

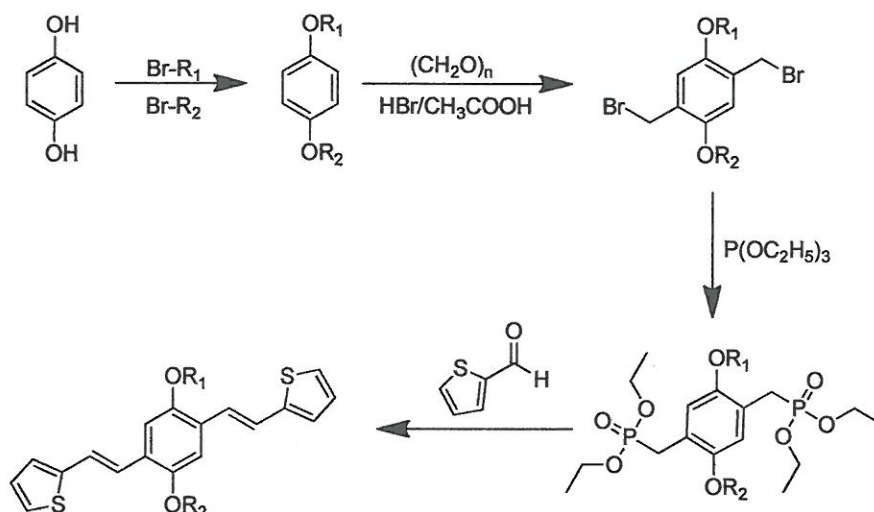
## Abschlussbericht zur Förderperiode, 01.07.2010-30.06.2012

Kennziffer 2875:

### Kontrollierte Polymerisation von Arylen-Vinylen-Thiophenen

Beim Forschungsthema „Kontrollierte Polymerisation“ haben wir unser Augenmerk auf die Synthese verschiedener substituierter Phenylvinylene mit terminalen Thiophengruppen und deren Möglichkeiten zur Polymerisation gelegt.

Frau Hausen konnte die Syntheseroute für symmetrische ( $R_1 = R_2$ ) sowie unsymmetrische ( $R_1 \neq R_2$ ) Monomere mit den Substituenten  $R_{1,2} = \text{H}$ , Methoxy, Ethoxy, *i*-Propyloxy, Pentyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Dodecyloxy und Benzoxo ausarbeiten und verbessern, so dass Ausbeuten mit bis zu 80% möglich sind. Die Monomere absorbieren im Bereich von  $\lambda_{\text{max}} = 366 - 421 \text{ nm}$  und fluoreszieren bei  $\lambda_{\text{max}} = 534 - 572 \text{ nm}$ .



