Nachweisgrenze der Methode. Für die anderen Proben schwankt der Wert des Nickelanteils zwischen 1 ppm und 22 ppm. Kobalt, welches in der Synthese nicht verwendet wurde, konnte in Spuren von ~0.03 ppm nachgewiesen werden.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Spurenanalytik von Eisen, Nickel und Cobalt und der Vergleich der theoretischen und experimentellen Sättigungsmagnetisierung. χ : Massenprozent Metall

Probe	χ_{Fe} / ppm	χ_{Ni} / ppm	χ_{Co} / ppm	M_S (theor.) / $10^{17} \mu_B \text{ g}^{-1}$	M_S (exp.) / $10^{17} \mu_B \text{ g}^{-1}$
P3OT-5.9	1	<0.001	0.02	0.35	11.3
P3OT-9.2	2	1	0.03	0.81	7.30
P3OT-14.8	3	1	0.04	1.23	3.02
P3OT-18.7	3	1	0.05	1.23	3.13
P3OT-27.8	1	19	0.02	0.41	2.96
P3OT-32.9	9	22	0.02	3.68	1.20
P3OT-38.3	5	20	0.02	2.04	0.95
P3OT-33.6	2	1	0.03	0.48	1.17
P3OT-38.0	3	1	0.04	0.54	0.55
P3HT-5.8	2	<0.001	0.02	0.56	13.1
P3HT-14.5	2	1	0.03	0.67	6.78
P3HT-21.6	1	1	0.03	0.58	3.77
P3HT-26.5	2	1	0.04	0.858	2.39
P3HT-27.8	19	1.33	0.08	7.76	2.82
P3HT-38.4	2	1	0.02	0.77	1.38
P3BT-7.7	1	<0.001	0.02	0.29	2.64
P3BT-8.5	2	1	0.02	0.97	2.57
P3BT-11.2	1	1	0.02	0.29	2.25
P3BT-14.6	2	1	0.03	0.81	1.97
P3BT-27.5	2	1	0.04	0.70	1.99

Die Kontaminationen belaufen sich in einer Größenordnung, die einen signifikanten Einfluss metallhaltiger Verunreinigungen auf die magnetischen Eigenschaften ausschließen. Basierend auf der Sättigungsmagnetisierung der reinen Elemente ($M_S / \mu_B \cdot \text{g}^{-1}$: Fe(0) $2.35\text{E}+22$; Ni(0) $5.93\text{E}+21$; Co(0) $1.74\text{E}+22$)^[122,123] konnte die maximale Sättigungsmagnetisierung, die dieser Metallgehalt verursachen würde, berechnet werden. Die experimentell bestimmten Sättigungsmagnetisierungen liegen besonders für die P3OT- und P3HT-Proben mit niedriger Konjugationslänge deutlich über der kalkulierten Sättigungsmagnetisierung. Während für die

P3OT- und P3HT-Serie eine Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Konjugationslänge gefunden wurde, bewegt sich die kalkulierte Sättigungsmagnetisierung für alle Proben in einem engen, ähnlichen Bereich von ca. $1 \mu_B \cdot g^{-1}$. Dabei stellt allerdings die Annahme, dass Eisen Cobalt und Nickel als reine Elemente vorliegen den ungünstigsten Fall dar. Diese Elemente sind oxidationsempfindlich und müssten als Nanopartikelverunreinigungen durch die Aufarbeitung oxidiert werden. Die Sättigungsmagnetisierung der Salze, beispielsweise der Oxide oder Carbide ist geringer, so dass anhand der vorliegenden Ergebnisse ausgeschlossen werden kann, dass die magnetischen Eigenschaften der Materialien auf metallische Verunreinigungen zurückzuführen sind.

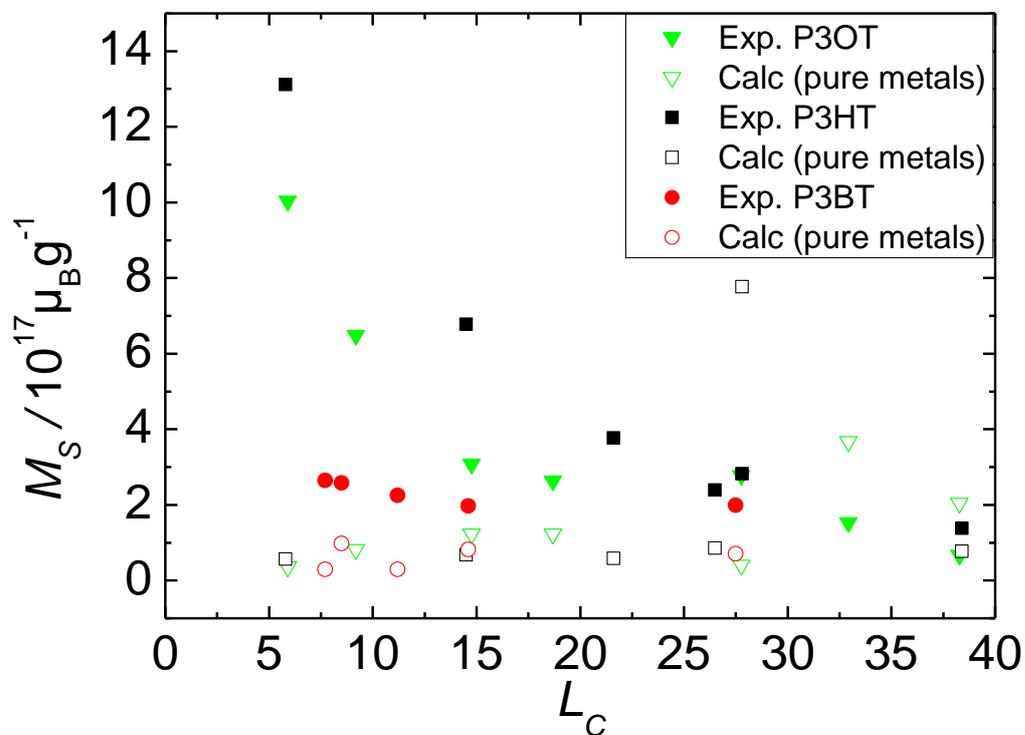
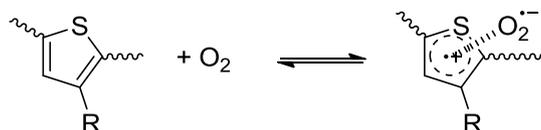


Abbildung 48: Sättigungsmagnetisierung der Polymere. experimentell: gefüllte Symbole; berechnet: offene Symbole.

3.3.5.3 Elektronenspinresonanz (ESR)

Um die Frage nach der Herkunft der Spins weiter zu klären, wurden ESR-Messungen an einigen Beispielen durchgeführt. Ausgewählt wurden P3OTs mit unterschiedlicher Regioregularität und somit unterschiedlicher Sättigungsmagnetisierung.

Es ist bekannt, dass Polythiophene aufgrund der geringen Bandlücke oxidationsempfindlich gegenüber Sauerstoff sind.^[124–131] Es bildet sich ein reversibler charge-transfer Komplex, so dass ein Radikal-Kation, ein so genanntes Polaron entsteht (Schema 13).^[132] Demnach stellt die ungewollte oxidation mit Sauerstoff eine weitere extrinsische Quelle für ungepaarte Elektronen dar.



Schema 13: Reversibler Charge-Transfer Komplex mit Sauerstoff.^[132]

Diese paramagnetischen, ungepaarten Spins lassen sich mit Hilfe von ESR Spektroskopie detektieren. Die X-Band-ESR-Spektren (9.5 GHz) einiger Polymere wurden anhand von Pulver bei Raumtemperatur aufgenommen und der gyromagnetische Faktor (g-Faktor) bestimmt.

In den Spektren konnte ein Signal bei einer magnetischen Flussdichte von ca. 3350 G beobachtet werden (siehe Beispiele in Abbildung 49). Die Lage und Form des Signals ist typisch für organische Radikale. Die Linienbreite von weniger als 10 G unterscheidet sich deutlich von den Signalen mit einer Breite von mehreren hundert Gauss, die typisch für Übergangsmetallkomplexe sind.^[133] Demnach konnte ergänzend zur ICP MS Analytik auch durch ESR Spektroskopie keine signifikante Verunreinigung durch Übergangsmetalle detektiert werden.

Für Polymere mit sehr hoher Konjugationslänge ist nur ein sehr scharfes Signal zu sehen, typisch für P3ATs.^[126,132,134,135] Interessanterweise taucht ein zweites Signal auf, dessen Intensität mit abnehmender Konjugationslänge steigt, und einem zweiten Spinsystem mit unterschiedlicher magnetischer Umgebung zugeordnet wird. Dieses ungewöhnliche Verhalten wurde in Kooperation mit Prof. Olav Schiemann an der Universität Bonn anhand von HF-Elektronenspinresonanzspektroskopie (Q-Band und W-Band) näher untersucht, da diese eine verbesserte Auflösung haben und so die beiden Peaks des ersten und zweiten Spinsystem besser voneinander getrennt werden können (siehe Kapitel 3.3.6).

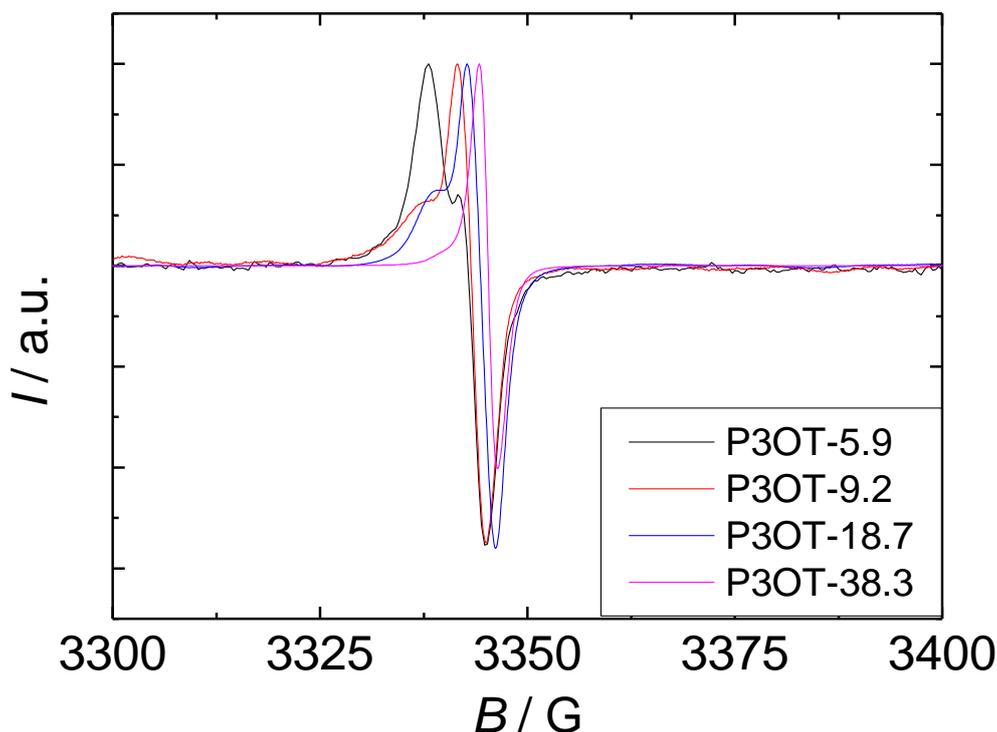


Abbildung 49: X-Band-ESR Spektren (9.5 GHz) von P3OTs mit hoher, mittlerer und niedriger Konjugationslänge.

Das scharfe Signal in dem regioregulären Polymer ist auf stark delokalisierte Spins zurückzuführen, was ein g -Faktor (2.0020) nahe dem g -Faktor des freien Elektrons (2.0023) belegt. Die geringe Linienbreite kann dem „motional narrowing effect“ zugeordnet werden.^[135] Das zweite Spinsystem basiert mit einer höheren Linienbreite und einem höheren g -Faktor (~ 2.0042) auf lokalisierte Spins.^[136] Die Unterschiede in den Spektren können in Zusammenhang mit der molekularen Struktur gebracht werden, da der Anteil an lokalisierten Spins mit höherem Anteil HH-Diaden steigt. Die Verdrehung der konjugierten Hauptkette, die diese Verknüpfung verursacht, bedeutet eine geringere Mobilität der Spins, konsistent mit der Messung von Ladungsträgermobilitäten in organischen Feldeffekttransistoren (Kapitel 3.3.7).

Um die Frage zu klären, ob die durch Sauerstoff induzierten Radikalkationen für den Magnetismus verantwortlich sind, wurde die Spinkonzentration gemessen und mit den VSM-Daten verglichen. Hierfür wurde ein Standard mit bekannter Spinkonzentration (*weak-pitch* 10^{13} Spins·cm⁻¹), der ähnliche Linienbreiten hat und dessen Signal in einem ähnlichen Bereich liegt unter gleichen Messbedingungen gemessen. Durch die doppelte Integration der

jeweiligen Signale und deren Vergleich, kann so die Größenordnung der Anzahl an paramagnetischen Spins abgeschätzt werden.

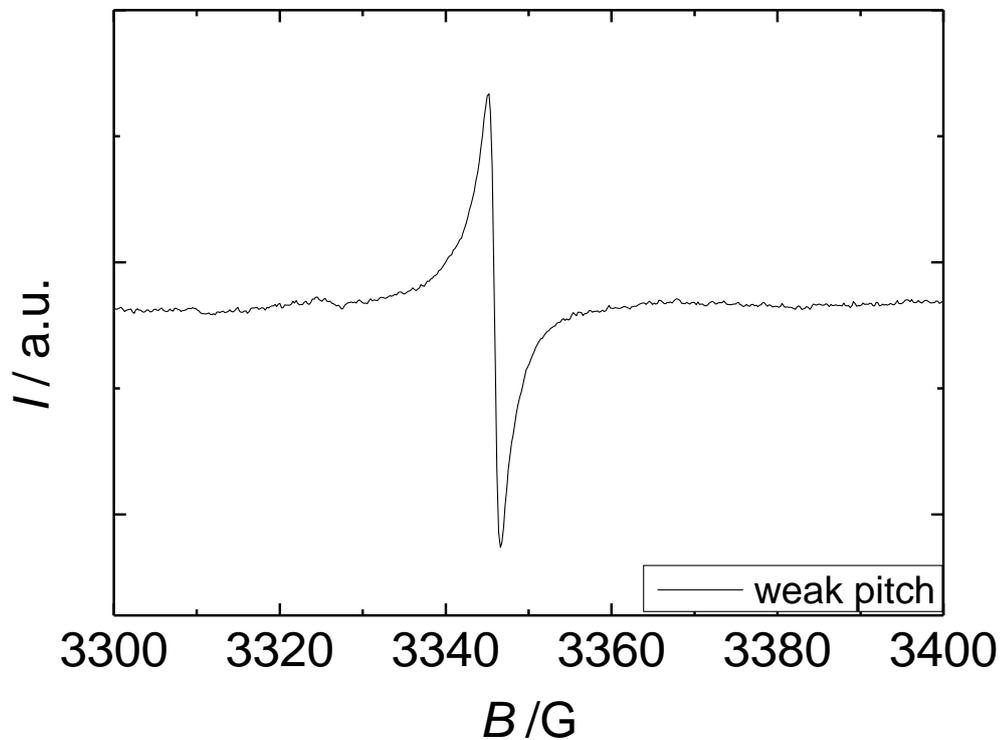


Abbildung 50: X-Band-ESR-Spektrum des Standards (*weak pitch*).

Mit zunehmender Konjugationslänge steigt die Spinkonzentration der paramagnetischen Spins, die im ESR Spektrum detektiert wurden. Diese Beobachtung ist einerseits logisch, da die Bandlücke (siehe Kapitel 3.3.3) mit steigender Konjugationslänge herabgesetzt wird, und so die Oxidationbereitschaft erhöht wird. Andererseits ist diese Beobachtung konträr zu den VSM-Messungen, wo die Spinkonzentration mit sinkender Konjugationslänge zumindest für die P3OT und P3HT Serie steigt. Die Spinkonzentration aus den ESR-Messungen liegt in einer Größenordnung von 10^{16} Spins·g⁻¹ und ist damit um eine Größenordnung geringer als bei den VSM-Messungen (Abbildung 51). Diese Beobachtung deckt sich mit den Beobachtungen, die Koeckelbergh *et al.* an ihren Proben gemacht haben.^[58,59]

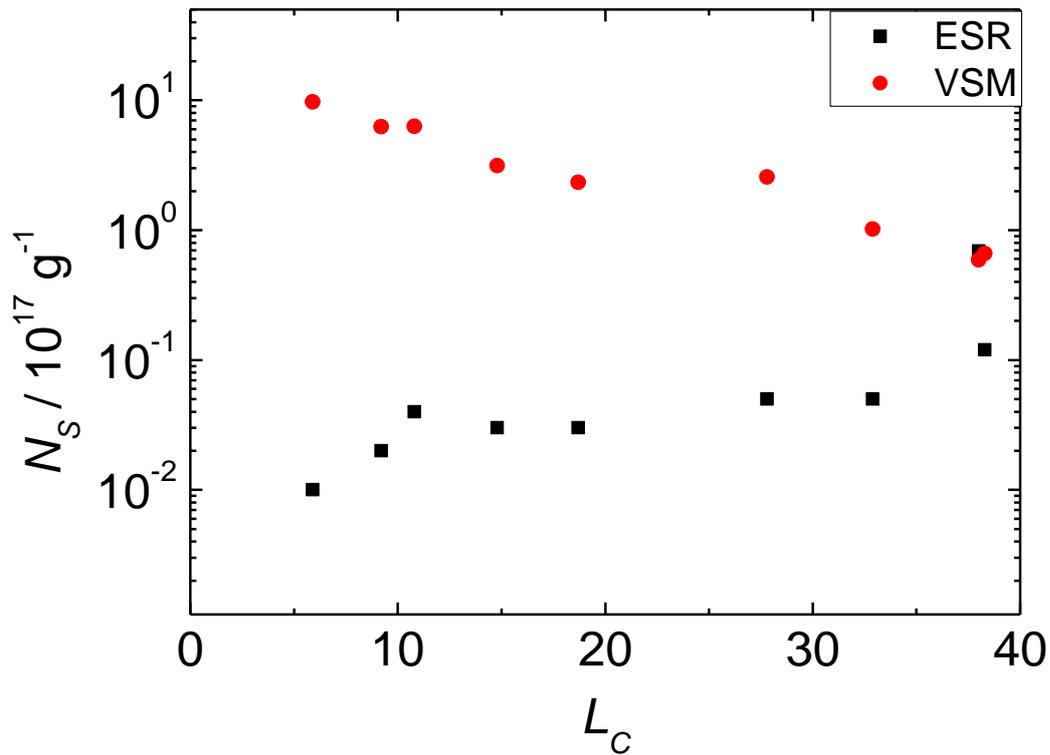


Abbildung 51: Logarythmische Auftragung der Spinkonzentrationen aus ESR und VSM Messungen.

Demnach liegen in den Proben zwei verschiedene Spinsysteme vor. Das erste basiert auf paramagnetischen Spins, die durch die Oxidation mit Sauerstoff entstehen und mit ESR-Spektroskopie detektiert werden können. Das zweite basiert auf superparamagnetischen Spins, deren Ursprung zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt werden kann, und die per Vibrationsmagnetometrie, nicht jedoch per ESR-Spektroskopie, detektiert werden können. Ein Grund hierfür könnte die Tatsache sein, dass ferromagnetische Spins (Superparamagnetismus ist eine spezielle Form) miteinander wechselwirken. Dies führt zu einer starken Verbreiterung des ESR Signals, möglicherweise so stark, dass es nicht mehr detektiert werden kann.

Tabelle 8: Übersicht der aus X-Band ESR-Spektren gewonnenen Daten.

Probe	g-Faktor (S1)	g-Faktor (S2)	$N_s / 10^{17} \text{ g}^{-1}$	$N_e / 10^{17} \text{ g}^{-1}$
P3OT-5.9	2.0019	2.0041	0.01	9.73
P3OT-10.8	2.0018	2.0039	0.04	6.31
P3OT-9.2	2.0017	2.0035	0.02	6.24
P3OT-14.8	2.0020	2.0034	0.03	3.14
P3OT-18.7	2.0020	2.0042	0.03	2.34
P3OT-27.8	2.0019	2.0041	0.05	2.56
P3OT-32.9	2.0018	-	0.05	1.02
P3OT-38.3	2.0019	-	0.12	0.66
P3OT-38.0	2.0020	-	0.69	0.59

Um den Einfluss von Sauerstoff auf das im VSM detektierten Spinsystem auszuschließen, wurde eine Probe (P3OT-14.8) einem kombinierten Temperatur-Vakuum-Programm unterzogen. Sperlich *et al.* konnte zeigen, dass der durch Sauerstoff induzierte Dopingprozess reversibel ist.^[126] Unter Hochvakuum und Temperaturen über 100 °C kann der reversibel gebundene Sauerstoff in wenigen Minuten entfernt werden, und zurück bleibt das neutrale Polymer.

In Abbildung 52 ist im ESR Spektrum ein deutlicher Unterschied zwischen der ungedopten Probe und der durch Sauerstoff gedopten Probe zu sehen. Die Peakintensität im Spektrum der ungedopten Probe ist um ein vielfaches geringer, was für ein erfolgreiches thermisches *undoping* spricht. Durch Vergleich mit dem *weak-pitch* konnte eine verschwindend geringe Spinkonzentration von $10^{13} \text{ Spins} \cdot \text{g}^{-1}$ abgeschätzt werden. Die beiden VSM-Kurven dagegen zeigen keinen Unterschied in ihrem Verlauf und Sättigungsmagnetisierung, ein eindeutiger Beleg, dass eine unspezifische Dotierung durch Sauerstoff nicht die Ursache für die ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften ist.

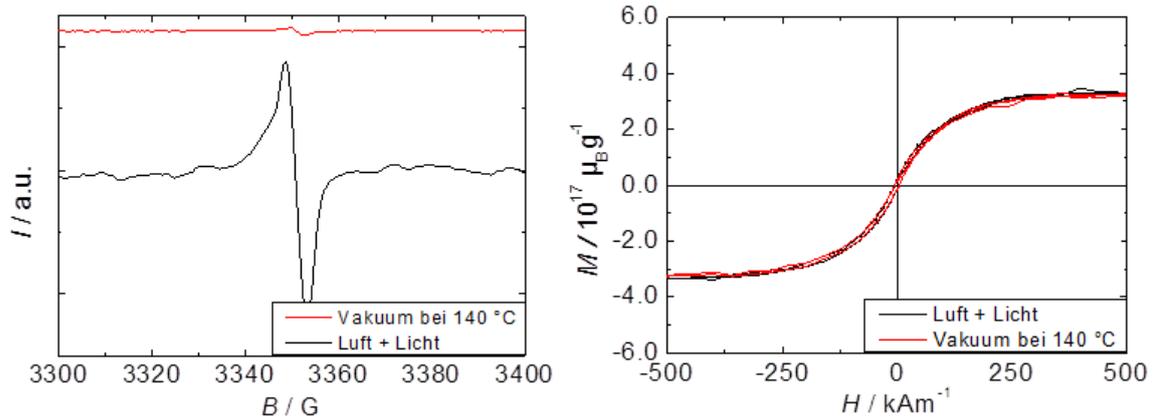


Abbildung 52: X-Band ESR Spektren (links) und der Magnetisierungskurven (rechts) der thermisch ungedopten Probe und der Probe, die unter Luft und Lichteinfluss gelagert wurde.

Der Ursprung der Spins, die für den Magnetismus verantwortlich sind, konnten demnach nicht mit ESR aufgeklärt werden. Es können jedoch extrinsische Quellen wie Katalysatorreste oder unspezifisches Doping mit Sauerstoff ausgeschlossen werden. Die Spins sind demnach intrinsisch. Die Existenz von neutralen Solitonen (ladungsfreie Radikale) in ungedopten Polyacetylen konnte durch ESR und Suszeptibilitätsmessungen nachgewiesen werden,^[137] und wurde theoretisch von Heeger *et al.* für im Grundzustand degeneriertes Poly(acetylen) beschrieben.^[138] Diese Solitone bilden sich bei der *cis-trans* Isomerisierung und sind an topologischen Defekten lokalisiert. Auch wenn die Bildung von Solitonen in Polythiophenen nicht möglich ist, beobachtet man für diese Polymerklasse eine ungewöhnlich hohe Ladungsträgerdichte im neutralen Zustand.^[139–142] Es wird spekuliert, dass diese intrinsischen Ladungsträger auf Verzerrungen in Bindungen durch die Verknäulung der Polymerkette entstehen und neue Zustände in der Bandlücke entstehen.^[142,143] Auch durch Torsionsdefekte können sich neue Zustände in der Bandlücke bilden.^[144] Während ein π - π^* -Übergang relativ energieintensiv ist, können diese defektverursachten Zustände leichter besetzt werden, und so eventuell der Ursprung für ungepaarte Spins sein. Die Frage des Kopplungsmechanismus ist ebenfalls weiterhin nicht geklärt. Koeckelbergh *et al.* spekulieren mit Spin-Orbit-Kopplung,^[58,59] die normalerweise nur bei schweren Atomen (z.B.: Übergangsmetalle) eine Rolle spielt. Eine wichtige Rolle würde demnach der Schwefel als schwerstes Atom im Polymer spielen.

3.3.6 HF-ESR Untersuchungen an ausgewählten Beispielen

In Kooperation mit Prof. Dr. Olav Schiemann von der Universität Bonn wurde der Einfluss der Regioregularität und somit die Molekülstruktur auf die Natur der paramagnetischen Spins untersucht. Die Messungen an Q-Band (34 GHz) und W-Band (94 GHz) Spektrometern der Universität Bonn, sowie die entsprechenden DFT-Simulationen wurden von Dr. Hideto Matsuoka durchgeführt.

Die Lokalisation/Delokalisation von Polaronen entlang einer Polythiophenkette und ihre Auswirkung auf die Elektronenspinresonanzspektren, wurde anhand DFT-simulierter Spektren verschieden langer Thiophenoligomere mit und ohne Hexylseitenkette untersucht. Dabei wird die Energiedichte in Abhängigkeit vom g-Faktor welcher ein Tensor mit einer 3×3 Matrix ist, simuliert. Durch Diagonalisierung mit einem geeigneten Koordinatensystem (z.B.: xyz für den dreidimensionalen Raum) kann jeder g-Faktor auf drei charakteristische Größen (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) extrapoliert werden. Die Resonanzbedingung ist durch $g_{xx} \cdot B_0 + g_{yy} \cdot B_0 + g_{zz} \cdot B_0$ gegeben. In einem Pulver sind die Spins in alle drei Raumrichtungen statistisch verteilt, so dass sich jedes ESR Spektrum aus drei Peaks zusammensetzt. Die Resonanz mit der niedrigsten Frequenz hat ein positives Signal, das Signal mit der höchsten Frequenz ein negatives, während in der Mitte ein bipolares Signal liegt.^[145]

Die beiden oberen Kurven wurden unter der Voraussetzung simuliert, dass das Polaron auf einem Thiophenring lokalisiert ist, wobei im Falle der roten Kurve der Thiophenring an der 3-Position mit einer Hexylkette substituiert ist. Aufgrund der maximalen Lokalisation sind die oben angesprochenen drei Signale gut aufgelöst. Der g-Faktor weicht stark von dem g-Faktor des freien Elektrons ab. Durch die Substitution rücken die Signale näher zusammen. Dies ist auch der Fall wenn das Polaron über mehrere Thiophenringe delokalisiert wird. Schon nach dem dritten Thiophenring überlappen die Signale (blaue Kurve). Dieser Effekt wird durch „*motional narrowing*“ verursacht.

