

Heft

3

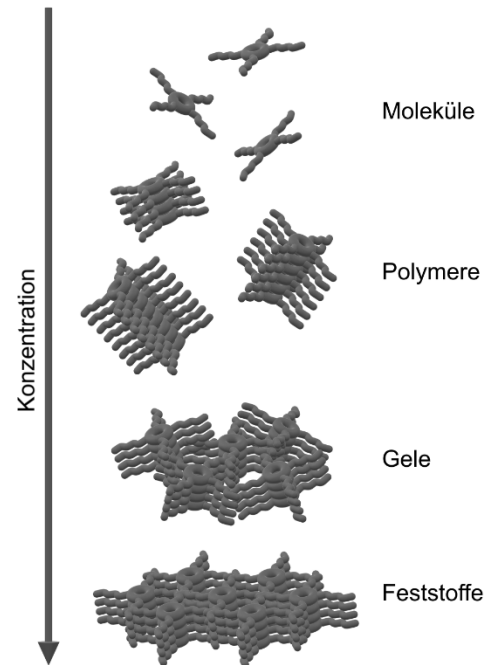
2019/20



HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

Institut für Chemie

**Bringen Sie dieses
Heft zu jeder
Vorlesung mit, so dass
Sie darin Notizen
machen können.**



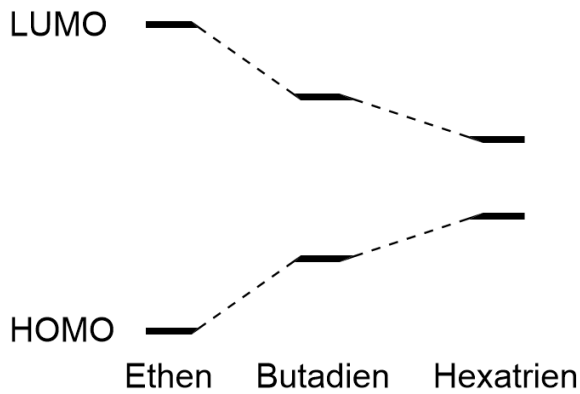
Organische Chemie der Materialien

Konjugierte Polymere und Oberflächensynthese



ORGANISCHE CHEMIE DER MATERIALIEN

Dr. Michael J. Bojdys
1'103 • Tel: +49 30 2093 **7383**
E-mail: michael.janus.bojdys@chemie.hu-berlin.de



Polymer HOMO-LUMO Lücke von Null?

HOMO-LUMO Energiedifferenzen (Lücken) werden für gewöhnlich in Elektronenvolt (eV) angegeben.

- Ethen
- Butadien
- Benzol
- Polyacetylen

Die HOMO-LUMO Lücke hat einen wichtigen Einfluss auf die Materialeigenschaften.

Farbe: Wenn Licht absorbiert wird und Elektronen in einen höheren Energiezustand angeregt werden. Oft (aber nicht immer) bestimmt die HOMO-LUMO Transition die Farbe.

UV-Vis Spektren werden für gewöhnlich in nm gemessen. $1 \text{ eV} = 1240 \text{ nm}$ ($2 \text{ eV} = 620 \text{ nm}$, etc.). Blaues Licht liegt bei ungefähr 460 nm, so dass Gelbe Materialien eine Lücke von ca. 3 eV haben. Materialien, die rotes Licht (620 nm) absorbieren erscheinen blau (2 eV).

Fluoreszenz resultiert aus dem Verfall eines angeregten Elektrons zurück zum HOMO. *In erster Näherung* also, wird ein Material mit einer 3 eV Lücke blau fluoreszieren, eines mit einer Lücke von 2 eV fluoresziert rot.

Was wir im oberen Bild zu Fluoreszenz ignoriert haben, ist die Stokes-Verschiebung. Diese kommt zustande, weil die Konformation der angeregten Zustände niedrigster Energie nicht die gleiche ist, wie die Konformation des Grundzustandes. Dies bedeutet, dass die Emission nicht den exakt gleichen Betrag hat wie die Absorption (d.h. indirekte Lücke).

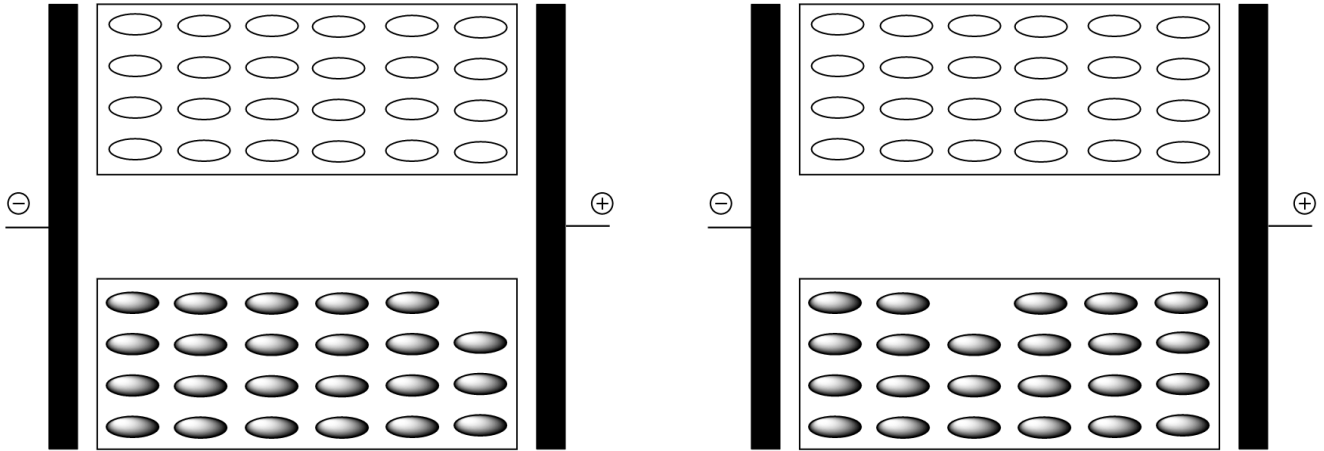
Stabilität

Je kleiner die HOMO-LUMO Lücke, desto chemisch instabiler wird das Produkt unter Umständen, da es einfacher wird, es zu reduzieren oder zu oxidieren. Oxidation verläuft unter Verlust eines Elektrons aus dem HOMO, wohingegen bei der Reduktion ein Elektron in das LUMO aufgenommen wird. Polyacetylen zum Beispiel ist so instabil, dass es schlagartig mit Luft reagiert. Es ist möglich solche Materialien zu stabilisieren, so z.B. durch den Einsatz von sterischen Gruppen oder durch absolute Verschiebung der HOMO-LUMO Positionen mittels Elektronen-Donorgruppen oder Akzeptorgruppen.

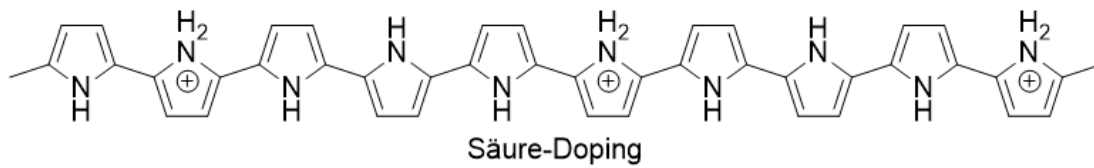
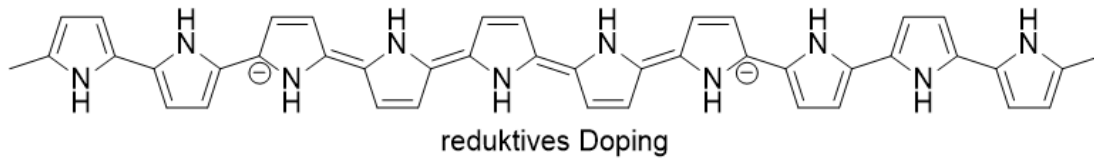
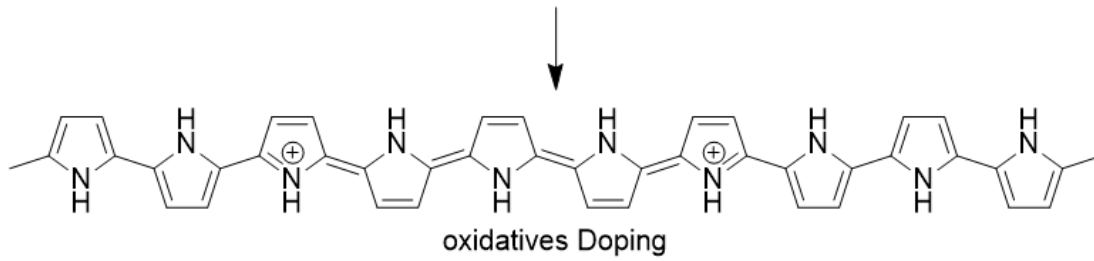
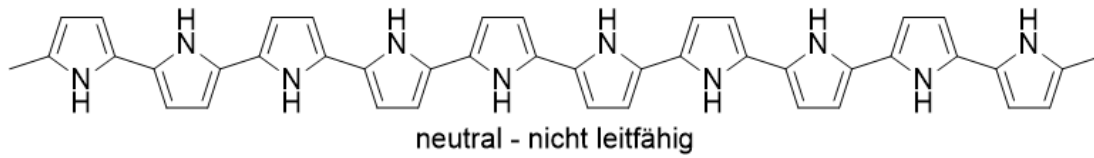
Leitfähigkeit

Das erste leitfähige Polymer, Polyanilin, wurde durch Zufall vor mehr als 150 Jahren entdeckt; allerdings wurde es erst als Polymer (und als ein leitfähiges Polymer) erst vor ungefähr 55 Jahren begriffen.