**Abbildung 1:** Syntheseroute für verschiedene Monomere

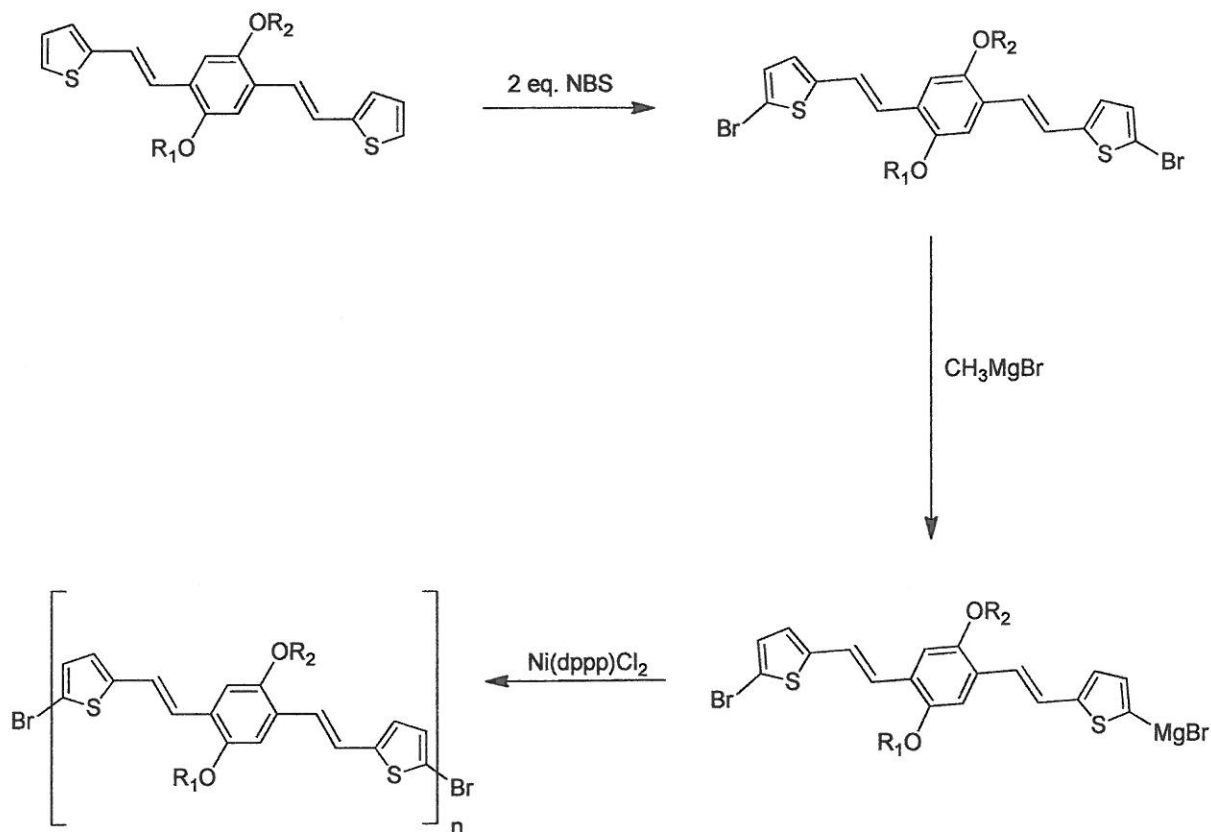


**Abbildung 2:** Monomere unter Tageslicht und UV-Lichtanregung  $\lambda = 366 \text{ nm}$

P-dotierte Polymere sind durch die hohe Reinheit und die gute Löslichkeit der Monomere in chlorierten Lösungsmitteln direkt mit Oxidationsmitteln wie Antimon(V)chlorid zugänglich. Sie weisen eine blau-grüne Farbe auf, welches im UV/Vis-Absorptionsspektrum durch einen bathochromen Shift zu Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}} = 878 - 934 \text{ nm}$  zu erkennen ist. Der komplette Verlauf der Polymerisation lässt sich mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie verfolgen, wodurch sich die Bildung eines Zwischenprodukts bei  $\lambda_{\text{max}} \sim 650 \text{ nm}$  beobachten lässt. Das Zwischenprodukt weist eine Lebensdauer von etwa 5 – 10 Minuten auf. Die Ausbildung eines radikalischen

Charakter konnte mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie aufgezeigt werden. Unterstützt wird dieses Ergebnis durch weitere Untersuchungen der Massenspektrometrie, bei der ein Masseverlust von 2 bzw. 4  $m/z$  zu detektieren war. Durch diese Ergebnisse lässt sich auf die Bildung von Polaronen und Bipolaronen schließen.

Undotierte, in chlorierten Lösungsmitteln sehr gut lösliche Polymere konnte Frau Hausen über die Kreuzkupplungsreaktion unter Nickelkomplex-Katalyse (*Grignard-Metathese*, Abbildung 3) synthetisieren. Die erzeugten Polymere sind mit Gelpermeationschromatographie vermessen worden und befinden sich in Größenordnung des Tridecamers. Bei den Absorptionsmaxima ist ein leichter hypsochromer Effekt zu Wellenlängen  $\lambda_{\max} = 334 - 365 \text{ nm}$  zu beobachten.



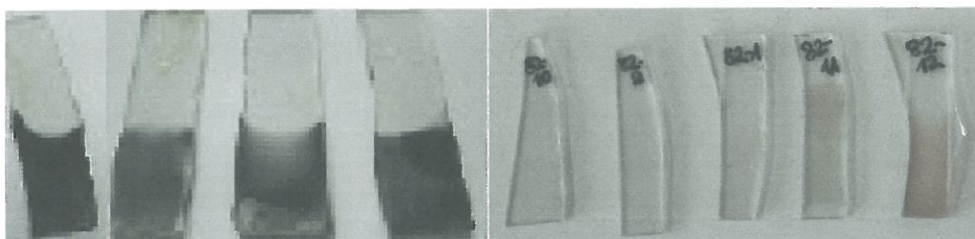
**Abbildung 3:** Grignard-Metathese zur Polymerisation eines undotierten Polymers

Die dotierte wie auch die undotierte Form der Polymere sind sowohl als Feststoff als auch in Lösung gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit stabil, welches wichtige Voraussetzungen zum Einsatz in der Halbleitertechnologie sind.