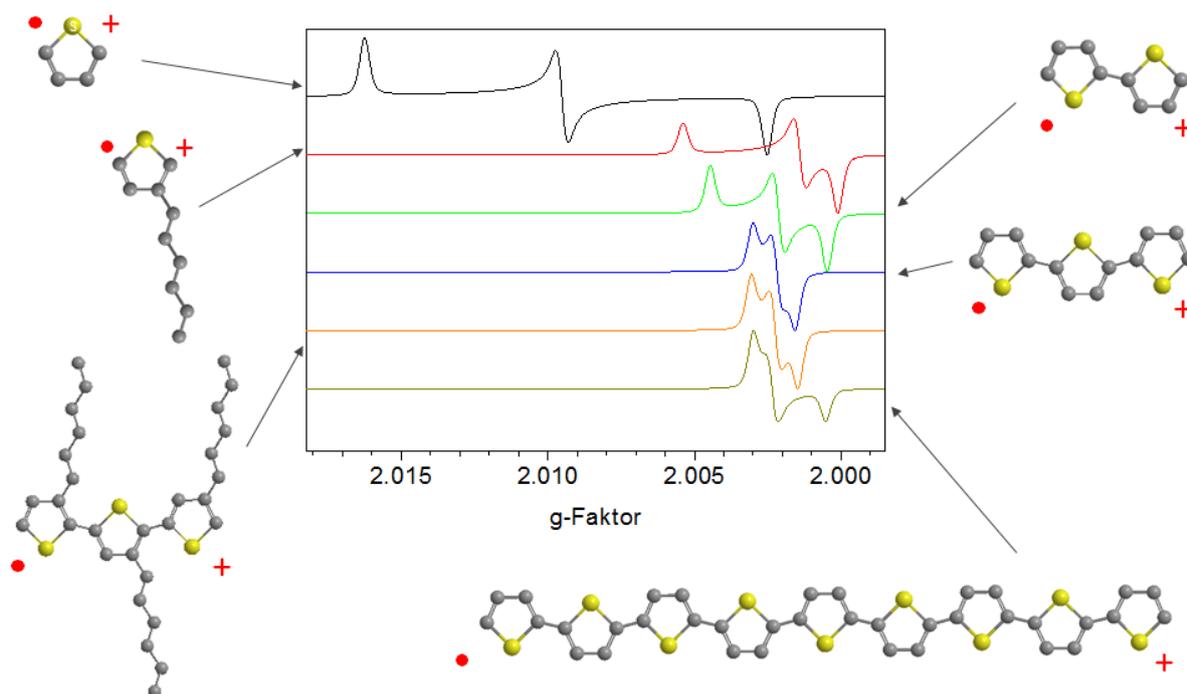


Abbildung 53: DFT-Simulation von ESR Spektren von verschiedenen Oligothiophenpolaronen.

Dieser Effekt ist stark temperaturabhängig, wie die W-Band-Spektren von gedopten (I_2) regioregulären P3HT zeigen. Trotz der hohen Frequenz und einer Temperatur von 80 K sind die drei charakteristischen Peaks, die zu einer Spinspezies gehören, nicht vollständig aufgelöst.

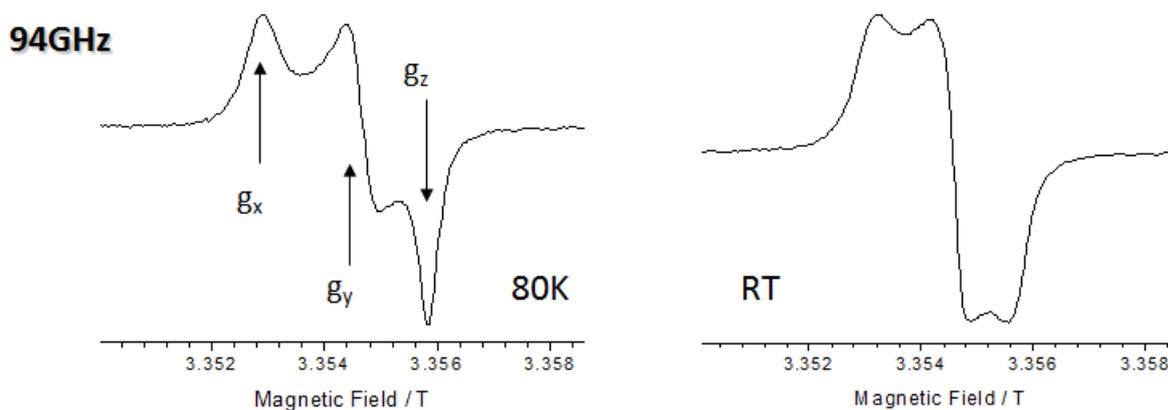


Abbildung 54: W-Band ESR Spektren von regioregulären P3HT (gedopt mit I_2) bei verschiedenen Temperaturen.

Die HF-ESR-Experimente wurden an P3OT-Proben mit unterschiedlicher Konjugationslänge, und in deren X-Band-Spektren ein ungewöhnliches zweites Signal beobachtet wurde, durchgeführt. Zusätzlich wurde jeweils eine P3HT-Probe und eine P3BT-Probe untersucht.

Durch die höhere Auflösung ist nun auch für P3OT-38.0 ein zweites Signal zu beobachten, was in den X-Band-Spektren nicht aufgelöst werden konnte (Abbildung 55). Unter der Annahme, dass drei verschiedene Spinspezies vorliegen (A, B und C), konnten die Spektren erfolgreich simuliert werden (rote Linie in den Spektren Abbildung 55). Die Parameter für den Fit sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Radikalspezies C kann von der Form und Lage der delokalisierten Spinspezies zugeordnet werden (Vgl. Abbildung 54), die auch schon in den X-Band Spektren zu sehen war. Der g-Faktor ($g_{\text{iso}} = 2.00169$) liegt nahe von dem des freien Elektrons und die Linienbreite von Peak zu Peak (ΔB_{PP}) beträgt ~ 2.0 G. Dank der besseren Auflösung zeigt sich, dass das zweite Signal (im X-Band Spektrum) eigentlich zwei Peaks sind, Radikalspezies A und B. Diese sind stärker lokalisiert, was der g-Faktor von 2.00288 und 2.00238, sowie die größere Linienbreite von ~ 6.0 G belegen. Das Verhältnis der drei Radikale χ_S untereinander konnte durch Integration bestimmt werden. Für P3OT-38.0 ist das Verhältnis 0.4037:0.0612:1 (A:B:C). Mit sinkender Konjugationslänge steigt der Anteil von Radikal A und B zu C und liegt für P3OT-9.2 mit der niedrigsten Konjugationslänge bei 1.2677:1.5892:1. Auch für P3HT-38.4 und P3BT-11.2 konnten drei verschiedene Radikalspezies identifiziert werden.

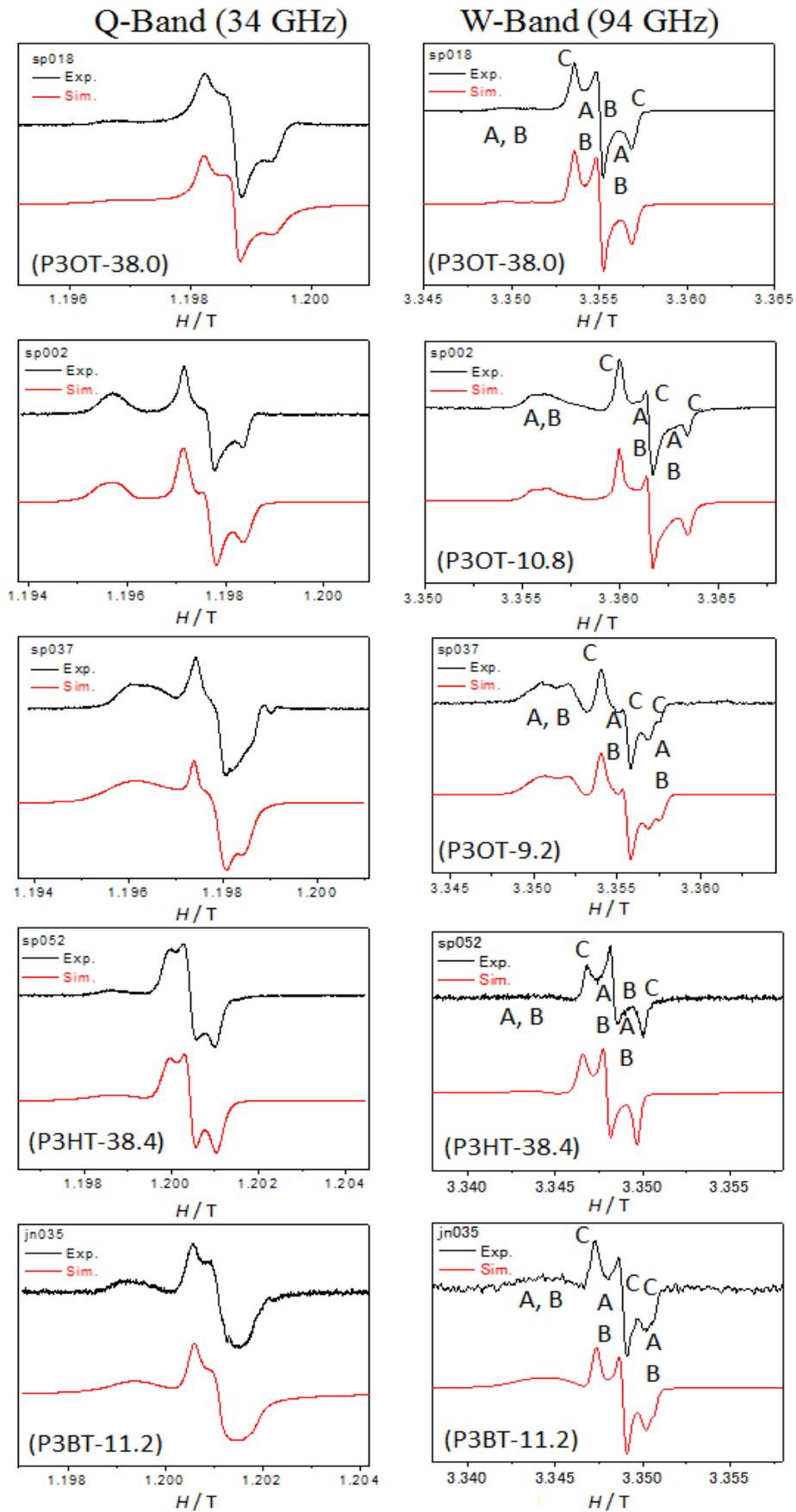


Abbildung 55: Q-Band (links) und W-Band (rechts) ESR-Spektren ausgewählter Beispiele. Schwarz: Exp. Verlauf. Rot: Simulation unter Annahme von drei Spin-Spezies (A,B und C).

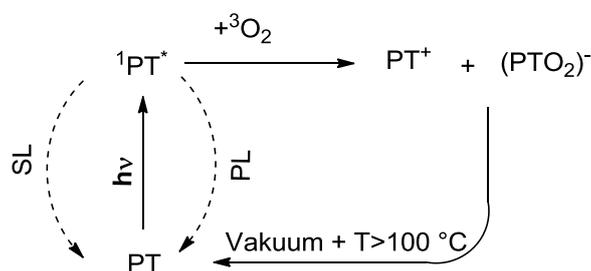
Die Fit-Parameter, Linienbreite und Radikalverhältnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Fit Parameter, Linienbreite und Radikalverhältnisse.

Probe	Spinspezies	g_x	g_y	g_z	g_{iso}	$\Delta B_{PP} / G$	χ_s
P3OT-9.2	A	2.00490	2.00382	2.00099	2.00324	5.1	1.18339
	B	2.00370	2.00217	2.00170	2.00252	4.0	1.1511
	C	2.00267	2.00175	2.00054	2.00165	2.1	1
P3OT-10.8	A	2.00531	2.00383	2.00164	2.00359	5.8	0.7104
	B	2.00483	2.00207	2.00139	2.00276	3.3	0.8890
	C	2.00265	2.00172	2.00055	2.00164	1.4	1
P3OT-38.0	A	2.00499	2.00188	2.00178	2.00288	4.0	0.5225
	B	2.00408	2.00199	2.00107	2.00238	4.0	0.0813
	C	2.00264	2.00176	2.00066	2.00169	1.5	1
P3HT-38.4	A	2.00460	2.00406	2.00086	2.00317	4.7	0.4806
	B	2.00448	2.00204	2.00092	2.00272	4.1	0.0613
	C	2.00274	2.00191	2.00089	2.00185	2.2	1
P3BT-11.2	A	2.00514	2.00339	2.00190	2.00348	5.3	0.8876
	B	2.00437	2.00207	2.00083	2.00242	3.9	0.697
	C	2.00280	2.00187	2.00107	2.00191	2.3	1

Um zu verstehen, weshalb in den Proben drei verschiedene Spinspezies vorliegen, muss man mehr über den Mechanismus des Dopingprozesses mit Sauerstoff wissen. Die Untersuchungen von Sperlich *et al.* ergaben, dass der Prozess durch Licht induziert wird.^[126] Sie schlagen einen Mechanismus vor (Schema 14), indem Polythiophen (PT) zunächst durch Licht ($h\nu$) angeregt wird und sich ein Singulett-Exciton bildet ($^1PT^*$). Das Exciton kann durch Photolumineszenz (PL) und strahlungslose Prozesse wieder in den Grundzustand rekombinieren. Wenn Sauerstoff vorhanden ist, kann das Exciton jedoch auch zu einem positivem Polaron (PT^+) und dem charge-transfer Komplex (PTO_2^-) reagieren. Dieser Prozess ist reversibel, und kann durch Vakuum und Temperaturen über 100 °C rückgängig gemacht

werden. HF-ESR Messungen (275 GHz) der Gruppe ergaben, dass diese beiden Spezies ein Signal haben, so dass zwei von drei Signalen zugeordnet werden können.



Schema 14: Mechanismus der Photooxidation nach Sperlich *et al.*^[126]

Die Signalintensitäten der drei Radikalspezies untereinander zeigen eine starke Abhängigkeit mit der molekularen Struktur. Mit sinkender Konjugationslänge, welche auf steigendem Anteil an HH-Diaden basiert, steigt der Anteil an Radikal B. Die Auftragung der relativen Signalintensität B gegen den Anteil an HH-Diaden (basierend auf ${}^1\text{H}$ NMR) zeigt einen linearen Zusammenhang mit der molekularen Struktur.

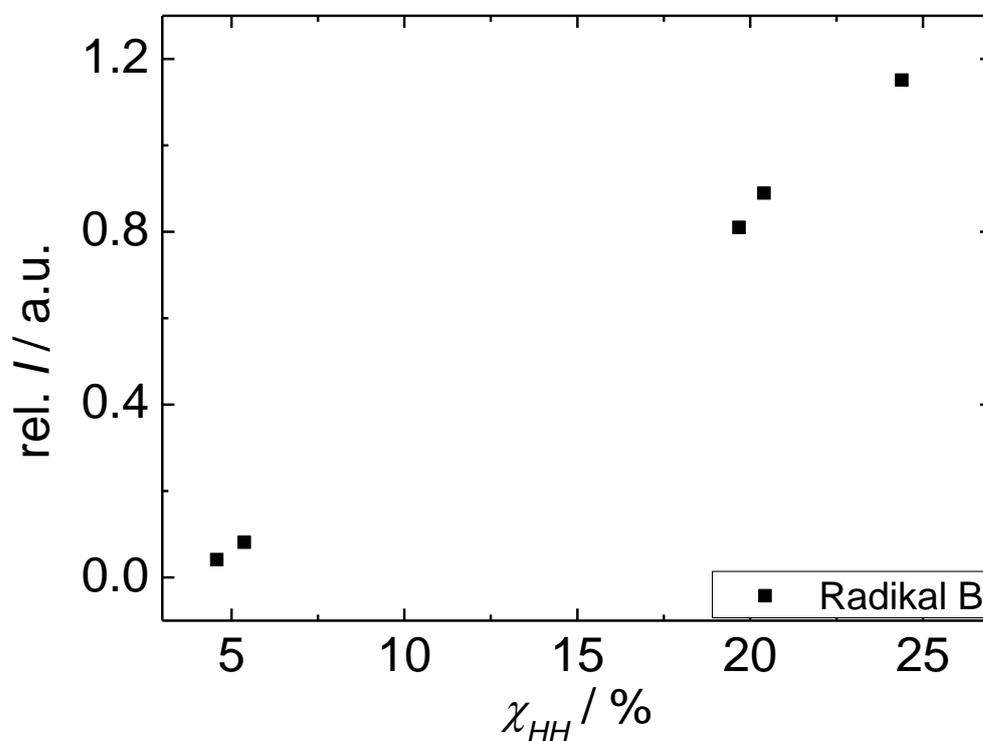


Abbildung 56: Abhängigkeit der relativen Signalintensität (W-Band ESR) von Radikal B von dem Anteil an HH Verknüpfungen (Basierend auf ${}^1\text{H}$ NMR).

Aufgrund dieser Korrelation wurden die g-Faktoren (g_x , g_y und g_z) von einem Polaron, welches auf einer verdrehten HH-verknüpften Thiopheneinheit lokalisiert ist (Abbildung 57), mit Hilfe von DFT berechnet.

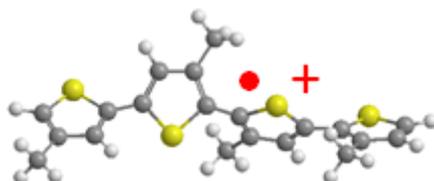


Abbildung 57: Polaron lokalisiert auf einem verdrehten HH-verknüpften Thiophendimer.

Die resultierenden g-Faktoren (Tabelle 10), sowie die Abhängigkeit von der molekularen Struktur (Abbildung 56) legen nahe, dass Radikal B einem Kationenradikal entspricht, welches auf einer verdrehten Thiopheneinheit lokalisiert ist.

Tabelle 10: g-Faktoren der DFT Berechnung von dem HH-Dimer (Abbildung 57) und von Radikal B (exemplarisch an P3OT-38.0).

	g_x	g_y	g_z
DFT-Berechnung	2.0042	2.0020	2.0007
Radikal B (P3OT-38.0)	2.0041	2.0020	2.0011

Addiert man die Intensitäten von Radikal B und C und setzt sie ins Verhältnis zur Intensität von Radikal A, so bekommt man für alle Proben einen Wert von ca. 0.5. Diese relative Signalintensität hängt demnach nicht von der molekularen Struktur ab (Abbildung 58). Basierend auf diesen Ergebnissen, können die Signale folgenden Radikalspezies zugeordnet werden: Radikal A gehört zu dem negativ geladenen Charge-transfer-Komplex $(PTO_2)^-$, während das Kationenradikal je nach struktureller Umgebung dem Radikal B (verdrehte Struktur) und Radikal C (planare Struktur) zugeordnet werden kann.

Tabelle 11: Zuordnung der Radikalspezies.

Radikalspezies	Zuordnung
Radikal A	charge transfer complex $(PTO_2)^-$
Radikal B	Kationenradikal (verdreht)
Radikal C	Kationenradikal (planar)

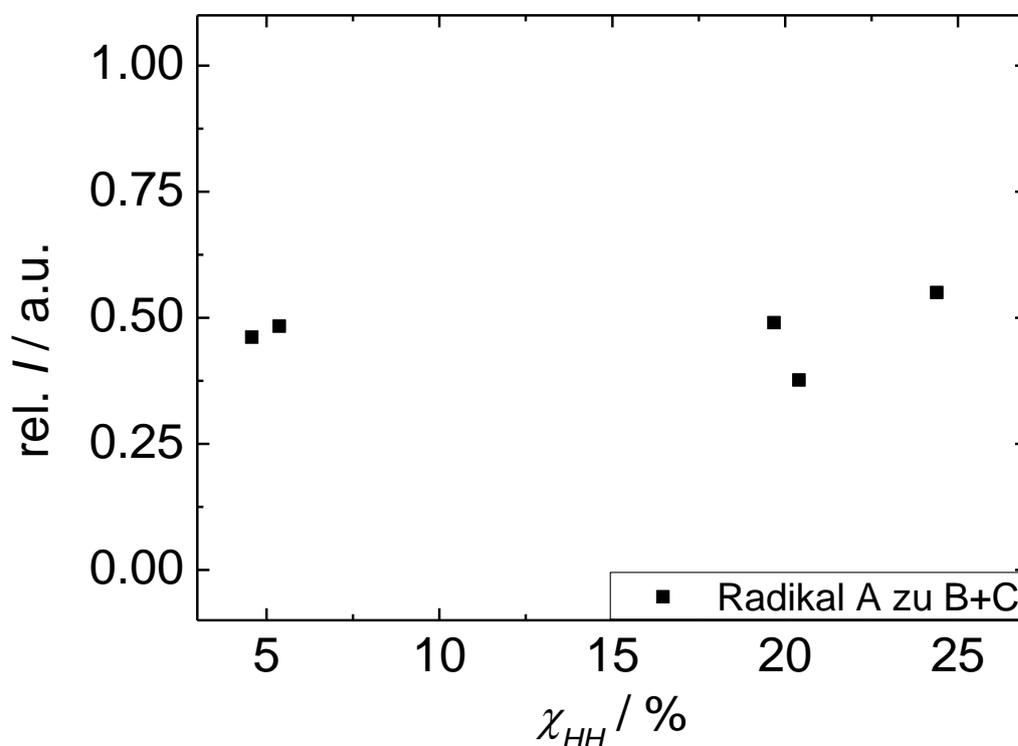


Abbildung 58: Abhängigkeit der relativen Signalintensität von Radikal A zu den Intensitäten B+C der Proben.

Durch die Hochfrequenzmessungen, Simulationen und DFT-Kalkulationen konnten drei verschiedene Radikalspezies identifiziert werden. Aufgrund der unterschiedlichen molekularen Struktur der Proben konnten die Signale zugeordnet werden und so ein Beitrag zur Aufklärung des Sauerstoff-Dopingmechanismus geleistet werden.

3.3.7 Organische Feld-Effekt-Transistoren – Bestimmung der Lochmobilität

In Kooperation mit Prof. Klaus Meerholz wurden die Ladungsträgermobilitäten bestimmt. Hierfür wurden die Polymerproben als Lochleiterschicht in organische Feldeffekttransistoren eingebaut. Die Messungen wurden von Hanna Krikeziokat und Christoph Patron durchgeführt. Über die Bestimmung der Lochmobilität soll so die Lokalisation/Delokalisation von Ladungsträgern untersucht werden.

Generell gibt es zwei Arten, um OTFTs zu charakterisieren. Einerseits kann bei einer konstanten Gatespannung V_G die Drainspannung V_D variiert und die Stromstärke I_D gemessen werden, oder aber die Stromstärke wird bei konstanter Drainspannung in Abhängigkeit der Gatespannung gemessen. In diesem Fall kann die Lochmobilität μ über folgende Gleichung bestimmt werden:^[11]

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} C \mu_{sat} (V_G - V_T)^2 \quad (\text{Gl. 15})$$

W ist hierbei die Kanalbreite, L ist die Länge des Kanals und C die Kapazität des Isolators. Bei der Auftragung $I_{D,sat}^{1/2}$ gegen V_G kann die Mobilität μ_{sat} aus dem Sättigungsbereich abgelesen werden. Die Thresholdspannung V_T wird durch den Schnittpunkt mit der x-Achse eine lineare Anpassung des Anfangsbereichs entnommen.

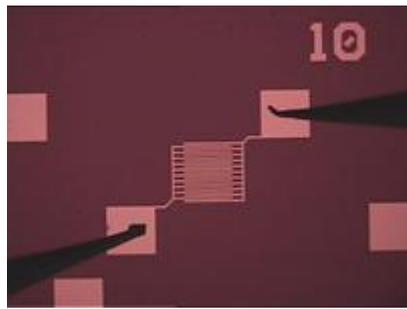


Abbildung 59: Foto des Transistors, beschichtet mit P3HT-14.6.

Die untersuchten P3ATs zeigen Lochmobilitäten zwischen $4.29 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $2.49 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 60). Die Mobilität steigt wie erwartet mit steigender Konjugationslänge an und ein ähnlicher Verlauf wie bei der maximalen Absorptionswellenlänge ist zu sehen. Zunächst steigt die Mobilität rapide bis zu einer Konjugationslänge von ca. 15 Einheiten. Danach flacht die Steigung deutlich ab. Die Mobilität zeigt keine Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge.

Einen ähnlichen Verlauf der Mobilitäten wurde von Zen *et al.* für P3HT Polymere mit unterschiedlicher Molmasse gefunden.^[146] Steigt die Molmasse, so steigt auch die Mobilität. Dies lässt sich für diesen Fall und analog auch zu den unterschiedlichen Regioregularitäten durch die zwei verschiedenen Ladungstransportmechanismen erklären. In der Polymerkette können sich die π -Elektronen entlang der Thiophenkette vollständig delokalisieren was zu

guten Leitfähigkeiten führt.^[4] Ist die Kette jedoch verdreht (z.B.: durch HH-verknüpfungen in P3ATs), so ist dies nicht mehr möglich. Ein anderer Transportmechanismus, das sogenannte *Hopping* wird dominanter, womit auch der Transport von Polymerkette zu Polymerkette erklärt wird.^[147] Dieser ist jedoch weniger effektiv, so dass die Mobilitäten in kurzen und ungeordneten Polymerketten deutlich geringer sind.

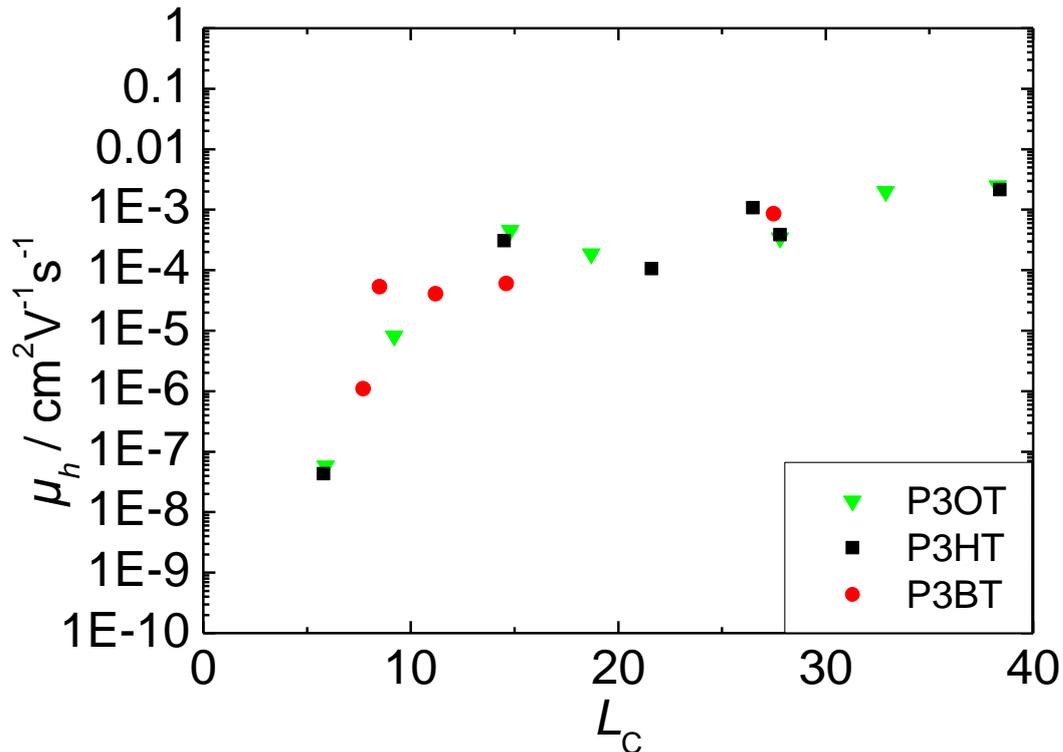


Abbildung 60: Lochmobilität in Abhängigkeit der Konjugationslänge.