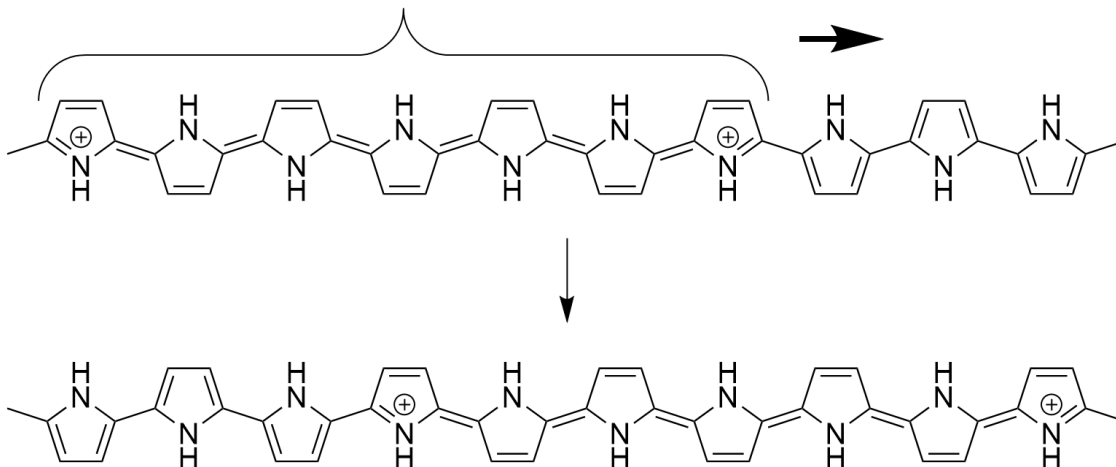
Damit nicht-metallische Materialien leitfähig werden, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Die Materialien müssen Vakanzen für injizierte Ladungsträger haben, und die Ladungen müssen in der Lage sein, sich zu bewegen. Ladungen können entweder Elektronen (bewegen sich im Leitungsband) sein, oder positive Ladungen (Löcher), die sich im Valenzband bewegen.



Die einfachste Art den Strom zu erhöhen, ist es, die Anzahl mobiler Ladungen zu erhöhen. Dies wird für gewöhnlich mittels „Dopings“ eines neutralen Polymers gemacht. Oxidatives Doping erfolgt mittels Oxidanten wie z.B. Iod, FeCl_3 , oder elektrochemisch. Viele Materialien können mit Säuren gedopet werden. Reduktives Doping erfolgt mittels Alkalimetallen, oder ebenfalls elektrochemisch.

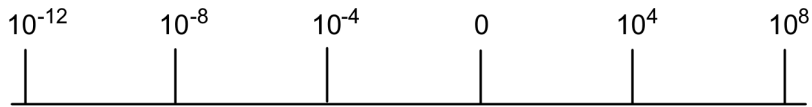


Ladungsträger in den oxidativ und reaktiv gedopten Materialien können sich im Prinzip ungehindert entlang der Polymerkette bewegen.



Nehmen Sie zur Kenntnis, dass Ladungen sich oft paarweise als Dipolarone bewegen, da ungepaarte Ladungen (d.h. freie Radikale) instabil sind und sich miteinander paaren. Dies trifft nicht auf alle Materialien zu.

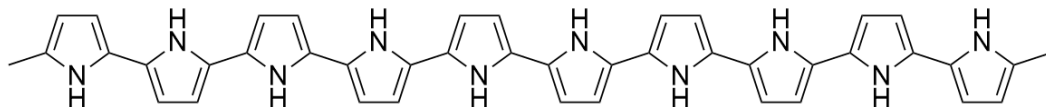
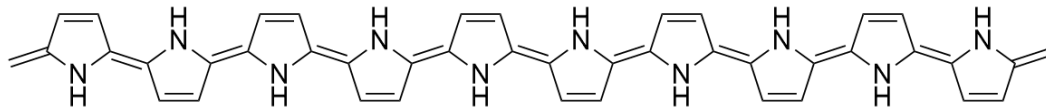
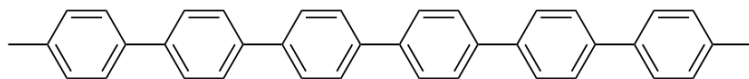
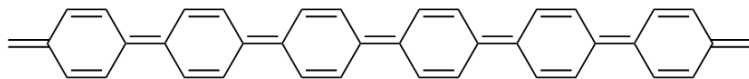
Leitfähigkeiten werden für gewöhnlich in Siemens/cm angegeben (1 S = 1/Ohm)



Plastik wird voraussichtlich niemals mit Metallen um hohe Leitfähigkeit konkurrieren können! Stattdessen werden sie spezialisierte Funktionen als mittel- und halb-leitende Materialien füllen, so z.B. als antistatische Beschichtungen, radarabsorbierende Lacke, und organische Transistoren.

Bandlücke

Je niedriger die Bandlücke, desto einfacher ist Oxidation oder Reduktion. Die Bandlücke ist größtenteils durch Delokalisierung entlang der Kette bedingt; so kann die Struktur des LUMO kann *in Näherung* als Valenztautomer des HOMO dargestellt werden. Je einfacher also die gegenseitige Umwandlung zwischen den Valenztautomeren, desto geringer die Energiedifferenz zwischen den beiden.



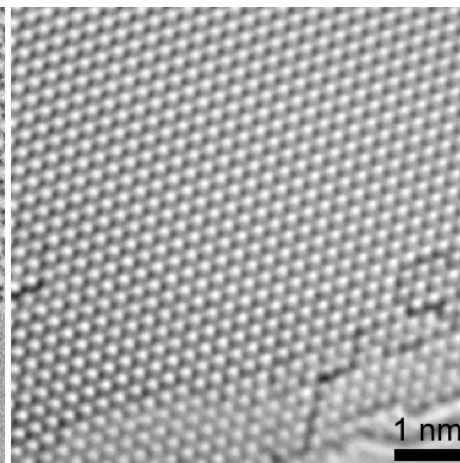
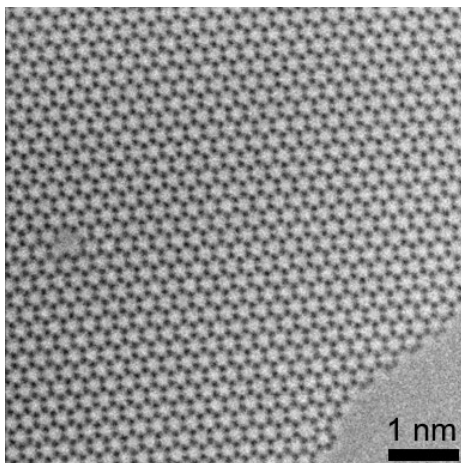
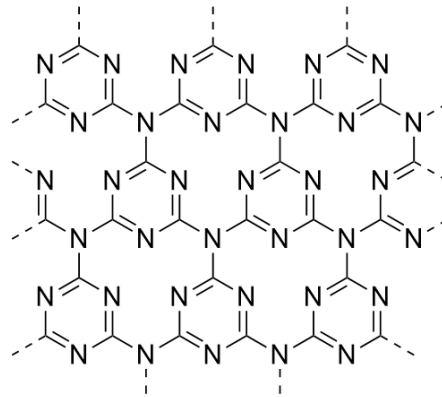
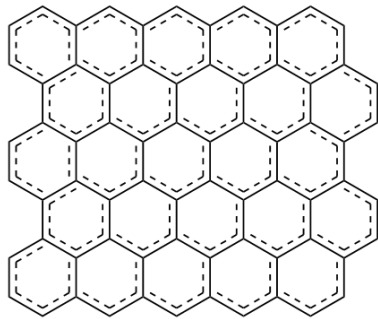
Polyacetylen hat eine niedrige Bandlücke (1,4 eV); eine Bandlücke von Null wäre erst dann möglich, wenn alle Bindungen gleich lang sind. Das Aufsplitten von Energieniveaus ist als Peierls-Verzerrung bekannt. Ein Material mit einer Bandlücke von Null wäre ein Metall.



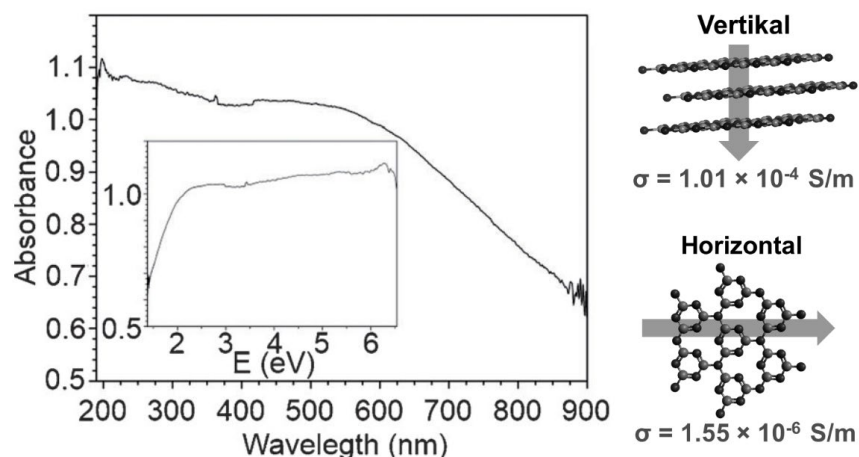
Die gedopte Form vieler konjugierter Polymere verhält sich in vielerlei Hinsicht metallisch. Die gedopten Polymere zeigen in einigen Fällen optische Transitionen bis runter auf 0 eV auf. Dies bedeutet, dass Doping große strukturelle Veränderungen in den Polymeren hervorruft. Dies wird oft vereinfacht als Zwischenzustände innerhalb der Bandlücke dargestellt, was für geringe Doping-Grade ausreichend genau ist.

Triazin-basiertes graphitisches Carbonitrid

Stellen Sie sich ein Material vor, welches – analog zu Graphit – aus kovalent gebundenen Schichten besteht, die durch Van der Waals Wechselwirkungen aufeinandergestapelt sind. Im Gegensatz zu Graphen besteht eine Schicht dieses Materials allerdings nicht nur aus Kohlenstoff, sondern ist abwechselnd zusammengesetzt aus einer Abfolge von Kohlenstoff und Stickstoff. Durch Einführung elektronegativer Stickstoffatome in die Struktur von Graphen werden die C-N Bindungen in ihren Längen unterschiedlich und die Bandlücke wird aufgeweitet.