Weiterhin konnte Frau Hausen neben den organisch-löslichen auch wasserlösliche Monomere synthetisieren. Unsere dabei hauptsächlich verwendeten Substituenten sind Derivate eines Azid substituierte  $\beta$ -Cyclodextrins ( $\beta$ -CD). Durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition (Click-Chemie) des Cyclodextrinderivats mit dem di- oder monopropargylierten Monomers sind die wasserlöslichen Monomere zugänglich. Leider sind die Ausbeute und die Reinheit der wasserlöslichen Derivate sehr gering, so dass wir über eine Veränderung der Syntheseroute nachdenken müssen. Die Wasserlöslichkeit ist von großer Bedeutung, da mildere Polymerisationsbedingungen wie die Polymerisation mit Eisen(III)chlorid oder Persulfaten möglich sind und Wasser als Lösungsmittel ungiftig ist.

Parallel zur den beschriebenen Polymerisationen wurde auch die elektrochemische Polymerisation verfolgt. Frau Hausen hat in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Horst Vehoff ein neues elektrochemisches Set-Up aufgebaut. Die Besonderheit besteht darin, dass Indium-

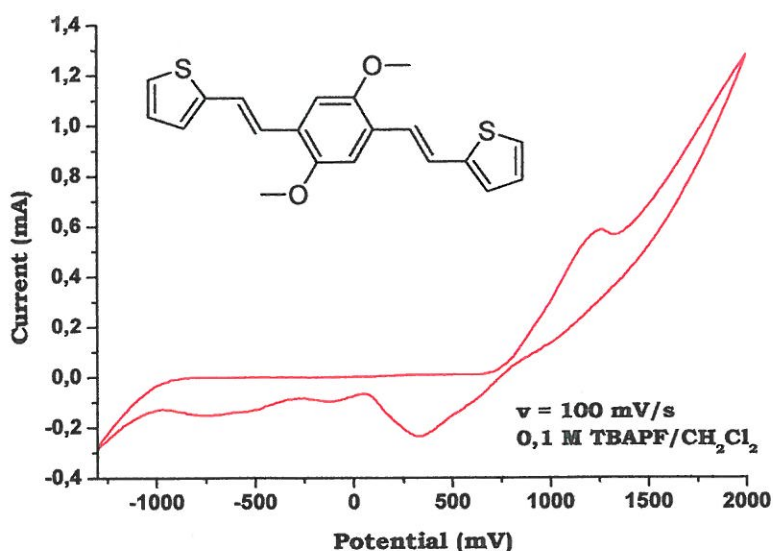
Zinnoxid (ITO)-Elektroden als Anoden verwendet werden. Dadurch ist eine direkte Abscheidung des p-dotierten Polymers wie auch der reduzierten Form gelungen. ITO-Elektroden bieten den Vorteil, dass sie Glas als Trägermaterial haben und die Fluoreszenz direkt ausgekuppelt werden kann. Es lassen sich vergleichbare Ergebnisse wie bei der oxidativen Polymerisation mit Antimon(V)chlorid erzielen. Die dotierten Polymere lassen sich in grün-blauen Schichten abscheiden und zeigen ebenfalls Absorptionsmaxima im Bereich 850 -950 nm. Die reduzierte Form der abgeschiedenen Polymere ist orange-rot und die Absorptionmaxima liegen bei  $\lambda_{\text{max}} = 521 - 554 \text{ nm}$ . Wir konnten erreichen, dass die Schichtdicke über Abscheidepotential und Elektrolysezeit kontrollierbar ist.



**Abbildung 4:** links die p-dotierte Form und rechts die reduzierte Form des methoxysubstituierten Monomers

Durch den neuen Aufbau wurde das Problem der Rissbildung der Polymerschichten gelöst und in situ Aufnahmen mit einem Nanoindenter oder einem Rasterkraftmikroskope ermöglicht. Wichtig für diese Messungen ist hierbei, dass die Schichten sehr dünn aufgezo-gen werden.

Am Beispiel des Cyclischen Voltammogramms des methoxysubstituierten Monomers lässt sich erkennen, dass es ein Oxidations- und Reduktionspotential gibt. Die Oxidationspotentiale liegen je nach Substituenten zwischen  $E_{\text{OX}} = 1486 - 1735 \text{ mV}$  und die Reduktionspotentiale  $E_{\text{RED}} = -256 - -454 \text{ mV}$ .



**Abbildung 5:** Cyclisches Voltammogramm des methoxysubstituierten Thiophenderivates

Ein Teil der vielversprechenden Ergebnisse wird als Konferenzbeitrag (Poster) auf der Tagung „4th EuCheMS Chemistry Congress“ in Prag, 26-30.08.12 vorgestellt werden. Eine Publikation der Ergebnisse ist in Arbeit und soll in Kürze erfolgen.