Die Mobilität (μ_h) der Transistoren steigt mit zunehmender Konjugationslänge und zeigt den inversen Trend im Vergleich zur Sättigungsmagnetisierung. Die Verdrehung der Hauptkette führt zu einer Vergrößerung der Bandlücke E_G (Vgl. Kapitel 3.3.3) und der Ladungstransport entlang der Kette ist gestört. Möglicherweise können Spins durch die erhöhte Anzahl an HH-Verknüpfungen besser lokalisiert werden, was zu dem beobachteten Superparamagnetismus führt.

Interessant für mögliche Anwendungen in organischer Elektronik ist die Änderung der Leitfähigkeit unter Einfluss von magnetischen Feldern (engl.: organic magnetoresistance; OMAR) (Vgl. Kapitel 1.3), welcher unter Umständen mit den in Kapitel 3.3.5 beobachteten

magnetischen Effekten korreliert. Erste Versuche in Kooperation mit Prof. Klaus Meerholz zeigten vergleichbare Effekte in diesen Materialien (siehe Kapitel 5).

3.4 Einfluss der Kristallinität auf magnetische Eigenschaften

Der Einfluss der Konjugationslänge auf die magnetischen Eigenschaften lässt sich unter Umständen durch die erhöhte Lokalisation von Spins erklären. Es stellt sich jedoch die Frage, woher die Unterschiede der Sättigungsmagnetisierung zwischen den verschiedenen Seitenketten und vor allem der Butylseitenkette kommt. Den größten Einfluss der Seitenkettenlänge zeigte die Untersuchung der Morphologie, die mittels DSC und XRD untersucht wurde.

Der Einfluss der Morphologie auf die magnetischen Eigenschaften wurde von Koeckelbergh *et al.* mit einem simplen Versuch untersucht.^[59] Durch das Aufschmelzen einer P3AT Probe und dem langsamen Abkühlen bzw. dem Quenchen in eiskaltem Methanol wurden zwei Proben unterschiedlicher Morphologie erhalten. Die Probe, die langsam abgekühlt wurde zeigte um eine Größenordnung höhere Sättigungsmagnetisierung ($12 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$ im Vgl. zu $3.1 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$) als im Ursprungszustand, während die Probe die sehr schnell abgekühlt wurde, eine ähnliche Sättigungsmagnetisierung wie im Ursprungszustand hat.

Durch die langsame Abkühlrate wird die Unterkühlung (Differenz der Schmelztemperatur eines idealen Polymerkristalls und der Kristallisationstemperatur) der Polymerschmelze verringert. Auf diese Weise bilden sich mehr Kristallisationskeime und es können sich größere Kristallite bilden.^[113] Eine weitere Möglichkeit die Kristallite zu vergrößern stellt das isotherme Tempern bei einer Temperatur zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur dar.^[148] Oberhalb der Glasübergangstemperatur erhalten die amorphen Polymerkettensegmente wieder eine leichte Beweglichkeit und an der Kristallitoberfläche können sich die Ketten so anlagern, dass der Kristall wächst. Der Effekt der Nachkristallisation wurde auch in Polythiophenfilmen beobachtet, und auf diese Weise kann die Effizienz in elektronischen Bauteilen wie z.B. organischen Feldeffekttransistoren oder organischen Solarzellen verbessert werden.^[146,149]

Zunächst konnte der Effekt von Koeckelbergh *et al.* anhand von P3OT-33.6 reproduziert werden. Hierfür wurde die Probe auf 200 °C erhitzt, und anschließend wurde ein Teil der

Probe in eiskaltem Methanol gequencht, während der andere Teil mit einer Abkühlrate von ca. -5°C langsam abgekühlt wurde. Auch hier zeigt sich ein deutlicher Effekt auf die magnetischen Eigenschaften.

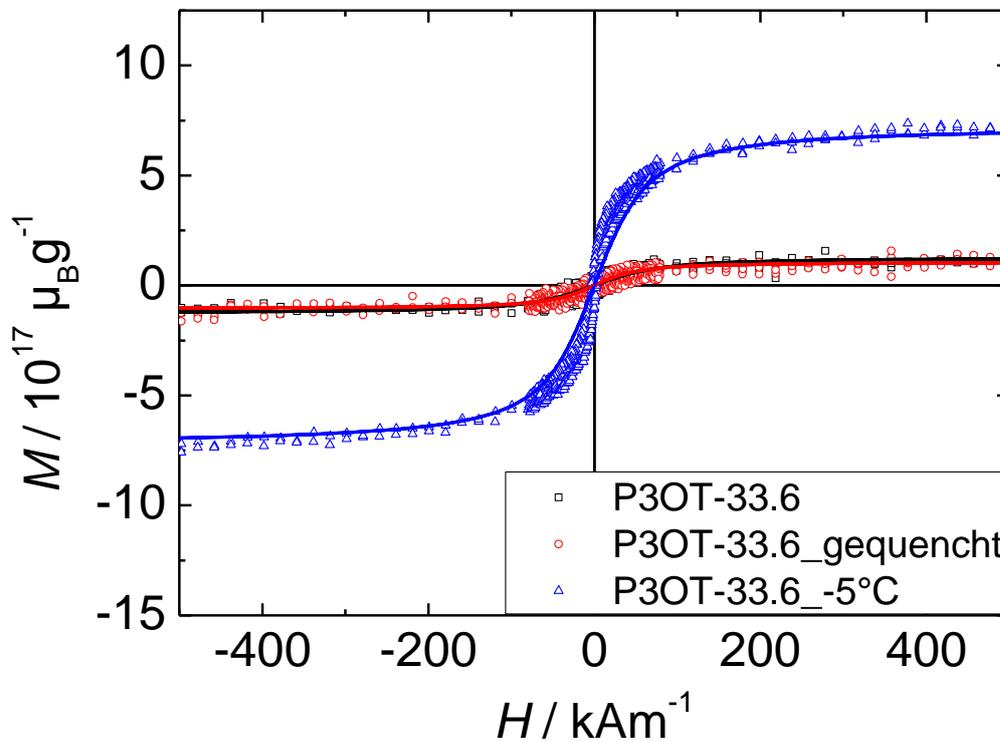


Abbildung 61: Magnetisierungsmessungen (25°C) von P3OT-33.6 nach erfolgter Aufschmelzung und verschiedenen Abkühlraten.

Während die gequenchte Probe eine ähnliche Magnetisierungskurve wie im Ursprungszustand zeigt, so zeigt die langsam abgekühlte Probe eine Magnetisierungskurve mit einer deutlich höheren Anfangssuszeptibilität und Sättigungsmagnetisierung. Die unterschiedlichen Abkühlraten beeinflussen sehr stark die Morphologie des Polymers (s.o.), und offensichtlich scheinen die magnetischen Eigenschaften sehr stark von der Morphologie abzuhängen.

Durch eine systematische Versuchsreihe wurde dieser Effekt anhand von P3OT-14.8 (mittlere Konjugationslänge; semikristallin) näher untersucht. Das Magnetometer wurde auf eine DSC-Kapsel kalibriert und eine Hintergrundmessung aufgenommen. Das Polymer wurde in eine DSC-Kapsel abgewogen, und im DSC-Gerät bei 200°C geschmolzen und mit unterschiedlichen Abkühlraten β auf -50°C abgekühlt. Nach jedem Abkühlvorgang wurden

die magnetischen Eigenschaften durch Magnetisierungskurven im VSM bestimmt. Durch die Aufheizkurve konnte die Schmelztemperatur T_m und Enthalpie ΔH_m bestimmt werden.

In Abbildung 62 sind die Magnetisierungskurven nach unterschiedlichen Abkühlraten zu sehen. Wird die Polymerschmelze mit $-20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ abgekühlt oder sogar in flüssigem Stickstoff gequencht, so zeigen die Magnetisierungskurven einen ähnlichen Verlauf wie im Ursprungszustand. Wird die Abkühlrate jedoch kleiner, so steigt die Anfangssuszeptibilität und Sättigungsmagnetisierung. Eine Abkühlrate von -0.4 K ist die niedrigste einzustellende Abkühlrate in dem Gerät, und die Sättigungsmagnetisierung steigt in diesem Fall um das Dreifache auf $9 \times 10^{17} \mu_B \cdot \text{g}^{-1}$.

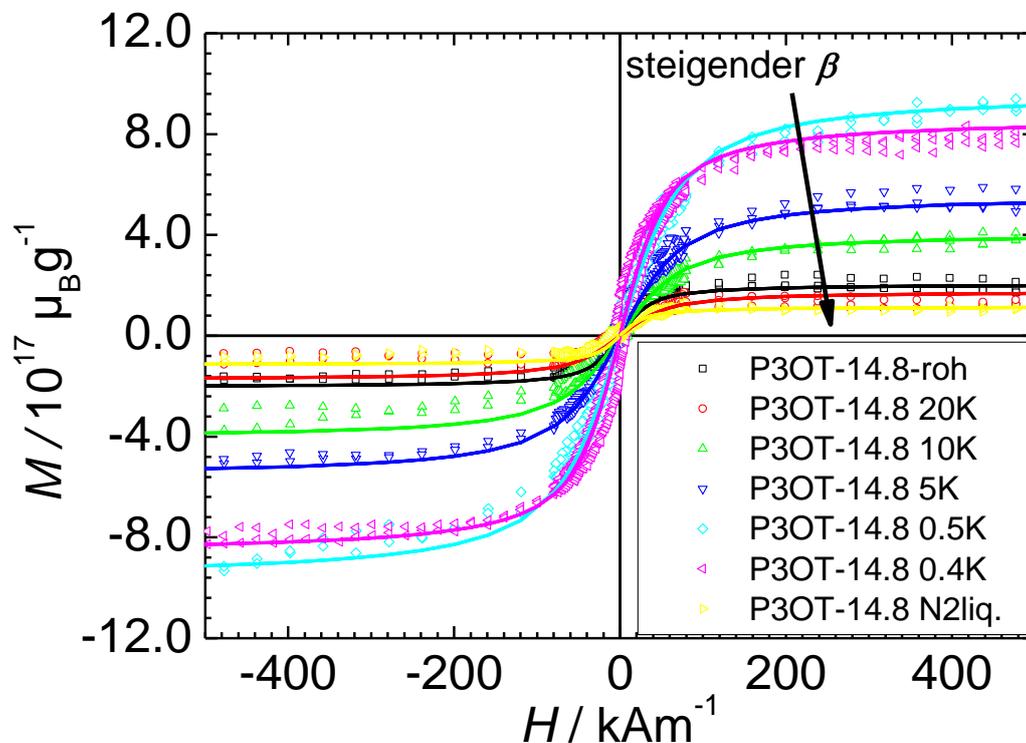


Abbildung 62: Magnetisierungskurven bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ von P3OT-14.8 nach unterschiedlichen Abkühlraten aus der Polymerschmelze.

Die aufgenommenen Abkühlkurven zeigen einen steigende Kristallisationstemperatur T_c mit sinkender Abkühlrate β und somit eine sinkende Unterkühlung ΔT der Polymerschmelze, die über folgende Formel berechnet wird.

$$\Delta T = T_m^0 - T_c \quad (\text{Gl. 16})$$

Die Änderung der Kristallinität kann durch die Bestimmung der Schmelztemperatur und der Schmelzenthalpie quantifiziert werden. Die Schmelztemperatur steigt leicht an, ebenso die Schmelzenthalpie. Die thermischen Daten sprechen für eine erhöhte Kristallinität in den Proben. In der Abbildung 63 ist die Korrelation der Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie mit der Abkühlrate, sowie die der Sättigungsmagnetisierung mit der Schmelzenthalpie zu sehen.

Die Probe, die in flüssigem Stickstoff gequenchet wurde, ist amorph erstarrt, d.h. es konnte kein Schmelzpeak beobachtet werden. Zwischen den Abkühlraten von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ steigt die Schmelztemperatur mit abnehmender Kühlrate zunächst leicht von $152 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $154 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die beiden niedrigsten Kühlraten wird eine Schmelztemperatur von $\sim 161 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt. Auch die Enthalpie steigt zunächst leicht auf $4.8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ für eine Abkühlrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und anschließend sprunghaft auf $5.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ und erreicht den höchsten Wert mit $5.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ für eine Abkühlrate von $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Sättigungsmagnetisierung steigt mit zunehmender Enthalpie.

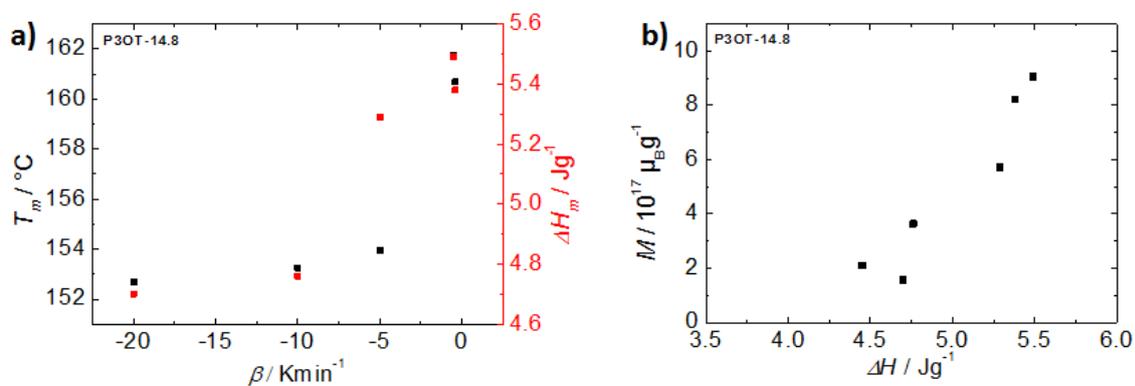


Abbildung 63: a) Abhängigkeit der Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie von der Abkühlrate. b) Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Schmelzenthalpie.

Für die Aufheizkurven nach einer Abkühlrate von 0.4 bzw. $0.5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ tritt ein typisches Phänomen der P3ATs auf. Anders als in den anderen Kurven ist hier ein zweiter Schmelzpeak bei ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ zu sehen. Während der Schmelzpeak bei ca. $160 \text{ }^\circ\text{C}$ den in Kapitel 3.3.5 beschriebenen Kristallstrukturen der Hauptkette zugeordnet werden kann, deutet der Schmelzpeak bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ auf die Kristallisation der Seitenketten hin, da ein Schmelzpeak bei dieser Temperatur auch für Paraffin und Polypropylen beobachtet wird.^[112,116] Dieser Effekt

wird vor allem bei Poly(3-alkylthiophen)en mit langen Seitenketten (ab 6 CH₂ Einheiten) beobachtet.^[150–152] Es kommt zu einer Nanophasenseparation, wobei die Alkyldomänen eine Größe von 0.5 – 2 nm einnehmen.^[153] In diesen Nanodomänen liegen die Alkylketten geordnet vor, während die Hauptketten ungeordnet vorliegen (Abbildung 64).

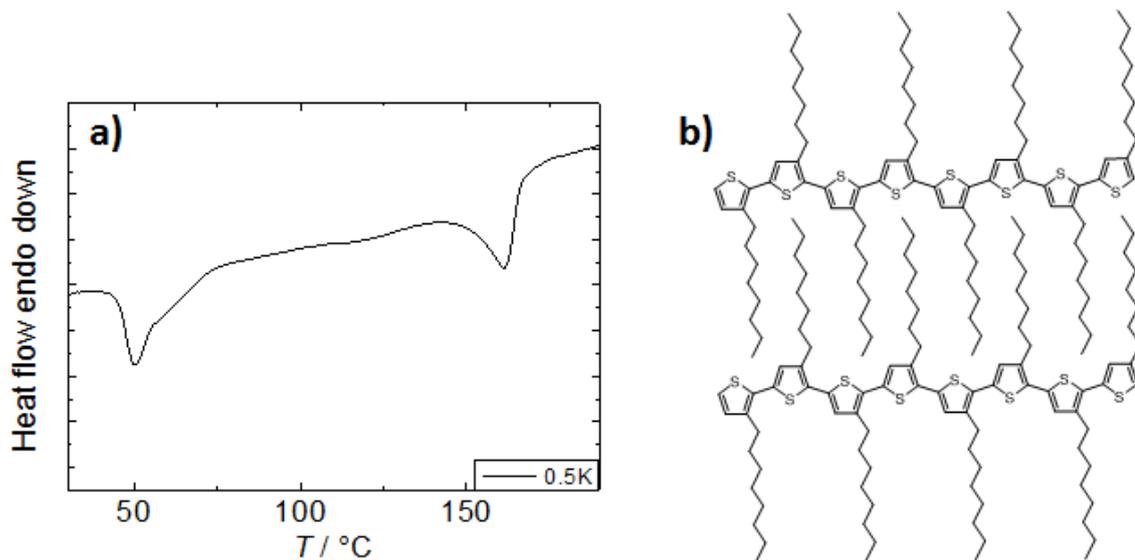


Abbildung 64: a) DSC-Aufheizkurve von P3OT-14.8 nach einer Abkühlrate aus der Polymerschmelze von 0.5 Kmin⁻¹. b) Schematische Darstellung der Seitenkettenverzahnung, welche die Seitenkettenkristallisation darstellt.

Die Morphologie der Polymere spielt eine große Rolle für die magnetischen Eigenschaften. Einerseits steigt die Kristallinität der Polymere mit abnehmender Kühlrate wie erwartet. Andererseits wird eine Nanophasenseparation für die niedrigsten Kühlraten beobachtet. In dieser neuen Phase wird die Ordnung von den Alkylketten dominiert. Basierend auf den Magnetisierungsmessungen in Kapitel 3.3.5, wo die Polymere mit der höchsten Kristallinität die niedrigste Sättigungsmagnetisierung haben, würde man für die getemperten Proben zunächst einen ähnlichen Verlauf erwarten. Beobachtet wird jedoch ein Anstieg der Sättigungsmagnetisierung mit steigender Kristallinität. Die Größenordnung des Effektes ist jedoch so gering, dass offenbar bestimmte Anordnungen der Polymerketten für die magnetischen Eigenschaften verantwortlich sind. Die größten magnetischen Effekte konnten in den amorphen Polymeren (P3OT-5.9 und P3HT-5.8), sowie in den langsam abgekühlten Polymerproben, wo eine Nanophasenseparation beobachtet wurde, gefunden werden. Auch wenn die magnetischen Effekte nicht komplett verstanden sind, so werden sie doch stark von der Morphologie beeinflusst.

Tabelle 12: Übersicht der aus den Temperexperimenten gewonnenen Daten von P3OT-14.8.

$\beta /$ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_c /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta T /$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{m1} /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m1} /$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{m2} /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m2} /$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\phi /$ %	$M_s /$ 10^{17} $\mu\text{B}\cdot\text{g}^{-1}$	$m /$ 10^4 μB	$k /$ 10^4
Roh	122	108	-	-	152.4	4.45	6.05	2.26	0.77	0.69
20	118.5	111.5	-	-	152.7	4.70	6.39	1.57	0.64	0.56
10	122.2	107.8	-	-	153.2	4.76	6.47	3.64	1.03	0.92
5	133.0	97	-	-	153.9	5.29	7.19	5.72	1.05	0.94
0.5	142.0	88	49.8	2.93	161.8	5.49	7.46	9.05	0.85	0.75
0.4	141.7	88.3	50.6	2.67	160.7	5.38	7.30	8.23	1.92	1.25
N₂ (l.)	-	-	-	-	-	-	-	0.97	1.20	1.07

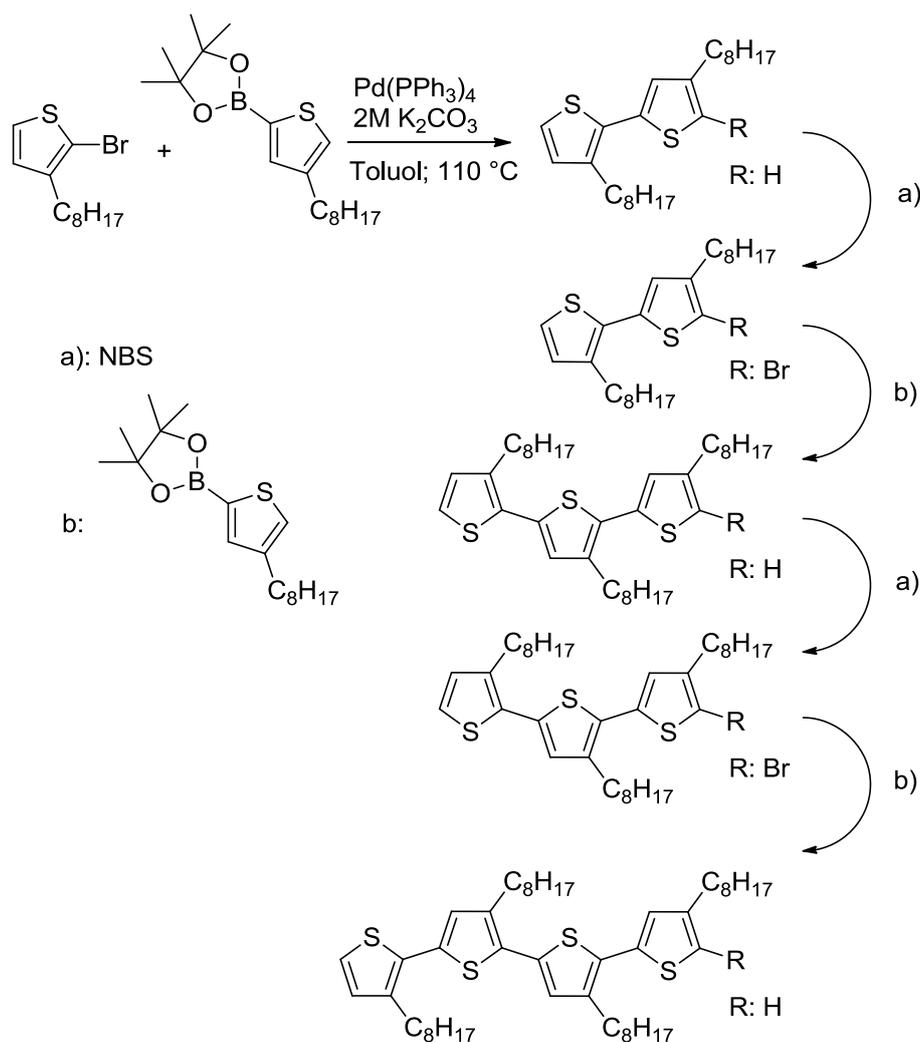
3.5 HT-Oligomere und P3OTs mit definierter Konjugationslänge

Die Regioregularität der in Kapitel 3.3 synthetisierten und charakterisierten Polymere wurde durch die statistisch verteilte Einbringung der HH-Diade variiert. Die Photolumineszenzmessungen zeigten nur eine geringe Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der Konjugationslänge. Dies wurde mit einer breiten Längenverteilung der konjugierten Segmente innerhalb einer Probe erklärt, und dass die Emission aus dem höchstkonjugierten Segment mit niedrigster Energie erfolgt (Vgl. Kapitel 3.3.3.2). In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von wohl definierten, HT-verknüpften, 3-Octylthiophen-Oligomeren sowie deren Polymerisation mit einem HH-Dimer beschrieben. Die resultierenden Polymere haben definierte Konjugationslängen und die physikalischen Eigenschaften werden mit denen der statistischen Polymere verglichen.

3.5.1 Synthese und Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften von kontrollierten HT-Oligomeren und P3OTs

3.5.1.1 Synthese von HT-Oligomere

Für die Synthese von HT-verknüpften 3-Octylthiophen-Oligomeren sind eine Reihe von Syntheserouten bekannt.^[103,104,154–157] Zunächst wurde 3-Octylthiophen mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan umgesetzt.^[158] Als Produkt wurde 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan mit einer Ausbeute von 82% erhalten. In einer Suzuki-Kupplung mit den entsprechenden bromfunktionalisierten Thiopheneinheiten wurden diese dann sukzessive um eine Einheit erweitert (Schema 15). Auf diese Weise wurden Oligomere mit einer Thiopenanzahl von 2 – 6 erhalten, wobei die Ausbeuten zwischen 70% - 80% lagen. Mit zunehmender Kettenlänge werden die Produkte immer rötlicher. Ab dem Pentamer liegt das Produkt als Feststoff vor.

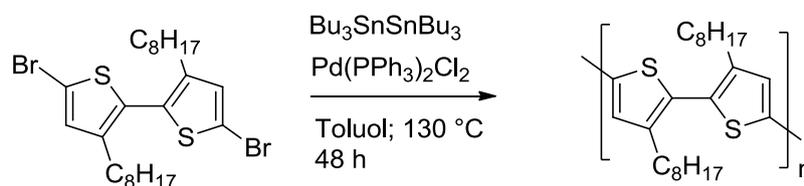


Schema 15: Syntheseroute zu HT-verknüpften 3-Octylthiophenoligomeren.

Die HT-Oligomere mit einer Thiophenanzahl von 2 - 6 wurden zunächst charakterisiert und anschließend für die Polymerisation mit NBS an beiden Seiten funktionalisiert.

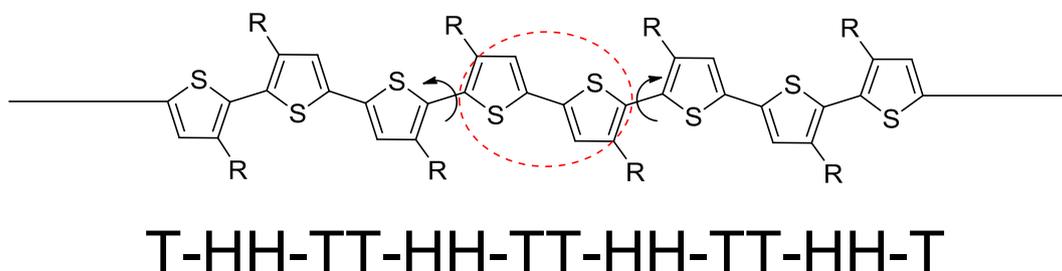
3.5.1.2 Synthese der Polymere mit kontr. Konjugationslänge

Die kürzeste Konjugationslänge wird erhalten, wenn HH-verknüpfte Dimere polymerisiert werden. Die Synthese vom HH-Dimer ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Durch die zweifache Funktionalisierung mit Brom wurde das Dimer einer Polykondensation nach der Stille-Methode zugänglich gemacht.^[93] Als Produkt wurde ein gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 72%), in dem HH- und TT-Verknüpfungen alternierend vorliegen.



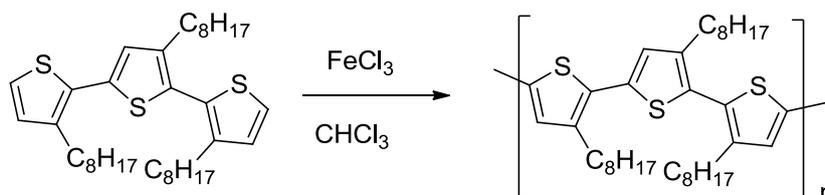
Schema 16: Synthese von P3OT-2.0r.

Im ^1H NMR Spektrum sind von den für die Konjugationslänge relevanten Signale lediglich die Signale der α -Methylenprotonen der HH Diaden und des aromatischen Protons der HH-TT-Triade zu sehen. Während eine Verdrehung der Kette zwischen zwei HH verknüpften Thiophenringen die Konjugation stört, können die beiden TT-verknüpften Thiophenringe planar vorliegen. Die Konjugationslänge in diesem Polymer ist demnach 2, das Polymer wird **P3OT-2.0r** genannt.



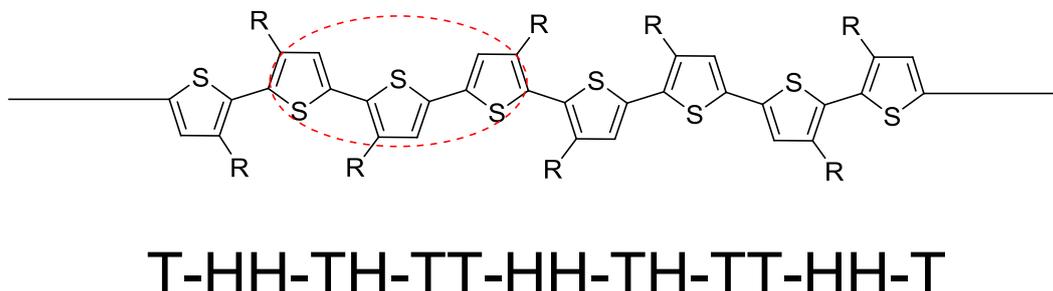
Schema 17: Struktur und konjugiertes Segment von P3OT-2.0r.

Ein Polymer mit einer definierten Konjugationslänge von 3 ist durch die Polymerisation eines HH-TH verknüpften Trimer möglich. Das Trimer wurde durch eine Suzuki-Kupplung von 2 Äquivalenten 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-octylthiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan und 2,5-Dibrom-3-octylthiophen als grünliches Öl (72 %) erhalten. Die Polymerisation wurde redoxchemisch mit FeCl_3 durchgeführt, wodurch eine wachsartige rote Substanz erhalten wurde (65%).



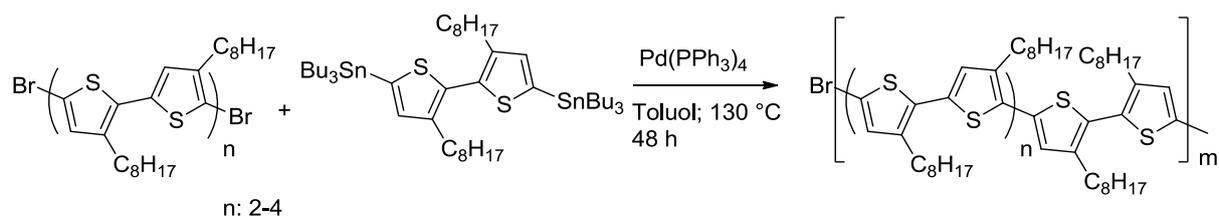
Schema 18: Synthese von P3OT-3.0r

Die Signale der HT- und HH Diaden im ^1H NMR stimmen gut mit den erwarteten Signalen überein. Die Konjugationslänge von 3 ergibt sich aus den vorliegenden Verknüpfungen.



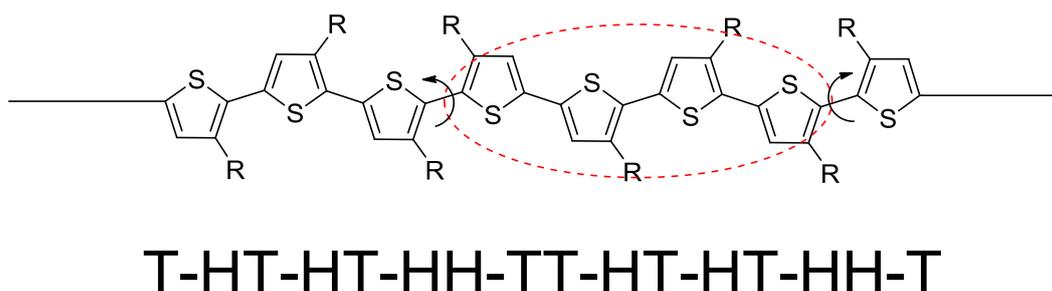
Schema 19: Struktur und konjugiertes Segment von P3OT-3.0r.

Die Polymere P3OT-4.0r – P3OT-6.0r wurden durch die Polykondensation nach dem Mechanismus der Stille-Kupplung von den Brom funktionalisierten HT-verknüpften Oligomeren mit dem Zinn funktionalisierten HH verknüpften Dimer erhalten.^[159] Letzteres Monomer wurde durch die Umsetzung vom HH-verknüpften 3,3'-Dioctyl-2,2'-bithiophen mit *n*-Butyllithium und Tributylzinnchlorid erhalten (farbloses Öl, 87%).^[160] Die Ausbeute bei den Polymerisationen lag zwischen 60% und 70%, wobei die Produkte in roter, zäher und wachsartiger Konsistenz vorliegen.



Schema 20: Synthese von P3OT-4.0r - P3OT-6.0r.

Die Konjugationslänge der Polymere besteht aus den HT verknüpften Oligomersegmenten. Zusätzlich wird an beiden Enden der Thiophenring von der jeweiligen HH-Diade mitgezählt, da die Verdrehung erst im Anschluss genau zwischen den HH-Diaden erfolgt (Schema 21), die im Polymer um 2 Thiophenringe erweitert wird. Dies liegt daran, dass die HT-Oligomere mit dem HH-Dimer über eine HT-bzw. TT-Verknüpfung verbunden werden. Dieses Prinzip ist in für P3OT-4.0r noch mal verdeutlicht.



Schema 21: Struktur und Konjugationslänge von P3OT-4.0r.

Die Signale der HT- und HH Diaden im ^1H NMR Spektrum stimmen gut mit den erwarteten Signalintensitäten überein. Die NMR Charakterisierung, sowie die durch GPC ermittelten Molmassen sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Für P3OT-3.0r wurde nur eine sehr geringe Molmasse erhalten.

Tabelle 13: Übersicht der Segmentkontrollierten Polymere und deren strukturelle Charakterisierung.

Probe	χ_{HH} (Theor.)	χ_{HT} (Theor.)	χ_{HH} (NMR)	χ_{HT} (NMR)	M_n	M_w	PDI	Pol. Grad bas. M_n
P3OT-2.0r	1	0	1	0	6300	7900	1.25	32
P3OT-3.0r	1	0.5	1.9	1	3800	6200	1.65	19
P3OT-4.0r	1	1	1.2	1	11900	27100	2.29	61
P3OT-5.0r	1	1.5	1	1.4	10000	20700	2.07	51
P3OT-6.0r	1	2	1	1.8	6000	13800	2.28	31

3.5.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften der Oligomere und der Polymere mit kontr. Konjugationslänge wurden mit UV-vis und Fluoreszenz Spektroskopie in Lösung untersucht und mit denen der statistischen Polymere verglichen. Zusätzlich wurde die Absorption in Polymerfilmen gemessen, um Aussagen zur Morphologie zu treffen.

3.5.2.1 UV-vis Absorption in Lösung

In Abbildung 65 sind die Absorptionsspektren von dem HH- und HT-Dimer zu sehen. Der Vergleich demonstriert die Auswirkung der Verdrehung auf die Konjugation, die durch die sterische Abstoßung des Elektronenpaars am Schwefel und der α -Methylen-Protonen bei einer HH-Verknüpfung entsteht. Während beim HT-Dimer eine Rotverschiebung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums auf 301 nm zu sehen ist, zeigt das HH-Dimer lediglich eine kleine Schulter bei 270 nm.

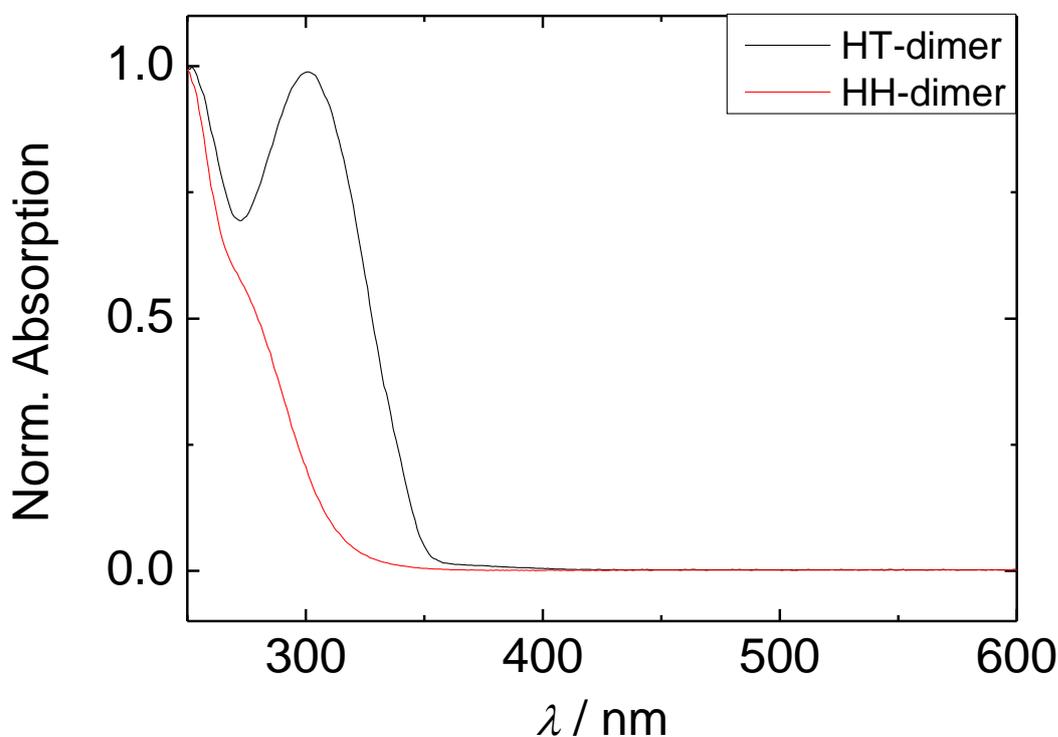


Abbildung 65: UV-vis Absorptionsspektren des HT- und HH-Dimers in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml).

Mit zunehmender Anzahl an HT-verknüpften Thiophenringen ist eine bathochrome Verschiebung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums zu sehen (Abbildung 66a). Die gefundenen Werte stimmen gut mit den Literaturwerten überein.^[103] Die bathochrome Verschiebung wird auch für eine steigende Konjugationslänge der hergestellten Polymere mit definierter Konjugationslänge beobachtet (Abbildung 66b). Die Verschiebung ist jedoch weniger stark ausgeprägt. Insgesamt liegt das Absorptionsmaximum der Polymere jedoch deutlich höher. Während die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des HT-Dimer bei 301 nm liegt, so liegt es für das analoge Polymer P3OT-2.0r bei 382 nm.

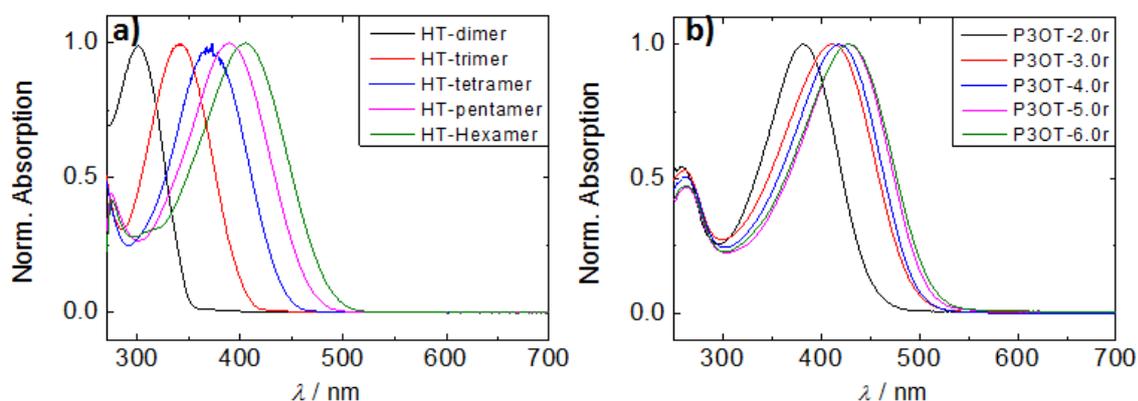


Abbildung 66: a) UV-vis Spektren der HT-Oligomere in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml). b) UV-vis Spektren der Segmentlängenkontrollierten Polymere in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml).

Dies zeigt, dass die Konjugation durch eine HH-Verknüpfung zumindest nicht komplett unterbrochen wird, wie es auch die geringere Steigung der linearen Anpassung bei der Auftragung der Energie der maximalen Absorptionswellenlänge gegen die inverse Konjugationslänge belegt. Der Vergleich mit den statistischen Polymeren zeigt, dass die kontrollierten Polymere deren Geradengleichung gut erfüllen. Damit ist die Richtigkeit der Methode zur Konjugationslängenberechnung der statistischen Polymere aus Kapitel 3.3.1 belegt.

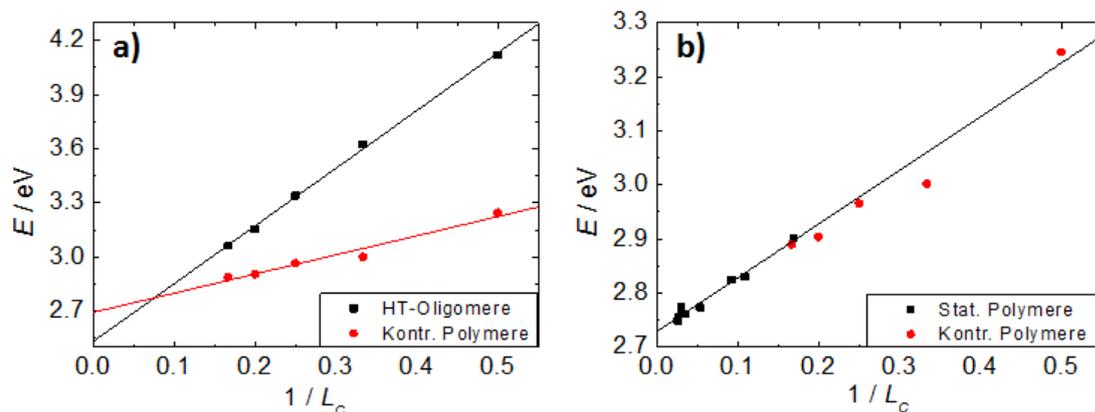


Abbildung 67: Auftragung der Energie von der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Oligomere, kontr. Polymere und stat. Polymere im Vergleich.

3.5.2.2 Photolumineszenzspektroskopie in Lösung

Die Photolumineszenz der HT-Oligomere und kontrollierten Polymere wurde in Chloroform gemessen. Als Anregungswellenlänge wurde die Wellenlänge des jeweiligen Absorptionsmaximums verwendet.

Im Gegensatz zu den statistischen Polymeren (Vgl. 3.3.3.2) ist die bathochrome Verschiebung in den Photolumineszenzspektren der HT-Oligomere und kontr. Polymere mit steigender Konjugationslänge deutlich ausgeprägter (Abbildung 68). Die Wellenlänge des Emissionsmaximums steigt von 424 nm für das HT-Dimer auf 525 nm für das HT-Hexamer. In der Serie der kontr. Polymere steigt die Wellenlänge von 524 nm für P3OT-2.0r auf 564 nm für P3OT-6.0r.

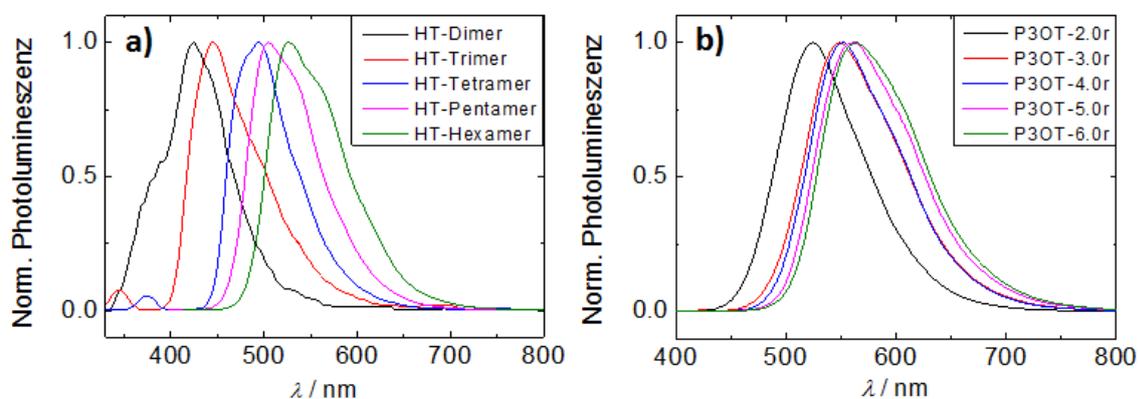


Abbildung 68: Photolumineszenzspektren der HT-Oligomere(a) und kontrollierten Polymere (b) in $CHCl_3$ (c: 0.05 mg/ml).

Analog zu den statistischen Polymeren lässt sich die Energie der Wellenlänge des Emissionsmaximums berechnen. Bei der Auftragung gegen die inverse Konjugationslänge und dem Vergleich der Absorptionsenergien stellt man eine geringere Steigung, als für die Absorptionsenergie fest. Dies gilt auch für die definierten HT-Oligomere.

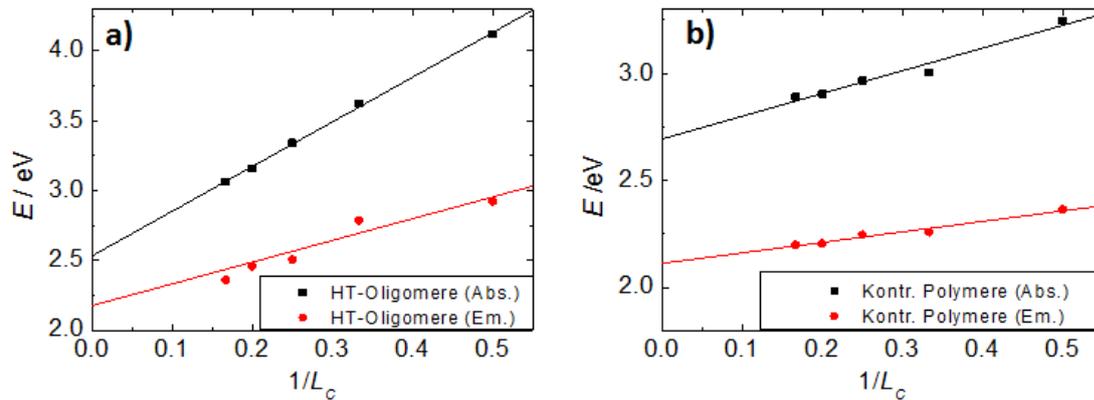


Abbildung 69: Energie der Absorptions- und Emissionsmaxima in Abhängigkeit der reziproken Konjugationslänge von den a) HT-Oligomeren und b) kontr. Polymeren.

In allen drei Serien ist die Steigung der Emission geringer als für die Absorption (s.u.) und ist im Falle der HT-Oligomere und kontr. Polymere ca. halb so groß wie für die Absorption. Die Steigung der Emission für die stat. Polymere ist noch mal deutlich kleiner, als für die kontr. Polymere, was auf strukturelle Unterschiede durch die unterschiedliche Herstellungsweise hindeutet. (Vgl. stat. Konjugationslänge vs. definierte Konjugationslänge).

	Absorption	Emission
HT-Oligomere:	$E_{(eV)} = 2.53 + 3.20 \cdot \frac{1}{L_C}$	$E_{(eV)} = 2.11 + 1.72 \cdot \frac{1}{L_C}$
Kontr. Polymere:	$E_{(eV)} = 2.70 + 1.06 \cdot \frac{1}{L_C}$	$E_{(eV)} = 2.11 + 0.50 \cdot \frac{1}{L_C}$
Stat. Polymere:	$E_{(eV)} = 2.71 + 1.31 \cdot \frac{1}{L_C}$	$E_{(eV)} = 2.13 + 0.23 \cdot \frac{1}{L_C}$

3.5.2.3 UV-vis-Spektroskopie von Polymerfilmen

Analog zu den statistischen Polymeren wurde die Absorption im Polymerfilm von den Polymeren mit definierter Konjugationslänge gemessen. Die Filme wurden durch *drop-casting* der Polymerlösungen (c: 10 mg/ml in Chlorbenzol) auf Quarzglas hergestellt (Abbildung 70).

In den Absorptionsspektren der Polymerfilme ist keine Feinstruktur zu sehen (Abbildung 70). Die Polymerfilme sind vollständig amorph, was man aufgrund der niedrigen Konjugationslängen auch erwarten würde. Ähnlich wie in Lösung ist ein bathochrome Verschiebung des π - π^* -Übergangs mit steigender Konjugationslänge von 382 nm für P3OT-2.0r zu 438 nm für P3OT-6.0r zu sehen. Im Gegensatz zu den statistischen Polymeren ist das Maximum der Absorption der Filme und Lösungen nahezu identisch. Erst bei P3OT-5.0r ($\Delta\lambda_{max}$. 5 nm) und P3OT-6.0r ($\Delta\lambda_{max}$. 10 nm) ist eine leichte Rotverschiebung im Film gegenüber der Lösung zu beobachten.

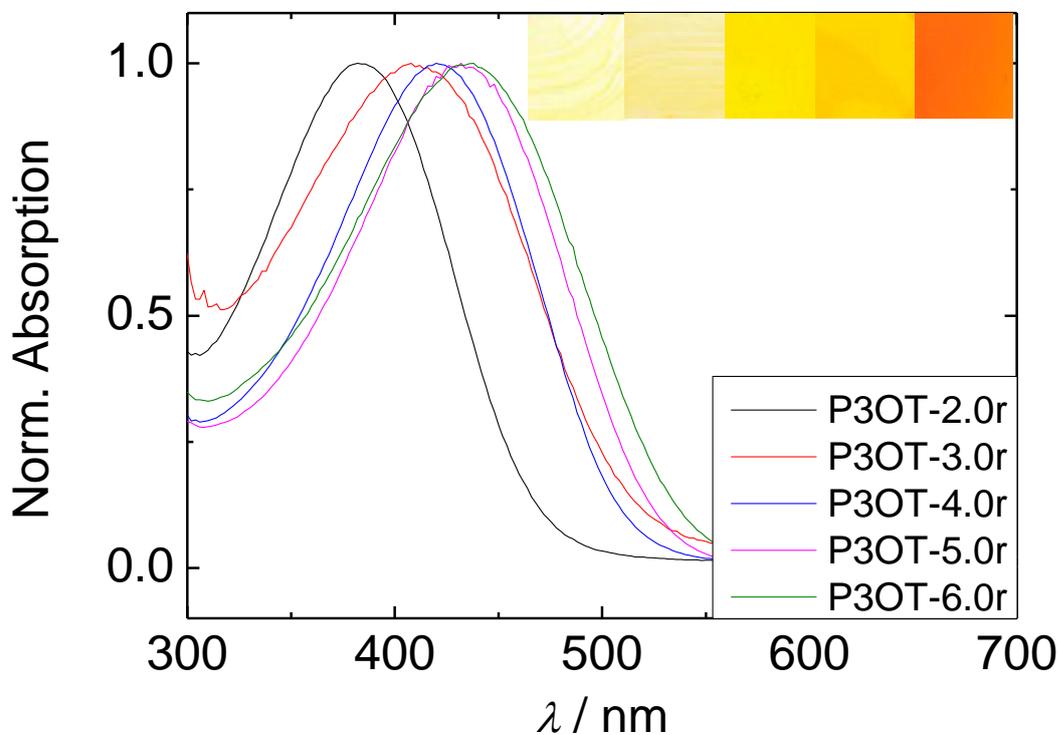


Abbildung 70: Normierte Absorptionsspektren der Polymerfilme. Inset: Farbverlauf der Polymerfilme.

Sämtliche optischen Eigenschaften der HT-Oligomere und kontrollierten Polymere sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 14: Übersicht der optischen Eigenschaften der HT-Oligomere und kontrollierten Polymere.

	Probe	Absorption		Emission
		λ_{\max} (CHCl ₃)	λ_{\max} (film)	λ_{\max} (CHCl ₃)
Oligomere	Dimer	301	-	424
	Trimer	342	-	445
	Tetramer	371	-	495
	Pentamer	393	-	505
	Hexamer	405	-	525
	P3OT-2.0r	382	382	524
kontr. Polymere	P3OT-3.0r	410	410	548
	P3OT-4.0r	418	420	552
	P3OT-5.0r	427	432	562
	P3OT-6.0r	429	438	564

3.5.3 Untersuchung der morphologischen Eigenschaften

Die Morphologie der kontrollierten Polymere wurde durch DSC-Experimente in Analogie zu den statistischen Polymeren untersucht.

In den Thermogrammen der kontrollierten Polymere sind keine Schmelz- oder Kristallisationspeaks zu sehen, was man aufgrund der kleinen Konjugationslänge und den beobachteten Absorptionsspektren (Vgl. 3.5.2.3) auch erwarten würde. Lediglich der Glasübergang kann detektiert werden. Er liegt für alle Polymere zwischen -25 °C und -30 °C in einem engen Temperaturbereich, der gut mit dem Glasübergang der statistischen P3OTs übereinstimmt. Selbst für P3OT-6.0r mit der längsten Konjugationslänge ist kein Schmelz- oder Kristallisationspeak zu sehen. Dieses Polymer hat in etwa eine Konjugationslänge, wie das statistische Polymer (P3OT-5.9) mit der kleinsten Konjugationslänge. Auch in diesem Fall konnten keine Schmelz- und Kristallisationspeaks detektiert werden (Vgl. 3.3.4.1).

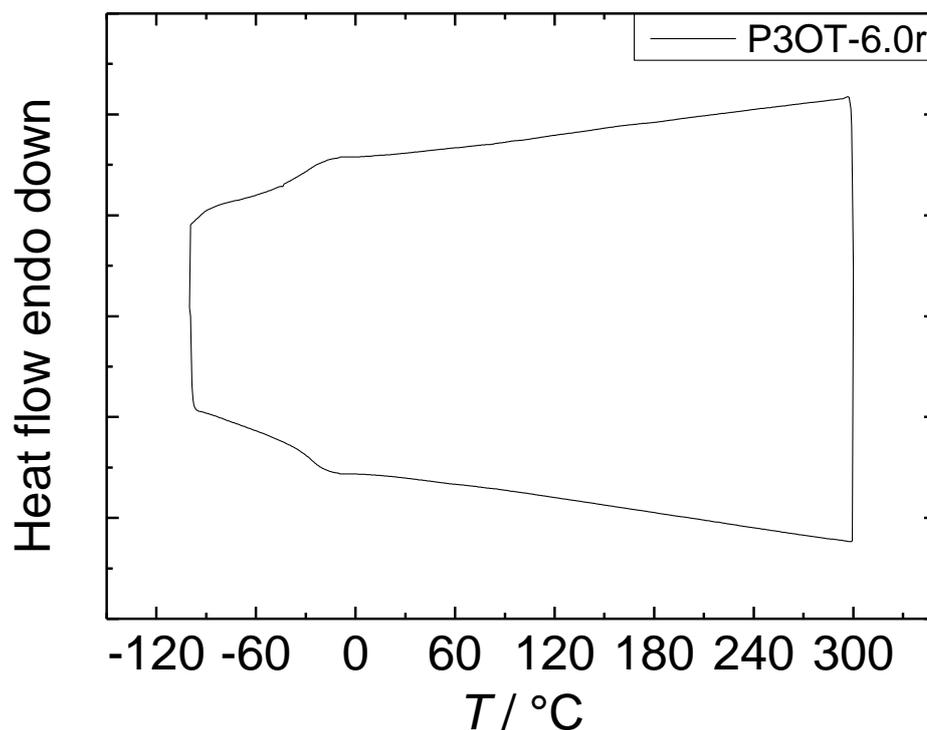


Abbildung 71: DSC-Thermogramm von P3OT-6.0r. Aufgetragen ist der zweite Aufheiz/Abkühl-zyklus.

Die gefundenen Glasübergänge sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 15: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der kontrollierten Polymere.

Probe	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta c_p / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
P3OT-2.0r	-26	0.32
P3OT-3.0r	-27	0.21
P3OT-4.0r	-35	0.29
P3OT-5.0r	-32	0.34
P3OT-6.0r	-26	0.28

3.5.4 Untersuchung der magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der HT-Oligomere und kontrollierten Polymere wurden durch Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit eines angelegten Magnetfeldes gemessen (Analog zu Kapitel 3.3.5). Im Falle der HT-Oligomere ist es interessant zu erfahren, ob auch in kleinen definierten Thiophenmolekülen schon magnetische Effekte auftreten, oder ob dies

nur in den Polymeren der Fall ist. Außerdem wurde die Magnetisierung des HH-Dimers gemessen, da in Kapitel 3.3.5 eine Abhängigkeit der Regioregularität gefunden wurde.

Die Magnetisierungskurven der HT-Oligomere und des HH-Dimers zeigen lediglich ein diamagnetisches, d.h. dem angelegten Magnetfeld entgegengesetztes, Verhalten (siehe Beispiel HT- und HH-Dimer Abbildung 72). Die diamagnetische Suszeptibilität ist aus der Steigung bestimmt worden.

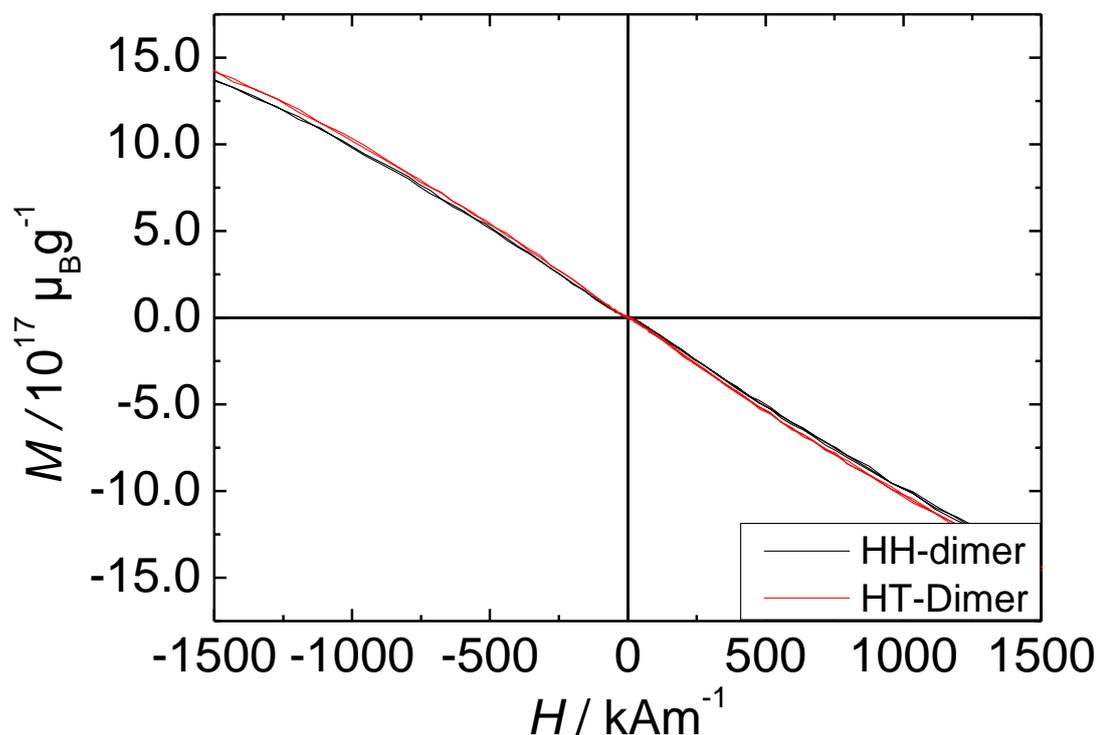


Abbildung 72: Rohkurve der Magnetisierung vom HH-Dimer und HT-Dimer gemessen bei 25°C.

Anhand der Messung zeigt sich, dass die HH-Verknüpfung nicht allein verantwortlich für das ungewöhnliche magnetische Verhalten in den statistischen Polymeren ist, da das HH-Dimer für sich lediglich diamagnetisch ist. Da auch die HT-Oligomere kein superparamagnetisches Verhalten zeigen, ist ein gewisse Molmasse nötig, um überhaupt einen Effekt zu messen. Ein Grund hierfür könnte auch sein, dass die untersuchten Oligomere (2-6) innerhalb der effektiven Konjugationslänge (~ 20 ; siehe Kapitel 3.3.3) und daher planar und gestreckt vorliegen können. Erst ab einer gewissen Polymerlänge kommt es zu Verdrillungen, die für

intrinsische Ladungsträger verantwortlich gemacht werden,^[139,141,142] und die eventuell auch für das Auftreten vom Superparamagnetismus eine Rolle spielen können.

Bei den kontrollierten Polymeren zeigen einige Proben superparamagnetisches Verhalten. P3OT-3.0r und P3OT-5.0r tun dies jedoch nicht. Die Magnetisierungskurven zeigen lediglich einen diamagnetischen Verlauf. Für P3OT-2.0r, P3OT-4.0r und P3OT-6.0r wurde der diamagnetische Anteil abgezogen, und zurück bleibt der superparamagnetische Anteil, der mit der Langevin Gleichung angepasst wurde. Für P3OT-2.0 ist die Sättigungsmagnetisierung am größten ($4.0 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$). Außerdem ist eine leichte Hysterese zu erkennen. Die Remanenz M_R liegt bei $1.3 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$ und die Koerzitivfeldstärke H_c bei $18 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Für P3OT-4.0r liegt die Sättigungsmagnetisierung bei $1.1 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$, während sie für P3OT-6.0r wieder höher bei $2.3 \times 10^{17} \mu_B \cdot g^{-1}$ beträgt. Es ist demnach kein klarer Trend, im Bezug auf die Konjugationslänge zu erkennen, zumal zwei Proben lediglich diamagnetisches Verhalten aufweisen.

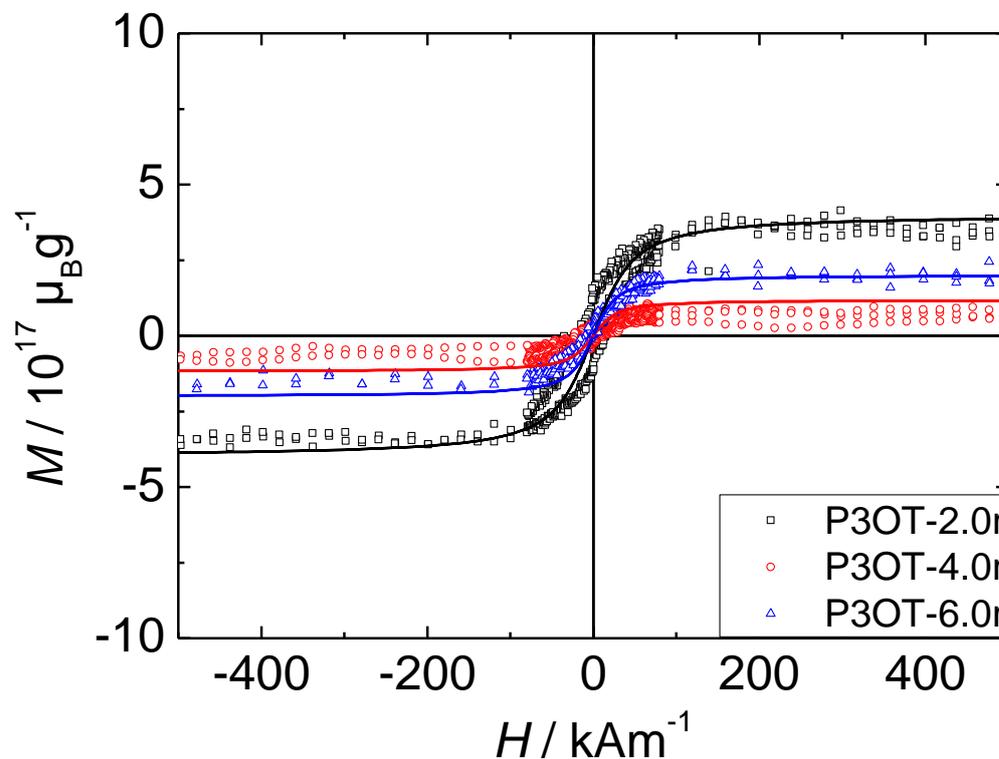


Abbildung 73: Magnetisierungskurven (25 °C) von den drei kontrollierten Polymeren mit superparamagnetischen Verhalten. Symbole kennzeichnen die experimentellen Werte, die Linien die entsprechenden Langevin-Anpassungen.

Würde die Sättigungsmagnetisierung allein von der Konjugationslänge abhängen, wie es die Messungen einiger statistischer Polymere vermuten lassen würde, so würde man für P3OT-2.0r die höchstmögliche Sättigungsmagnetisierung erwarten. Tatsächlich ist die Sättigungsmagnetisierung innerhalb der kontrollierten Polymere für P3OT-2.0r am höchsten, sie ist jedoch deutlich kleiner als für P3OT-5.9 oder P3HT-5.8.

Auf der anderen Seite liegen die hier untersuchten Konjugationslängen sehr eng zusammen. In ihrer Morphologie sind speziell die Proben, die lediglich diamagnetisch sind, anders als die anderen Proben. Sie sind von einer wachsartigen fast flüssigen Konsistenz. Die in Kapitel 3.3.5 und Kapitel 3.4 gemachten Untersuchungen deuten auf einen großen Einfluss der Morphologie hin. Für das gefundene superparamagnetische Verhalten müssen demnach gewisse strukturelle Eigenschaften erfüllt sein, die in diesen beiden Proben nicht erfüllt sind.

Die magnetischen Eigenschaften der Oligomere und kontrollierten Polymere sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 16: Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften der HT-Oligomere und kontrollierten Polymere.

	Probe	$M_s /$ 10^{17} $\mu_B \cdot g^{-1}$	$m /$ $10^4 \mu_B$	$N_e /$ $10^{17} g^{-1}$	$N_d /$ $10^{13} g^{-1}$	$k /$ 10^4	$\chi_{dia} / 10^{-8}$ $m^3 \cdot kg^{-1}$	$\chi_{ini} / 10^{-7}$ $m^3 \cdot kg^{-1}$
	Dimer	-	-	-	-	-	-1.02	-
	Trimer	-	-	-	-	-	-1.64	-
Oligomere	Tetramer	-	-	-	-	-	-1.34	-
	Pentamer	-	-	-	-	-	-1.42	-
	Hexamer	-	-	-	-	-	-1.63	-
	P3OT- 2.0r	4.0	1.84	3.75	2.18	1.63	-4.14	0.65
	P3OT- 3.0r	-	-	-	-	-	-2.23	-
kontr. Polymere	P3OT- 4.0r	1.1	1.14	1.06	0.38	2.79	-2.63	0.33
	P3OT- 5.0r	-	-	-	-	-	-3.11	-
	P3OT- 6.0r	2.3	1.17	1.79	0.64	2.82	-2.56	0.56

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten erfolgreich Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Poly(3-alkylthiophen)en untersucht werden. Die Struktur wurde hierbei in Form der Regioregularität und der Seitenkettenlänge variiert und der Einfluss auf physikalische Eigenschaften untersucht.

Durch DFT-Kalkulationen wurde zunächst das Konzept bestätigt, dass unterschiedliche Thiophenverknüpfungen einen Einfluss auf die Polymerstruktur haben. Es zeigt sich, dass eine HH-Verknüpfung aufgrund der sterischen Abstoßung der α -Methylenprotonen und des freien Elektronenpaares am Schwefel zu einer Verdrehung um 70° der beiden Thiophenringe führt. Dieser Effekt ist so stark, dass er auch nicht von einer verlängerten Konjugation kompensiert wird.

Durch verschiedene Syntheserouten ist es möglich, die Regioregularität in Poly(3-alkylthiophen)en zu beeinflussen. Insbesondere durch die Copolymerisation von 2-Brom-3-alkylthiophenen mit 5-Brom-3,3'-dialkyl-2,2'-bithiophen in verschiedenen Stöchiometrien lässt sich die Regioregularität gezielt einstellen. Mit Hilfe von ^1H NMR-Spektroskopie lässt sich eine theoretische Konjugationslänge berechnen, die auf HT- und TT-verknüpften Thiophenringen basiert. Basierend auf diesem Verfahren konnten P3OTs, P3HTs und P3BTs mit einer Konjugationslänge zwischen 5 und 40 hergestellt werden. Neben dieser statistischen Variation der Konjugationslänge lassen sich auch HT-Oligomere mit definierter Konjugationslänge herstellen. Diese konnten nach einer Bromfunktionalisierung mit Zinnfunktionalisiertem HH-Dimer erfolgreich copolymerisiert werden. Auf diese Weise werden Polymere mit einer definierten Konjugationslänge erhalten.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften mit UV-vis- und Photolumineszenz Spektroskopie zeigt eine Abhängigkeit der Absorption und Emission von der Konjugationslänge. Die Länge der Seitenkette spielt keine Rolle. In den UV-vis Absorptionsspektren ist eine bathochrome Verschiebung des π - π^* -Übergangs mit zunehmender Konjugationslänge zu sehen. Durch die Auftragung der Energie der Bandlücke gegen die inverse Konjugationslänge zeigt sich aufgrund der geringeren Steigung im Vergleich mit definierten HT-Oligomeren, dass die Konjugation durch eine HH-Verknüpfung

nicht komplett unterbrochen ist. Die Emission zeigt eine wesentlich kleinere Abhängigkeit von der Konjugationslänge. In den Absorptionsspektren von Polymerfilmen taucht mit zunehmender Konjugationslänge eine Feinstruktur auf. Das heißt mit zunehmender Konjugationslänge kommt es verstärkt zu π - π -Wechselwirkungen der Polymerketten.

Dieser Effekt konnte durch DSC Messungen bestätigt werden. Die Polymere mit der geringsten Konjugationslänge (P3OT-5.9, P3HT-5.8, P3BT-7.7 und ebenfalls die kontrollierten Polymere P3OT-2.0r – P3OT-6.0r) liegen amorph vor. Mit steigender Konjugationslänge treten in den Thermogrammen Schmelz- und Kristallisationspeaks auf, die mit zunehmender Konjugationslänge zu höheren Temperaturen verschoben sind. Über die Schmelzenthalpie lässt sich die Kristallinität basierend auf der idealen Schmelzenthalpie bestimmen, die ebenfalls mit zunehmender Konjugationslänge steigt. Die Polymere mit der höchsten Konjugationslänge erreichen Kristallinitäten von ca. 20 %. Die Lage der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen hängen außerdem stark von der Seitenkettenlänge ab. Zusammen mit dem detektierten Glasübergang ist ein Anstieg dieser Temperaturen mit abnehmender Seitenkettenlänge zu beobachten und die Polymere werden steifer. Die Kristallstrukturen der P3OT-Serie konnten durch Pulverdiffraktometrie bestimmt werden. Poly(3-alkylthiophen)e zeigen polymorphes Verhalten. Mit abnehmender Konjugationslänge (ab P3OT-14.8) tritt eine zweite Kristallstruktur auf, in denen parallele Hauptketten dichter gepackt sind.

Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften mit Hilfe quasistatischer Vibrationsmagnetometrie (VSM) zeigen für fast alle Polymerproben (mit Ausnahme von P3OT-3.0r und P3OT-5.0r) ein superparamagnetisches Verhalten, das von diamagnetischen Eigenschaften überlagert wird. Nach Abzug des diamagnetischen Anteils lassen sich die Magnetisierungskurven mit der Langevin-Gleichung anpassen. Für die P3OT und P3HT Serie steigt die Sättigungsmagnetisierung sowie die Anfangssuszeptibilität mit sinkender Konjugationslänge, während diese Werte für die P3BT-Serie annähernd konstant bleiben. Das magnetische Moment liegt für alle Proben bei $10^4 \mu_B$. Da das System sehr verdünnt ist, ist es wahrscheinlich, dass mehrere Polymerketten in einem bestimmten Arrangement für die beobachteten magnetischen Effekte verantwortlich sind. Während die optischen Eigenschaften der P3OT, P3HT und P3BT Serie konsistent sind, zeigen die morphologischen Eigenschaften große Unterschiede zwischen den Serien. Für die Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften in Form der Sättigungsmagnetisierung zwischen der P3BT-Serie und den anderen beiden Serien kann demnach die Morphologie verantwortlich gemacht

werden. Dieser Einfluss konnte durch ein Temperexperiment anhand von P3OT-14.8 bestätigt werden. Einerseits steigt die Kristallinität der Probe mit abnehmender Kühlrate, andererseits konnte eine Phasenseparation beobachtet werden. Bei den geringsten Abkühlraten unter 1 K tritt ein zweiter Schmelzpeak bei 50 °C auf, der den Seitenketten zugeordnet werden kann. Mit sinkender Abkühlrate konnte eine steigende Sättigungsmagnetisierung in der Probe beobachtet werden. Durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP MS) konnte eine mögliche Herkunft der magnetischen Effekte durch Verunreinigungen mit Katalysatorresten ausgeschlossen werden. Elektronenresonanzspektroskopie (ESR) zeigt eine geringe Oxidation der Proben mit Sauerstoff. Dies führt zur Bildung von Polaronen, die einen paramagnetischen Spin besitzen. Die Spinkonzentration aus den ESR-Messungen liegt mit 10^{16} Spins·g⁻¹ jedoch eine Größenordnung unter der aus VSM-Messungen bestimmten Spinkonzentration. stimmen jedoch nicht überein. Außerdem konnte die Oxidation durch Tempern im Vakuum rückgängig gemacht werden. Während das Signal der paramagnetischen Spins fast verschwindet, konnte in der VSM Messung ein gleichbleibender Verlauf der Magnetisierungskurve beobachtet werden, so dass auch diese Quelle ausgeschlossen werden kann.

In Kooperation mit Prof. Olav Schiemann konnten die paramagnetischen Spins mit HF ESR Messungen näher untersucht werden. Es zeigt sich, dass in den Proben drei verschiedene Spinspezies vorliegen, deren Konzentrationsverhältnis stark von der Regioregularität abhängt. Während eine Spezies dem Charge-Transfer-Komplex mit Sauerstoff zugeordnet werden kann, und ein weiterer einem delokalisierten Polaron, ist die dritte Spezies ein lokalisiertes Polaron, welches auf einer verdrehten HH-Diade sitzt. Mit steigendem Anteil an HH-Diaden steigt demnach auch der Anteil an lokalisierten Polaronen. Die experimentellen Befunde konnten durch Simulationen und DFT-Berechnungen bestätigt werden.

Die Lokalisation/Delokalisation von Polaronen in Abhängigkeit der Polymerstruktur konnte durch Mobilitätsmessungen bestätigt werden. In Kooperation mit Prof. Klaus Meerholz konnten die Polymere als Lochleiterschicht in organischen Feldeffekttransistoren verbaut werden. Die Lochmobilität steigt mit zunehmender Konjugationslänge um mehrere Größenordnungen von 10^{-8} cm²V⁻¹s⁻¹ auf 10^{-2} cm²V⁻¹s⁻¹.

Die physikalischen Eigenschaften der stat. Polymere wurden mit denen der kontr. Polymere verglichen.

5. Ausblick

Den größten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften zeigen morphologische Effekte, wie z.B.: die Steifigkeit basierend auf der Seitenkettenlänge oder die Nanophasenseparation durch langsames Abkühlen. Daher wären Poly(3-alkylthiophen)e mit längeren Seitenketten (C12 oder länger) interessante Untersuchungsobjekte. Zur Zeit werden weitere interessante Verbindungen wie z.B Photoschalter und verzweigte Thiophene in der Doktorarbeit von Johanna Nothacker synthetisiert und im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften untersucht.

Um mehr über den Ursprung des beobachteten magnetischen Effektes zu lernen, sollen temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen an einem SQUID durchgeführt werden. Hier lassen sich die magnetischen Eigenschaften in einem Temperaturbereich von 2 K bis 298 K untersuchen.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen wurden in Kooperation mit Prof. Klaus Meerholz bereits erste Experimente von organischen elektronischen Bauteilen im Magnetfeld durchgeführt. Hierbei konnte für P3OT-9.2 ein Effekt während der Vermessung im organischen Feldeffekttransistor beobachtet werden. Wird ein Magnet an die Probe gehalten, so ändert sich schlagartig die Stromstärke an der Drainelektrode (Abbildung 74). Dieser Effekt konnte bei den Proben mit hoher Konjugationslänge (P3OT-38.0, P3HT38.4) nicht gemessen werden.

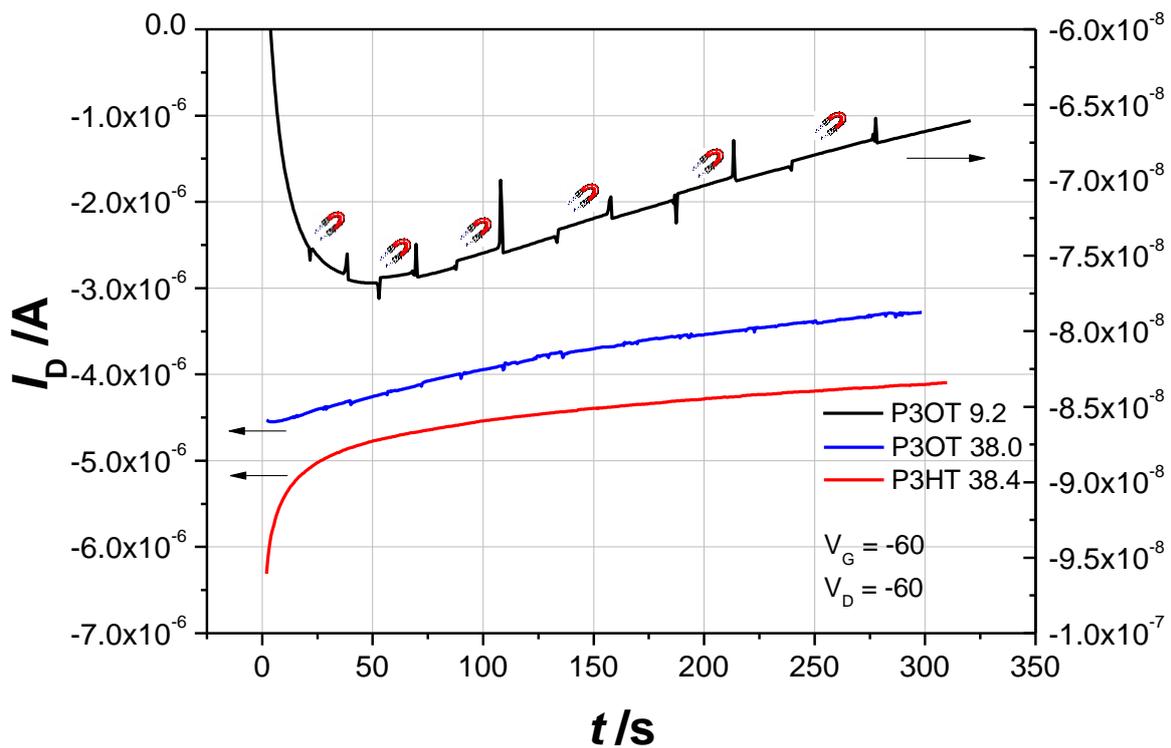


Abbildung 74: Messung der Stromstärke an der Drainelektrode mit und ohne magnetischem Feld.

Dieser Effekt soll in Zukunft durch einen verbesserten Messaufbau näher untersucht werden. Hierdurch können interessante Einblicke in den Ladungstransportmechanismus gewonnen werden. Außerdem ist der organische Magnetwiderstand (OMAR) interessant für mögliche Anwendungen in der Spintronic.^[19]

6. Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Für Synthese und Aufarbeitung wurden folgende Lösemittel verwendet, und soweit nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet: Tetrahydrofuran (THF, Acros 99.5%), Chloroform (CHCl₃, Fisher Chemical, 99%) Dimethylformamid (DMF, Acros Organics, 99%), Toluol (Acros Organics, 99%) Hexan (Fisher Chemical, 99%), Methanol (Fisher Chemical 98%), Essigsäure (AppliChem, 100%) Ammoniak (Sigma Aldrich, c: 25%).

Bei Sigma Aldrich wurden folgende Chemikalien bezogen: 3-Octylthiophen (97%) 2-*iso*Propoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (98%), Pd(PPh₃)₄ (>98%), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (99%), Ni(dppp)Cl₂ (99%), Bu₃SnCl (96%), (Bu₃Sn)₂ (95%), MgBr₂*Et₂O (99%), MeMgBr (3M in Et₂O), LDA (97%), DBDMH (98%), EDTA (> 99%). Von Fisher Scientific wurde FeCl₃ (98%), NaOH (99%), K₂CO₃ (99%) bezogen. Von Acros wurden *n*-BuLi (2M in Hexan) und *t*-BuLi (2.5M in Hexan) bezogen. NBS (98%) wurde von Carbosolutions geliefert. CDCl₃ wurde von der Deutero GmbH bezogen. Die Polymere der P3HT-Serie und P3BT-Serie wurden in der Masterarbeit von Johanna Nothacker synthetisiert und zur Verfügung gestellt.^[71]

Für die Aufarbeitung der Verbindungen per Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Kieselgel mit einer Korngröße von 50 bis 200 mesh von Acros verwendet.

Für die Transistormessungen wurden vorgefertigte Substrate von Fraunhofer IPMS (Dresden) verwendet. Die Source/Drain Elektroden aus Gold sind auf einer 15×15 mm Si⁺⁺/SiO₂ Schicht aufgebracht. Die SiO₂ Schicht ist 230 nm dick.

6.2 Analytische Methoden

DFT-Berechnungen

Die DFT-basierten Geometrieoptimierungen wurden mit Gaussian09 auf dem Hochleistungsrechner CHEOPS des regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln (RRZK) mit der B3LYP-Methode und dem Basissatz 6-31G (d,p) durchgeführt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR Spektren wurden an einem Bruker Avance DPX 300 (1H: 300.13 MHz), einem Bruker Avance III 500 (1H: 500.12 MHz) und einem Bruker Avance II 600 (1H: 600.13 MHz), bei Raumtemperatur in CDCl₃ aufgenommen.

Die chemische Verschiebung δ ist relativ zum internen Standard TMS ($\delta = 0.0$ ppm) in *parts per million* (ppm) angegeben, Die Kopplungskonstante J ist in Hertz (Hz) angegeben. Die Multiplizität wird wie folgt abgekürzt: s=singulett, d=douplet, t=triplett, q=quartett und m=multipllett. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleiche mit der Literatur.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die Molekulargewichtsbestimmung wurden die Polymere in THF (c: 1mg/ml) gelöst und durch einen 0.2 μm PTFE Filter gefiltert. Die Messungen wurden bei 45 °C mit einer Flussrate von 1 ml·min⁻¹ durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Säulenkombination (Latek/Styragel 50/1000 nm Porengröße) und einem Waters/Millipore UV-Detektor (481 nm) ausgestattet. Das System ist mit Polystyrol Standards kalibriert.

Massenspektrometrie mit Induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Für die Spurenanalytik wurde ein Mikrowellenaufschluss (Multiwave 3000, Anton Paar) durchgeführt. Dafür wurden ca. 0.05 g der Probe mit 4 ml conc. HNO₃ (66%; ultrarein) und 2 ml H₂O₂ (33 %) versetzt. Der Aufschluss wurde mit einer zehnminütigen Powerramp gestartet, gefolgt von 40 Minuten bei 1400 W und 15 Minuten Abkühlung. Die Bestimmung von Eisen Nickel und Cobalt wurden an einer Agilent 7700 ICP-MS mit den vom Hersteller empfohlenen Einstellungen durchgeführt. Die Spurenanalytik wurde extern am Biozentrum der Universität zu Köln durchgeführt.

UV-vis Spektroskopie

UV-vis Spektren wurden an einem JASCO V-550 UV-vis Spectrophotometer in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml) aufgenommen. Polymerfilme wurden durch spin-coating von Polymerlösungen (10 mg/ml in Chlorbenzol) auf Quarzglas bei 1200 rpm (60 s) hergestellt und deren UV-Spektren an demselben Gerät gemessen.

Fluoreszenz Spektroskopie

Photolumineszenzspektren wurden an einem CARY Eclipse Fluoreszenz Spectrophotometer in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml) gemessen.

Differential Scanning Kalorimetrie (DSC)

Differential Scanning Kalorimetrie wurde an einem Mettler Toledo DSC 821^e Instrument durchgeführt. Hierfür wurden ungefähr 4 mg Polymer mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, mit derselben Rate auf $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und anschließend erneut auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Für die Bestimmung der Schmelzdaten und Kristallinität wurde der zweite Aufheizzyklus verwendet.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an einem STOE-STADI MP Röntgendiffraktometer im Transmissionsmodus mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (1.5406 \AA) an Flachpräparaten im Arbeitskreis Ruschewitz durchgeführt.

Quasistatische Magnetisierungsmessungen (VSM)

Quasi-Statistische Magnetometrie wurde an einem ADE Magnetics Vibrating Sample Magnetometer(VSM) EV 7 durchgeführt. Die Magnetisierungsmessungen wurden bei 298 K und einer Frequenz von 75 Hz durchgeführt. Die Probe wurde in Teflonbehälter, der an einem Glasstab befestigt ist, zwischen die Polschuhe eines Elektromagneten (-2 T bis 2 T) angebracht. Der Beitrag des Probenhalters inklusive leerem Teflonbehälter wurde als Untergrund abgezogen. Die Probenbefüllung wurde mit einem Plastikspatel durchgeführt.

Elektronenspinresonanz Spektroskopie (ESR)

Kontinuierliche slow.passage X-Band (9.2 GHz) Elektronenspinresonanzspektren wurden bei Raumtemperatur an einem Bruker ELEXYS 500 X-Band Spektrometer mit einer Mikrowellenleistung von 10 mW aufgenommen.

HF-Elektronenspinresonanzspektroskopie

Die Q-Band und W-Band Elektronenspinresonanzspektren wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Olav Schiemann an der Universität Bonn an einem Bruker E580 S-,X-,Q-band cw/pulsed EPR/ENDOR/PELDOR-Spektrometer gemessen.

Lochmobilitäten

Die Lochmobilitäten wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Klaus Meerholz an organischen Feldeffekttransistoren (OTFT) mit einem Keithley 4200 SC-S Source Meter, ausgestattet mit vier Source Meter Einheiten (SMUs) in einer Handschuhbox (N₂) gemessen. Die Source- und Drain Elektroden wurden mit einer EP4 Station verbunden. Die Kanallänge betrug 20 µm und die Breite 1 cm. Die vorgefertigten Substrate wurden mit *iso*-Propanol und Chlorform für 10 Minuten im Ultraschallbad gereinigt, gefolgt von einer Spülung mit Aceton und einer Ozonisierung von 5 Minuten. Die Polymere wurden durch spin-coating (10 mg·ml⁻¹ in Chlorbenzol; 1200 rpm) auf die Substrate aufgeschleudert und vermessen.

Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf die magn. Eigenschaften

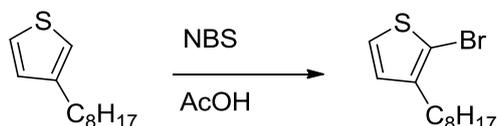
Eine Probe des Polymers P3OT-14.8 wurde im Hochvakuum für eine halbe Stunde auf 140 °C erwärmt. Die ESR-Röhrchen, sowie die VSM-Pöttchen wurden in der Glove-Box befüllt und fest verschlossen. Da der Doping-Prozess durch Licht induziert wird, wurden die Proben im Dunkeln vermessen.

6.3 Synthese und Charakterisierung der Verbindungen

Alle Synthesen wurden soweit nicht anders angegeben unter Argon mit Hilfe üblicher Schlenk-Technik durchgeführt. Die Reaktionsapparaturen wurden ausgeheizt und dreimal evakuiert und mit Argon geflutet.

6.3.1 Synthese der Monomere – Statistischer Ansatz

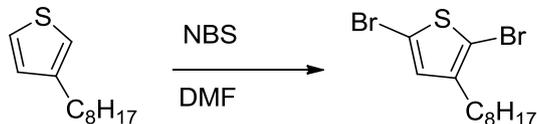
Synthese von 2-Brom-3-octylthiophen^[86]



In einem 25 ml Schlenk Kolben wurden 2.002 g (10 mmol) 3-Octylthiophen in 5 ml Eisessig vorgelegt. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurden im Argongegenstrom 1.758 g (10 mmol) *N*-Bromsuccinimid (NBS) hinzugegeben und zwei Stunden in Dunkelheit gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in 50 ml Hexan aufgenommen und je viermal mit ges. NaHCO₃ Lösung, ges. NaCl Lösung und H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel entfernt, und das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung als farbloses Öl erhalten (2.51 g; 92 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.19 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.81 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 2.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.31 (m, 10H), 0.91 (t, *J* = 6.2 Hz, 3H).

Synthese von 2,5-Dibrom-3-octylthiophen^[87]

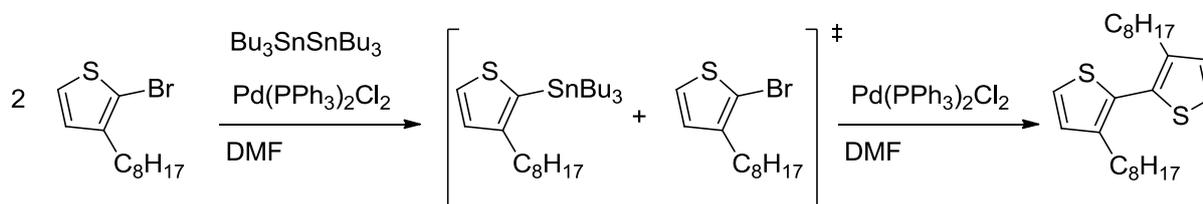


In einem 50 ml Schlenk Kolben wurden 2.001 g (10 mmol) 3-Octylthiophen in 10 ml *N,N*-Dimethylformamid (DMF) vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurden 3.988 g (22 mmol) NBS, gelöst in 10 ml DMF, hinzuge tropft und zwei Stunden in Dunkelheit gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 15 ml NaOH-Lösung (2.5 M) gestoppt. Die organische Phase wurde mit Diethylether extrahiert, zweimal mit 2.5 M NaOH-Lösung und zweimal mit

ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel entfernt, und das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung als farbloses Öl erhalten (2.92 g; 83 %).

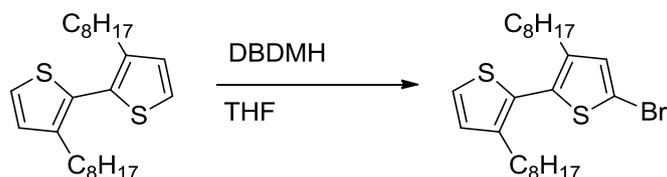
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.78 (s, 1H), 2.51 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.61 – 1.49 (m, 2H), 1.30 (m, 10H), 0.90 (t, $J = 6.2$ Hz, 3H).

Synthese von 3,3'-Dioctyl-2,2'-bithiophen^[93]



In einem 100 ml Zweihalskolben wurden 3.303 g (12 mmol) 2-Brom-3-Octylthiophen, 3.481 g (6 mmol) Hexabutylstannan und 0.120 g (2mol%) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in 80 ml entgastem, (*freeze-pump-thaw*-Methode), trockenem DMF gelöst und bei 110 °C 12 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in 100 ml Diethylether aufgenommen und mit ges. NaHCO_3 -Lösung, ges. NaCl-Lösung und Wasser gewaschen. Die organ. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und zunächst die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde einer fraktionierten Destillation bei 3 mbar unterzogen. Zunächst kam das Nebenprodukt Bu_3SnBr mit einer Kopftemperatur von 150°C (Salzbadtemperatur: 180°C). Das gewünschte Produkt kam bei einer Kopftemperatur von 230°C (Salzbadtemperatur: 250°C) als farbloses Öl (1.681 g; 72%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.28 (d, $J=5.3$ Hz, 1H), 6.96 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 2.49 (t, $J=7.6$, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.23 (s, 10H), 0.86 (t, $J=6.6$ Hz, 3H).

Synthese von 5-Brom-3,3'-Dioctyl-2,2'-bithiophen^[69]

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 1.219 g (3.1 mmol) 3,3'-Dioctyl-2,2'-Bithiophen in 20 ml entgasten, trockenen THF vorgelegt. In Dunkelheit und bei 0°C wurden nach und nach 0.446 g (1.55 mmol) 1,3-Dibrom-5,5'-Dimethylhydantoin (DBDMH) hinzugegeben. Die Reaktion wurde eine Stunde bei 0°C gerührt und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Nach dem das Reaktionsvolumen eingengt wurde, wurde die Reaktionslösung mit Hexan überschichtet, so dass das Nebenprodukt ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel; *n*-Hexan) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl (1.144 g; 68%) erhalten.

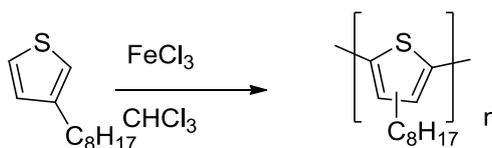
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.29 (d, *J*=5.2 Hz, 1H), 6.95 (d, *J*=5.2 Hz, 1H), 6.92 (s, 1H), 2.49 (t, 2H), 2.42 (t, 2H), 1.51 (m, 4H), 1.22 (br m, 12H), 0.86 (t, *J*=5.6 Hz, 6H).

6.3.2 Synthese der Polymere – Statistischer Ansatz

Allgemeine Aufreinigung der Polymere:

Nach dem ersten Fällern wurden die Polymere mittels Soxhlet-Extraktion (Methanol: 2 Tage; Aceton: 3 Tage) behandelt. Die Polymere wurden anschließend in Chloroform gelöst und mit 0.5 M ammoniakalischer EDTA Lösung versetzt (pH 9). Das zweiphasige Gemisch wurde 2 h unter starkem Rühren auf 60 °C erhitzt, und anschließend wurde die wässrige Phase durch frische EDTA Lösung ersetzt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und anschließend wurden die Polymere in eiskaltem Methanol gefällt.^[96]

Polymerisation nach Sugimoto:^[65]



P3OT-5.9

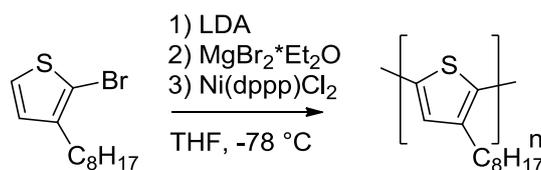
Eine Lösung von 0.500 g (2.47 mmol) 3-Octylthiophen in 30 ml Chloroform wurde zu einer Suspension von 2.400 g (14.82 mmol) FeCl₃ in 20 ml Chloroform getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsvolumen wurde eingengt und das Rohpolymer in Methanol ausgefällt. Das Polymer wurde in 50 ml Chloroform gelöst und zusammen mit 50 ml conc. Ammoniaklösung unter Rückfluss für 30 Minuten stark gerührt. Die wässrige Phase wurde entfernt und durch frische Ammoniaklösung ersetzt. Die Prozedur wurde viermal wiederholt und anschließend wurde die organische Phase je dreimal mit 0.5M EDTA Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem trocknen über MgSO₄ wurde die organische Phase eingengt und das Polymer in Methanol gefällt und anschließend der allgemeinen Aufarbeitung unterzogen. Das Produkt wurde als schwarzes Pulver erhalten (Ausbeute: 0.225 g; 45 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.05 (s, 0.41H; TT-HH), 7.02 (s, 0.47H; TT-HT), 7.00 (s, 0.38H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 3.95H; HT), 2.56 (s, 2.73H; HH), 1.70 (br s, 5H), 1.29 (s, 22H), 0.88 (s, 7H). GPC: M_n : 7690 g·mol⁻¹, M_w : 109002 g·mol⁻¹; PDI: 14.1.

P3OT-10.8

Zu einer Lösung von 0.500 g (2.47 mmol) 3-Octylthiophen in 30 ml Chloroform wurde über einem Zeitraum von fünf Stunden eine Suspension von 2.400 g (14.82 mmol) FeCl₃ in 20 ml Chloroform sehr langsam hinzu getropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und analog zu der vorherigen Synthese aufgearbeitet. Das Produkt wurde als schwarzes Pulver erhalten (Ausbeute: 0.121 g; 62%).

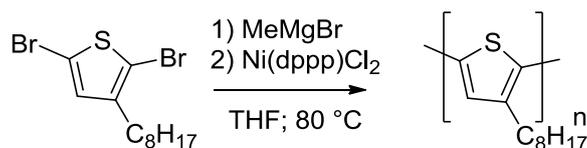
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.05 (s, 0.15H; TT-HH), 7.02 (s, 0.18H; TT-HT), 7.00 (s, 0.18H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 2.37H; HT), 2.56 (s, 0.61H; HH), 1.70 (br s, 3H), 1.29 (s, 15H), 0.88 (s, 5H). GPC: M_n : 34493 g·mol⁻¹; M_w : 220381 g·mol⁻¹; PDI: 6.3.

Polymerisation nach McCullough.^[64]**P30T-33.6**

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 0.6 ml (3.6 mmol) Diisopropylamin in 20 ml trockenem entgastem THF vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurde unter Rühren 1.45 ml (3.6 mmol) n-Butyllithium hinzuge tropft. Anschließend wurde die Lösung für 40 Minuten bei $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ gerührt, wobei eine leichte Gelbfärbung zu beobachten war. Die Lösung wurde auf $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$ gekühlt, und es wurden 1.000 g (3.6 mmol) 2-Brom-3-octylthiophen langsam hinzuge tropft. Anschließend wurde die Lösung für 40 Minuten bei $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$ gerührt, wobei sich die Lösung rötlich verfärbte. Bei $-60 \text{ } ^\circ\text{C}$ wurden 0.937 g (3.6 mmol) $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ hinzugegeben und 20 Minuten gerührt, und weitere 15 Minuten bei $-40 \text{ } ^\circ\text{C}$. Die Lösung wurde gelblich. Die Lösung wurde auf $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ erwärmt, so dass sämtliches $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ abreagierte. Anschließend wurden 15 mg $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Morgen wurden weitere 15 mg $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ hinzugegeben und weitere 24 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde in 100 ml Chloroform aufgenommen und zweimal mit ges. NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit ges. NaCl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach der Filtration wurde die Lösung eingengt, und das Polymer in Methanol gefällt. Nach der allgemeinen Aufarbeitung wurde das Produkt als schwarzes Pulver erhalten (Ausbeute: 0.475 g; 68 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05$ (s, 0.01H; TT-HH), 7.02 (s, 0.01H; TT-HT), 7.00 (s, 0.09H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 2.12H; HT), 2.56 (s, 0.14H; HH), 1.70 (br s, 2H), 1.29 (br s, 10H), 0.88 (s, 3H). GPC: M_n : $23700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; M_w : $46800 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; PDI: 2.0.

Polymerisation nach GRIM Methode:^[63]

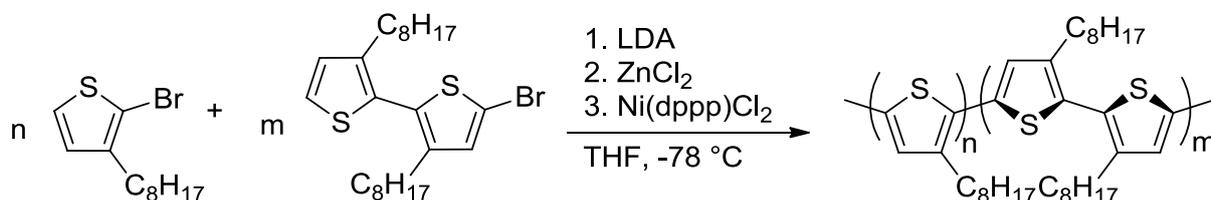


P3OT-38.0

In einem 100 ml Zweihalskolben wurden 1.776 g (5 mmol) 2,5-Dibrom-3-octylthiophen in 30 ml THF vorgelegt und anschließend wurden 1.67 ml (5 mmol) MeMgBr (3M in Diethylether) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Lösung wurde für 1 Stunde unter Rückfluss gerührt und dann wurden 6 mg Ni(dppe)Cl₂ hinzugegeben und für weitere 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mit 50 ml ges. NaHCO₃ Lösung gequenchet. Die organische Phase wurde mit Chloroform extrahiert und zweimal mit ges. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde die Lösung eingedampft, und das Polymer in Methanol gefällt. Nach der allgemeinen Aufarbeitung wurde das Produkt als schwarzes Pulver erhalten (Ausbeute: 0.717 g; 74 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.05 (s, 0H; TT-HH), 7.02 (s, 0.01H; TT-HT), 7.00 (s, 0.06H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 2.08H; HT), 2.56 (s, 0.12H; HH), 1.70 (br s, 2H), 1.29 (br s, 10H), 0.88 (s, 3H). GPC: M_n : 25000 g·mol⁻¹; M_w : 46600 g·mol⁻¹; PDI: 1.9.

Polymerisation nach Rieke-Zinc:^[69]

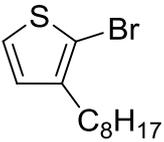
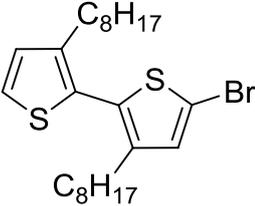


Die allgemeine Vorgehensweise wird hier beschrieben, wobei die genauen Einwaagen der Edukte und Reaktanten in Tabelle 17 gelistet sind.

Die beiden Monomere 2-Brom-3-octylthiophen und 5-Brom-3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophen wurden in unterschiedlichen Verhältnissen in THF gelöst (Gesamtkonzentration: 0.12 M) und LDA (1.0 eq.), gelöst in THF (0.24 M) wurde bei -78 °C hinzugegeben. Die Lösung wurde

eine Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit ZnCl_2 (1.1 eq.) versetzt. Die Reaktionslösung wurde noch für zwanzig Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend wurde $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (2 mol%) hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit 50 ml ges. NaHCO_3 Lösung gequenchet. Die organische Phase wurde mit Chloroform extrahiert und zweimal mit ges. NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit ges. NaCl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach der Filtration wurde die Lösung eingengt, und das Polymer in Methanol gefällt. Nach der allgemeinen Aufarbeitung wurde das Produkt als schwarzes Pulver erhalten.

Tabelle 17: Syntheseparameter für Polymere unterschiedlicher Regioregularität.

Probe			LDA	ZnCl_2	$\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$	Ausbeute
P3OT-9.2	0.500 g (1.8 mmol)	0.200 g (0.43 mmol)	0.240 g (2.23 mmol)	0.336 g (2.46 mmol)	0.012 g	0.382 g (74 %)
P3OT-14.8	1.580 g (5.8 mmol)	0.540 g (1.1 mmol)	0.739 g (6.9 mmol)	1.036 g (7.6 mmol)	0.037 g	0.865 g (58 %)
P3OT-18.7	0.500 g (1.8 mmol)	0.150 g (0.32 mmol)	0.228 g (2.12 mmol)	0.320 g (2.35 mmol)	0.012 g	0.322 g (68 %)
P3OT-27.8	0.500 g (1.8 mmol)	0.100 g (0.21 mmol)	0.217 g (2.02 mmol)	0.303 g (2.22 mmol)	0.011 g	0.263 g (61 %)
P3OT-32.9	0.500 g (1.8 mmol)	0.050 g (0.10 mmol)	0.206 g; (1.90 mmol)	0.285 g (2.10 mmol)	0.011 g	0.256 g (66 %)
P3OT-38.3	0.500 g (1.8 mmol)	-	0.195 g; (1.8 mmol)	0.272 g (2.0 mmol)	0.010 g	0.248 g (71 %)

Analytik

P30T-9.2

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05$ (s, 0.14H; TT-HH), 7.02 (s, 0.13H; TT-HT), 7.00 (s, 0.25H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 2.38H; HT), 2.56 (s, 0.77H; HH), 1.70 (br s, 3H), 1.29 (s, 15H), 0.88 (s, 5H). GPC: M_n : 8748 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; M_w : 18456 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 2.11.

P30T-14.8

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05$ (s, 0.05H; TT-HH), 7.02 (s, 0.03H; TT-HT), 6.99 (s, 0.19H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (m, 2.55H; HT), 2.52 (m, 0.43H; HH), 1.69 (br s, 3H), 1.29 (s, 17H), 0.87 (s, 5H). GPC: M_n : 9400 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; M_w : 10800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 1.1.

P30T-18.7

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05$ (s, 0.04H; TT-HH), 7.02 (s, 0.04H; TT-HT), 7.00 (s, 0.09H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 2.12H; HT), 2.56 (s, 0.27H; HH), 1.70 (br s, 2H), 1.29 (s, 12H), 0.88 (s, 4H). GPC: M_n : 11814 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; M_w : 24581 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 2.08.

P30T-27.8

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05$ (s, 0.01H; TT-HH), 7.02 (s, 0.02H; TT-HT), 7.00 (s, 0.10H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 2.19H; HT), 2.56 (s, 0.18H; HH), 1.70 (br s, 2.45H), 1.29 (br s, 11H), 0.88 (s, 4H). GPC: M_n : 8410 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; M_w : 13958 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 1.67.

P30T-32.9

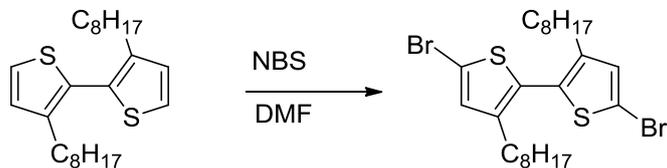
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05$ (s, 0.01H; TT-HH), 7.02 (s, 0.01H; TT-HT), 7.00 (s, 0.09H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 2.12H; HT), 2.56 (s, 0.14H; HH), 1.70 (br s, 2H), 1.29 (br s, 10H), 0.88 (s, 3H). GPC: M_n : 10768 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; M_w : 25506 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 2.36.

P30T-38.3

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05$ (s, 0H; TT-HH), 7.02 (s, 0.01H; TT-HT), 7.00 (s, 0.06H; HT-HH), 6.98 (s, 1H; HT-HT), 2.80 (s, 2.08H; HT), 2.56 (s, 0.12H; HH), 1.70 (br s, 2H), 1.29 (br s, 10H), 0.88 (s, 3H). GPC: M_n : 10281 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; M_w : 22497 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; PDI: 2.18.

6.3.3 Synthese der Monomere – Ansatz über Maßgeschneiderte Konjugationslängen

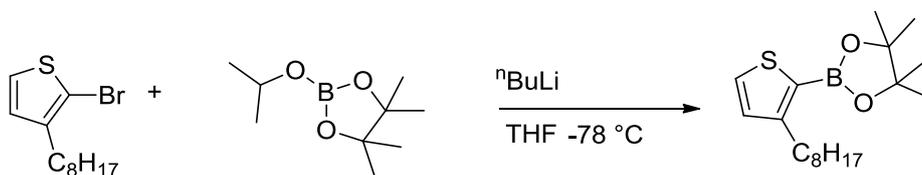
Synthese von 5,5'-Dibrom-3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophen



Zu einer Lösung von 2.001 g (5 mmol) 3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophene in 10 ml DMF wurden im Dunkeln bei 0 °C über einen Tropftrichter 2.002 g (10 mmol) N-Bromsuccinimid (gelöst in 10 ml DMF) hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend wurden 15 ml einer 2.5 M NaOH Lösung hinzugegeben. Die organische Phase wurde mit Diethylether extrahiert und je 2× mit einer 2.5 M NaOH-Lösung, H₂O und einer ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem trocknen über MgSO₄ und dem Entfernen des Lösungsmittel wurde das Produkt ohne weitere Aufarbeitung als gelbes Öl erhalten (Ausbeute: 2.92 g 83%)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.91 (s, 1H), 2.46 – 2.39 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.34 – 1.17 (m, 12H), 0.93 – 0.82 (m, 3H).

Synthese von 2-(3-Octylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan^[161]

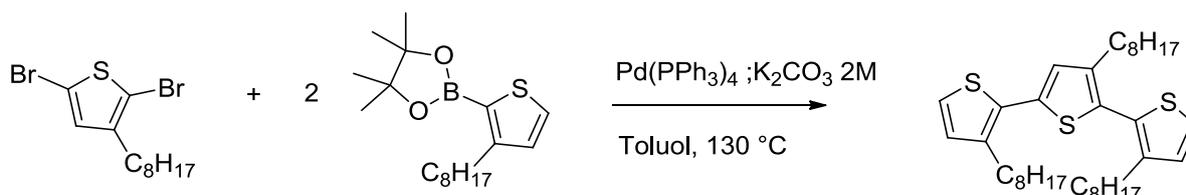


In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 3.991 g (14.5 mmol) 2-Brom-3-octylthiophen in 50 ml THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Innerhalb von zehn Minuten wurden 14.5 mmol einer 2M *n*-Butyllithium hinzuge tropft. Die Lösung wurde für zwei Stunden gerührt und anschließend wurden 2.697 g (14.5 mmol) 2-*iso*Propoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hinzugegeben und für eine weitere Stunde bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde in 100 ml Wasser gegeben und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde

entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM v/v 4:1) gereinigt. Als Produkt wurde ein gelbliches Öl erhalten (Ausbeute: 1.261 g; 27%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.5 (d, 1 H), 7.0 (d, 1 H), 2.9 (t, 2 H), 1.6 (s, 2 H), 1.3 (broad, 16 H), 0.9 (t, 3 H).

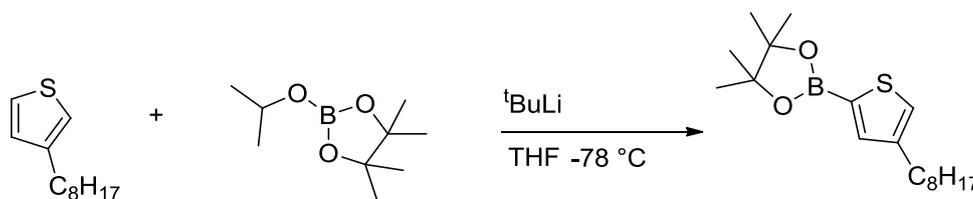
Synthese von 3,4',3''-tri(3-octyl)-2,2';5',2''-terthiophene^[162]



In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 1.289 g (4.0 mmol) 2-(3-Octylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, 0.673 g (1.8 mmol) 2,5-Dibrom-3-octylthiophen und *tetrakis*(Triphenylphosphin)palladium(0) (3mol%; 0.11 mmol) in 7 mL Toluol und 0.1 mmol K_2CO_3 gelöst. Die Lösung wurde 12 Stunden bei 130 °C gerührt. Die organische Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und mit H_2O und ges. NaCl Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt Säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan) gereinigt. Als Produkt wurde ein grünliches Öl erhalten (Ausbeute: 0.303 g; 29%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.30 (d, 1H), 7.26 (dd, 1H), 2.64 (t, 4H), 2.51 (t, 3H), 1.59 (broad, 10H), 1.29 (broad, 35H), 0.91 (broad, 11H).

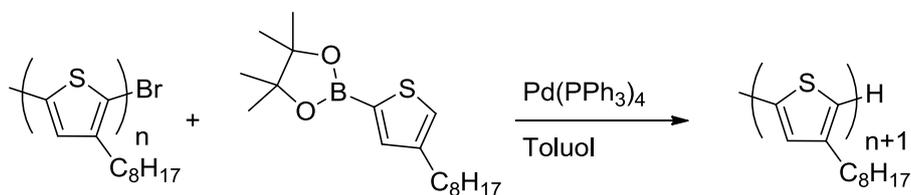
Synthese von 2-(4-octylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan^[158]



In einem 250 ml Zweihalskolben wurden 7 g (35,65 mmol) 3-Octylthiophen in 50 ml THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Zu dieser Lösung wurden 22,30 ml (1,6 M in Pentan; 35,65 mmol) *tert*-Butyllithium langsam über den Zeitraum von einer Stunde hinzuge tropft. Die Lösung färbte sich gelb. Nachdem die Lösung zwei Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ rührte, wurden 7,3 ml (35,65 mmol) 2-*iso*Propoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hinzu getropft. Die Lösung wurde für eine weitere Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung gestoppt. Anschließend wurden 50 ml Diethylether hinzugegeben, und die organische Phase wurde drei Mal mit je 200 ml H_2O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt. Es konnten 9,966 g (95 %) Produkt als gelbliches Öl isoliert werden.

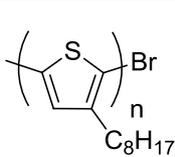
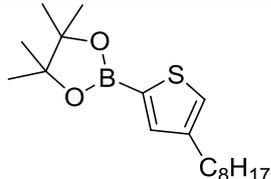
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7.5 (s, 1H), 7.2 (s, 1H), 2.6 (m, 2H), 1.6 (br m, 2H), 1.3 (br m, 22H), 0.9 (t, 3H).

Allgemeine Synthese der HT-Oligomere



Es wurden 1 Äq. 2-Brom-3-octylthiophene, 2-(4-octylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1.2 Äq.) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2mol%) wurden in 24 mL Toluol und 2Äq. einer 2M K_2CO_3 Lösung gelöst. Die Lösung wurde für drei Stunden bei $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nachdem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 ml 2M HCl gestoppt. Die organische Phase wurde mit Diethylether extrahiert und 2× mit 2M HCl , 2× mit ges. NaHCO_3 Lösung und 2× mit H_2O gewaschen. Nach trocknen über MgSO_4 und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; *n*-Hexan).

Tabelle 18: Übersicht über die eingesetzten Reaktanden für die Synthese von HT-3-Octylthiophenoligomeren.

n:			(Pd(PPh ₃) ₄)	Ausbeute
1	3.397 g (12.4 mmol)	4.761 g (14.8 mmol)	0.412 g	3.924 g (81 %)
2	3.002 g (6.3 mmol)	2.670 g (8.3 mmol)	0.221 g	2.681 g (72 %)
3	1.862 g (2.8 mmol)	1.095 g (3.4 mmol)	0.102 g	1.658 g (76 %)
4	0.937 g (1.1 mmol)	0.422 g (1.3 mmol)	0.025 g	0.856 g (80 %)
5	0.556 g (0.5 mmol)	0.183 g (0.6 mmol)	0.012 g	0.455 (78 %)

Analytik:
(3OT)₂

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.3 (d, 1H), 7.2 (d, 1H), 6.3 (s, 1H), 6.9 (s, 1H), 2.8 (t, 3H), 2.6 (t, 3H), 1.62 (broad, 8H), 1.52 (s, 1H), 1.3 (broad, 30H), 0.9 (m, 12H).

(3OT)₃

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.15 (d, *J*=5.2, 1H), 6.96 (d, *J*=1.2, 1H), 6.92 (d, *J*=3.8, 2H), 6.89 (d, *J*=0.8, 1H), 2.76 (m, 4H), 2.61 (m, 2H), 1.65 (m, 7H), 1.33 (ddd, *J*=33.6, 11.2, 4.8, 35H), 0.88 (m, 10H).

(3OT)₄

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.15 (d, *J*=5.2, 1H), 6.97 (d, *J*=1.2, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.93 (d, *J*=5.3, 2H), 6.89 (d, *J*=1.0, 1H), 2.78 (m, 3H), 2.75 (m, 3H), 2.61 (m, 2H), 1.66 (m, 8H), 1.35 (m, 43H), 0.88 (m, 13H).

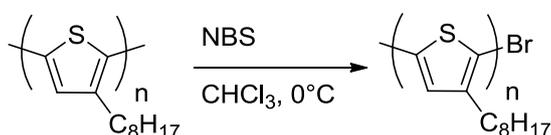
(30T)₅

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.16 (d, *J*=5.2, 1H), 6.97 (d, *J*=1.3, 1H), 6.95 (d, *J*=0.5, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.93 (d, *J*=5.3, 1H), 6.90 (s, 1H), 2.78 (m, 6H), 2.61 (m, 2H), 1.66 (m, 10H), 1.35 (m, 52H), 0.88 (m, 15H).

(30T)₆

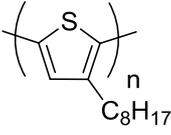
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.16 (d, *J*=5.2, 1H), 6.97 (d, *J*=1.3, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.96 (s, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.93 (d, *J*=5.2, 1H), 6.90 (d, *J*=1.1, 1H), 2.81 – 2.73 (m, 10H), 2.64 – 2.59 (m, 2H), 1.73 – 1.62 (m, 13H), 1.45 – 1.23 (m, 69H), 0.92 – 0.85 (m, 21H).

Allgemeine Synthese von Monobromfunktionalisierten HT-Oligomeren



In einem 250 ml Schlenkcolben wurden 1 Äq. des HT-Oligomers in 50 ml CHCl₃ vorgelegt und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Im Dunkeln wurden 1.1 Äq. *N*-Bromsuccinimid, gelöst in 100 ml CHCl₃, über einen Tropftrichter langsam hinzugegossen. Anschließend wurde die Reaktionslösung für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan) gereinigt.

Tabelle 19: Übersicht über die eingesetzten Edukte und Reaktanden für die Synthese von Monobromfunktionalisierten HT-3-Octylthiophenoligomeren.

n:		NBS	Ausbeute
2	2.001 g (5.1 mmol)	1.003 g (5.6 mmol)	1.723 g (72 %)
3	1.000 g (1.7 mmol)	0.335 g (1.9 mmol)	0.735 g (65 %)
4	0.500 g (0.6 mmol)	0.126 g (0.7 mmol)	0.314 g (61 %)
5	0.500 g (0.6 mmol)	0.114 g (0.6 mmol)	0.391 g (62 %)

Analytik:

Br-(3OT)₂

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.16 (d, *J*=5.2, 1H), 6.91 (d, *J*=5.2, 1H), 6.78 (s, 1H), 2.74 – 2.66 (t, *J*=6.1, 2H), 2.59 – 2.51 (t, *J*=5.9, 2H), 1.68 – 1.50 (m, 4H), 1.27 (m, 20H), 0.88 (t, *J*=6.4, 6H).

Br-(3OT)₃

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 7.16 (d, *J*=5.4, 1H), 6.92 (m, 2H), 6.91 (s, 1H), 6.80 (d, *J*=3.8, 1H), 2.76 (dt, *J*=8.2, 5.9, 4H), 2.56 (m, 2H), 1.64 (m, 12H), 1.32 (m, 65H), 0.88 (m, 19H).

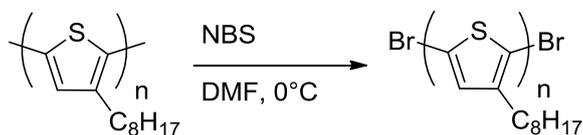
Br-(3OT)₄

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.16 (d, *J*=5.0, 1H), 6.93 (s, 4H), 6.87 (d, *J*=4.5, 1H), 6.81 (s, 1H), 2.73 (m, 9H), 2.56 (t, *J*=7.6, 3H), 1.63 (d, *J*=7.2, 12H), 1.28 (s, 69H), 0.88 (s, 20H).

Br-(3OT)₅

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.16 (d, *J*=5.0, 1H), 6.93 (s, 4H), 6.87 (d, *J*=4.5, 1H), 6.81 (s, 1H), 2.73 (m, 9H), 2.56 (t, *J*=7.6, 3H), 1.63 (d, *J*=7.2, 12H), 1.28 (s, 69H), 0.88 (s, 20H).

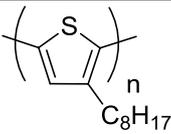
Allgemeine Synthese von Dibromfunktionalisierten HT-Oligomeren



In einem 50 ml Schlenkcolben wurden 1 Äq. 3,4'-Dioctyl-2,2'-bithiophen in 10 ml DMF bei 0°C gelöst. Im Dunkeln wurden 2.2 Äq. NBS, gelöst in 10 ml DMF, langsam hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 10 ml 2.5M NaOH Lösung gestoppt und die

organische Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde 2× mit ges. NaHCO₃ Lösung und 2× mit H₂O gewaschen. Nach trocknen über MgSO₄ und anschließender Filtration wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 20: Übersicht über eingesetzten Edukte und Reaktanden für die Synthese von Dibromfunktionalisierten HT-3-Octylthiophenoligomeren.

n:		NBS	Ausbeute
2	1.000 g (2.5 mmol)	0.889 g (5.0 mmol)	1.343 g (98 %)
3	1.002g (1.7 mmol)	0.610 g (3.4 mmol)	1.212 g (96 %)
4	0.773 g (1.0 mmol)	0.355 g (2.0 mmol)	0.890 g (95 %)

Analytik:

Br-(3OT)₂-Br

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.87 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 2.64 (m, 2H), 2.55 (m, 2H), 1.57 (m, 4H), 1.27 (br m, 10H), 0.94 – 0.82 (m, 6H).

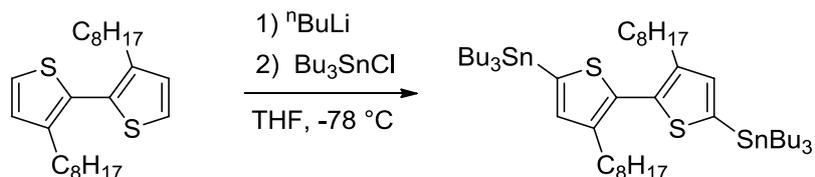
Br-(3OT)₃-Br

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 6.88 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.80 (s, 1H), 2.69 (m, 4H), 2.56 (m, 2H), 1.62 (m, 7H), 1.31 (m, 35H), 0.88 (q, *J*=6.9, 10H).

Br-(3OT)₄-Br

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6.93 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 2.73 (m, 6H), 2.56 (m, 2H), 1.60 (dd, *J*=14.6, 7.0, 9H), 1.36 (d, *J*=46.1, 46H), 0.87 (m, 13H).

Synthese von 5,5'-Di(tributyl)zinn-3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophen

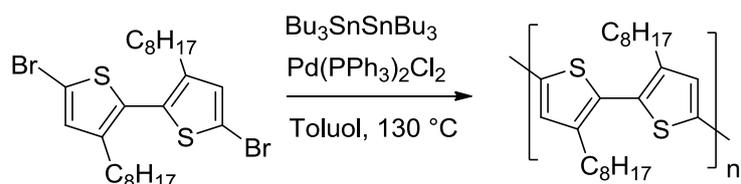


In einem 100ml Schlenkkolben wurden 4.721 g (12.08 mmol) 3,3'-Dioctyl-2,2'-bithiophen in 20 ml THF gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 10.63 ml (2.2 eq. 26.58 mmol) n-Butyllithium (2.5M in Hexan) langsam über eine Spritze mit Kanüle hinzuge tropft. Die Lösung wurde für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die Reaktion erneut auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und es wurden 8.652 g (2.2 eq. 26.58 mmol) Bu_3SnCl in einer Portion über eine Spritze hinzugegeben. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Ethylacetat aufgenommen und 2× mit H_2O und 2× mit ges. NaCl Lösung gewaschen. Nach dem trocknen über MgSO_4 und entfernen des Lösungsmittel wurde das Rohprodukt über eine Aluminiumoxidsäule (neutral, deaktiviert mit NH_4Et_3) filtriert. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (Ausbeute 87 %).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.98$ (s, 2H), 2.54 (m, 4H), 1.57 (m, 16H), 1.28 (m, 32H), 1.13 – 1.07 (m, 12H), 0.93 – 0.85 (m, 12H).

6.3.4 Synthese der Polymere – Segmentlängenkontrollierter Ansatz

P3OT-2.0r

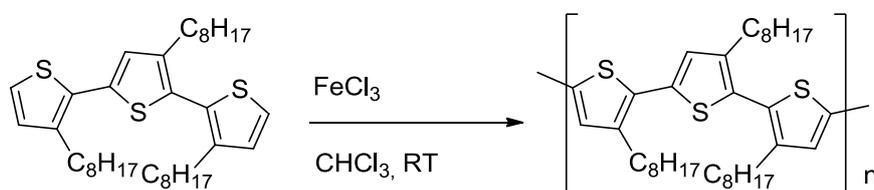


In einem 100 ml Zweihalskolben wurden 5,5'-Dibrom-3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophen (1.4966 g; 2.73 mmol), Bis(tributyl)zinn (1.579 g, 2.73 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.038 g, 2mol%) in 60

ml Toluol gelöst und für 48 Stunden bei 130 °C gerührt. Die Lösung wurde eingengt und das Polymer in Methanol ausgefällt. Anschließend wurde das Rohpolymer der allgemeinen Aufreinigung unterzogen. Das Polymer wurde als gelbes Pulver isoliert (Ausbeute: 0.317 g; 30%).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.04$ (br, 1H), 2.52 (br, 2H), 1.55 (br, 2H), 1.24 (br, 12H), 0.94 – 0.77 (br, 3H). GPC: M_n 6300: M_w : 7900 PDI: 1.25

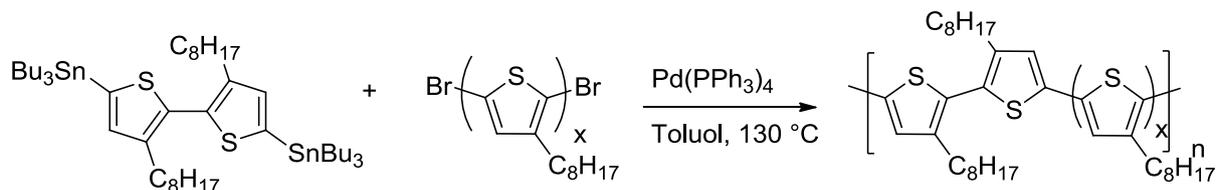
P30T-3.0r



Eine Suspension von Eisen(III)-chlorid (5.0 mmol) in 15 ml CHCl_3 wurden langsam innerhalb von 2 Stunden in eine Lösung von 3,4,3''-Tri(3-octyl)-2,2';5',2''-terthiophen (1.0 mmol) in 15 ml CHCl_3 hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde anschließend eingengt und in Methanol gefällt. Das Rohpolymer wurde in 50 ml Chloroform gelöst und zusammen mit 50 ml conc. Ammoniaklösung unter Rückfluss für 30 Minuten stark gerührt. Die wässrige Phase wurde entfernt und durch frische Ammoniaklösung ersetzt. Die Prozedur wurde viermal wiederholt und anschließend wurde die organische Phase je dreimal mit 0.5M EDTA Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem trocknen über MgSO_4 wurde die organische Phase eingengt und das Polymer in Methanol gefällt und anschließend der allgemeinen Aufarbeitung unterzogen. Das Produkt wurde als schwarzes Pulver erhalten (Ausbeute: 0.239 g; 41 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.05$ (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 2.77 (s, 4H), 2.53 (s, 7H), 1.55 (s, 35H), 1.25 (s, 83H), 0.87 (d, $J=3.9$, 30H). GPC: M_n 3800: M_w : 6200 PDI: 1.65

Allgemeines Protokoll der Stille-Copolymerisation für die Polymere P3OT-4.0r, P3OT-5.0r und P3OT-6.0r.



Jeweils ein Äquivalent des Bromfunktionalisierten HT-Oligomers und des Zinnfunktionalisierten HH-Dimers werden zusammen mit 2mol% Pd(PPh₃)₄ in 60 ml Toluol gelöst und für 48 Stunden bei 130 °C gerührt. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen in 150 ml CHCl₃ aufgenommen und mit H₂O, ges. NaHCO₃-Lösung, 0.5M EDTA-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde die Lösung eingeeengt und das Polymer in Methanol gefällt. Die Polymere wurden anschließend der allgemeinen Aufreinigung unterzogen.

Tabelle 21: Übersicht über die eingesetzten Edukte und Reaktanden für die Synthese von kontrollierten P3OTs.

Probe			(Pd(PPh ₃) ₄)	Ausbeute
P3OT-4.0r (n: 2)	1.000 g (1.8 mmol)	1.743 g (1.8 mmol)	0.167 g	2.086 g (74 %)
P3OT-5.0r (n: 3)	1.000 g (1.4 mmol)	1.317 g (1.36 mmol)	0.135 g	1.865 g (68 %)
P3OT-6.0r (n: 4)	0.661 g (0.7 mmol)	0.684 g (0.7 mmol)	0.065 g	1.004 g (61 %)

Analytik:**P3OT-4.0r**

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.05 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 2.79 (s, 3H), 2.57 (s, 4H), 1.64 (d, $J=19.0$, 9H), 1.27 (s, 46H), 0.88 (d, $J=3.6$, 14H). GPC: M_n 11900: M_w : 27100 PDI: 2.29

P3OT-5.0r

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.04 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 2.79 (d, $J=6.9$, 5H), 2.56 (s, 4H), 1.62 (m, 12H), 1.28 (s, 52H), 0.87 (d, $J=4.2$, 15H). GPC: M_n 10000: M_w : 20700 PDI: 2.07

P3OT-6.0r

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.04 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.97 (s, 2H), 2.79 (d, $J=6.2$, 7H), 2.56 (s, 4H), 1.64 (d, $J=22.7$, 11H), 1.28 (s, 67H), 0.87 (d, $J=4.3$, 20H). GPC: M_n 6000: M_w : 13800 PDI: 2.28

Literaturverzeichnis

- [1] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649–2659.
- [2] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660–26782.
- [3] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642–2648.
- [4] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098–1101.
- [5] M. Rehan, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *2003*, 18–30.
- [6] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, *Phys. World* **1992**, *5*, 42–43.
- [7] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudi, *Science (80-.)*. **1992**, *258*, 1474–1476.
- [8] J. R. R. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [9] H. Klauk, *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 2643–66.
- [10] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chemie Int ed.* **2008**, *47*, 4070–98.
- [11] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da S. Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436–4451.
- [12] G. A. Prinz, *Science (80-.)*. **1998**, *282*, 1660–1663.
- [13] J. L. Martin, J. D. Bergeson, V. N. Prigodin, a. J. Epstein, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 291–296.
- [14] E. L. Frankevich, A. A. Lymarev, I. Sokolik, F. E. Karasz, S. Blumstengel, R. H. Baughman, H. H. Horhold, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 9320–9324.
- [15] Z. Xu, B. Hu, J. Howe, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 043909.
- [16] M. Reufer, M. J. Walter, P. G. Lagoudakis, A. B. Hummel, J. S. Kolb, H. G. Roskos, U. Scherf, J. M. Lupton, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 340–346.
- [17] P. Shakya, P. Desai, M. Somerton, G. Gannaway, T. Kreouzis, W. P. Gillin, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 103715.
- [18] J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, P. Di Marco, V. Fattori, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 710–715.

- [19] W. Wagemans, B. Koopmans, *Phys. Status Solidi B* **2011**, 248, 1029–1041.
- [20] M. Nishioka, Y.-B. Lee, a. M. Goldman, Y. Xia, C. D. Frisbie, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 092117.
- [21] Y. Wu, B. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 203510.
- [22] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1105–1110.
- [23] S. J. Blundell, F. L. Pratt, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, R771–R828.
- [24] M. Fronk, B. Bräuer, J. Kortus, O. Schmidt, D. Zahn, G. Salvan, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 1–7.
- [25] J. M. D. Coey, S. A. Chambers, *MRS Bulletin* **2008**, 33, 1053.
- [26] J. A. Crayston, J. N. Devine, J. C. Walton, *Tetrahedron* **2000**, 56, 7829–7857.
- [27] W. J. Baker, K. Ambal, D. P. Waters, R. Baarda, H. Morishita, K. van Schooten, D. R. McCamey, J. M. Lupton, C. Boehme, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 898.
- [28] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1910.
- [29] A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara, I. Hiizu, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1786–1787.
- [30] H. M. McConnell, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1967**, 11, 144.
- [31] G. Allinson, J. Bushby, J.-L. Paillaud, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **1994**, 5, 67–74.
- [32] A. J. Epstein, J. S. Miller, *Mol Cryst Liq Cryst Sci* **1993**, 228, 99–130.
- [33] S. M. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5593–5594.
- [34] J. M. Manriquez, G. T. Yee, S. R. Mclean, A. J. Epstein, J. S. Millert, *Science (80-.)*. **1991**, 252, 1415–1417.
- [35] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401–404.
- [36] N. Mataga, *Theor. Chim. Acta* **1968**, 376, 372–376.
- [37] A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 871–893.
- [38] A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *Science* **2001**, 294, 1503–5.
- [39] A. Rajca, *Chem Eur J* **2002**, 8, 4834–41.
- [40] H. Fukotome, A. Takahashi, M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 133, 34–38.

- [41] S. J. Jacobs, D. A. Shultz, R. J. J. Novak, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1744–1753.
- [42] N. A. Zaidi, S. R. Giblin, I. Terry, A. P. Monkman, *Polymer* **2004**, *45*, 5683–5689.
- [43] K. Mizoguchi, N. Kachi, H. Sakamoto, K. Kume, K. Yoshioka, S. Masabuchi, S. Kazama, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 695–698.
- [44] H. S. Nalwa, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 5964–5974.
- [45] P. Poddar, J. L. Wilson, H. Srikanth, S. a Morrison, E. E. Carpenter, *Nanotechnology* **2004**, *15*, S570–S574.
- [46] F. R. de Paula, L. Walmsley, E. C. Pereira, A. J. A. de Oliveira, *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, e193–e195.
- [47] O. R. Nascimento, A. J. A. de Oliveira, E. C. Pereira, A. A. Correa, L. Walmsley, *J. Phys. Condens. Matter.* **2008**, *20*, 035214.
- [48] G. Cik, F. Sersen, L. Dihan, L. Szabo, J. Bartus, *Synth. Met.* **1995**, *75*, 43–48.
- [49] F. R. de Paula, E. C. Pereira, A. J. A. de Oliveira, *J. Supercond. Nov. Magn.* **2009**, *23*, 127–129.
- [50] J. Veciana, J. Vidal, N. Jullian, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 443–450.
- [51] M. Baumgarten, *Magnetic Properties of Organic Materials*, Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [52] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 435–438.
- [53] O. V Yazyev, *Reports Prog. Phys.* **2010**, *73*, 056501.
- [54] a. H. Castro Neto, V. N. Kotov, J. Nilsson, V. M. Pereira, N. M. R. Peres, B. Uchoa, *Solid State Commun.* **2009**, *149*, 1094–1100.
- [55] R. Singh, *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *346*, 58–73.
- [56] R. R. Nair, M. Sepioni, I.-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, a. V. Krasheninnikov, T. Thomson, a. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nat. Phys.* **2012**, *8*, 199–202.
- [57] H. Karimi, I. Affleck, *Cond. Mater.* **2012**, *1*, 1–9.
- [58] S. Vandeleene, M. Jivanescu, A. Stesmans, J. Cuppens, M. J. Van Bael, H. Yamada, N. Sato, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2910–2915.
- [59] S. Vandeleene, M. Jivanescu, A. Stesmans, J. Cuppens, M. J. Van Bael, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4911–4919.

- [60] H. Peeters, M. Jivanescu, A. Stesmans, L. M. C. Pereira, L. Dillemans, J.-P. Locquet, M. J. Van Bael, A. Persoons, G. Koeckelberghs, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52*, 76–86.
- [61] M. J. Winokur, W. Chunwachirasiri, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2630–2648.
- [62] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904–912.
- [63] R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 250–253.
- [64] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *4*, 70–72.
- [65] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem Express* **1986**, *1*, 635.
- [66] M. R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Järvinen, T. Hjertberg, O. Inganäs, O. Wennerström, J.-E. Österholm, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6503–6506.
- [67] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93–116.
- [68] P. Willot, J. Steverlynck, D. Moerman, P. Leclère, R. Lazzaroni, G. Koeckelberghs, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2662.
- [69] C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16324–9.
- [70] T. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233–244.
- [71] J. Nothacker, Synthesis of poly(3-Alkylthiophene)s and Investigation of Their Magnetic Properties, University of Cologne, **2013**.
- [72] H. Mao, B. Xu, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1163–1169.
- [73] S. S. Zade, M. Bendikov, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3688–700.
- [74] G. Raos, A. Famulari, V. Marcon, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 364–372.
- [75] F. C. Grozema, P. T. van Duijnen, Y. a. Berlin, M. a. Ratner, L. D. a. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7791–7795.
- [76] J. C. Sancho-García, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3470–5.
- [77] J. C. Sancho-García, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124112.
- [78] J. C. Sancho-García, J. Cornil, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3096–101.
- [79] E. Fabiano, F. Della Sala, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 496–501.
- [80] L. van Eijck, M. R. Johnson, G. J. Kearley, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8980–8984.

- [81] S. B. Darling, M. Sternberg, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6215–8.
- [82] T. Adachi, J. Brazard, R. J. Ono, B. Hanson, M. C. Traub, Z.-Q. Wu, Z. Li, J. C. Bolinger, V. Ganesan, C. W. Bielawski, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1400–1404.
- [83] X. Yang, J. Loos, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353–1362.
- [84] M. Sato, H. Morii, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1196–1200.
- [85] M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649–8656.
- [86] J. a Letizia, S. Cronin, R. P. Ortiz, A. Facchetti, M. a Ratner, T. J. Marks, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1911–28.
- [87] H. Diliën, A. Palmaerts, M. Lenes, B. de Boer, P. Blom, T. J. Cleij, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10231–10240.
- [88] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324–4333.
- [89] G. Barbarella, M. Zambianchi, R. Di Toro, M. Colonna, D. Iarossi, F. Goldoni, A. Bongini, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8285–8292.
- [90] T. G. Haenelt, Thiophen-Basierte Copolymere : Synthese Und Phasenverhalten, **2011**.
- [91] M. S. A. Abdou, X. Lu, Z. Xie, F. Orfino, M. J. Deen, S. Holdcroft, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 631–641.
- [92] P. Foot, T. Ritchie, F. Mohammad, *J Chem Soc Commun* **1988**, *1*, 1536–1537.
- [93] J. Xu, S. C. Ng, H. S. O. Chan, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5327–5329.
- [94] R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542–17547.
- [95] J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 139–147.
- [96] C. Qiu, S. Xiao, *Methods to Purify Polymers*, **2005**, U.S. Patent 6,894,145 B2.
- [97] D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [98] B. R. E. Gill, G. G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hudziounnou, *Adv. Mater.* **1994**, *5*, 132–135.
- [99] S. Chen, C. Tsai, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2234–2239.
- [100] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379–384.
- [101] O. Kratky, G. Porodo, *Recueil* **1949**, *68*, 1106–1122.

- [102] J.-L. Brédas, R. Silbey, *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- [103] G. Bidan, A. De Nicola, V. Enee, S. Guillerez, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1052–1058.
- [104] T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5286–7.
- [105] R. H. Friend, in *Handb. Conduct. Polym.* (Eds.: T. A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, **1998**, p. 823.
- [106] F. Babudri, D. Colangiuli, L. Di Bari, G. M. Farinola, O. H. Omar, F. Naso, G. Pescitelli, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5206–5212.
- [107] S. Zahn, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4225–4230.
- [108] S. Pankaj, E. Hempel, M. Beiner, *Macromolecules* **2009**, *42*, 716–724.
- [109] S. Malik, A. Nandi, *J. Polym. Sci. B* **2002**, 2073–2085.
- [110] V. Causin, C. Marega, A. Marigo, L. Valentini, J. M. Kenny, *Macromolecules* **2005**, *38*, 409–415.
- [111] J. D. Hoffman, J. Weeks, *J Res NatlStand* **1962**, *66*, 13–28.
- [112] E. J. Clark, J. D. Hoffmann, *Macromolecules* **1984**, *17*, 878–885.
- [113] P. J. Flory, in *Princ. Polym. Chem.*, Cornell University, Ithaca, NY, **1953**, pp. 568–576.
- [114] A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, J. Grenzer, S. Grigorian, U. Pietsch, U. Asawapirom, S. Janietz, U. Scherf, I. Lieberwirth, et al., *Macromolecules* **2006**, *39*, 2162–2171.
- [115] T. J. Prosa, M. J. Winokur, R. D. Mccullough, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3654–3656.
- [116] S. V Meille, V. Romita, T. Caronna, A. J. Lovinger, M. Catellani, L. Belobrveckaja, *Macromolecules* **1997**, *9297*, 7898–7905.
- [117] R. D. Mccullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J Am Chem Soc* **1993**, *115*, 4910–4911.
- [118] W. R. Busing, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4608–4610.
- [119] P. Gangopadhyay, G. Koeckelberghs, A. Persoons, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 516–521.
- [120] O. Nascimento, A. J. A. de Oliveira, A. A. Correa, L. O. S. Bulhões, E. C. Pereira, V. M. Souza, L. Walmsley, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 1–5.
- [121] E. C. Pereira, A. A. Correa, L. O. . Bulhões, P. C. Aleixo, J. A. Nóbrega, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz, L. Walmsley, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 226-230, 2023–2025.

- [122] J. Crangle, G. Goodman, *Proc. R. Society A* **1971**, 321, 477–491.
- [123] B. M. Moskowitz, *Hitchhiker ' S Guide to Magnetism*, Mineapolis, **1991**.
- [124] S. Hoshino, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 5088.
- [125] C.-C. Liu, C.-M. Yang, W.-H. Liu, H.-H. Liao, S.-F. Horng, H.-F. Meng, *Synth. Met.* **2009**, 159, 1131–1134.
- [126] A. Sperlich, H. Kraus, C. Deibel, H. Blok, J. Schmidt, V. Dyakonov, *J Phys Chem B* **2011**, 115, 13513–13518.
- [127] M. S. a. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4518–4524.
- [128] M. S. a. Abdou, F. P. Orfino, Z. W. Xie, M. J. Deen, S. Holdcroft, *Adv. Mater.* **1994**, 1, 838–841.
- [129] H. Hintz, H. Peisert, H. Egelhaaf, T. Chass, *J Phys Chem C* **2011**, 13373–13376.
- [130] H.-H. Liao, C.-M. Yang, C.-C. Liu, S.-F. Horng, H.-F. Meng, J.-T. Shy, *J. Appl. Phys.* **2008**, 103, 104506.
- [131] C.-K. Lu, H.-F. Meng, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 235206.
- [132] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4518–4524.
- [133] M. Duttine, G. Villeneuve, G. Poupeau, a. . Rossi, R. . Scorzelli, *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, 323, 193–199.
- [134] V. I. Krinichnyi, H.-K. Roth, *Appl. Magn. Res.* **2004**, 26, 395–415.
- [135] K. Kanemoto, T. Kato, Y. Aso, T. Otsubo, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 092302.
- [136] R. J. Elliott, *J Phys Rev* **1954**, 96, 266.
- [137] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, M. Guglielmi, K. Holezer, *Phys. Rev. B Condens. Mater* **1983**, 27, 61–78.
- [138] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1698–1701.
- [139] L. G. Kaake, P. F. Barbara, X.-Y. Zhu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 628–635.
- [140] Z. Liang, A. Nardes, D. Wang, J. J. Berry, B. a. Gregg, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4914–4919.
- [141] B. a. Gregg, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5899–5901.
- [142] D. Wang, N. Kopidakis, M. O. Reese, B. a. Gregg, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6307–6309.

- [143] M. Springborg, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1037–1040.
- [144] J. Ginder, A. Epstein, *Phys. Rev. B. Condens. Matter* **1990**, *41*, 10674–10685.
- [145] P. H. Rieger, *Electron Spin Resonance*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge UK, **2007**.
- [146] A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschmann, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757–764.
- [147] A. B. Kaiser, *Rep Prog Phys* **2001**, *1*, 1–50.
- [148] E. W. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 113–131.
- [149] U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, N. Serdar Sariciftci, *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 679–682.
- [150] A. Bolognesi, W. Porzio, G. Zhuo, T. Ezquerra, *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 1097–1103.
- [151] Y. Guo, Y. Jin, Z. Su, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 861.
- [152] S. Pankaj, M. Beiner, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3506–3516.
- [153] M. Beiner, H. Huth, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 595–9.
- [154] T. Kirschbaum, R. Azumi, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *New J. Chem.* **1999**, 241–250.
- [155] F. P. V Koch, P. Smith, M. Heeney, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13695–8.
- [156] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141–276.
- [157] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [158] S. Pelz, J. Zhang, I. Kanelidis, D. Klink, L. Hyzak, V. Wulf, O. J. Schmitz, J.-C. Gasse, R. Frahm, A. Pütz, et al., *European J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4761–4769.
- [159] B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493–528.
- [160] X. Guo, M. D. Watson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333–6.
- [161] C.-Y. Chao, C.-H. Chao, L.-P. Chen, Y.-C. Hung, S.-T. Lin, W.-F. Su, C.-F. Lin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7331.
- [162] G. Barbarella, A. Bonghi, M. Zambianchi, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3039–3045.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: MO-Übergang (HOMO-LUMO) mit steigender Konjugation. ^[5]	1
Abbildung 2: Übergang vom Delokalisierten (leitenden) Zustand in ein aternierenden (nichtleitenden) Zustand der π -Elektronen (Peierls-Instabilität). ^[5]	2
Abbildung 3: Strukturen einiger wichtiger konjugierter Polymere. ^[8]	3
Abbildung 4: Aufbau von OTFTS. links: Top-Gate (TG) Anordnung. Mitte: Bottom-Gate/Bottom Contact (BG/BC). Rechts: Bottom Gate/Top Contact (BG/TC). Schwarz: Substrat. Gold: Source- und Drain Elektroden. Rot: Halbleiterschicht. Blau: Dielektrikum Weiß: Gate Elektrode. Die Ladungen entstehen im Betrieb des p-Modus.	3
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Feldeffektes im p-Modus eines organischen Feldeffekttransistors.	4
Abbildung 6: Schematische Darstellung der (links) Bipolaron-Bildung von zwei anti-parallel orientierten Spins und des Ladungstransport bzw. der (rechts) Spin-Blockung von zwei parallel orientierten Spins. ^[19]	5
Abbildung 7: Veranschaulichung des Spin-Dichte Modells. a) Symmetrische (Antiferromagnetisch) und b) asymmetrische (Ferromagnetisch) Anordnung zweier Allyl-Radikale. ^[26]	6
Abbildung 8: Rückfall des angeregten Charge-Transfer-Komplex in einen Triplett-Zustand. ^[26]	7
Abbildung 9: Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+[\text{TCNE}]^-$	7
Abbildung 10: <i>p</i> -Nitrophenylnitronylnitroxid.	8
Abbildung 11: Poly(<i>m</i> -Phenylen-Carben) Struktur.	8
Abbildung 12: High-Spin Polymerradikal mit einer magnetischen Ordnung unterhalb von 10 K.	9
Abbildung 13: Fukotome Modell für Ferromagnetische Wechselwirkung von Polaronen.	9
Abbildung 14: Poly(anilin) welches mit TCNQ intrinsisch gedopt ist.	10
Abbildung 15: Polyradikalkationen auf Basis von Chlorsubstituierten Phenylketten. ^[50]	11
Abbildung 16: Strukturen der P3ATs, die nach Koeckelbergh et al. magnetische Effekte zeigen. ^[58]	12
Abbildung 17: chemische Strukturen der von Koeckelbergh et al. untersuchten P3ATs mit unterschiedlichem sterischen Anspruch der Seitenkette. ^[60]	13
Abbildung 18: Nomenklatur der beiden Verknüpfungspositionen des Thiophenringes.	14
Abbildung 19: Darstellung der drei möglichen Diaden-Verknüpfungen.	14
Abbildung 20: Darstellung der verschiedenen Triadenverknüpfungen.	15
Abbildung 21: Copolymerisation von 2-Brom-3-alkylthiophenen und 5-Brom-3,3'-dialkyl-2,2'-bithiophen nach Rieke Zink. ^[70]	20
Abbildung 22: Energieprofil von HT (links) und HH (rechts) verknüpften Octylthiophendimeren in Abhängigkeit vom Torsionswinkel der beiden Ringe (B3LYP 6-31G (d,p)).	25

Abbildung 23: Hyperpotentialfläche des HT-HT-Trimers. Als Bezug wurde die Energie mit der geringsten Energie gewählt.	27
Abbildung 24: Hyperpotentialfläche des HH-TH-Trimers. Als Bezug wurde die Energie mit der geringsten Energie gewählt.	29
Abbildung 25: Vorgehensweise der Geometrieoptimierung an längeren Oligothiophenen. ...	30
Abbildung 26: Energieprofile der HT (links) und HH (rechts) verknüpften Thiophenoligomere. Die Energie bei 0° wurde auf null gesetzt und die Energien der anderen Winkel entsprechend verschoben.	31
Abbildung 27: Abhängigkeit der Torsionsbarriere von der Anzahl an Thiophenringen. Links: HT-Serie; Rechts HH-Serie.	32
Abbildung 28: Sterischer Einfluss der α -Wasserstoffatome und dem Schwefel in den drei verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten.	34
Abbildung 29: ^1H NMR Spektrum von P3OT-10.8 und die Zuordnung der verschiedenen Diaden und Triaden.	35
Abbildung 30: Lage der Endgruppen von rr-P3HT im ^1H NMR Spektrum ^[85]	36
Abbildung 31: Abhängigkeit der theoretischen Konjugationslänge L_C vom eingesetzten HH-Dimer. Grün: P3OT; schwarz: P3HT; rot: P3BT. Die rote Linie zeigt den idealen Verlauf. ..	40
Abbildung 32: Normierte UV-vis Spektren ausgewählter Polymere mit geringer mittlerer und hoher Konjugationslänge in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml) a) P3OT; b) P3HT; c) P3BT. d) Wellenlänge des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit der theoretischen Konjugationslänge.	44
Abbildung 33 Auftragung der optischen Bandlücke gegen die reziproke theor. Konjugationslänge für alle P3ATs. Zum Vergleich wurden die Absorptionsenergien der HT-Oligomere aus Kapitel 3.4 aufgetragen, sowie die linearen Anpassungen der beiden Serien.	45
Abbildung 34: Photolumineszenzspektren von ausgewählten P3OTs in CHCl_3 (c: 0,05 mg/ml) unterschiedlicher Regioregularität.	47
Abbildung 35: Energie der Absorptions- und Emissionsmaxima in Abhängigkeit der reziproken Konjugationslänge.	48
Abbildung 36: Normierte Absorptionsspektren einiger Ausgewählter P3OT-Polymerfilme. Inset: Farbverlauf der Polymerfilme.	49
Abbildung 37: UV-vis Absorptionsspektren von den Polymeren mit niedrigster Konjugationslänge (P3HT-5.8; P3OT-5.9; P3BT-7.7).	51
Abbildung 38: DSC-Thermogramm von P3OT-38.3. Aufgetragen ist der zweite Aufheiz/Abkühlzyklus.	54
Abbildung 39: Abhängigkeit der Konjugationslänge L_C und der Schmelztemperatur T_m	55
Abbildung 40: Abhängigkeit der Kristallinität von der Konjugationslänge.	56
Abbildung 41: Abhängigkeit des Abstandes a von der Seitenekttlänge. Die Werte wurden der Refferenz ^[116] und den darin enthaltenden Refferenzen entnommen.	60
Abbildung 42: Röntgenpulverdiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) von Poly(3-octylthiophen)en unterschiedlicher Regioregularität.	61
Abbildung 43: Rohkurve der Magnetisierung von P3OT-5.9 gemessen bei 25°C.	64
Abbildung 44: Magnetisierungskurven (25 °C) von P3OTs (links) P3HT (mitte) und P3BT (rechts). Symbole kennzeichnen die experimentellen Werte, die Linien die entsprechenden Langevin-Anpassungen.	65

Abbildung 45: Magnetisierungskurven normiert auf M_S . Aus jeder Serie wurden zwei Beispiele mit niedrigster und höchster Konjugationslänge gewählt.	66
Abbildung 46: Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der theoretischen Konjugationslänge. Links: Absolutwerte sämtlicher Proben. Rechts: Unterteilung in kurz (0-10), mittel (10-20) und lang (20-40) und die berechneten Mittelwerte.	67
Abbildung 47: Abhängigkeit der Spindichte $\rho_S (=M_S \text{ in } \mu_B \cdot g^{-1})$ von der spezifischen Dichte ρ_{WE} an HH-Diaden. Die lineare Anpassung der P3OT- und P3HT-Serie ist als blaue Linie eingezeichnet.	68
Abbildung 48: Sättigungsmagnetisierung der Polymere. experimentell: gefüllte Symbole; berechnet: offene Symbole.	73
Abbildung 49: X-Band-ESR Spektren (9.5 GHz) von P3OTs mit hoher, mittlerer und niedriger Konjugationslänge.	75
Abbildung 50: X-Band-ESR-Spektrum des Standards (<i>weak pitch</i>).	76
Abbildung 51: Logarithmische Auftragung der Spinkonzentrationen aus ESR und VSM Messungen.	77
Abbildung 52: X-Band ESR Spektren (links) und der Magnetisierungskurven (rechts) der thermisch ungedopten Probe und der Probe, die unter Luft und Lichteinfluss gelagert wurde.	79
Abbildung 53: DFT-Simulation von ESR Spektren von verschiedenen Oligothiophenpolaronen.	81
Abbildung 54: W-Band ESR Spektren von regioregulären P3HT (gedopt mit I_2) bei verschiedenen Temperaturen.	81
Abbildung 55: Q-Band (links) und W-Band (rechts) ESR-Spektren ausgewählter Beispiele. Schwarz: Exp. Verlauf. Rot: Simulation unter Annahme von drei Spin-Spezies (A, B und C).	83
Abbildung 56: Abhängigkeit der relativen Signalintensität (W-Band ESR) von Radikal B von dem Anteil an HH Verknüpfungen (Basierend auf 1H NMR).	85
Abbildung 57: Polaron lokalisiert auf einem verdrehten HH-verknüpften Thiophendimer. ...	86
Abbildung 58: Abhängigkeit der relativen Signalintensität von Radikal A zu den Intensitäten B+C der Proben.	87
Abbildung 59: Foto des Transistors, beschichtet mit P3HT-14.6.	88
Abbildung 60: Lochmobilität in Abhängigkeit der Konjugationslänge.	89
Abbildung 61: Magnetisierungsmessungen (25 °C) von P3OT-33.6 nach erfolgter Aufschmelzung und verschiedenen Abkühlraten.	91
Abbildung 62: Magnetisierungskurven bei 25 °C von P3OT-14.8 nach unterschiedlichen Abkühlraten aus der Polymerschmelze.	92
Abbildung 63: a) Abhängigkeit der Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie von der Abkühlrate. b) Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Schmelzenthalpie.	93
Abbildung 64: a) DSC-Aufheizkurve von P3OT-14.8 nach einer Abkühlrate aus der Polymerschmelze von 0.5 Kmin ⁻¹ . b) Schematische Darstellung der Seitenkettenverzahnung, welche die Seitenkettenkristallisation darstellt.	94
Abbildung 65: UV-vis Absorptionsspektren des HT- und HH-Dimers in $CHCl_3$ (c: 0.05 mg/ml).	100

Abbildung 66: a) UV-vis Spektren der HT-Oligomere in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml). b) UV-vis Spektren der Segmentlängenkontrollierten Polymere in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml).....	101
Abbildung 67: Auftragung der Energie von der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Oligomere, kontr. Polymere und stat. Polymere im Vergleich.	102
Abbildung 68: Photolumineszenzspektren der HT-Oligomere(a) und kontrollierten Polymere (b) in CHCl_3 (c: 0.05 mg/ml).....	102
Abbildung 69: Energie der Absorptions- und Emissionsmaxima in Abhängigkeit der reziproken Konjugationslänge von den a) HT-Oligomeren und b) kontr. Polymeren.	103
Abbildung 70: Normierte Absorptionsspektren der Polymerfilme. Inset: Farbverlauf der Polymerfilme.	104
Abbildung 71: DSC-Thermogramm von P3OT-6.0r. Aufgetragen ist der zweite Aufheiz/Abkühl-zyklus.	106
Abbildung 72: Rohkurve der Magnetisierung vom HH-Dimer und HT-Dimer gemessen bei 25°C	107
Abbildung 73: Magnetisierungskurven (25°C) von den drei kontrollierten Polymeren mit superparamagnetischen Verhalten. Symbole kennzeichnen die experimentellen Werte, die Linien die entsprechenden Langevin-Anpassungen.	108
Abbildung 74: Messung der Stromstärke an der Drainelektrode mit und ohne magnetischem Feld.	116

Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Synthese von hochregioregularen P3ATs mittels a) GRIM-Methode, b) McCulloch-Route. c) Synthese von Regioirregularen P3AT nach Sugimoto. ^[63-65]	20
Schema 2: Stille-Polykondensation von 5,5'-Di(tributyl)zinn-3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophen mit HT-Oligothiophenen zur Herstellung von P3OTs mit kontrollierter Konjugationslänge.	21
Schema 3: Schematische Darstellung der Kräfte, die die Konformation bestimmen.	23
Schema 4: Schematische Vorgehensweise bei der Erstellung der Torsionswinkelabhängigen Energieprofile der beiden Dimer Isomere.	24
Schema 5: HT-HT-Trimer mit den beiden variierten Torsionswinkeln.	26
Schema 6: Schematische Vorgehensweise beim HH-TH-Trimer und die beiden möglichen sterischen Effekte.	28
Schema 7: Synthese von regioregulären P3ATs nach a) McCullough-Route und b) Grim-Methode. ^[62,63]	38
Schema 8: Mechanismus der redoxchemischen Polymerisation von P3AT's. ^[89]	38
Schema 9: Syntheseroute zu P3ATs mit variabler Regioregularität.	39
Schema 10: Intramolekularer Transfer vom Katalysator zum Kettenende. ^[94]	41
Schema 11: Modell der Kristallstruktur Form I.	58
Schema 12: Modell der Kristallstruktur Form II.	59
Schema 13: Reversibler Charge-Transfer Komplex mit Sauerstoff. ^[132]	74
Schema 14: Mechanismus der Photooxidation nach Sperlich <i>et al.</i> ^[126]	85
Schema 15: Syntheseroute zu HT-verknüpften 3-Octylthiophenoligomeren.	96
Schema 16: Synthese von P3OT-2.0r.	97
Schema 17: Struktur und konjugiertes Segment von P3OT-2.0r.	97
Schema 18: Synthese von P3OT-3.0r	98
Schema 19: Struktur und konjugiertes Segment von P3OT-3.0r.	98
Schema 20: Synthese von P3OT-4.0r - P3OT-6.0r.	99
Schema 21: Struktur und Konjugationslänge von P3OT-4.0r.	99

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Minima und Maxima des HH-TH-Trimers.	29
Tabelle 2: Übersicht der synthetisierten P3ATs mit verschiedenen Seitenketten (O: Octyl, H: Hexyl, B: Butyl) und unterschiedlicher Konjugationslänge L_C . $\chi_{HH,syn}$: Comonomerfraktion des HH-Dimer in der RZ-Polymerisation. $\chi_{HH,NMR}$: Molenbruch der HH-Diade, bestimmt aus NMR. M_n : Zahlenmittlere Molmasse. M_w : Gewichtmittlere Molmasse. PDI: Polydispersitätsindex M_w/M_n	42
Tabelle 3: Übersicht über die bestimmten optischen Eigenschaften. λ_{max} : Wellenlänge des Absorptions/Emissionsmaximum. E_g : optische Bandlücke.	52
Tabelle 4: Zusammenfassung der aus den DSC-Thermogrammen bestimmten Materialeigenschaften. T_g : Glasübergangstemperatur. Δc_p : spezifische Wärmekapazität. T_m : Schmelztemperatur. ΔH_m : Schmelzenthalpie. ϕ_c : Kristallinität. T_c : Kristallisationstemperatur. ΔH_c : Kristallisationsenthalpie.	57
Tabelle 5: Zusammenfassung der aus den Pulverdiffraktogrammen gewonnenen Daten. 2θ : Beugungswinkel. hkl: Millersche Indizes. d: Abstand.	62
Tabelle 6: Übersicht der magnetischen Eigenschaften. M_S : Sättigungsmagnetisierung. m : magnetischer Moment. N_e : Elektronendichte. N_d : Kopplungsdichte. k : Kopplungszahl. χ_{dia} : diamagnetische Suszeptibilität. χ_{ini} : Anfangssuszeptibilität.	70
Tabelle 7: Zusammenfassung der Spurenanalytik von Eisen, Nickel und Cobalt und der Vergleich der theoretischen und experimentellen Sättigungsmagnetisierung. χ : Massenprozent Metall.	72
Tabelle 8: Übersicht der aus X-Band ESR-Spektren gewonnenen Daten.	78
Tabelle 9: Zusammenfassung der Fit Parameter, Linienbreite und Radikalverhältnisse.	84
Tabelle 10: g-Faktoren der DFT Berechnung von dem HH-Dimer (Abbildung 57) und von Radikal B (exemplarisch an P3OT-38.0).	86
Tabelle 11: Zuordnung der Radikalspezies.	86
Tabelle 12: Übersicht der aus den Temperexperimenten gewonnenen Daten von P3OT-14.8.	95
Tabelle 13: Übersicht der Segmentkontrollierten Polymere und deren strukturelle Charakterisierung.	99
Tabelle 14: Übersicht der optischen Eigenschaften der HT-Oligomere und kontrollierten Polymere.	105
Tabelle 15: Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der kontrollierten Polymere.	106
Tabelle 16: Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften der HT-Oligomere und kontrollierten Polymere.	109
Tabelle 17: Syntheseparameter für Polymere unterschiedlicher Regioregularität.	127

Tabelle 18: Übersicht über die eingesetzten Reaktanden für die Synthese von HT-3-Octylthiophenoligomeren.....	132
Tabelle 19: Übersicht über die eingesetzten Edukte und Reaktanden für die Synthese von Monobromfunktionalisierten HT-3-Octylthiophenoligomeren.....	133
Tabelle 20: Übersicht über eingesetzten Edukte und Reaktanden für die Synthese von Dibromfunktionalisierten HT-3-Octylthiophenoligomeren.	135
Tabelle 21: Übersicht über die eingesetzten Edukte und Reaktanden für die Synthese von kontrollierten P3OTs.	138

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nachentnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahren nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Prof. Dr. Annette M. Schmidt betreut worden.

Teilpublikationen liegen nicht vor

Köln, den 17.11.2014

Simon Pelz

Lebenslauf

Persönliche Daten

Simon Pelz

Lilienthalstr. 11

42119 Wuppertal

Tel.: 015735495006

e-mail: simon.pelz@web.de

Geboren am 11.06.1984 in Wuppertal, verheiratet, 1 Sohn (*28.05.2013)

Akademischer und schulischer Werdegang

07/2011 – 01/2015

Universität zu Köln

wissenschaftl. Mitarbeiter / Promotion

in der AG von Prof. Dr. Schmidt

Thema: Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in
Polythiophenen

angestrebter Abschluss: **Promotion**

04/2009 – 03/2011

Bergische Universität Wuppertal

Masterstudiengang Chemie,

Schwerpunkt: Synthese und Eigenschaften von
Wirkstoffen und Materialien

Thema der Abschlussarbeit: Synthese und
Charakterisierung von sternenförmigen

Donor-Akzeptor-Donor-Strukturen

Abschluss: **Master of Science in Chemistry**

10/2004 – 06/2009

Bergische Universität Wuppertal

Bachelorstudiengang Chemie

Thema der Abschlussarbeit: Synthese und
Charakterisierung von phosphoreszenten Copolymeren
unter Verwendung von roten Triplet-Emittern

Abschluss: **Bachelor of Science in Chemistry**

07/1994 – 06/2003

Gymnasium Am Kothen, Wuppertal

Allgemeine Hochschulreife

07/1990 – 06/1994

Grundschule Am Engelnberg, Wuppertal