Im Gegensatz zu Graphit (i) hat dieses Carbonitrid eine Bandlücke und (ii) leitet es Strom besser durch die Lagen hindurch (vertikal) als innerhalb der Lagen (horizontal).

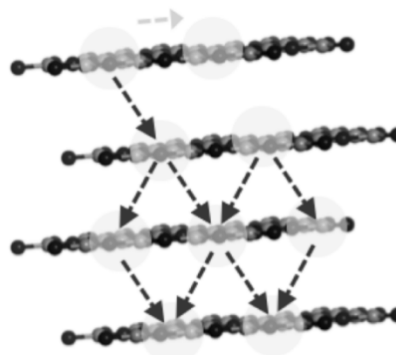
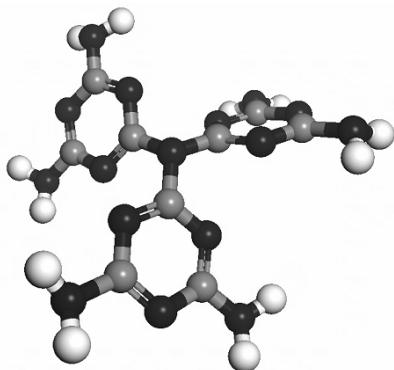


[*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7450; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9394.]

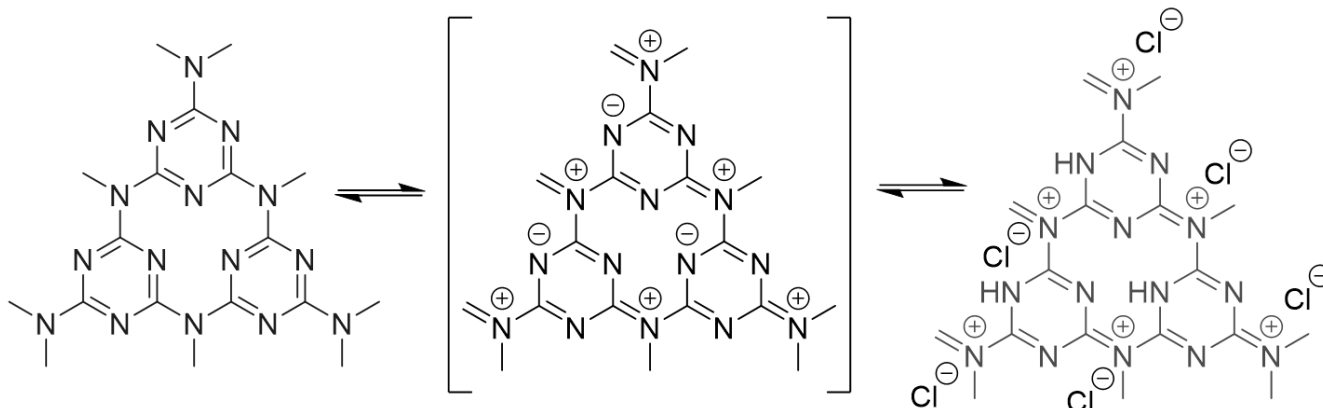
Wie ist dieses Transportverhalten von Ladungsträgern zu erklären?

(i) Die Struktur ist (im neutralen Zustand) nicht vollständig durchkonjugiert. Die Brückenstickstoffatome wollen eher sp^3 -hybridisiert sein.

(ii) Transport von Ladungsträgern (ob vertikal oder horizontal) erfolgt unter Einbindung benachbarter Schichten.



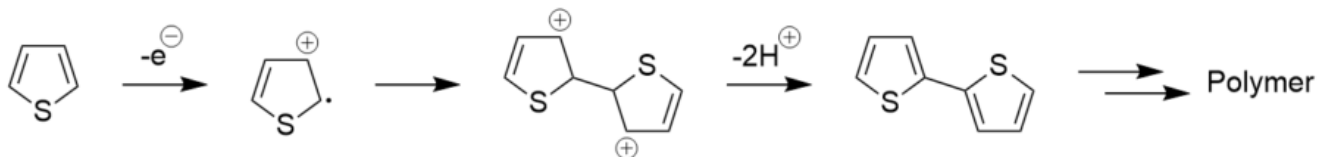
Wir könnten die Leitfähigkeit also erhöhen, indem wir die Materialstruktur in einer durchgängig konjugierten Form (mit gleichlangen C-N Bindungen) einschließen. Säure-Doping resultiert in einem reversiblen, 10-fachen Anstieg der Leitfähigkeit!



Synthese konjugierter Polymere

Oxidative Synthese

Die älteste und einfachste Methode ist die oxidative Kupplung. Dies beinhaltet die Bildung radikalischer Kationen von einfach zu oxidierenden Monomeren, die wiederum mit sich selbst dimerisieren, dann trimerisieren usw. Das erhaltene Polymer endet für gewöhnlich ab als ein oxidativ gedoptes Produkt.



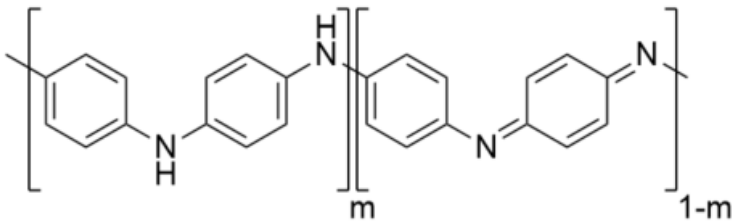
Als Teil des Mechanismus ist sowohl die Dimerisierung von Radikalen möglich, als auch ein elektrophiler Angriff des radikalischen Kations an ein neutrales Monomer.

Gebräuchliche Oxidationsmittel schließen Eisensalze, Persulfate und auch Sauerstoff ein. Die erhaltenen Polymere sind in der Regel unlöslich.

Elektrochemische Synthese ist nützlich, wenn man Polymerfilme auf Oberflächen erhalten möchte. Durch eine Umkehr der Polarität zum Ende der Synthese ist es möglich, nicht gedopte Polymere zu erhalten.

Ist ein lösliches Polymer erwünscht sollten Endgruppen/Seitenketten an das Polymer angebracht werden, die gut mit Lösungsmitteln interagieren.

Polyanilin (PANI). Vielleicht das älteste bekannte, synthetische Polymer. Zuerst entdeckt durch die Einwirkung von Luft auf Anilin. Kommerziell immer noch in Gebrauch als intensiv schwarzes Pigment. Es kann in vielen Formen vorkommen abhängig vom definierten pH-Wert und dem Oxidationszustand. Nur die protonierte Emeraldin-Form (Anilinschwarz) ist sehr leitfähig. Mäßig luftstabil, wenn gedopt.



- m = 1 Leukoemeraldin
- m = 0,5 Emeraldin-Base
- m = 0 Pernigranilin

Polypyrrol. Genutzt als antistatischer Film und in Tarnlacken. Auch nur mäßig stabil an Luft.

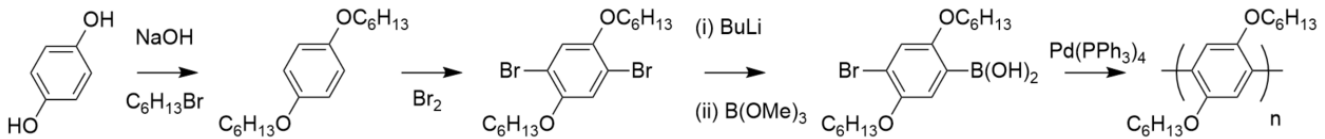
Polythiophene. Wenn nicht gedopt, nützlich als Sensor oder in optoelektronischen Elementen. Nicht sehr stabil im gedopten Zustand. Allerdings ist Poly(ethylendioxythiophen) (PEDOT) auch gedopt stabil, und findet Einsatz als Injektionselektrode in organischen Leuchtdioden (OLED). Nehmen Sie zur Kenntnis, dass es nicht löslich ist (schlechte Verarbeitbarkeit), aber es kann als stabile Nanodispersion (Kolloid) eingesetzt werden, ebenso wie Polyanilin und Polypyrrol.

Polyphenylene. Sie sind relativ stabil im gedopten Zustand, sind blau-fluoreszierend wenn nicht gedopt, und sie finden Einsatz in LEDs.

Übergangsmetallkupplung

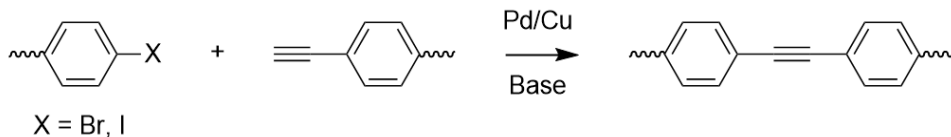
Die Probleme mit oxidativer Kupplung sind: (i) große Mengen an Dopanten müssen aus den Polymeren entfernt werden, (ii) irreversible Seitenreaktionen, (iii) Probleme bei der Synthese von Copolymeren (z.B. Thiophen und Pyrrol).

Alternativ wählt man als Kupplungspartner Organometalle und organische Halogenide. Obwohl Grignard-Reagenzien funktionieren würden, sind diese schwer in Reinstform herzustellen. Deshalb nutzt man Luft- und Wasserstabile Bor- und Zinn-Reagenzien. Palladium-Katalyse (auch als Suzuki Kupplung bekannt) wird zur Kupplung aromatischer Halogenide genutzt. Dies ist eine der vielseitigsten und klassischen Arten, konjugierte Polymere herzustellen.

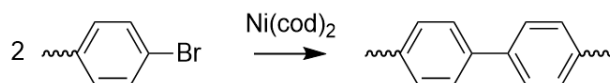


Der Mechanismus beruht auf Transmetallierung des Organometalls mit Palladium, Einschub in die Aryl-Halid-Bindung und reduktiver Elimination.

Sonogashira Kupplung erfolgt analog zwischen Aryl-Haliden und Alkyl-Gruppen mittels eines Pd/Cu Katalysators und einer Base.

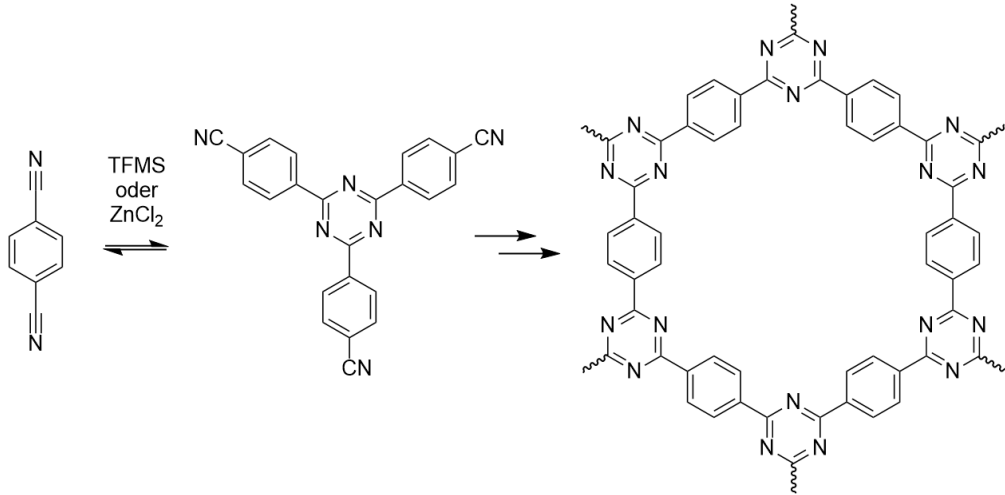


Bei einer Yamamoto Kupplung wird eine C-C Bindung zwischen zwei Aryl-Haliden gebildet. Dabei wird für gewöhnlich Bis(Cyclooctadien)Nickel(0) (Ni(cod)₂) als Katalysator benutzt.



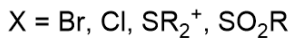
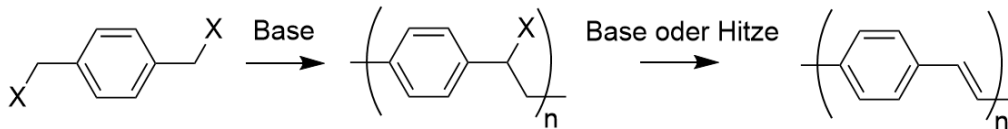
Cyclotrimerisierung von Cyano-Gruppen

Drei Cyano-Gruppen können durch Lewis-saure Metallsalze (z.B. in $ZnCl_2$ Salzschmelze bei $>400\text{ }^\circ\text{C}$) oder durch starke Brønsted Säuren (z.B. Trifluormethansulfonsäure) zur Bildung eines aromatischen Triazin-Ringes (C_3N_3) angeregt werden.



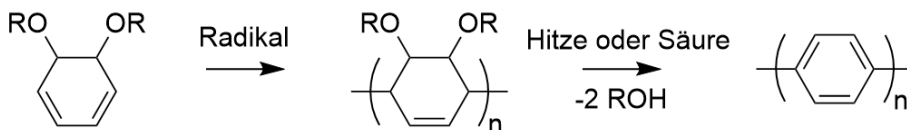
Kettenmechanismus

Die oben gezeigten Synthesen sind Kondensationspolymerisationen und die Molmassen der erhaltenen Polymere sind in der Regel niedrig bis mittel, und sie sind anfällig für Seitenreaktionen und Unreinheiten. Durch Zufall wurde entdeckt, dass Poly(phenylvinyl) (PPV) von hohem Molekulargewicht durch die Reaktion von p-Xylylen Derivaten mit einer Base erhalten werden kann.



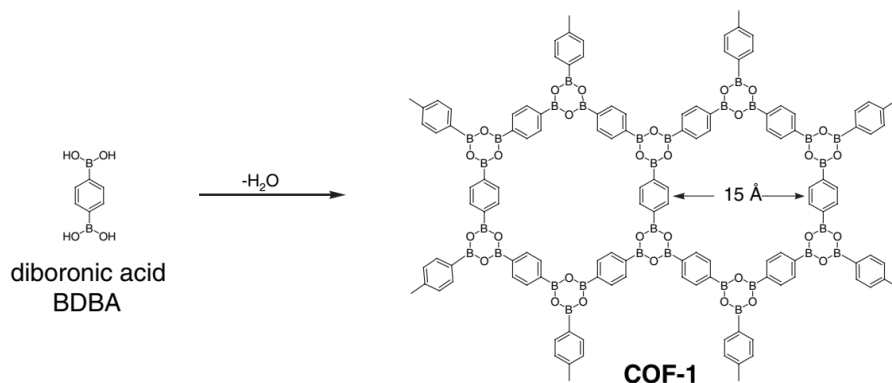
Es ist oft von Vorteil, statt dem unlöslichen Vinyl-Polymer, das lösliche Übergangspolymer für spätere Verarbeitung zu einem Film zu isolieren. PPVs sind oft leuchtend gelb oder rot fluoreszierend und wurden in den ersten LEDs genutzt. Der Mechanismus funktioniert voraussichtlich über radikalische Polymerisation eines quinodien Übergangszustandes. Viele andere Vinylene können mit der gleichen Methode hergestellt werden, so z.B. Thiophene, Pyrrole, substituierte Phenylene.

Polyphenylen kann auch durch radikalische Polymerisation von Dienen und anschließende Elimination/Aromatisierung hergestellt werden.

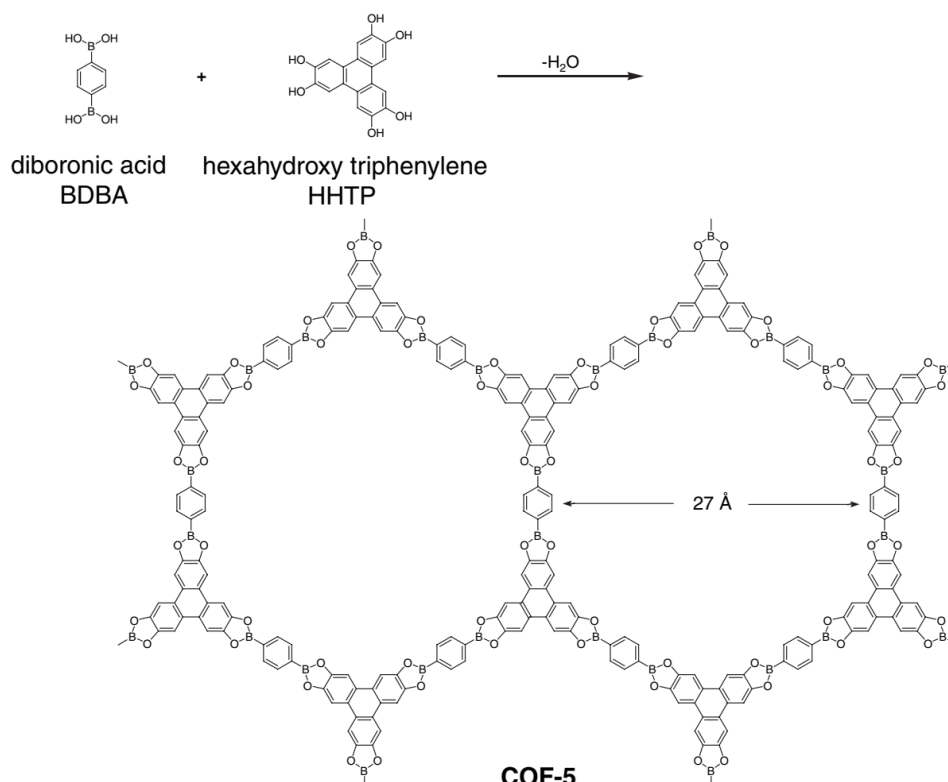


Covalent organic frameworks (COFs)

Die Synthese kovalenter organischer Gerüststrukturen basiert auf dem Prinzip, reversible (zum Teil schwache) kovalente Bindungen zum Aufbau des Polymers zu nutzen. Im Gegensatz zu den meisten konjugierten Polymeren haben COFs eine geordnete, kristalline Struktur, da die reversible Polymerisationsreaktion die Bildung des thermodynamisch stabilen Produktes ermöglicht, und nicht notwendigerweise das kinetische Produkt bevorzugt. In der ersten Beschreibung von COF Materialien wurden drei Borsäuren zu einem Boroxin-Sechs-Ring (B_3O_3) unter Eliminierung von drei Wassermolekülen verestert.



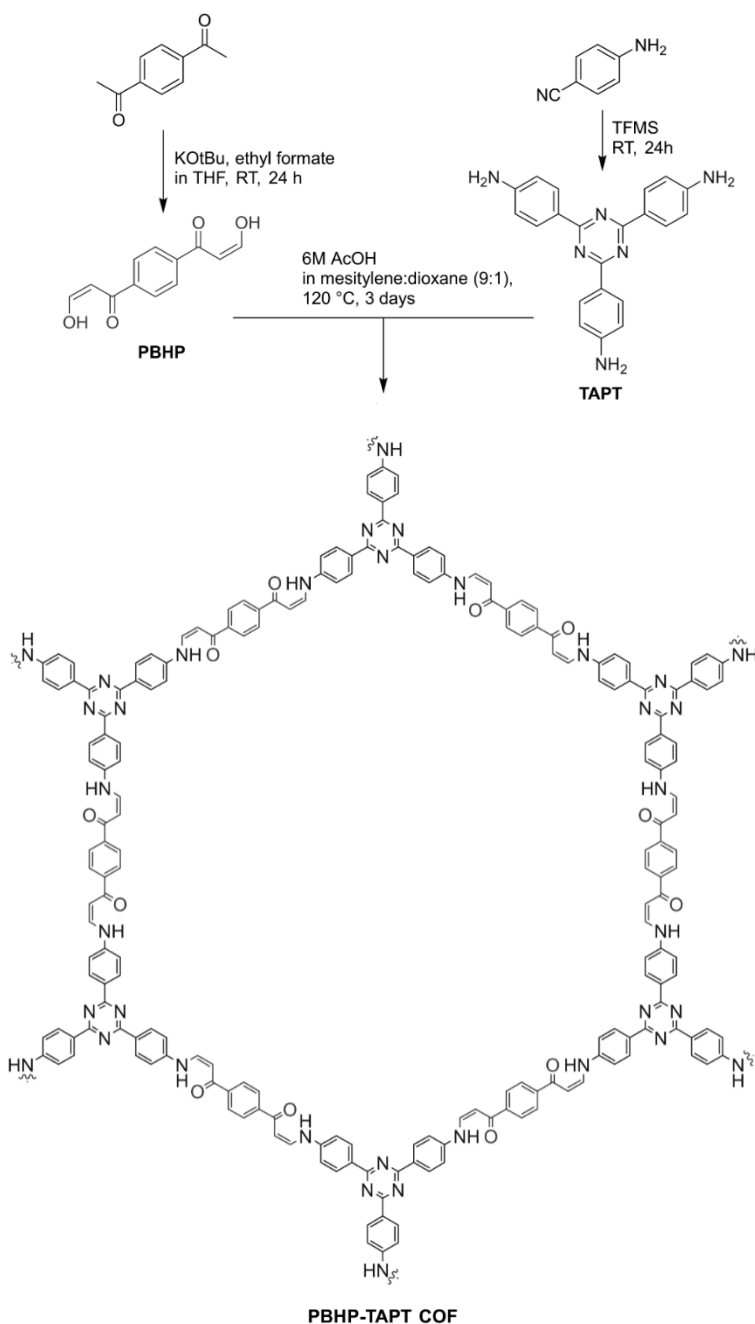
Diese Kondensation läuft auch mit einem Diol und einer Borsäure unter Bildung eines chemisch (etwas) stabileren BO_2C_2 Fünf-Ringes ab.



[*Science*, 2005, 310, 1166]

Diese erste Generation an COFs war zwar hochgradig kristallin und geordnet mit permanent zugänglichen Poren für Gasmoleküle, allerdings konnte weder vollständige Konjugation noch ausreichende chemische Stabilität unter Luft (Luftfeuchtigkeit) realisiert werden.

Neuere COF Materialien sind sowohl kristallin und permanent porös, als auch thermisch als auch chemisch stabil. In dieser Studie wurde ein Ketoenol mit einem Amin zu einem β -Aminoenon verbunden.



[*Nat. Commun.* **2019**, 10:3228]

Das Gerüst wird durch Tautomerie in der Brückeneinheit und durch Konjugation über die gesamte Struktur stabilisiert, so dass es als Sensor für HCl Dämpfe eingesetzt werden kann.

2. Kontrollierte Polymerisation an Oberflächen

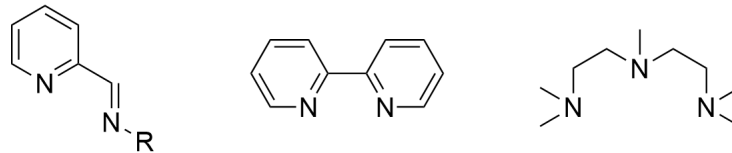
Dies ist die große Hoffnung für die Kommerzialisierung lebender Polymerisationen. Radikalische Polymerisation ist relativ günstig, toleriert Wasser (bevorzugt es sogar) und erlaubt den Einbau der meisten funktionalen Gruppen in einer großen Bandbreite von Lösungsmitteln. Luft muss ausgeschlossen werden; allerdings ist dies einfach, selbst auf industriellem Maßstab.

Atom-Transfer Radical Polymerisation (ATRP)

ATRP nutzt reversible Abstraktion von Halogeniden, um das aktive Radikal zu erzeugen. Übergangsmetalle wie z.B. Cu, Fe, Ru kommen dabei zum Einsatz. Liganden sind wichtig, um (i) das Metall in Lösung zu bringen, und (ii) die wichtigen Oxidationszustände zu stabilisieren.

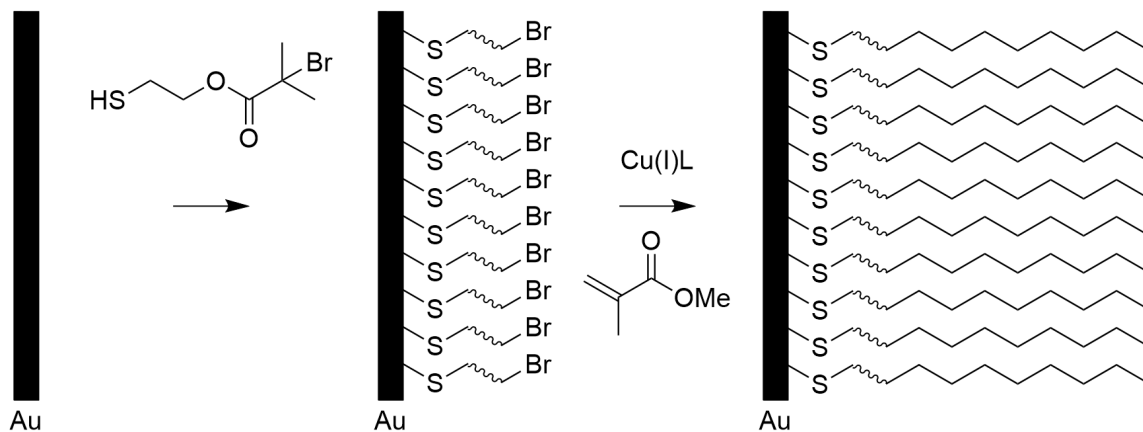


Dies ist vielleicht die einfachste kontrollierte Polymerisation, die man ansetzen kann. Das am häufigsten genutzte Metall hierfür ist Cu; in der Regel als Cu(I)Cl oder Cu(I)Br. Es wird durch eine Vielzahl von Liganden in Lösung gebracht, wie z.B.:

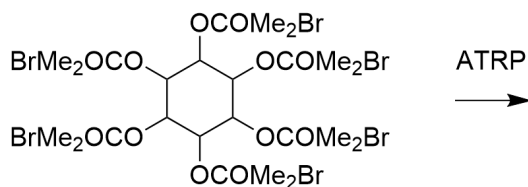


Da der Initiator ein Halogenid ist, ist es sehr leicht, multifunktionale Initiatoren zu kreieren.

Oberflächen:



Vielarmige Sterne:



Beachten Sie – das gezeigte Molekül ist eines der Besten, um stabile Radikale zu bilden.

Nicht alle Monomere sind für ATRP geeignet, da das gebildete Radikal zu instabil gegenüber dem Halid ist.

Zu Beginn wurden in ATRP Systemen nur Cu(I) Halogenide eingesetzt; allerdings hat man dabei schlechte Kontrolle zu Beginn der Reaktion festgestellt.

Grund – Cu(II) ist nötig, um das System zu deaktivieren und zu kontrollieren, allerdings ist anfänglich kein Cu(II) vorhanden.

Antwort: nutze eine Mischung von Cu(I) und Cu(II) Salzen!

Probleme in ATRP: Entfernung von Kupfer, halogenierte Endgruppen (= thermisch instabil)

Benötigt eine Menge Metall + Ligand d.h. 100 kg Monomer brauchen ca. 2 kg CuBr + 2 kg Liganden + 1 kg Initiator

Vorteile: einfach anzusetzen, ermöglicht multifunktionale Materialien, funktioniert bei Raumtemperatur.

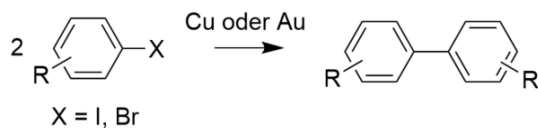
Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP)

Nitroxide sind stabile, freie Radikale die reversibel andere Radikale schützen können. Sie reagieren nicht mit sich selbst, da die resultierende O-O Bindung zu instabil ist. In Prinzip, sind Nitroxide ein noch einfacheres System als ATRP – keine Metalle, Liganden, etc. Der Nitroxidinitiator ist u.U. schwerer herzustellen und schwerer in multifunktionale Oberflächen oder Polymere einzubauen. Es kann nur die Polymerisation von Styrol oder von Acrylaten kontrollieren. Methacrylate sind sterisch zu anspruchsvoll. Hohe Temperaturen (> 70 °C sind nötig, um die Dissoziation anzuregen). Wird teilw. kommerziell für Styrol genutzt.

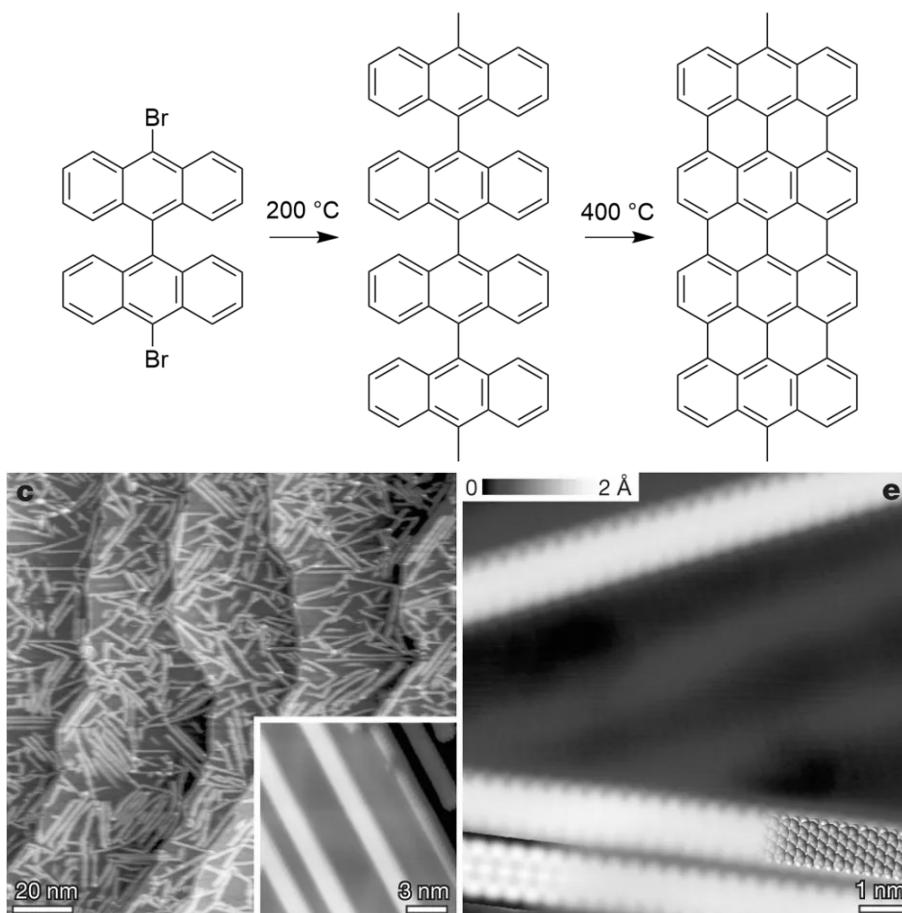
Man kann entweder Nitroxid + eine radikalische Quelle nutzen, oder alternativ ein Alkoxyamin (geschütztes Nitroxid)

Grenzflächen als Katalysatoren und Template

Gold- und Kupferoberflächen eignen sich hervorragend für (i) Adsorption aromatischer, diskotischer Halogenid-Monomere und (ii) Verkopplung dieser Arylhalide mittels der Ullmann Reaktion.

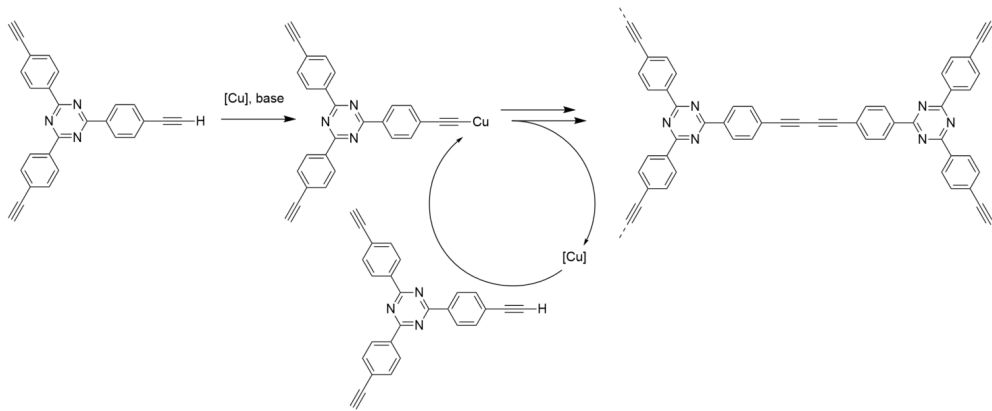


Monomere werden für gewöhnlich in chemischer oder physikalischer Gasphasenabscheidung (CVD/PVD) im Hochvakuum auf die reaktiven Metalloberflächen aufgetragen. Obwohl auf diese Weise Verunreinigungen nahezu vollständig ausgeschlossen werden können, ist die Mobilität der oberflächenadsorbierten Monomere stark eingeschränkt, so dass es bei Polymerisationsprozessen leicht zu Einbau von Defekten und zu „Inselbildung“ kommt (d.h. Polymeren mit geringen Molmassen).



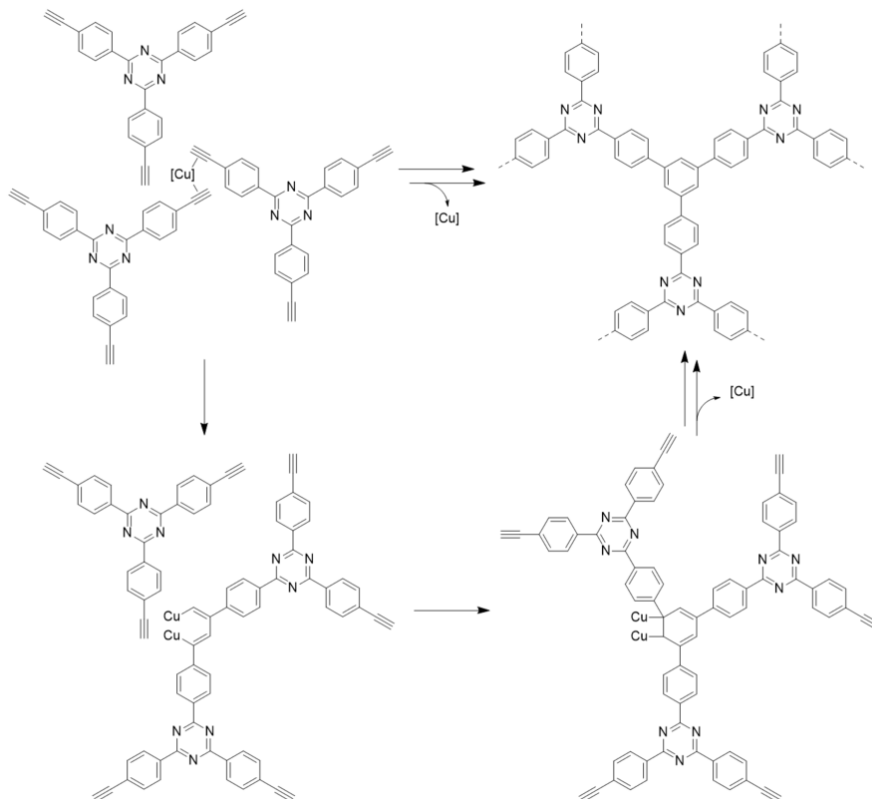
[Nature, 2010, 466, 470]

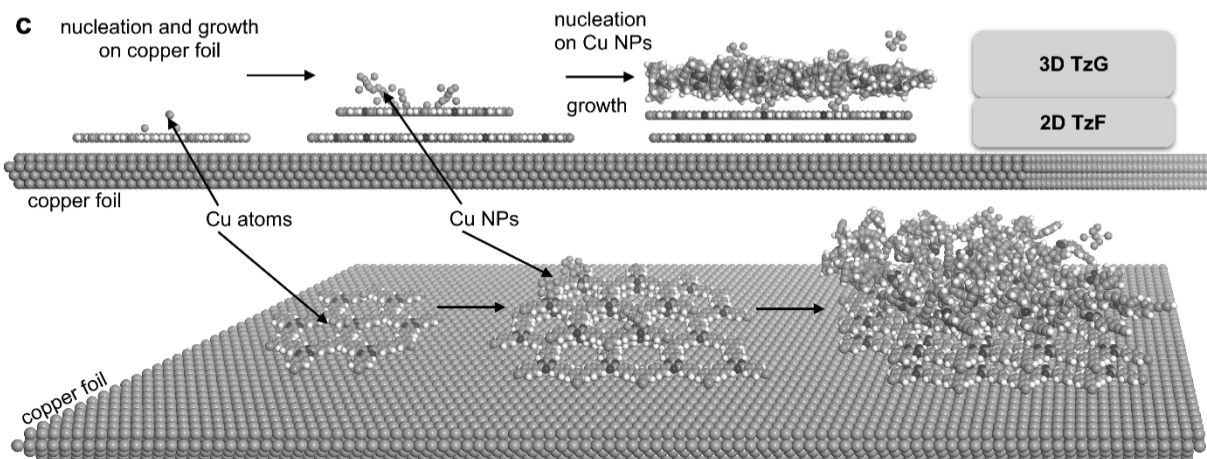
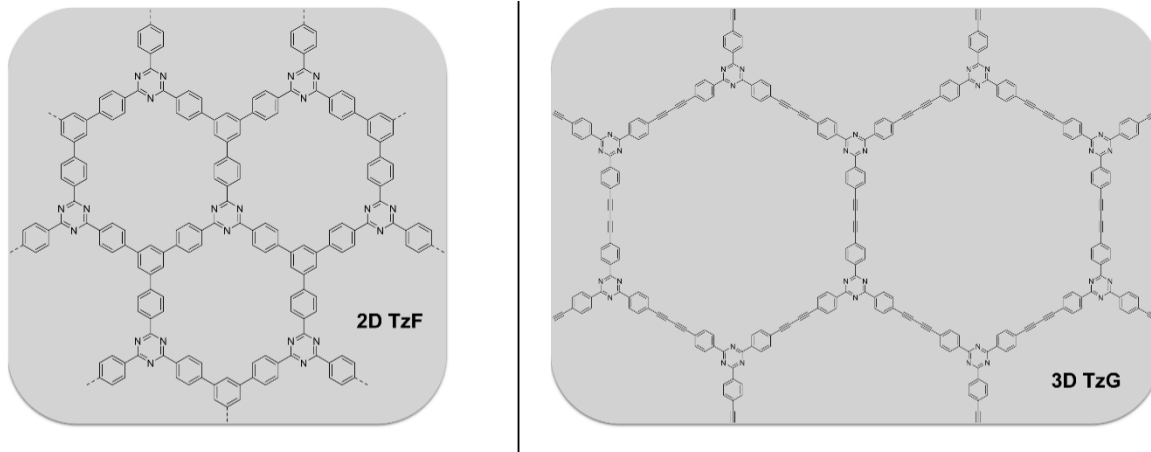
Alternativ können Kupferoberflächen auch in Lösung als Templat und Katalysator genutzt werden. In Anwesenheit einer Base wie Pyridin würde man bei der Homokupplung eines Monomers mit R-C≡C-H Endgruppen eine klassische Glaser-Kupplung erwarten:



Der Mechanismus beinhaltet einen organometallischen Übergangskomplex zweier R-C≡C⁻Cu(II) Spezies, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von zwei Cu(I) und einer radikalischen Dimerisierung.

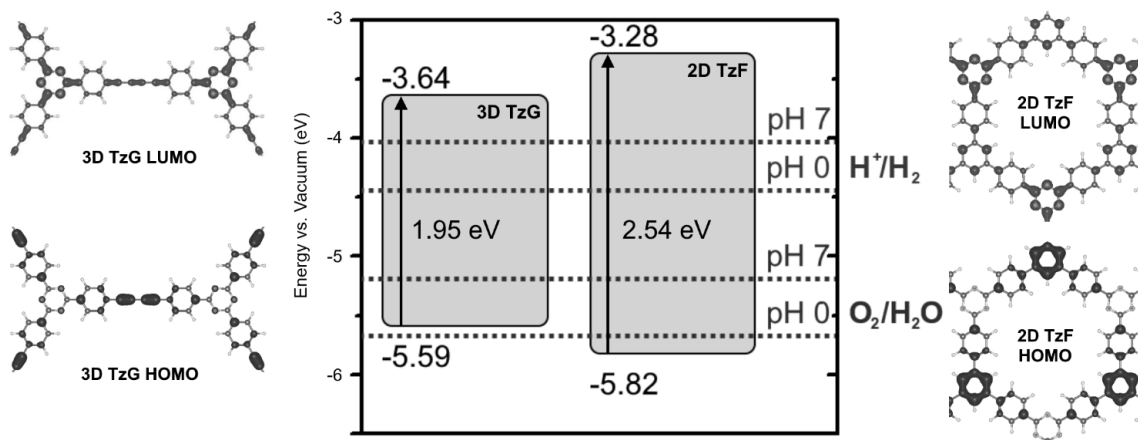
In Praxis, ist die Konzentration von oberflächenadsorbierten Monomeren allerdings ausreichend hoch, so dass eine [2+2+2]-Cycloaddition erfolgen kann.





[*Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703399]

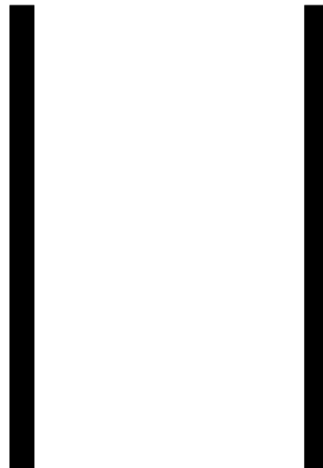
Es wird angenommen, dass diese Van der Waals Heterostruktur zweier halbleitender Polymere einen Typ I Heteroübergang bildet, bei der die kleine Bandlücke vollständig von der größeren Bandlücke umschlossen ist. Das Material ist in Folge aktiv bei der selektiven photokatalytischen Wasserspaltung zu Wasserstoff (und einem Opferreagenz) ohne Mitwirkung von Edelmetall-Cokatalysatoren. Hier fungiert das (schwach) leitfähige, kristalline 2D Schichtpolymer als „Elektrode“ für Exzitonen (Elektronen und Löcher), die in der photoaktiven 3D Phase angeregt werden.



Anwendungen

Polymer Leuchtdioden (LEDs)

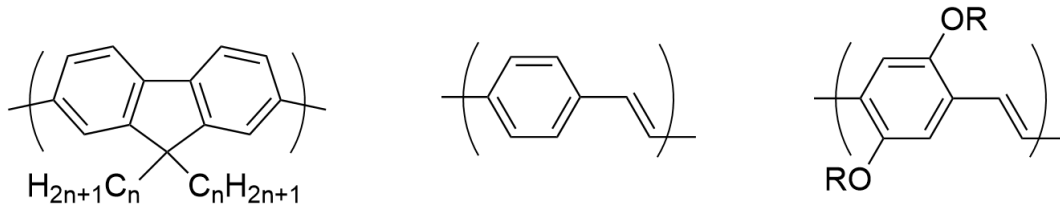
Fluoreszenz ist die Rekombination eines angeregten Elektron-Loch Paares unter Emission von Licht. Der gleiche Effekt kann auch erzielt werden, wenn Loch und Elektron in einem halbleitenden Polymer aufeinandertreffen.



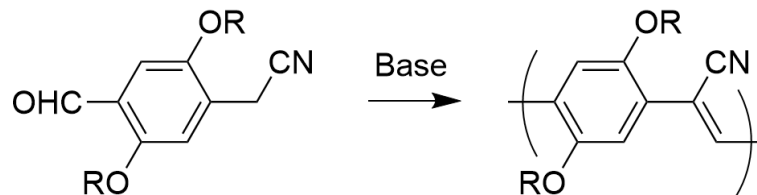
In dem oben beschriebenen Beispiel ist das Polymer nicht gedopt, so dass der Ladungstransport schlecht ist. Es werden hohe Feldstärken (10^6 V/m) benötigt, um ausreichend Ladungsinjektion zu erhalten. Nahe am dielektrischen Zusammenbruch. Für hohe Effizienzen braucht man:

- (i) hohe Fluoreszenzeffizienz
- (ii) ausbalancierte Ladungsträgerinjektion (Löcher und Elektronen)
- (iii) niedrige Einschaltspannung

Der Hauptvorteil von Polymer-LEDs ist die einfache Fabrikation und Auswahl an Farben:



Um Ladungsinjektion auszugleichen werden Schichten benutzt. Zum Beispiel werden Polymere mit Elektronenakzeptor-Gruppen benutzt, um die Injektion von Elektronen zu erleichtern.



Feldeffekttransistoren (FET)

Dies sind Niedrigkostalternativen zu Silizium-Transistoren. Die Schlüsselparameter sind die An/Aus-Quotienten (gesucht 10^5 oder größer, keine Leitfähigkeit im Aus-Zustand = hohe Reinheit, kein Doping) und Ladungsträgermobilitäten.

(Zahlen in $V s^{-1} cm^{-1}$)

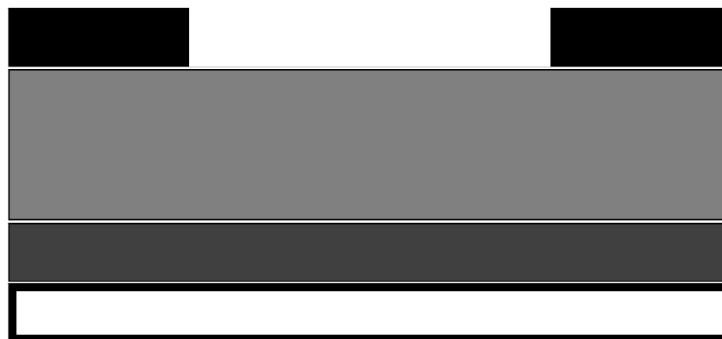
Kristallines Si

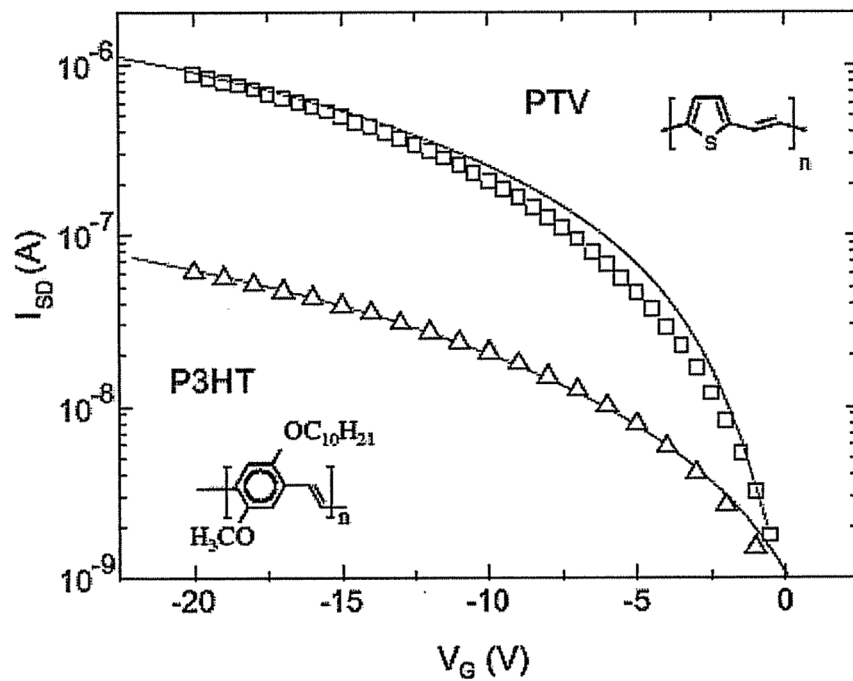
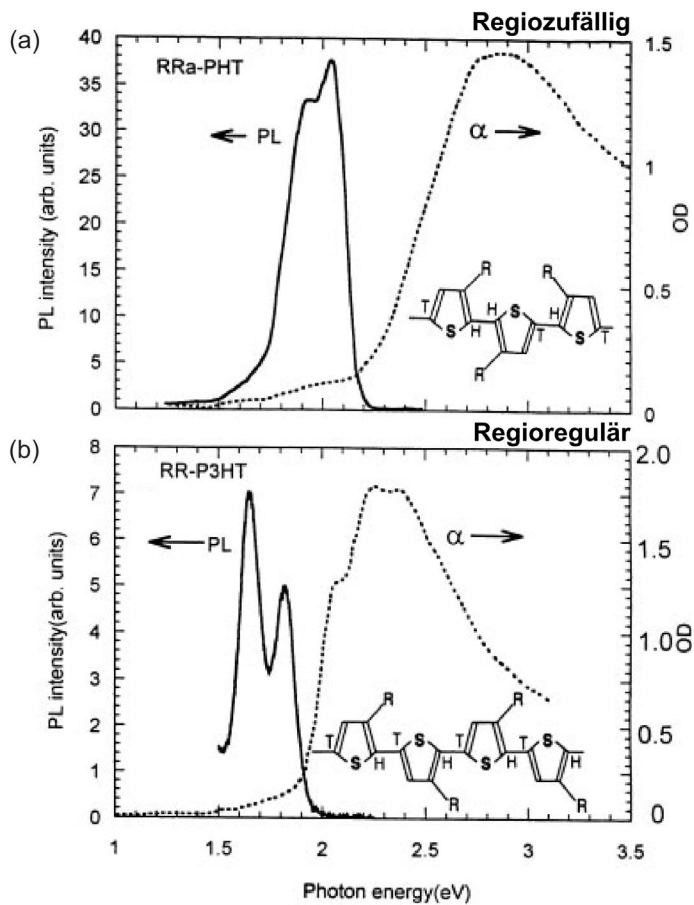
Amorphes Si

Regioreguläres Polythiophen

Statistisches Polythiophen

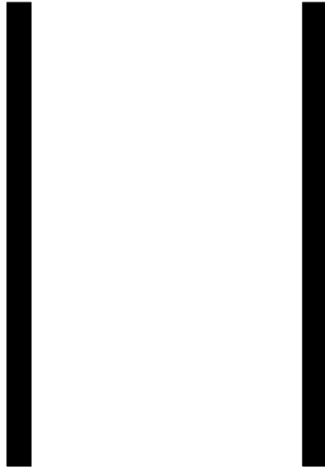
Anthracen (Einkristall)





Photovoltaikzellen

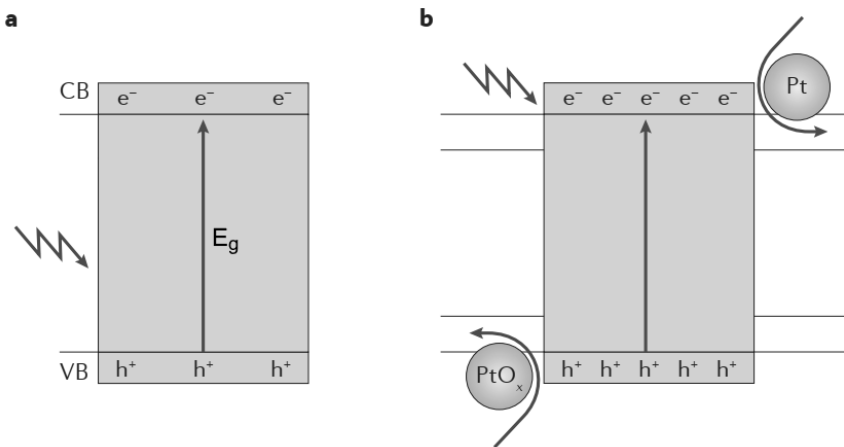
Diese operieren im Grunde genommen umgekehrt wie LEDs. Licht verursacht einen angeregten Zustand, der unter einem internen elektrischen Feld zu einem Elektron und einem Loch dissoziiert. Diese driften im elektrischen Feld in entgegengesetzte Richtungen und werden von Elektroden eingesammelt (Nehmen Sie zur Kenntnis, dass das elektrische Feld zwischen zwei verschiedenen Elektrodenmaterialien aufgestellt wird.)

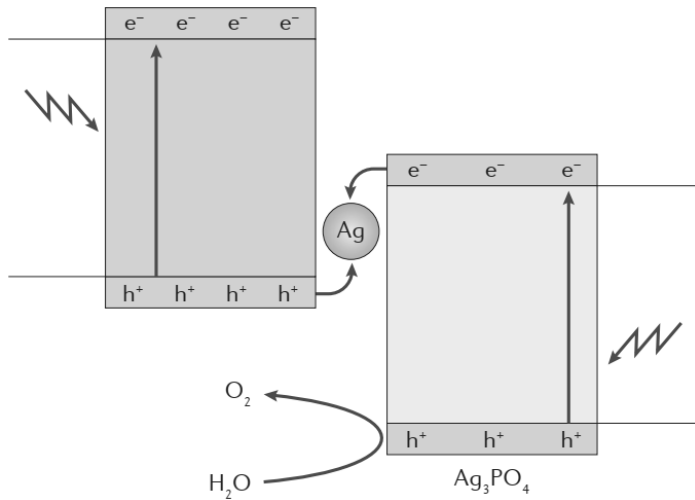
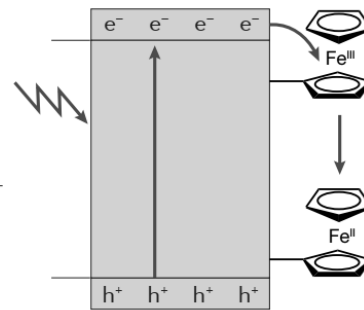


Eines der größten Probleme in diesen Geräten ist es, die Ladung abzugreifen. Wenn das Polymer zu dünn ist, wird kein Licht absorbiert. Wenn es zu dick ist, wird zwar Licht absorbiert, aber die Ladungen rekombinieren bevor sie an die Elektroden gelangen können. Um das zu umgehen, werden oft zwei verschiedene, nanostrukturierte Polymermaterialien eingesetzt.

Photokatalyse

Eines der spannendsten Gebiete für den Einsatz halbleitender Polymersysteme ist die (heterogene) Photokatalyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff; dies wäre eine Quelle quasi unendlicher, sauberer Energie, da Knallgas stark exotherm zu Wasser verbrennt (Raketentreibstoff). Photokatalytisch aktive halbleitende Polymere können u.U. auch Edelmetalle als Katalysatoren ersetzen.



c**d**

[*Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2: 17030]

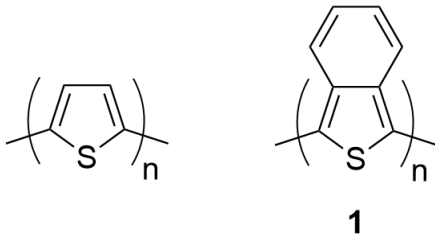
Das Hauptproblem der allgemeinen photokatalytischen Wasserspaltung ist kinetischer Natur. Während die Reduktion zu Wasserstoff (Gas) ein Zwei-Elektronenprozess ist, werden für Sauerstoff (Gas) vier Elektronen benötigt. Aus diesem Grund werden (noch) Opferreagenzien (z.B. Triethanolamin bei Wasserstoff-Produktion) für eine der Halbreaktionen genutzt.

7

Vinylether polymerisieren nicht miteinander mittels radikalischer Methoden, allerdings funktioniert die Homopolymerisation sehr einfach unter kationischen Bedingungen. Methacrylate polymerisieren nicht bei kationischer Polymerisation, sondern bei radikalischen Mitteln. Schlagen Sie einen Weg vor, ein Methacrylat-Vinyl Blockcopolymer herzustellen. Und: nein, Sie können nicht einfach zwei Homopolymere verbinden (das funktioniert meistens nicht). Tip: denken Sie an Endgruppen und vielleicht an chemische Umwandlungen.

8

Erläutern Sie warum das Polyisothianaphthalen **1** eine viel niedrigere Bandlücke (1,1 eV) hat, als Polythiophen (2,2 eV). [Tip – berücksichtigen Sie die wahrscheinliche Valenzstruktur für das LUMO]

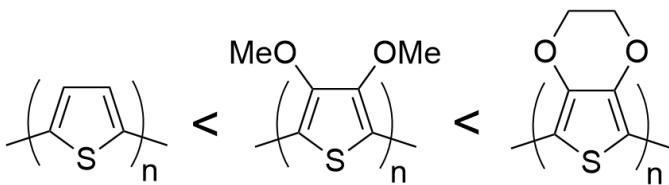


9

Schlagen Sie einen Mechanismus für die oxidative Dimerisierung von Anilin vor. Basierend auf Ihrem Vorschlag, welche Defektstrukturen sind für das Polymer zu erwarten?

10

Warum steigt die Stabilität oxidativ gedopteter Polymere wie in der unteren Abfolge gezeigt an? Wie würde sich die Stabilität der nicht gedopten Polymere verhalten?

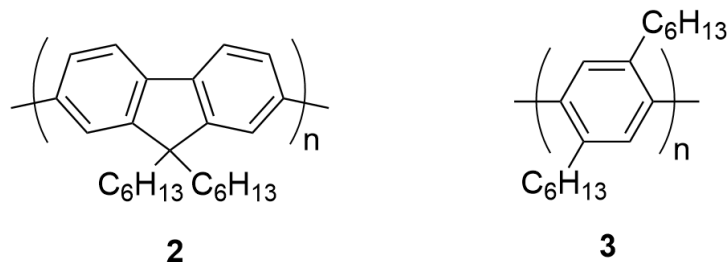


11

Warum ist es oft besser, für die Synthese von statistischen Copolymeren von Thiophen und Benzol eine Übergangsmetallkupplung zu wählen (anstelle einer oxidativen Kupplung)? Schlagen Sie geeignete Monomere/Reagenzien/Bedingungen für ein abwechselndes (isotaktisches) Copolymer von Thiophen und Benzol vor.

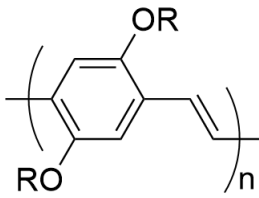
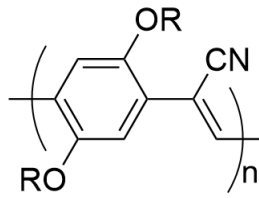
12

Warum hat das Polyfluoren **2** (i) eine niedrigere Bandlücke als das Poly(alkylphenylene) **3**, aber (ii) ist an Luft auch stabiler als **3**? (Tip – untersuchen Sie den eigentlichen chemischen Zerfallsmechanismus]



13

Erklären Sie die folgenden Daten von Elektrolumineszenz-Effizienz für die angegebenen Polymer LEDs. Gehen Sie von der Annahme aus, dass sich einzig das Verhältnis von injizierten Löchern zu Elektronen ändert. [ITO = Indiumzinnoxid]

**4****5**

Bauelement-Nr.	Zusammensetzung	Effizienz (in %)
A	ITO / 4 / Al	0,01
B	ITO / 4 / Li	1
C	ITO / 4 / 5 / Al	4
D	ITO / 4 / 5 / Li	4
E	ITO / 5 / Al	0,1
F	ITO / 5 / Li	0,1

14

Bei der photokatalytischen Wasserspaltung mittels eines halbleitenden Polymers entsteht Wasserstoff. Die Reaktion produziert keinen Sauerstoff. Aus diesem Grund wird eine Mischung aus S^{2-}/SO_3^{2-} Salzen als Opferreagenz hinzugefügt. Schlagen sie alle möglichen Zwischen- und Endprodukte vor, die bei dem RedOx Prozess entstehen. Tip – eines der Endprodukte ist $S_2O_3^{2-}$. Beginnen Sie mit folgender Gleichung:

