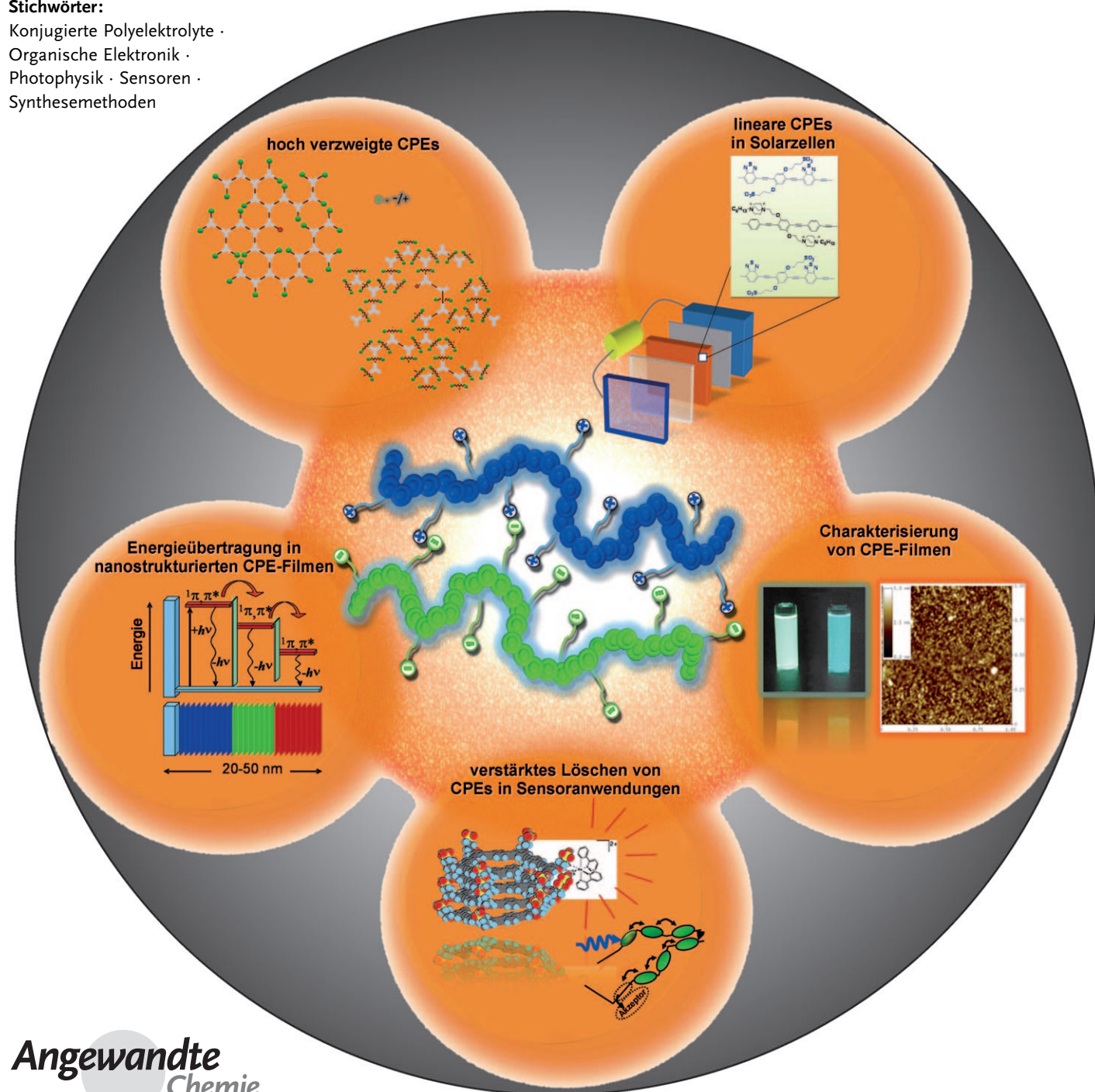


Konjugierte Polyelektrolyte: Synthese, Photophysik und Anwendungen

Hui Jiang, Prasad Taranekar, John R. Reynolds* und Kirk S. Schanze*

Stichwörter:

Konjugierte Polyelektrolyte ·
Organische Elektronik ·
Photophysik · Sensoren ·
Synthesemethoden



Die Entwicklung organischer optoelektronischer Polymere hat einen Punkt erreicht, an dem die Kombination aus einer konjugierten Hauptkette mit maßgeschneiderter Struktur und solubilisierenden oder anderweitig modifizierenden Substituenten in den Seitenketten den Zugang zu einer neuen Klasse von Materialien ermöglicht: Konjugierte Polyelektrolyte haben einzigartige Eigenschaften wie Löslichkeit und Verarbeitbarkeit in Wasser, Excitonen- und Ladungstransport entlang der Hauptkette, Absorption und Fluoreszenz mit variabler Bandlücke, ionische Wechselwirkungen sowie Aggregationsphänomene. Durch diese Charakteristika kommen die Materialien für Anwendungen in Betracht, die von Leuchtdioden und Farbbildschirmen über Photovoltaik und Photodetektoren zu chemischen und biologischen Sensoren reichen. Dieser Aufsatz zeichnet die Entwicklung der CPE-Strukturen von einfachen Polymeren hin zu komplexen Materialien nach. Ebenso werden photophysikalische Aspekte wie die verstärkte Löschung in Makromolekülen und Aggregaten beschrieben, und es wird illustriert, dass diesen Materialien durch ihre physikalischen und elektronischen Eigenschaften zahlreiche Einsatzmöglichkeiten offenstehen.

1. Einführung

Konjugierte Polymere haben sich zu einer Klasse von Materialien entwickelt, denen über die Struktur bestimmte Eigenschaften verliehen werden können. Hervorzuheben sind hierbei hohe Leitfähigkeiten in redoxdotierten Zuständen, Lichtemission für Anwendungen in Leuchtdioden, Lichtabsorption für Anwendungen in Solarzellen und elektrochromen Funktionseinheiten, Ladungstransport für organische Elektronikbauteile, π -Elektronenpolarisierung für nichtlineare optische Anwendungen und chemische Reaktivität für die Anwendung in Chemo- und Biosensoren.^[1,2] Frühere Polymere waren schlecht löslich und unschmelzbar, sodass ihre weitere Verarbeitung schwer oder unmöglich war. Dieses Problem konnte aber durch unterschiedliche Ansätze überwunden werden, sodass mittlerweile viele nützliche Materialien für Forschungsvorhaben wie für Anwendungen zur Verfügung stehen. Beispielsweise werden Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)/Poly(styrolsulfonat) (PEDOT/PSS), Poly(3-alkylthiophen) und Polyaniline in kommerziellen Maßstab hergestellt. Der Nutzen von konjugierten Polymeren ließe sich noch steigern, wenn man sie in wässrigen Lösungen verarbeiten könnte. Dadurch wären umweltverträgliche Verarbeitungsmethoden, Anwendungen auf biologische Systeme sowie ein Einfluss auf die ionischen Eigenschaften und Wechselwirkungen möglich, die für die typischen, mit organischen Lösungsmitteln kompatiblen Zusammensetzungen nicht denkbar sind. In diesem Zusammenhang wurden konjugierte Polyelektrolyte (conjugated polyelectrolytes, CPEs) konzipiert. Dieser Aufsatz zeichnet die Entwicklung der Synthese von CPEs nach, die zu Materialien mit einzigartigen optoelektronischen Eigenschaften geführt hat, und es wird illustriert, wie diese Eigenschaften zu einer Reihe von spezi-

fischen Anwendungen führten, bei denen die CPEs bestimmte Aufgaben erfüllen. Dabei mussten wir uns auf ausgewählte Beispiele beschränken, um die vielen Konzepte zu illustrieren, und wir entschuldigen uns daher vorab bei jenen, deren Arbeiten nicht berücksichtigt wurden. Die Leser seien ermutigt, andere Übersichten heranzuziehen, um das Gebiet aus unterschiedlichen Blickwinkeln zu sehen.^[3–11]

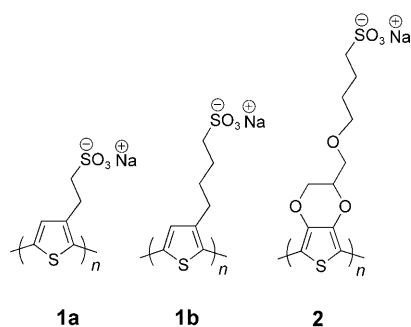
2. Entwicklung und Synthese konjugierter Polyelektrolyte

Die Forschung an konjugierten Polyelektrolyten begann im Jahr 1987 mit einer Arbeit von Wudl, Heeger und Mitarbeitern über wasserlösliche leitfähige 3-(2-Sulfonatoethyl)- oder 3-(4-Sulfonatobutyl)-substituierte Polythiophene **1a** bzw. **1b** (Schema 1).^[12] Die dotierte und die undotierte Form wurden durch elektrochemische Polymerisation der entsprechenden monomeren Methylsulfonate und anschließende Umwandlung in die Natriumsalze erhalten. Die konjugierten Säuren dieser Polymere verlieren bei der Oxidation ein Proton sowie ein Elektron, sodass selbstdotierte Polymere entstehen. Dieses Konzept wurde zeitgleich von Pomerantz

Aus dem Inhalt

1. Einführung	4365
2. Entwicklung und Synthese konjugierter Polyelektrolyte	4365
3. Photophysikalische Eigenschaften von konjugierten Polyelektrolyten – Einflüsse von Aggregation und Selbstorganisation	4370
4. Verstärkte Fluoreszenzlöschung in konjugierten Polyelektrolyten	4372
5. Anwendungen von konjugierten Polyelektrolyten als Sensormaterialien	4374
6. Anwendungen von konjugierten Polyelektrolyten in optoelektronischen Bauteilen	4376
7. Zusammenfassung und Ausblick	4379

[*] Dr. H. Jiang, Dr. P. Taranekekar, Prof. Dr. J. R. Reynolds, Prof. Dr. K. S. Schanze
Department of Chemistry, University of Florida
P.O. Box 117200, Gainesville, FL 32611-7200 (USA)
Fax: (+1) 352-392-9741 und (+1) 352-846-0296
E-Mail: reynolds@chem.ufl.edu
kschanze@chem.ufl.edu
Homepage: <http://www.chem.ufl.edu/~reynolds>
<http://www.chem.ufl.edu/~kschanze>



Schema 1.

und von Reynolds auf *N*-Propoxysulfonate von Polypyrrol angewendet,^[13,14] wobei Untersuchungen mit Quarzkristall-Mikrogravimetrie durchgeführt und elektroaktive Filme aus wässrigen Lösungen gezogen wurden.

In den folgenden Jahren wurden Dioxithiophen-Polymere entwickelt, die sich durch ein niedrigeres Oxidationspotential, geringere Bandlücken sowie Stabilität der dotierten und der leitenden Form auszeichneten. Auf der Grundlage dieser Substrate konnten neue CPEs erhalten werden. Beispielsweise wandten sich Chevrot und Mitarbeiter^[15] sowie unsere Gruppe^[16] der Synthese einer wasserlöslichen Poly(4-(2,3-dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl-methoxy)-1-butan-sulfonsäure (PEDOT-S, **2**; Schema 1) durch chemische und elektrochemische Polymerisation sulfonierter Monomere zu. Das Phänomen der „Säuredotierung“ in wässrigen und organischen Medien wurde spektroskopisch untersucht, und es ließ sich feststellen, dass eine reversible Farbänderung sowie geringfügig verschiedene Leitfähigkeiten zwischen oxidierten und neutralen Filmen auf einem Glassubstrat auftraten. Eine wichtige Beobachtung bestand darin, dass dünne Filmen von

PEDOT-S/Poly(allylaminhydrochlorid), die Schicht für Schicht aufgebaut wurden (LbL-Verfahren), als lochinjizierende Komponente in Nahinfrarot-PLEDs ähnliche Eigenschaften aufweisen wie durch Schleuderbeschichtung erhaltene PEDOT:PSS-Filme.^[16]

Im Jahr 1991 fasste man starre stabförmige Poly(*para*-phenylen)-Polymere als CPEs ins Auge. Novak und Wallow beschrieben erstmals die Synthese von Poly(*p*-quaterphenylen-2,2'-dicarbonsäure) (**3**, Schema 2) durch eine Suzuki-Kreuzkupplung von Boronsäuren mit Arylhalogeniden.^[17] Das Polymer mit den freien Säuregruppen war in allen üblichen organischen Lösungsmitteln vollständig unlöslich, löste sich aber in verdünnter wässriger Hydroxidlösung, was die Nützlichkeit der Umwandlung dieser starren Polymere in CPEs belegt. Bei der Zugabe von zweiwertigen Magnesium- oder Zinksalzen schieden sich wiederum sofort solvens- und wasserbeständige unlösliche Filme aus der Lösung ab.

PPP-Polymere sind thermisch und chemisch bemerkenswert stabil, sodass Reaktionen an den Substituenten solcher Polymere möglich sind, ohne dass die Hauptkette abgebaut wird.^[18] Um ein lösliches Polymer zu erhalten, wurde zunächst ein neutrales PPP-Polymer mit reaktiven Seitengruppen synthetisiert, gereinigt und charakterisiert. Die reaktiven Seitengruppen können anschließend zu ionischen Gruppen umgesetzt werden. Ein Beispiel für diese Methode ist die Synthese eines wasserlöslichen CPEs durch Einführen von Esterseitengruppen am PPP-Rückgrat und anschließendes Spalten der Ester unter Freisetzung der Säurefunktionen. Die Esterspaltung konnte hydrolytisch in Anwesenheit von Base oder thermisch ausgeführt werden und ergab wasserlösliche PPP-Polyelektrolyte (**3**, Schema 2).^[19–21]

Dem ersten Bericht über sulfonierte PPPs von Wegner und Mitarbeitern^[22] folgte noch im Jahr 1994 ein Beitrag von unserer Gruppe,^[23] in dem die Synthese von „selbstdotier-



Hui Jiang wurde in China geboren. Nach Abschluss des M.Sc. in physikalischer Chemie und Katalyse am Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, wechselte er an die Boston University. Dort promovierte er 2005 bei Dr. Guilford Jones II auf dem Gebiet der physikalischen, analytischen und Photochemie. Derzeit arbeitet er als Postdoktorand bei Dr. Kirk S. Schanze an der University of Florida an konjugierten Polymeren und Polyelektrolyten.



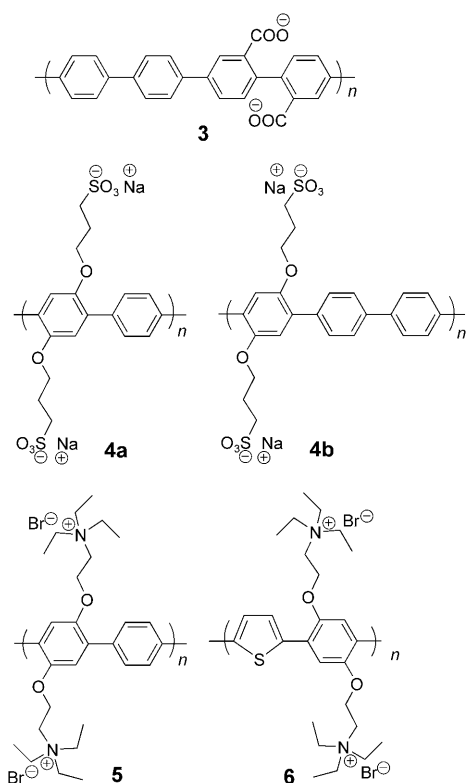
Prasad Taranekekar wurde 1975 in Indien geboren. Nach dem Masterabschluss in Applied Chemistry am Institute of Chemical Sciences an der Devi-Ahilya-Universität wechselte er an die University of Houston (USA), wo er 2006 unter Anleitung von Dr. R. C. Advincula über leitfähige Polymere promovierte. Derzeit arbeitet er als Postdoktorand bei Dr. John R. Reynolds an der University of Florida. Er untersucht lineare und konjugierte hoch verzweigte Polyelektrolyte.



John R. Reynolds ist V.-T.- und Louise-Jackson-Professor für Chemie an der University of Florida und Associate Director am Center for Macromolecular Science and Engineering. Zu seinen Forschungsinteressen zählen leitfähige und elektroaktive konjugierte Polymere. Ein Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung neuartiger organischer Polymere, deren optoelektronische und Redox Eigenschaften über die Struktur eingestellt werden können.



Kirk S. Schanze ist Professor für Chemie an der University of Florida. Seine Forschung konzentriert sich auf die Photophysik von organischen und metallorganischen konjugierten Polymeren und Oligomeren. Seine Gruppe untersucht auch Anwendungen von photoaktiven Materialien für den Einsatz in Leuchtdioden und fluoreszierende Chemo- und Biosensoren, Lumineszenzbildgebung sowie Solarzellen. Seit 2008 ist er Chefredakteur von ACS Applied Materials & Interfaces.



Schema 2.

tem“ Poly[2,5-bis(3-sulfonatopropoxy)-1,4-phenylene-alt-1,4-phenylene] (**4a**, Schema 2) beschrieben wird. **4a** weist Sulfonatgruppen auf, die nicht nur die Wasserlöslichkeit gewährleisten, sondern auch als ladungskompensierende ionische Dotierung während des Redoxvorgangs fungieren. Im Jahr 1998 erweiterten wir^[24] unsere Arbeiten zu sulfonierten PPPs um eine detaillierte Studie des Natriumsalzes von Poly[2,5-bis(3-sulfonatopropoxy)-1,4-phenylene-alt-4,4'-biphenylene] (**4b**). Die pH-Abhängigkeit der Polymerisation wurde untersucht, und Polyelektrolytfilme aus abwechselnden Schichten von **4b** und Poly(ethylenimin) (PEI) wurden hergestellt und in blau elektrolumineszierende Funktionseinheiten integriert.

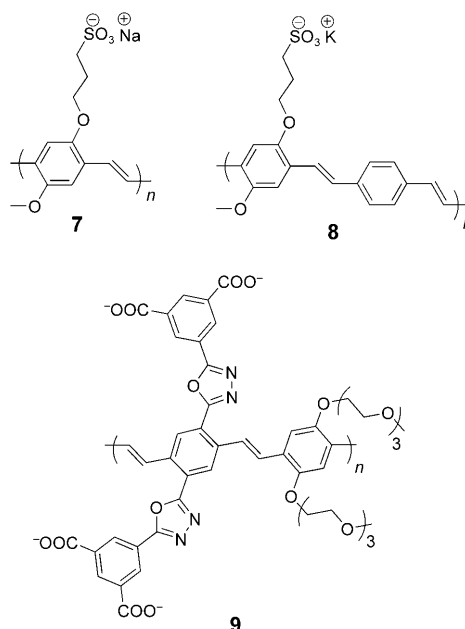
Die ersten kationischen PPP-CPEs, die auf Homopolymeren und Copolymeren beruhen, wurden über lösliche polymere Vorstufen hergestellt. Hierbei wurde zunächst ein neutrales PPP mit primären Alkylhalogeniden als Seitenketten erhalten, die anschließend mit Trialkylaminen in nahezu quantitativen Ausbeuten quaternisiert wurden.^[25] Später beschrieben Wittemann und Rehahn die Synthese eines kationischen PPP, das mehrere Ladungen an jeder Wiederholungseinheit trägt. Sie verwendeten Tetramethylethyldiamin (TMEDA), um gute Löslichkeiten in Wasser und polaren organischen Solventien sicherzustellen.^[26]

Im Jahr 2000 berichteten wir über eine Fluoreszenzstudie des polykationischen PPP **5** (Schema 2), das aus einer neutralen Vorstufe mit tertiären Aminogruppen in den Seitenketten hergestellt wurde. Das Polykation **5** wurde anschließend durch Quaternisieren mit Ethylbromid erhalten.^[27] Der Polyelektrolyt wurde in Lösung sowie als dünner Film un-

tersucht, um eine verstärkte Fluoreszenzlöschung nachzuweisen. Diese Arbeit wurde durch eine frühere Studie von Swager und Zhou inspiriert, die eine verstärkte Fluoreszenzlöschung erstmals an einem neutralen, in organischen Solventien löslichen, konjugierten Polymer zeigten, das Rezeptorstellen für Zielmoleküle aufwies.^[28]

Im Jahr 2005 berichteten wir über die Synthese und die photophysikalischen Eigenschaften des kationischen CPE **6** (Schema 2), dessen Polymerrückgrat aus alternierenden Phenylene- und Thienylene-Einheiten aufgebaut ist.^[29] Bei der Synthese von **6** wurde zunächst durch Stille-Kupplung ein neutrales Copolymer mit tertiären Aminosubstituenten hergestellt, die anschließend durch Quaternisierung mit Ethylbromid in die Ammoniumeinheiten umgewandelt wurden. Die grüne Fluoreszenz des kationischen CPE wurde effizient mit Anionen wie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und Anthrachinon-2,7-disulfonat (AQS) gelöscht.

Eine wichtige CPE-Klasse mit Poly(phenylenvinylene)- (PPV)-Rückgrat wurde 1990 von Wudl und Shi vorgestellt.^[30] Sie erhielten wasserlösliches Poly(5-methoxy-2-(3-sulfopropoxy)-1,4-phenylenvinylene) (MPS-PPV, **7**; Schema 3). Dabei



Schema 3.

wurde ein Polymer mit Sulfonylchloridgruppen als Vorstufe verwendet, das in DMF/Wasser zur vollständig konjugierten Form hydrolysierte. Diese Arbeit diente als Ausgangspunkt für mehrere wichtige Untersuchungen, die die Verwendbarkeit von konjugierten Polymeren mit ionischen Gruppen in Fluoreszenzsensoren zeigten (siehe Abschnitt 4).^[31]

Im Jahr 2006 beschrieben Shen und Mitarbeiter, wie die Photolumineszenz von MPS-PPVs auf chemischem Weg verstärkt werden kann. Sie synthetisierten das anionische konjugierte Copolymer Poly[(2-methoxy-5-propyloxysulfonat-1,4-phenylenvinylene)-alt-(1,4-phenylenevinylene)] (CO-MPSPPV, **8**), in dessen konjugiertem Rückgrat sich unterschiedliche starre *p*-Phenylenvinylene-Einheiten abwechsel-

seln.^[32] 1999 wurde von einer anderen Forschungsgruppe das PPV-CPE **9** mit kreuzkonjugierten Seitenketten mit Carboxylatgruppen hergestellt (Schema 3).^[33] Dieses Polymer wurde mit dem Ziel synthetisiert, Schicht für Schicht einen nanoporösen Festkörper mit einheitlicher Porengröße aufzubauen. Die Carboxylatgruppen machten das Polymer wasserlöslich und bildeten im festen Zustand Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten; außerdem fungierten sie während des Ablagerungsprozesses als „Ankergruppen“. Das Polymer **9** wurde durch eine Heck-Reaktion erhalten und war in DMSO oder verdünnten wässrigen Basen löslich, aber unlöslich in gewöhnlichen organischen Solventien.

Poly(phenylenthinylen)(PPE)-CPEs wurden wegen ihrer interessanten chemischen Eigenschaften eingehend untersucht. Da sie stark fluoreszieren, sind sie auch für Anwendungen nutzbar, die eine Lichtemission erfordern. Die Sonogashira-Methode wird allgemein verwendet, um hochmolekulare PPEs durch Copolymerisation eines Dihalogenarens und eines Diethinylarens herzustellen. PPEs können auch durch Metathese von Diethinylaren-Monomeren gebildet werden; allerdings ist dieser Ansatz nur mit wenigen funktionellen Gruppen verträglich, und er wurde noch nicht zur Synthese von CPEs angewendet.^[34,35] Im Jahr 1997 beschrieben Li und Mitarbeiter erstmals *meta*-verknüpfte PPEs mit Carboxylatgruppen, die sie durch eine Eintopfsynthese über Copolymerisation von Acetylen mit 3,5-Diiodbenzoesäure herstellten.^[36,37] Swager und Mitarbeiter haben ebenfalls PPEs für Anwendungen wie verstärkte Fluoreszenzlöschung oder als pH-Sensoren synthetisiert.^[8,38]

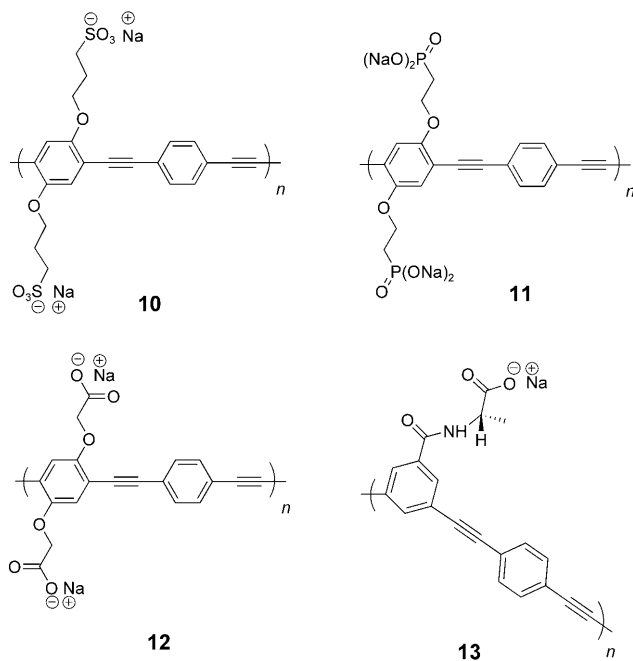
Im Jahr 2002 beschrieben wir die Synthese von sulfoniertem PPE-SO₃ (**10**, Schema 4) durch eine [Pd(PPh₃)₄]/CuI-katalysierte Sonogashira-Kupplung mit 1,4-Diethinylbenzol in einer DMF-Wasser-Mischung.^[39] Die starke Fluoreszenz dieses Polymers wird effizient durch einen verstärkten

Löschprozess gelöscht.^[40] Das ähnliche CPE **11** trägt Phosphonat-Seitengruppen (Schema 4). Als neutrale, in organischen Solventien lösliche, polymere Vorstufe können zunächst CPEs mit Phosphonatester-Substituenten hergestellt werden, deren Struktur sich NMR-spektroskopisch und gel-permeationschromatographisch in organischen Lösungsmitteln charakterisieren lässt.^[41] Nach der Hydrolyse der Phosphonatestergruppen und anschließender Extraktion mit wässriger Natronlauge wurde das wasserlösliche CPE **11** erhalten.

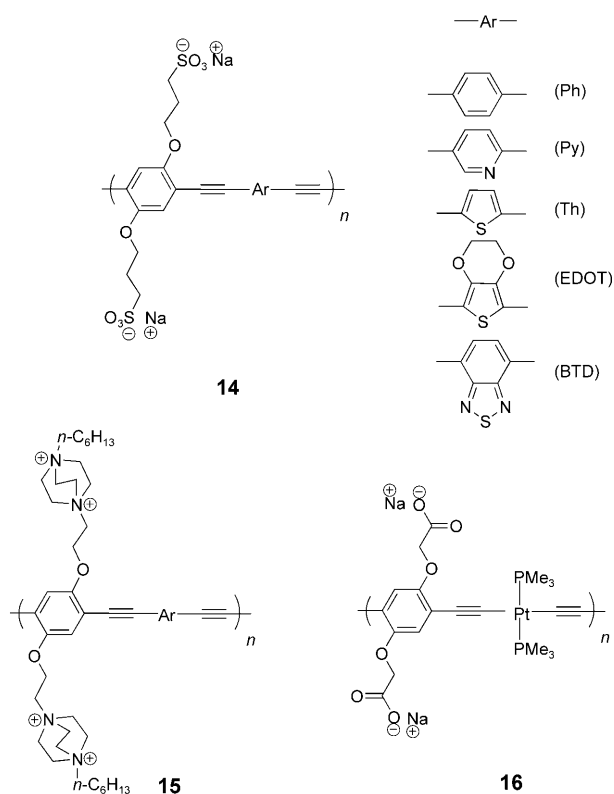
Im Jahr 2006 beschrieben wir den konjugierten Polyelektrolyt PPE-CO₂ (**12**, Schema 4), bei dessen Herstellung eine äquimolare Mischung aus 2,5-Bis(dodecyloxycarbonylmethoxy)-1,4-diiodbenzol und 1,4-Diethinylbenzol durch Sonogashira-Kupplung polymerisiert wurde. Das CPE **12** wurde gemeinsam mit einem carboxylierten Polythiophen auf nanokristallinem TiO₂ adsorbiert, um den Spektralbereich der Absorption in Hinblick auf Photovoltaik-Anwendungen zu verbreitern.^[42] Im selben Jahr beschrieben wir ein *meta*-verknüpftes PPE, das optisch aktive L-Alanin-Seitengruppen aufweist (*m*PPE-Ala, **13**). Nach der Polymerisation einer Benzylester-Vorstufe durch Sonogashira-Kupplung konnten die Estergruppen unter milden basischen Bedingungen hydrolysiert werden, um *m*PPE-Ala mit Carbonsäuresubstituenten zu erhalten.^[43] Diese *para*- und *meta*-verknüpften PPEs sind vielversprechende Materialien für Fluoreszenzbiosensoren. Darüber hinaus haben wir andere PPE-CPE-Strukturen untersucht, die mit Blick auf biologische Anwendungen interessant sind.^[44–47]

Bei dem Versuch, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für CPEs aufzustellen, erprobten wir verschiedene Synthesemethoden, um den Einfluss des Exciton- und/oder Ladungstransfers entlang eines Energiegradienten auf die Lichtumwandlungseffizienz und den Einfluss der Bandlücke zu untersuchen. Zu diesem Zweck stellten wir im Jahr 2006 durch Sonogashira-Kupplung kationische und anionische Poly(arylenethinylen)(PAE)-CPEs her (Schema 5).^[48] Die Serie bestand aus fünf Polymerpaaren mit jeweils gleichem Poly(arylenethinylen)-Rückgrat. Je eine Verbindung jedes Paares enthielt anionische Sulfonat-Seitengruppen (**14**), wohingegen die andere kationische Bis(alkylammonium)-Seitengruppen aufwies (**15**). Die Wiederholungseinheit des Poly(arylenethinylen)-Rückgrats bestand aus einer Bis(alkoxy)phenylen-1,4-ethinylen-Einheit, die mit einer zweiten Arylenethinylen-Einheit abwechselte. Die verschiedenen Aryleneinheiten führten zu unterschiedlichen HOMO-LUMO-Bandlücken in der Polymerreihe, sodass CPEs zur Verfügung stehen, die in Methanol und Wasser löslich sind und einstellbare photo-physikalische Eigenschaften aufweisen.

Im Jahr 2004 entwickelten wir neuartige wasserlösliche metallorganische Polymere mit alternierenden Platin(II)-acetylid-Komplexfragmenten und Phenylenethinylen-Einheiten (**16**, Schema 5).^[49] Eine kupferkatalysierte stufenweise Polymerisation von [PtCl₂(PMe₃)₂] mit 2,5-Bis(dodecyloxycarbonylmethoxy)-1,4-diethinylbenzol führte zu einer polymeren Vorstufe, in der die Carboxygruppen als Dodecylester geschützt waren. Der Fortschritt der Polymerisation wurde gel-permeationschromatographisch verfolgt, und die Reaktion wurde abgebrochen, als das Molekulargewicht nicht mehr



Schema 4.

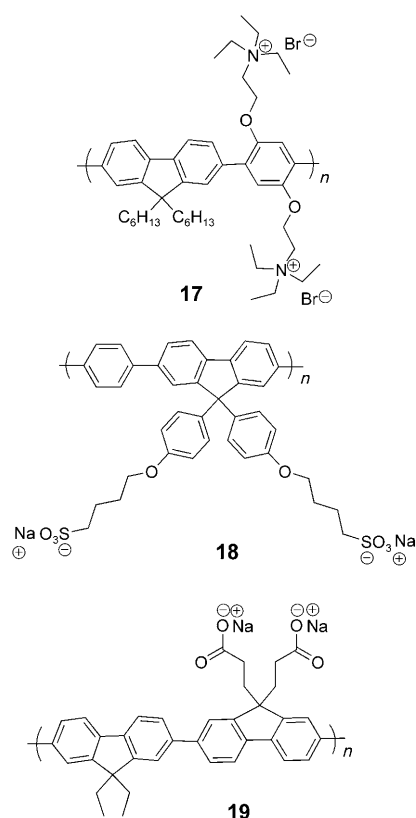


Schema 5.

anstieg. Bei der Hydrolyse der dodecylierten Vorstufe mit wässrigem $n\text{Bu}_4\text{NOH}$ entstand das CPE **16**, das bei Raumtemperatur phosphoreszierte.^[49]

Auch Polyfluoren(PF)-CPEs haben kürzlich beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Huang und Mitarbeiter erhielten im Jahr 2002 PF-CPEs wie das kationische, wasserlösliche und blau emittierende **17**, das ein Rückgrat aus alternierenden Fluoren- und Phenyleneinheiten enthält (Schema 6).^[50] Die hierbei angewendete Modifizierung nach der Polymerisation ermöglicht zusätzlich zur vollständigen Charakterisierung der Struktur auch die Kontrolle über das Ausmaß der Ionisierung durch Quaternisierung der Aminogruppen. Es zeigte sich ebenfalls, dass das neutrale, aminosubstituierte Polymer in Wasser gelöst werden konnte, wenn einige Tropfen Essigsäure hinzugefügt wurden. Bazan und Mitarbeiter haben auch kationische (Co)Polymere mit Fluoreneinheiten im Rückgrat beschrieben, die durch Suzuki-Polymerisation hergestellt wurden. Dabei entstand eine Polymervorstufe mit $-\text{NMe}_2$ -Gruppen, die anschließend quaternisiert wurde. Salzaustauschreaktionen wurden durchgeführt, um den Einfluss des Gegenions in Anwendungen zu untersuchen.^[9,51] Im selben Zusammenhang nutzten Cao et al. 2004 umweltverträgliche Lösungsmittel wie Alkohole, um PF-CPEs in Funktionseinheiten zu integrieren.^[52]

Es gibt viele Gründe, CPEs zu entwickeln und ihr Phasenverhalten, ihre Strukturen und supramolekulare Formen in Wasser maßzuschneidern. Besonders die Auflösungs- und Selbstorganisationseigenschaften des Polyelektrolyts PBS-PFP (**18**), der aus einem Polyfluoren- und einem Tensid(Amphiphil)-Teil besteht, in Wasser wurden untersucht



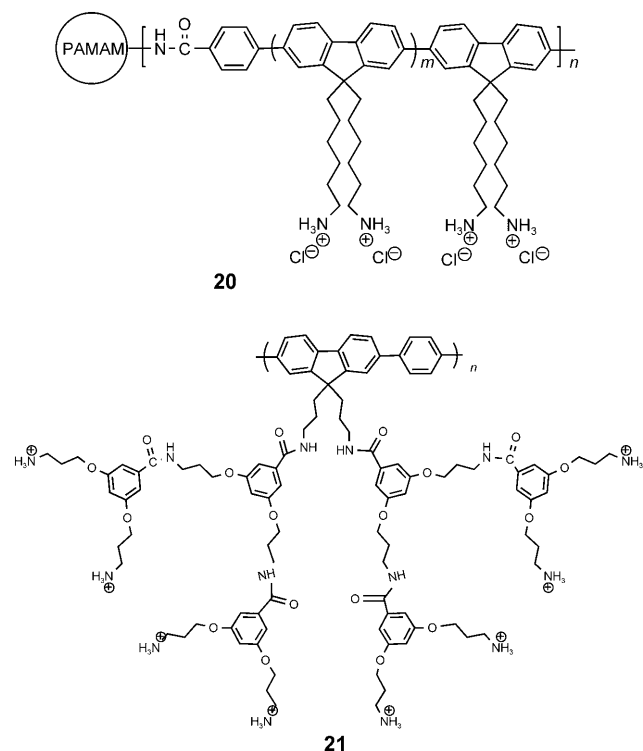
Schema 6.

(Schema 6).^[53,54] Das anionische PF-Copolymer wurde durch die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung von 2,7-Dibrom-9,9-bis(4-sulfonylbutoxyphenyl)fluoren und 1,4-Phenylen-diborsäure in Toluol/Butanol (5:1) hergestellt.

Vor kurzem beschrieben wir den mit Carbonsäureeinheiten funktionalisierten Fluorencopolymer-CPE **19** (Schema 6).^[55] Aus früheren Arbeiten über Suzuki-Kupplungen in der Synthese niedermolekularer Verbindungen war die Aktivierung von Boronsäuren durch Fluoridsalze wie Caesiumfluorid und Tetrabutylammoniumfluorid bereits bekannt.^[56] In unserer Arbeit optimierten wir die basefreien Suzuki-Polymerisation unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit Caesiumfluorid und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) als Fluoridquellen, um neutrale Polymervorstufen aus Dibromiden und Diborsäureestern von Fluorenmonomeren aufzubauen. Die neutralen Polymere wurden anschließend hydrolysiert, um die Carbonsäuregruppen von **19** freizusetzen. Sowohl in DMAC als auch in DME wurden mit Caesiumfluorid hohe Polymerisationsausbeuten erhalten, wobei die Polymerisation in DME deutlich höhere zahlenmittlere Molekulargewichte lieferte.

Beim Entwurf von PF-CPEs konzentrierte man sich auch auf dendritische Seitengruppen sowie auf Modifizierungen in der Peripherie von Dendrimeren. Im Jahr 2005 synthetisierten Bazan und Mitarbeiter vier Generationen von Polyamidoamin(PAMAM)-Dendrimeren mit Phenylfluoren- und Phenyl(bisfluoren)-Endgruppen durch Kupplung von Aktivestern an kommerziell erhältliche PAMAM-Vorstufen.^[57] Setzte man die Boc-geschützten Seitengruppen der

photoaktiven Einheiten mit 3 M HCl in Dioxan um, so wurden die kationischen, wasserlöslichen Dendrimere **20** erhalten (Schema 7). Im Jahr 2007 beschrieben Bo und Mitarbeiter

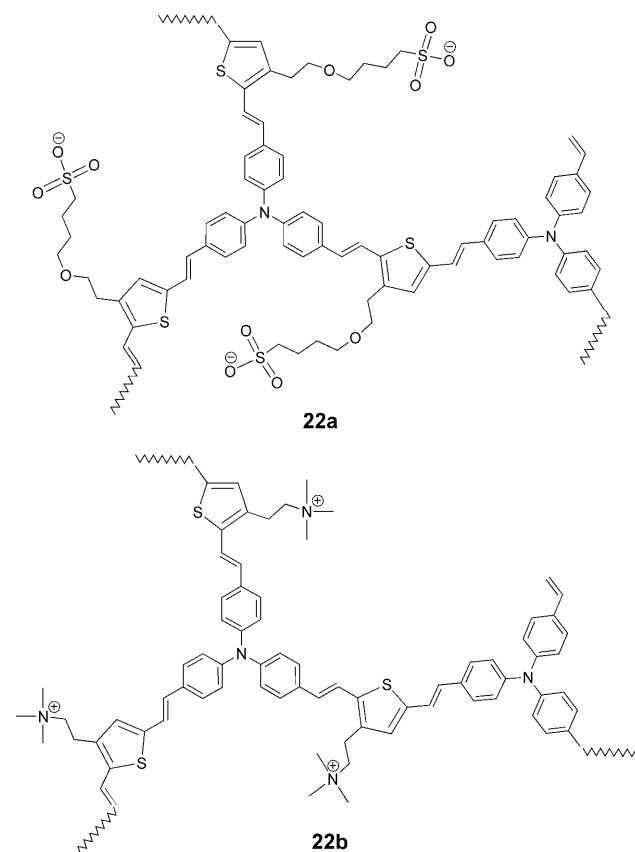


Schema 7.

einige wasserlösliche Polyfluorene mit Dendrimer-Seitenketten und Ammoniumgruppen in der Peripherie.^[58] Diese Materialien wurden in zwei Stufen synthetisiert: Zuerst wurden dendritische Makromonomere, die Boc-geschützte Aminogruppen in ihrer Peripherie aufweisen, mit 1,4-Benzoldi(boronsäurepropandiolester) durch eine Suzuki-Polykondensation gekuppelt, und die resultierenden Boc-geschützten Dendrimer-Polymere wurden anschließend mit Salzsäure entschützt. Alle erhaltenen Dendrimer-Polyfluorene waren in organischen Solventien wie THF und Dichlormethan gut löslich. Nach dem Entschützen waren die Polymere der nullten Generation nur teilweise in Wasser löslich, aber Polymere mit Dendrimeren der ersten und zweiten Generation als Substituenten (**21**) lösten sich vollständig in Wasser (Schema 7).

Es gibt bislang keine Berichte über ionische konjugierte Dendrimere. Allerdings beschrieben wir im Jahr 2007 einen dendrimerähnlichen, hoch verzweigten konjugierten Polyelektrolyt (hyperbranched polyelectrolyte, HB-CPE) mit gleichwohl zufälliger Verzweigung.^[59] In dieser Arbeit berichteten wir über die Synthese komplementärer Polymerpaare, die dasselbe konjugierte Rückgrat aufweisen, aber entweder anionische oder kationische Seitengruppen enthalten. In einem direkten Syntheseansatz reagiert ein Thienophenmonomer vom B₂-Typ, das entweder quaternisierte Amino- oder Sulfonat-Substituenten trägt, mit einem Tris(4-vinylphenyl)amin-Monomer vom A₃-Typ. Die Synthese der

hoch verzweigten konjugierten Polymere mit negativ geladenen Sulfonatgruppen (**22a**) oder positiv geladenen quaternisierten Aminogruppen (**22b**, Schema 8) gelang durch eine Heck-Polymerisation nach dem A₃ + B₂-Modus. Die so zugänglichen Polymere wurden zum Aufbau von CPE-Doppelschichten auf nanostrukturiertem TiO₂ genutzt, wobei recht effiziente photoelektrochemische Zellen entstanden (siehe Abschnitt 6.2).



Schema 8.

3. Photophysikalische Eigenschaften von konjugierten Polyelektrolyten – Einflüsse von Aggregation und Selbstorganisation

Die photophysikalischen Eigenschaften von CPEs wurden intensiv untersucht, sowohl aus Sicht der Grundlagenforschung als auch mit Blick auf Anwendungen in Chemo- und Biosensoren sowie in organischen optoelektronischen Funktionseinheiten. Im Allgemeinen werden die optischen Eigenschaften von CPEs durch die chemische und elektronische Struktur des konjugierten Rückgrats vorgegeben. Daher ergeben konjugierte Polymere und Polyelektrolyte mit demselben Rückgrat und verschiedenen Seitengruppen normalerweise ähnliche Absorptions- und Photolumineszenzspektren. Allerdings neigen CPEs wegen ihrer inhärent amphiphilen Strukturen (hydrophobes Rückgrat und hydrophile Seitengruppen) dazu, in wässriger Lösung oder in polaren organischen Solventien zu aggregieren, und als Folge davon

können ihre photophysikalischen Eigenschaften stark vom Lösungsmittel abhängen.

Um einige dieser Eigenschaften näher zu erläutern, betrachten wir die in Schema 5 abgebildete Serie von Poly(arylenethinyl)-CPEs, die im Jahr 2006 der Gegenstand einer umfassenden Untersuchung war.^[48] Diese CPE-Serie besteht aus fünf Polymerpaaren, die dasselbe Poly(arylenethinyl)-Rückgrat und entweder anionische (**14**, PPE-Ar-SO₃⁻) oder kationische Seitengruppen (**15**, PPE-Ar-(4+)) aufweisen. Absorptions- und Fluoreszenzspektren belegen, dass die optischen Eigenschaften für jedes CPE-Paar mit gleichem Rückgrat praktisch identisch sind. Die verschiedenen Aryleneinheiten in den konjugierten Rückgräten induzieren eine signifikante Veränderung der Bandlücken in dieser Serie, sodass die Absorptionsmaxima zwischen 400 und 550 nm und die Fluoreszenzmaxima zwischen 440 und 600 nm variieren (Abbildung 1).^[48]



Abbildung 1. Fluoreszenz von Methanol-Lösungen von PPE-Ar-SO₃⁻ (**14**) unter Bestrahlung mit Nah-UV-Licht. Von links nach rechts: Ph, Py, Th, EDOT und BTDT. (Aus Lit. [48].)

In einer breit angelegten Versuchsreihe haben wir er- kundet, wie die Aggregation von CPEs die photophysika- lischen Eigenschaften dieser Materialien beeinflusst. Die Un- tersuchungen belegen, dass die CPEs in bestimmten Lö- sungsmitteln aggregieren und dass der Aggregationsprozess sowohl die Absorptions- als auch die Fluoreszenzspektren signifikant verändert.^[39–41,60] Im Allgemeinen liegen Poly- (arylenethinyl)-CPEs mit anionischen Seitengruppen wie Sulfonat (-SO₃⁻) oder Carboxylat (-CO₂⁻) in Methanol als molekular gelöste Ketten vor; allerdings bilden sie Aggre- gate, wenn Wasser^[39,40] oder zweiwertige Kationen (wie Ca²⁺)^[60] zur Methanol-Lösung gegeben werden. CPEs mit schwach ionisierten Polyelektrolytgruppen wie Phosphonat (-PO₃²⁻) aggregieren in neutraler wässriger Lösung; diese Aggregate lösen sich aber auf, wenn der pH-Wert über 8 erhöht wird.^[41] Der Einfluss weiterer Faktoren wie Konzen- tration, Temperatur, Ionenstärke der Lösung oder Zusatz von Tensiden auf die Aggregation von CPE-Ketten wurde von anderen Arbeitsgruppen untersucht.^[61]

Besonders eindrücklich zeigt sich der Einfluss der Ag- gregation auf die optischen Eigenschaften eines CPE beim Vergleich der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von PPE-SO₃ (**10**, Schema 4) in Wasser, Methanol und einer Wasser-Methanol-Mischung (1:1; siehe Abbildung 2). Mit zunehmender Wassermenge im Solvens werden die Absorp-

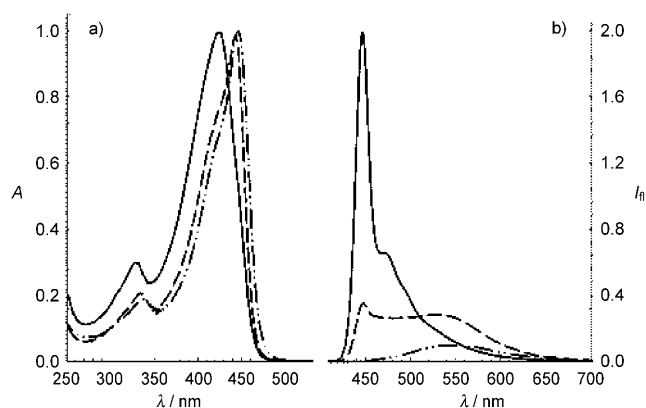


Abbildung 2. Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von PPE-SO₃ in CH₃OH (—), CH₃OH/H₂O (1:1, ----) und H₂O (—). Die Fluoreszenzspektren sind normalisiert, um die relati- ven Quantenausbeuten vergleichen zu können. (Aus Lit. [40].)

tion und die Emission von PPE-SO₃ zunehmend rotverschoben; der Einfluss auf die Fluoreszenz ist dabei stärker. In Methanol, in dem das Polymer in molekular gelöster Form vorliegt (keine Wechselwirkungen zwischen den Ketten), er- scheint eine schmale und strukturierte Fluoreszenzbande mit einer sehr kleinen Stokes-Verschiebung relativ zur Absorp- tion. In Wasser hingegen, in dem das Polymer stark aggregiert vorliegt, erhält man eine breite, strukturlose Fluoreszenz- bande, die relativ zur Bande der Methanol-Lösung signifikant rotverschoben ist.^[39,40]

Die Aggregation eines CPE in einem guten Lösungsmittel wie Methanol kann von mehrwertigen Metallkationen aus- gelöst werden. Werden beispielsweise Ca²⁺-Ionen zu einer Methanol-Lösung von PPE-CO₂⁻ (**12** in Schema 4) gegeben, so ändern sich die Spektren in ähnlicher Weise wie bei der Aggregation von PPE-SO₃ in wässriger Lösung (vergleiche Abbildung 3 mit Abbildung 2).^[60,62] Da Ca²⁺-Ionen eine ab-

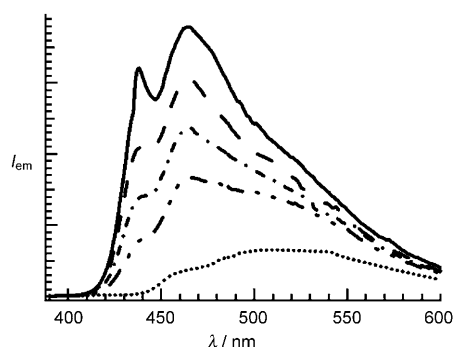


Abbildung 3. Emissionsspektren von 10 µM PPE-CO₂⁻ (Struktur **12** in Schema 4) in Gegenwart von 0 µM (—), 2,5 µM (----), 5,0 µM (- - -), 7,5 µM (— · —) und 10,0 µM (· · · · ·) Ca²⁺ in Methanol (Aus Lit. [60].)

geschlossene Elektronenschale haben und somit nicht als Elektronen- oder Energieakzeptor fungieren, können die beobachteten Fluoreszenzlöschungen und Rotverschiebun- gen auf die Aggregation der CPE-Ketten zurückgeführt

werden. Ca^{2+} -Ionen vernetzen effizient die PPE-CO_2^- -Ketten, indem sie die Carboxylatgruppen des Polymers komplexieren. Dieser Schluss wird weiter durch die Stöchiometrie der Komplexbildung gestützt: Wird das Verhältnis von Ca^{2+} -Ionen zu Polymerwiederholungseinheiten über 1:1 hinaus erhöht, so ändern sich die optischen Eigenschaften nicht mehr.

In separaten Untersuchungen haben wir gezeigt, dass die Primärstruktur (Konnektivität) des CPE-Rückgrats die selbstorganisierte Bildung einer helicalen Sekundärstruktur in Wasser auslösen kann. Besonders deutlich wird dies beim Betrachten von Abbildung 4. Die Absorptions- und die

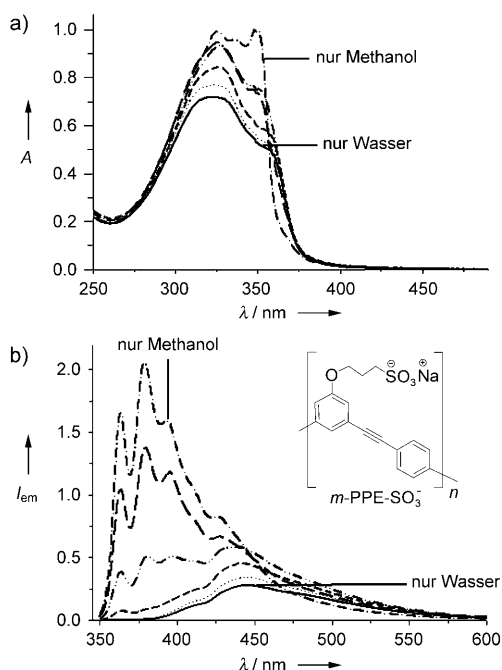


Abbildung 4. Absorptions- (a) und Fluoreszenzspektren (b) von $m\text{-PPE-SO}_3^-$ in Methanol, Wasser und Methanol-Wasser-Mischungen. (Aus Lit. [63].)

Fluoreszenzspektren des *meta*-verknüpften CPE $m\text{-PPE-SO}_3^-$ in Methanol, Wasser und Mischungen dieser beiden Solventien sind damit in Einklang, dass das Polymer im guten Lösungsmittel Methanol als Zufallsknäuel und im schlechten Lösungsmittel Wasser in helicaler Konformation vorliegt.^[63] Die Annahme, dass $m\text{-PPE-SO}_3^-$ in Wasser in helicaler Konformation vorliegt, wird dadurch gestützt, dass der Austausch von Methanol gegen Wasser zu nahezu identischen Veränderungen der Spektren führt, wie sie von Moore und Mitarbeitern bei einer Serie *meta*-verknüpfter Phenylenethinyl-Oligomere beobachtet wurden, wenn ein gutes Solvens (Chloroform) gegen ein schlechtes Solvens (Acetonitril) ausgetauscht wurde.^[64–66]

Deutlichere Belege dafür, dass die Unterschiede in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren von $m\text{-PPE-SO}_3^-$ beim Übergang von Methanol zu Wasser als Lösungsmittel mit einer Faltung des Polymers in eine helical Konformation zusammenhängen, erhält man durch Untersuchungen des Circular Dichroismus des strukturell ähnlichen CPE $m\text{PPE-}$

Ala (**13**, Schema 4).^[43] Dieses Polymer weist dieselbe Rückgratstruktur wie $m\text{-PPE-SO}_3^-$ auf, aber es hat optisch aktive, von L-Alanin abgeleitete Seitengruppen. Wie in Abbildung 5

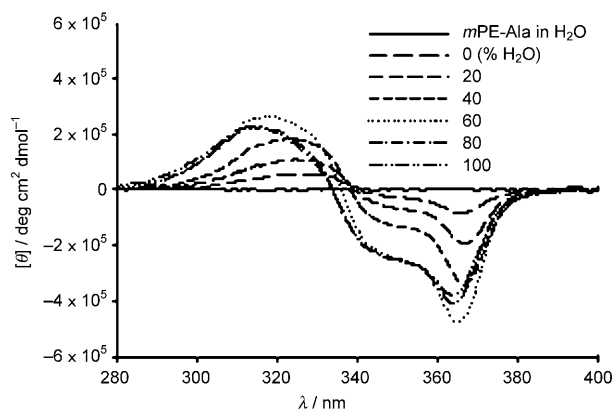


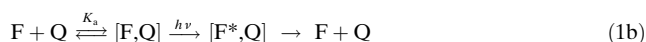
Abbildung 5. CD-Spektren der Modellverbindung $m\text{PE-Ala}$ in Wasser (durchgezogene schwarze Kurve) und von $m\text{PPE-Ala}$ in Methanol, Wasser und Methanol-Wasser-Mischungen. (Aus Lit. [43].)

gezeigt ist, weist $m\text{PPE-Ala}$ ein stark bisignates CD-Spektrum in der Region auf, in der die $\pi\text{-}\pi^*$ -Absorption des Polymerrückgrats in Methanol, Wasser oder Mischungen der beiden Solventien auftritt. Dieses bisignate CD-Signal, das für $m\text{PPE-Ala}$ beobachtet wurde, entsteht durch die Faltung des konjugierten Polymerrückgrats in eine helical Konformation, die eine chirale Umgebung erzeugt. Die Chiralitätszentren in den Seitengruppen bedingen die bevorzugte Faltung des Polymers zur *M*-Konformation.

4. Verstärkte Fluoreszenzlöschung in konjugierten Polyelektrolyten

Eine für die Anwendungen von CPEs wichtige Eigenschaft ist ihre effiziente Fluoreszenzlöschung bei geringen Löscherkonzentrationen („amplified quenching“ oder „superquenching“).^[31,67] Vor der Diskussion dieses Phänomens werden wir kurz die Mechanismen dargelegen, die gewöhnlich zur Erklärung der Fluoreszenzlöschung herangezogen werden.^[68] Die Fluoreszenzlöschung kann nach zwei Mechanismen verlaufen: dynamisch [Gl. (1a)] und statisch [Gl. (1b)]. In den Gleichungen (1a) und (1b) ist F^* ein Chromophor im angeregten Zustand, Q ist ein Löcher, k_q ist die Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Löschprozesses, und K_a ist die Assoziationskonstante für die Bildung des Grundzustandskomplexes $[F, Q]$. Untersucht man die Intensitätsdaten der Fluoreszenzlöschung mit der Methode nach Stern und Volmer, so erhält man Gleichung (2), in der I und I_0 die Fluoreszenzintensitäten mit bzw. ohne den Löcher Q sind, und K_{SV} ist die Stern-Volmer-Konstante. Wenn der Löschprozess nach dem dynamischen Mechanismus abläuft [Gl. (1a)], dann gilt $K_{SV} = k_q \tau_0$, wobei τ_0 die Fluoreszenzlebensdauer von F^* ohne Q ist; liegt dagegen im Wesentlichen ein statischer Löschprozess vor, dann gilt $K_{SV} = K_a$. In beiden Fällen erwartet man nach Gleichung (2), dass

die Stern-Volmer-Auftragung von I_0/I gegen $[Q]$ linear sein sollte. Allerdings sind die Stern-Volmer-Auftragungen bei vielen Systemen aus CPE und Löscher aufwärts gekrümmt (d.h. überlinear). Dies kann die Folge einer Reihe von Prozessen sein, wozu gemischtes statisches und dynamisches Löschen, Variationen der Assoziationskonstante mit der Konzentration des Löschers sowie Chromophor- oder Polymeraggregation zählen.



$$I_0/I = 1 + K_{sv}[Q] \quad (2)$$

Die Konzepte der „verstärkten Löschung“ oder des „molekularen Drahts“ wurden im Zusammenhang mit Polymeren von Swager und Zhou im Jahr 1995 eingeführt.^[67] Sie beschrieben die Herstellung und photophysikalische Charakterisierung einer Reihe in organischen Solventien löslicher, neutraler PPEs mit unterschiedlichen Molekulargewichten, die mit Cyclophan-Rezeptoren substituiert waren. Der interessanteste Aspekt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Fluoreszenzlöschung des Polymers durch den Elektronenakzeptor *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridinium (Methylviologen, MV^{2+}). Dieser Löscher wurde gewählt, weil bekannt ist, dass er an die Cyclophanrezeptoren bindet, die sich an jeder Wiederholungseinheit befinden. Verglichen mit monomeren Modellverbindungen weisen die Polymere einen beträchtlich stärkeren Löscheffekt auf (maximale Zunahme der K_{sv} -Werte um den Faktor 66). Weiterhin nimmt der Verstärkungsfaktor – das Verhältnis von K_{sv} des Polymers zu K_{sv} der Modellverbindung – mit der Polymerkettenlänge zu. Somit liegt der Schluss nahe, dass dieser Einfluss mit der Fähigkeit des Fluoreszenz-Excitons, entlang der Polymerkette zu wandern, in Beziehung steht.

Die verstärkte Löscheffizienz der konjugierten Polymere wird der Wirkung als „molekularer Draht“ zugeschrieben, d.h. einer Anregungsdelokalisierung und einem Transport durch die Polymerkette (Abbildung 6).^[67] Durch die Absorption von Licht wird ein Singulett-Exciton (ein gebundenes Elektron-Loch-Paar) an irgendeiner Stelle am Polymer-

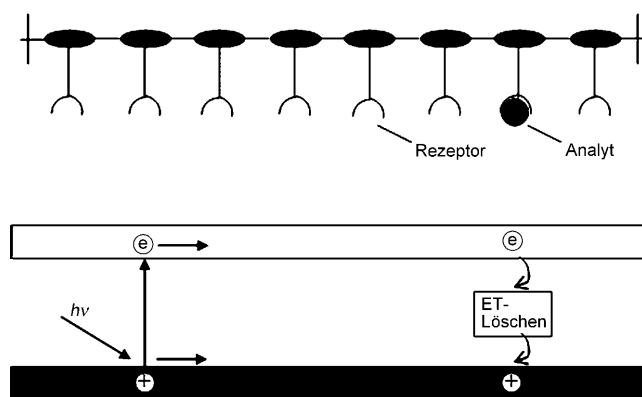


Abbildung 6. Ein konjugiertes Polymer als „molekularer Draht“ mit Rezeptoren. (Aus Lit. [67].)

rückgrat erzeugt. Das konjugierte Polymer wirkt als Leiter für das Exciton und ermöglicht eine sehr schnelle Wanderung entlang der Kette. Wenn das Exciton eine Wiederholungseinheit erreicht, die einen mit einem Löscher besetzten Rezeptor aufweist (eine „Falle“), dann wird es gelöscht. Wegen der hoch effizienten Exciton-Wanderung entlang der konjugierten Polymerkette kann ein einzelnes Löschermolekül, das an einer Rezeptorstelle gebunden ist, viele Wiederholungseinheiten in der Polymerkette löschen, was zu der verstärkten Löschantwort des Polymers auf das Zielmolekül führt.

Der verstärkte Löscheffekt bei CPEs wurde zuerst von Whitten und Mitarbeitern im Zusammenhang mit der Untersuchung der Fluoreszenzlöschung von MPS-PPV (**7** in Schema 3) durch MV^{2+} beschrieben.^[31] Speziell führte die Zugabe von 100 nM MV^{2+} zu einer wässrigen Lösung des Polymers ($c \approx 10^{-5}$ M, bezogen auf Polymerwiederholungseinheiten) zu einem außergewöhnlich effizienten Löschen der Polymerfluoreszenz, gekoppelt mit einer deutlichen Rotverschiebung im Absorptionsspektrum (Abbildung 7). Bei ge-

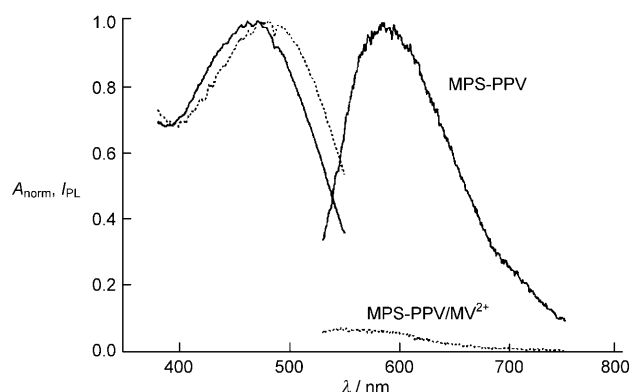


Abbildung 7. Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) von MPS-PPV in Wasser (gepunktete Kurve) und bei Zugabe von 100 nM MV^{2+} (durchgezogene Kurve). (Aus Lit. [31].)

ringen Konzentrationen von MV^{2+} (0–0.5 μ M) ist die Stern-Volmer-Auftragung für die Fluoreszenzlöschung linear mit $K_{sv} = 1.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$. Dieser extrem große Wert für K_{sv} weist darauf hin, dass der statische Löschemechanismus vorherrscht, wobei ein Ionenpaarkomplex zwischen den anionischen MPS-PPV-Ketten und dem kationischen Löscher MV^{2+} entsteht. Außerdem wird angenommen, dass noch weitere Prozesse beteiligt sind, dazu zählen die schnelle und effiziente Excitondiffusion innerhalb der Polymerketten sowie die löscherinduzierte Aggregation von Polymerketten, die die Effizienz der Excimerbildung innerhalb der Kette sowie das Springen der Excitonen zwischen den Ketten verstärkt.^[31]

Wir haben den Mechanismus und die Dynamik der verstärkten Löschung bei Poly(phenylenethylen)-CPEs untersucht. Dabei ermittelten wir beispielsweise die Fluoreszenzlöschung von PPE- SO_3 (**10**, Schema 4) durch eine Serie von kationischen Cyaninfarbstoffen, die über elektrostatische und solvophobe Wechselwirkungen an das Polymer binden.^[40,69] Die Farbstoffe löschen die Polymerfluoreszenz durch Energietransfer; dieser Prozess kann entweder anhand des Abfalls der Polymerfluoreszenz (der Energiedonor) oder anhand des

Anstiegs der Farbstoff-Fluoreszenz (der Energieakzeptor) verfolgt werden. Diese Untersuchung zeigte, dass die Geschwindigkeit der Fluoreszenzlöschung von PPE-SO₃ durch einen rot emittierenden Cyaninfarbstoff (HMIDC) bemerkenswert schnell ist, wobei sich ein signifikanter Anteil des Energietransfers auf einer Zeitskala < 1 ps abspielt. Ein auf einer zufälligen Bewegung („random walk“) des Excitons innerhalb der Polymerketten beruhendes Modell wurde entwickelt, das auch die Kombination mit langreichweitigen direkten Energieübertragungen (Förster-Transfer) zwischen dem Polymer und dem löschenden Farbstoff berücksichtigt. Ein Vergleich der Vorhersagen dieses Modells mit den experimentell erhaltenen Daten ergab, dass eine schnelle Wanderung des Singulett-Excitons im Wesentlichen die Ursache für den sehr schnellen Energietransfer ist; Beiträge direkter, langreichweitiger Energieübertragungen zum Löschprozess sind dagegen vernachlässigbar. Die Arbeit zeigte auch deutlich, dass die Löschung zusätzlich verstärkt wird, wenn PPE-SO₃ aggregiert vorliegt, vermutlich weil das Exciton zwischen Polymerketten im Aggregat transportiert wird.

Wie in Abschnitt 3 beschrieben, induziert Ca²⁺ die Aggregation von PPE-CO₂⁻ in Methanol (Abbildung 3).^[60,62] Diese Polymeraggregation hat einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz des Fluoreszenzlöschung mit MV²⁺. Abbildung 8 zeigt, wie die durch MV²⁺ ausgelöste Fluoreszenzlö-

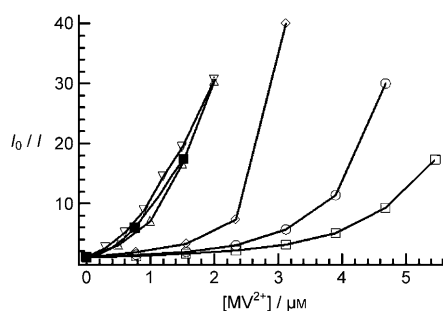


Abbildung 8. Löschen der PPE-CO₂⁻-Emission durch MV²⁺ in Wasser (■) und in Methanol mit 0 μM (□), 2.5 μM (○), 5.0 μM (◇), 7.5 μM (△) oder 10.0 μM (▽) Ca²⁺. (Aus Lit. [60].)

schung mit steigender Ca²⁺-Konzentration verstärkt wird: Die Aufwärtsfaltung (überlinearer Effekt) setzt in der Stern-Volmer-Auftragung schon bei kleineren Löscherkonzentrationen ein. Für Methanol-Lösungen mit > 7.5 μM Ca²⁺-Ionen erhält man ähnliche Werte wie für wässrige Lösungen, in denen PPE-CO₂⁻ aggregiert vorliegt. Diese Ergebnisse belegen zweifelsfrei, dass die löscherinduzierte Polymeraggregation zu dem überlinearen Stern-Volmer-Verhalten führt, das typischerweise bei der Zugabe von mehrwertigen Ionen zu konjugierten Polyelektrolyten auftritt.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen der verstärkten Löschung in CPE-Löscher-Systemen die folgenden bedeutenden Merkmale: Es gibt zwei Schlüsselemente, die dazu führen, dass der Prozess abläuft: die Ionenpaarbildung zwischen einer CPE-Kette und einem gegensätzlich geladenen löschenden Ion und die schnelle Diffusion von Singulett-Excitonen innerhalb einzelner CPE-Ketten. Weiterhin wird

die Fluoreszenzlöschung unter solchen Bedingungen verstärkt sein, unter denen die CPE-Ketten stark aggregieren.

5. Anwendungen von konjugierten Polyelektrolyten als Sensormaterialien

Eine Motivation für intensive Forschungsarbeiten an konjugierten Polymeren und CPEs ist ihre potenzielle Anwendung in Chemo- und Biosensoren. Das Konzept der verstärkten Löschung in fluoreszierenden konjugierten Polymeren, das erstmals von Swager und Zhou vorgestellt wurde^[67] und das für wasserlösliche CPEs von Whitten und Mitarbeitern realisiert wurde,^[31] ebnete den Weg für weitere Entwicklungen dieser bedeutenden Klasse konjugierter Polymere als neuartige Sensormaterialien. In den letzten Jahren lag der Fokus besonders auf Anwendungen in Biosensoren. Spezifische Wechselwirkungen wie Biotin-Avidin-^[5] und Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen^[70] wurden ebenso untersucht wie nichtspezifische Wechselwirkungen (elektrostatistische und hydrophobe Wechselwirkungen). Zu den wichtigsten Analyten zählen Polynucleinsäuren,^[71] Proteine,^[72] Enzyme,^[73–77] Kohlenhydrate^[78] sowie niedermolekulare Verbindungen und Metallionen. Die Bestimmung der Enzymkinetik und die Konformationsänderungen des Proteins waren von besonderem Interesse. Kürzlich wurden Übersichten von Whitten und Swager zu diesem Thema veröffentlicht.^[8,10] Daher werden wir hier nur auf die Arbeiten aus unserer Gruppe eingehen, um einzelne Prinzipien des Sensor-Designs zu illustrieren.^[44,46,47,79]

Auf CPEs beruhende Fluoreszenzsensoren können entweder im Abschalt- oder im Anschlag-Modus operieren. Im Abschalt-Modus fluoresziert das Polymer in Abwesenheit des Analytmoleküls, und auf Zugabe desselben wird die Polymerfluoreszenz durch einen spezifischen (verstärkten) Löschmechanismus abgeschaltet. Umgekehrt wird die Fluoreszenz des Sensorsystems im Anschlag-Modus aktiviert, d. h. die Zugabe des Analytmoleküls induziert eine Zunahme der Polymerfluoreszenz. Die Antworten im Abschalt- und im Anschlag-Modus können in vielen verschiedenen Szenarien erhalten werden, etwa bei einfachem Umverteilen von löschenden Ionen zwischen Polymer und Analyt^[46,79] oder bei einer Modifizierung der Löscherstruktur^[45,80] und/oder des physikalischen Zustands (Aggregation und Konformation) des Polymers durch die Zielverbindung.^[44,81]

Kürzlich wurde ein Fluoreszenzsensor im Anschlag-Modus mit hoher Selektivität für Pyrophosphat (PPi) entwickelt.^[79] Dieser Sensor beruht auf einer reversiblen Löschung in einem System aus PPE-CO₂⁻ (**12**, Schema 4), Cu²⁺ (als Löscher) und PPi. Die Zugabe von Cu²⁺ zu PPE-CO₂⁻ führt zu einem effizienten Löschprozess ($K_{SV} \approx 10^6 \text{ M}^{-1}$); eine Lösung, die 10 μM Polymer und 10 μM Cu²⁺ enthält, fluoresziert nahezu nicht. Auf Zugabe von PPi zu einer solchen gelöschten Lösung hin erlangt das Polymer seine Fluoreszenz allerdings zurück. So erhält man einen Pyrophosphat-Sensor im Anschlag-Modus (Abbildung 9) mit einer Nachweisgrenze von 80 nM. Die Fluoreszenz wird wiederhergestellt, weil PPi stark an Cu²⁺ bindet und daher den Metallion-Polymer-Komplex effizient zerstört.

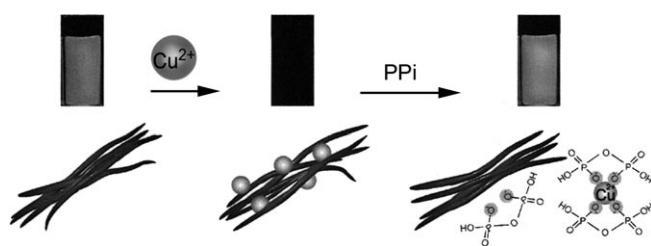


Abbildung 9. Illustration der PPE-CO₂⁻-Fluoreszenzlöschung durch Cu²⁺ und Wiederherstellung der Fluoreszenz in Gegenwart von Pyrophosphat (PPi). (Aus Lit. [79].)

Durch das Analytmolekül induzierte Modifizierungen der Löscherstrukturen wurden auch zum Aufbau von Fluoreszenzsensoren auf CPE-Basis genutzt. Ein Beispiel für diesen Ansatz liefert ein von uns entwickelter Kohlenhydratsensor im Anschlag-Modus aus PPE-SO₃ (**10**, Schema 4) und einem Bisboronsäurederivat von Benzylviologen als kationischem Löscher (*p*-BV²⁺).^[80] Es überrascht nicht, dass die Fluoreszenz von PPE-SO₃ effizient durch *p*-BV²⁺ gelöscht wird (Aus-Zustand), da diese Verbindung ein Analogon von MV²⁺ ist; die Löschung verläuft über einen Ladungstransfermechanismus. Im neutralen pH-Bereich führt die Zugabe von Glucose oder Fructose zu einer Lösung von PPE-SO₃ und *p*-BV²⁺ zu einer effizienten Wiederherstellung der Polymerfluoreszenz, weil sich ein Komplex zwischen den vicinalen Alkoholeinheiten im Kohlenhydrat und den Boronsäuregruppen in *p*-BV²⁺ bildet (Abbildung 10a). Die resultierende, negativ geladene Kohlenhydrat-Boronsäureester-Einheit neutralisiert die positive Ladung an der Viologen-Einheit und unterbricht so die elektrostatische Bindung zwischen dem Löscher und PPE-SO₃ (An-Zustand, Abbildung 10b). Das Sensorsystem

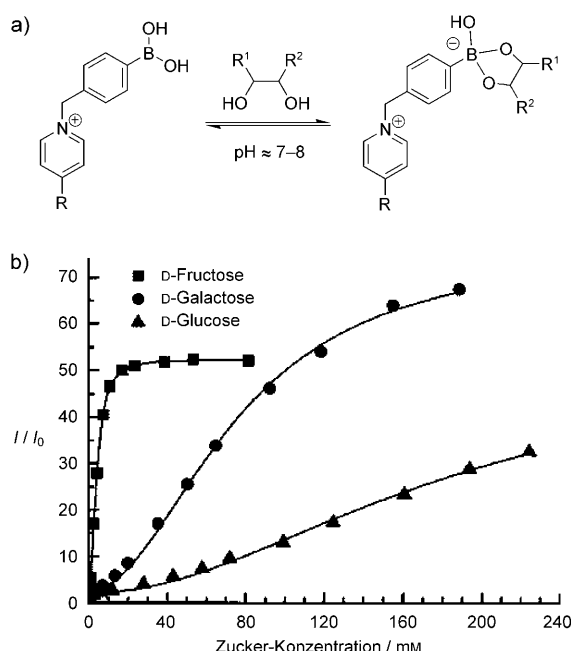


Abbildung 10. a) Wechselwirkungen zwischen Boronsäure und Zucker bei nahezu neutralem pH-Wert. b) Titration von PPE-SO₃/*p*-BV²⁺ mit Zuckern. (Bildteil (b) aus Lit. [80].)

ist selektiv für D-Fructose, da dieses Kohlenhydrat die stabilsten Boronsäureester bildet. Der Kohlenhydratsensor ist in der Lage, Glucose in Lösung bis zu einer Nachweisgrenze von ungefähr 1 μM zu detektieren.

Ein allgemeiner Ansatz zur Bestimmung von Enzymaktivitäten geht von kovalent verknüpften Löscher-Substrat-Komplexen (Q-S) aus, die eine enzymkatalysierte Hydrolyse eingehen. Dabei wird die Löschereinheit freigesetzt, die einen starken Einfluss auf die CPE-Fluoreszenz hat. Unter Verwendung dieses Ansatzes haben wir sowohl Systeme im Anschlag- als auch im Abschalt-Modus hergestellt, um die Protease-Aktivität in wässriger Lösung zu bestimmen; hier beschreiben wir lediglich den Anschlag-Assay (weitere Details sind Lit. [45] zu entnehmen). Speziell im Anschlag-Modus besteht der Q-S-Komplex aus einem kationischen Peptid (das Enzymsubstrat), das mit *p*-Nitroanilid (*p*-NA) gekuppelt ist. Die *p*-NA-Einheit ist ein starker Fluoreszenzlöscher für das anionische CPE PPE-SO₃, während die positive Ladung des Peptids die elektrostatische Bindung an das Polymer sicherstellt. Wegen dieser Wechselwirkung löscht das *p*-NA-Peptid-Konjugat die Fluoreszenz von PPE-SO₃ effizient ($K_{SV} \approx 10^6$ – 10^7 M⁻¹). In Gegenwart eines Proteolyse-enzym, z. B. einer Peptidase, wird das *p*-NA-Peptid-Konstrukt hydrolysiert, und die *p*-NA-Einheit wird freigesetzt. Da diese Einheit selbst nicht geladen ist, nimmt ihr Vermögen, die Polymerfluoreszenz zu löschen, stark ab. Folglich nimmt die Fluoreszenz von PPE-SO₃ durch die Peptidhydrolyse zu (Abbildung 11).

Beim letzten Sensor, den wir hier beschreiben, wird eine enzymkatalysierte Hydrolyse-reaktion mit einem Phospholipidsubstrat kombiniert, das stark mit dem CPE wechselwirkt und dessen physikalischen Zustand (Aggregation und Konformation) sowie die Fluoreszenzeffizienz modifiziert. Auf dieser Grundlage wurde ein Fluoreszenzassay im Abschalt-Modus für das Enzym Phospholipase C (PLC) entwickelt (Abbildung 12a).^[44] Das negativ geladene BpPPESO₃ (Abbildung 12b) liegt in wässriger Lösung hauptsächlich in aggregierter Form vor und zeigt eine schwache, Stokes-verschobene Fluoreszenz. In Gegenwart eines kationischen Phospholipids (10CPC) nimmt die BpPPESO₃-Fluoreszenz wegen der Bildung eines CPE-Phospholipid-Komplexes stark zu (An-Zustand). Die Fluoreszenz des Polymers wird verstärkt, weil das Phospholipid die Aggregation der CPE-Ketten unterbricht und die Wechselwirkungen zwischen den Ketten aufhebt, die die Fluoreszenzlöschung induzieren. PLC katalysiert die Hydrolyse von 10CPC (Abbildung 12b) unter Bildung von Produkten, die viel weniger stark an BpPPESO₃ binden. So löst die Zugabe von PLC zu einer Lösung, die CPE und 10CPC enthält, effizient den vorliegenden CPE-Phospholipid-Komplex auf, was zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität führt (Aus-Zustand, Abbildung 12c). Dieser empfindliche PLC-Assay hat eine Nachweisgrenze von < 1 nM für das Enzym, und detaillierte Kinetikuntersuchungen belegen, dass es ein bequemer und schneller Sensor für die Analyse der PLC-Aktivität in Echtzeit ist.

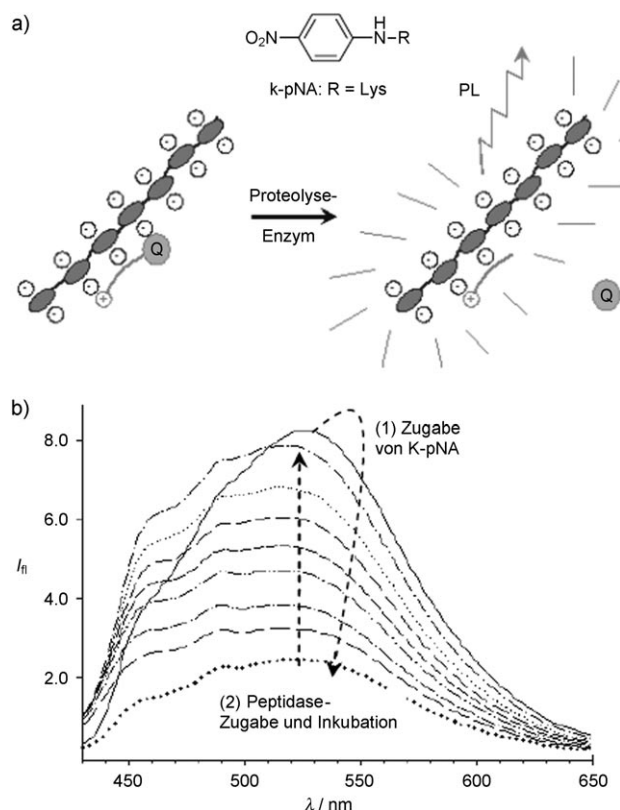


Abbildung 11. a) Struktur von K-pNA und der Mechanismus für den Anschalt-Assay der Protease-Aktivität. b) Veränderung der Fluoreszenz während des Assays: (—) Fluoreszenz zu Beginn des Assays; (••••) Fluoreszenz nach der Zugabe von K-pNA und mit zunehmender Inkubationszeit nach der Zugabe von Peptidase.

6. Anwendungen von konjugierten Polyelektrolyten in optoelektronischen Bauteilen

Eine Motivation für das Design neuer CPEs entspringt ihrem Potenzial für die Entwicklung optoelektronischer Bauteile. Die Tatsache, dass CPEs im Unterschied zu herkömmlichen, nichtionischen konjugierten Polymeren in umweltverträglichen Lösungsmitteln wie Wasser und Ethanol gelöst werden können, hat die Aufmerksamkeit auch auf biologische Anwendungen gelenkt. Mit Blick auf Bauelemente ist die Kontrolle der Nanostrukturen von größter Bedeutung. Durch Aufbringen von CPEs im Schicht-für-Schicht-Modus lassen sich dünne Filme mit präzise bestimmbarer Dicke und optimierter Oberflächenmorphologie aufbauen.

6.1. CPEs in Polymer-Leuchtdioden

Im Jahr 1996 stellten Rubner und Mitarbeiter Polymer-Leuchtdioden (PLEDs) durch abwechselnde Abscheidung von aktiven Schichten aus kationischen Poly(phenylvinyl)-Vorstufen (PPV) und Schichten aus entgegengesetzt geladenen nichtkonjugierten Polyelektrolyten wie Poly(methacrylsäure) (PMA) oder Poly(styrolsulfonsäure) (PSS) her, wobei sie die Elektrodengrenzflächen der Multischichten auf molekularer Ebene kontrolliert erzeugen konnten.^[82]

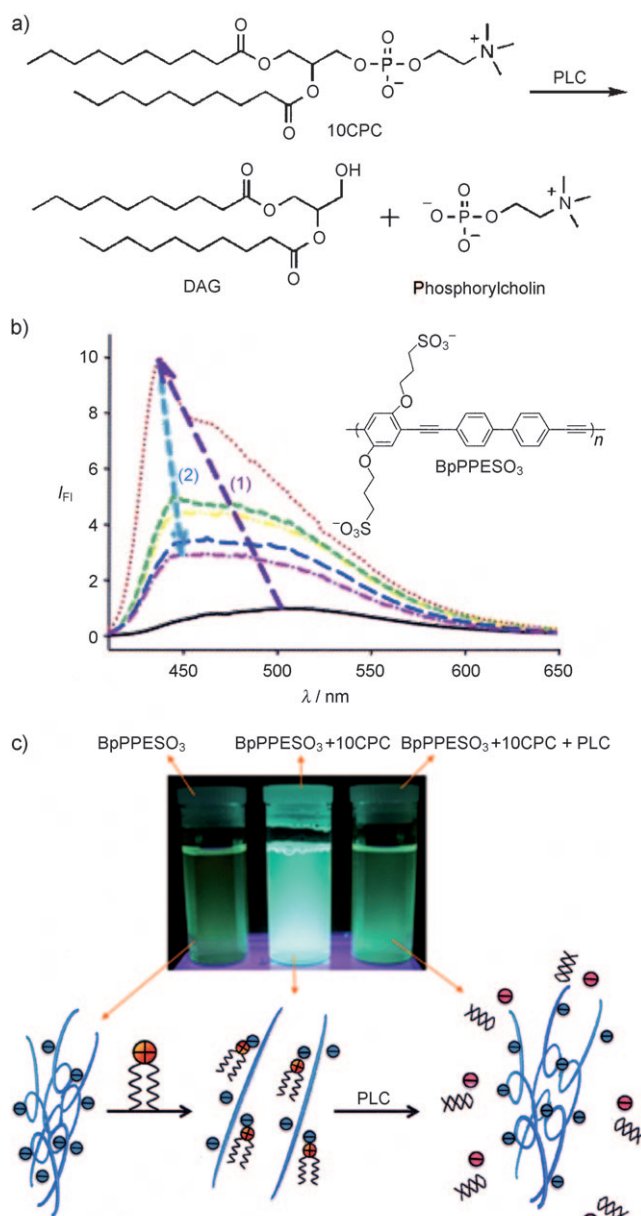


Abbildung 12. a) Reaktionsgleichung für die Hydrolyse von 10CPC durch PLC. b) Veränderung der Fluoreszenz im PLC-Abschalt-Assay: (—) Fluoreszenz von BpPPESO₃; (••••) Fluoreszenz nach Zugabe von 10CPC (Schritt 1); und mit zunehmender Inkubationszeit nach Zugabe von PLC (Schritt 2). c) Mechanismus des PLC-Abschalt-Assays. (Aus Lit. [44].)

Zunächst wurden Multischichten aus der polykationischen Sulfoniumvorstufe von PPV und PMA oder PSS aufgebaut. Anschließend wurde die Sulfoniumvorstufe bei 210°C thermisch zu dem leuchtendierenden konjugierten PPV umgesetzt. Es wurde festgestellt, dass besonders die Säurestärke der anionischen Gruppe eine wichtige Rolle in Bezug auf das Transportverhalten der PPV/Polyanion-Doppelschichten spielt. Die Licht-Spannungs- (*L-V*) und Strom-Spannungs-Kurven (*I-V*), die an 20 Doppelschichten des PMA/PPV- oder des PSS/PPV-Systems erhalten wurden, zeigen, dass die PMA/PPV-Bauteile viel stärker lumineszieren als die PSS/PPV-Bauteile. Die PMA/PPV-Bauteile operieren typischer-

weise bei $10\text{--}50\text{ cm}^{-2}$, wohingegen die PSS/PPV-Bauteile nur etwa 1 cm^{-2} liefern.

Kurz nach dem Erscheinen dieser Arbeit berichteten wir, dass anionische und kationische wasserlösliche (+/–)PPP-Polyelektrolyte mit identischen konjugierten Rückgratstrukturen (Abbildung 13a) durch Schicht-für-Schicht-Adsorption

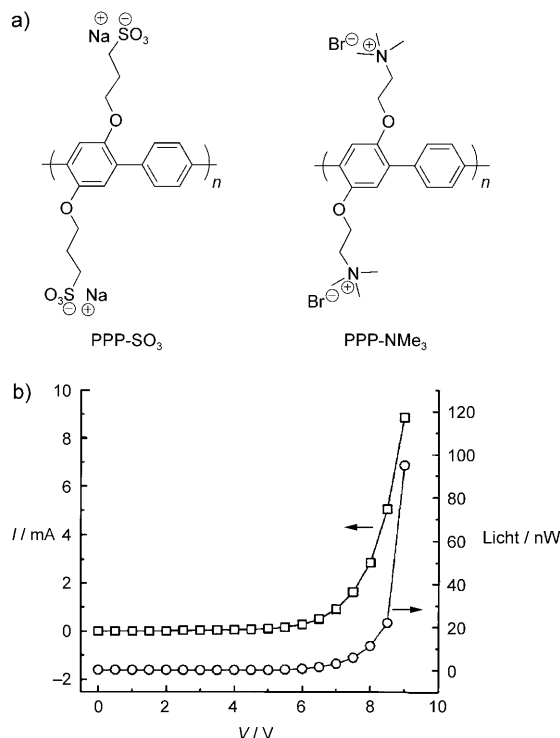


Abbildung 13. a) Strukturen von PPP-CPEs, die als alternierende Schichten in PLEDs untersucht wurden. b) Strom und Lichtaustrag als Funktion der angelegten Spannung für einen aus 35 Doppelschichten bestehenden (+/–)-PPP-Film mit 21 nm Dicke. (Aus Lit. [83].)

on^[83] einfach zu lichtemittierenden dünnen Filmen verarbeitet werden können. Für eine Art von alternierendem konjugierten Rückgrat wurden eine relativ niedrige Anschaltspannung (7 V) und bessere externe Quanteneffizienzen ($2 \times 10^{-3}\%$, Abbildung 13b) gefunden als für Bauteile, bei denen die aktive Schicht mit einem nichtkonjugierten ionischen Polyelektrolyten alterniert.

Diese frühe Untersuchung zeigte, dass es möglich ist, ein konsistentes konjugiertes Rückgrat zu verwenden, allerdings ließen sich in Systemen mit unterschiedlichen Rückgratstrukturen und molekularen Zusammensetzungen die Eigenschaften in stärkerem Maße beeinflussen. So stellten Bazan, Heeger und Mitarbeiter im Jahr 2005 eine PLED-Multischichtstruktur mit dem Fluoren-Copolymer PFO-PBD-NMe₃⁺ als Elektronentransportschicht und PEDOT:PSS als Lochtransportschicht her.^[84] Die emittierende Schicht (PFO oder MEH-PPV) wurde durch Schleuderbeschichtung aus einem organischen Lösungsmittel aufgebracht. Danach wurde PFO-PBD-NMe₃⁺ durch Schleuderbeschichtung aus Methanol abgeschieden, wobei die darunterliegende emittierende Schicht, die in Alkoholen unlös-

lich ist, nicht beschädigt wurde. So wurde ein PLED-Bauteil mit der Konfiguration ITO/PEDOT:PSS/Emissionsschicht/PFO-PBD-NMe₃⁺/Ba/Al und einer sehr niedrigen Anschaltspannung (ca. 3 V) hergestellt, was an der Verwendung einer Elektronentransportschicht lag. Bei 6 V zeigte die Emissionsschicht/(PFO-PBD-NMe₃⁺)-Konfiguration eine Helligkeit von 3450 cm^{-2} , ein Bauteil ohne Elektronentransportschicht dagegen nur 30 cm^{-2} . Trotz dieser erfolgreichen Anwendung von CPEs als Elektronentransportschichten ist der exakte Mechanismus der Elektroneninjektion noch unklar. Einige Erkenntnisse wurden kürzlich von Bazan und Mitarbeitern in einer Untersuchung beschrieben, derzufolge die Ionenbewegung in der CPE-Schicht die Leistungsfähigkeit des Bauteils beeinflusst.^[85,86] In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Art des die Ladung kompensierenden Ions die Anschaltspannung des Bauteils sowie dessen Effizienz deutlich bestimmt.

6.2. CPEs in der Photovoltaik

Auf Polymeren beruhende Photovoltaik(PV)-Zellen könnten leichte, flexible und kostengünstige Lösungen für die Umwandlung von Solarenergie anbieten.^[87] Es gab ein beträchtliches Interesse an Photovoltaik-Zellen, in denen ein halbleitendes konjugiertes Polymer, das Donor-Akzeptor-Heteroübergänge aufweist, als aktive Matrix fungiert.^[87–89] Bei der Synthese der aktiven Polymermatrix müssen viele Faktoren, etwa die Exciton-Diffusion, die Erzeugung und der Transport der Ladungsträger oder die Leerlaufspannung, berücksichtigt werden, weil sie die Photovoltaik-Effizienz direkt beeinflussen. Die zentrale Anforderung ist die Kontrolle der Struktur auf der Nanometerebene, die über die Wiederholungseinheit und die makromolekulare Struktur der Komponenten bestimmt werden kann. Mehrere Forschergruppen haben daher CPEs in LbL- oder Hybrid-Ansätzen eingesetzt, um Photovoltaik-Zellen aufzubauen.

Die Verwendung von CPEs in Solarzellen wurde von Baur et al. angetrieben, die erstmals ein Photovoltaik-Bauelement unter Verwendung des LbL-Ansatzes aufbauten.^[90] Eine kationische PPV-Vorstufe als Lichtakzeptor und Elektronendonator wechselte sich mit einem anionischen C₆₀-Derivat ab, das als Akzeptor fungiert. Allerdings war die Gesamtenergieumwandlung gering: Mit 5 PPV/C₆₀-Doppelschichten wurden ein Kurzschluss-Strom (I_{sc}) von 150 nA und eine Leerlaufspannung (V_{oc}) von 0.4 V erreicht. Dies wurde mehreren Faktoren zugeschrieben, darunter ein geringer optischer Querschnitt im sichtbaren Bereich kombiniert mit schlechten Ladungsträgermobilitäten innerhalb des LbL-Films.^[90]

Im Jahr 2005 nutzten wir das LbL-Verfahren, um Mehrschichtfilme für Photovoltaikzellen aufzubauen. Wir verwendeten konjugierte PPE-Polyelektrolyte als Elektronendonoren und ein wasserlösliches kationisches C₆₀-Derivat als Akzeptor (Abbildung 14).^[91] Wie sich UV/Vis-spektroskopisch feststellen ließ, hing die Effizienz des Films linear mit der Zahl der Doppelschichten zusammen. Die maximale monochromatische Photon-Strom-Umwandlungseffizienz

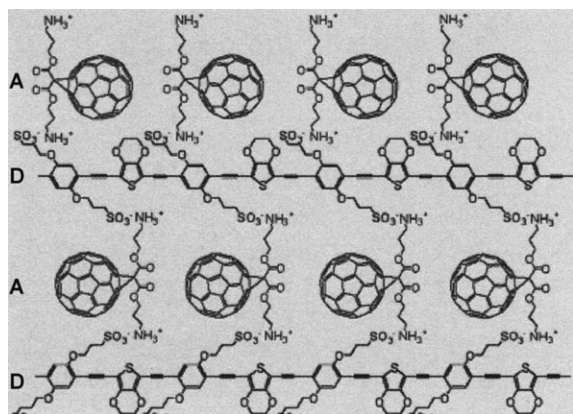


Abbildung 14. Alternierende Donor- (PPE-EDOT-SO₃⁻) und Akzeptorschichten (C₆₀-NH₃⁺) im aktiven Material einer Photovoltaikzelle. (Aus Lit. [91].)

(incident photon-to-current conversion efficiency; IPCE) der Photovoltaikzellen betrug 5.5 %.

Diese Zellen wiesen Leerlaufspannungen von 200–250 mV auf, wobei die höchsten gemessenen Kurzschlussströme bis zu 0.5 mA cm⁻² und die Füllfaktoren um 30 % betrugen. Die Energieumwandlungseffizienzen (bei AM-1.5-Bedingungen; 100 mW cm⁻²) lagen zwischen 0.01 und 0.04 %, und ähnlich wie die IPCE hingen auch diese Werte von der Dicke der aktiven PV-Schicht ab.^[91] Obwohl die Gesamtenergieumwandlungseffizienz der Zellen unter simuliertem Solarlicht recht gering war, war dies doch der beste Wert für Photovoltaikzellen, die unter Verwendung des LbL-Ansatzes hergestellt wurden.

Kurze Zeit später verbreiterten wir den Spektralbereich der Absorption, indem wir zwei Polymere in einer Polymer-sensibilisierten TiO₂-Solarzelle kombinierten.^[42] Der Photostrom wurde durch photoinduzierten Elektronentransfer an der Grenzfläche zwischen den Sensibilisator-Polymeren (PPE-CO₂, **12** in Schema 4 und PT-CO₂) und dem Akzeptor TiO₂ innerhalb der Hybridzelle erzeugt. Bei beiden Polymeren sind die LUMO-Energieniveaus höher als das Leitungsband von TiO₂, und demzufolge war die Ladungsinjektion in TiO₂ durch den angeregten Singulett-Zustand der Polymere energetisch günstig, was sich durch Untersuchungen zur transienten Absorption stützen ließ. Als Folge davon waren der Photostrom (2.7 mA cm⁻²) und η (ca. 0.9 %) für die Solarzelle mit zwei Polymeren im Wesentlichen die Summen der Antwort jedes einzelnen Polymers (Abbildung 15).

Die hier beschriebenen Zellen waren nicht hinsichtlich der Konzentration der Polymerlösung, Filmdicke und anderer Faktoren optimiert, doch diese Resultate zeigen das Potenzial von CPEs als Sensibilisatoren in nanokristallinen TiO₂-Hybridsolarzellen. Durch die Synthese von CPEs mit langwelliger Absorption im roten und Nah-IR-Bereich könnte der Absorptionsbereich nahezu über das gesamte Solarspektrum ausgedehnt werden.

Wir haben kürzlich auch auf dieses Ziel hingearbeitet und dazu eine Serie aus konjugierten Poly(arylenethinylene)-Polyelektrolyten verwendet, die mit Carbonsäureseitengruppen substituiert waren (Abbildung 16a).^[92] Die PPE-CPEs enthalten eine zweite Arylenethinylene-Einheit mit variierbarem

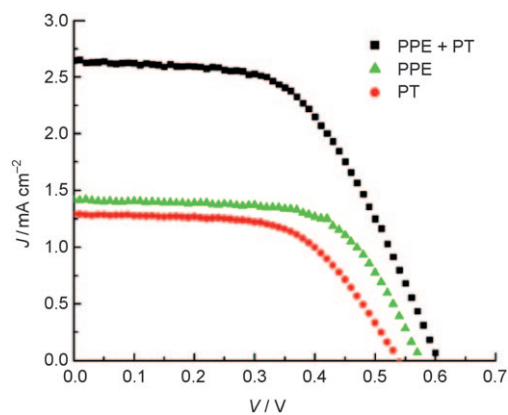


Abbildung 15. J-V-Kurven unter AM-1.5-Bedingungen für Solarzellen mit PPE-CO₂⁻, PT-CO₂⁻ und PPE-CO₂/PT-CO₂-Sensibilisatoren. (Aus Lit. [42].)

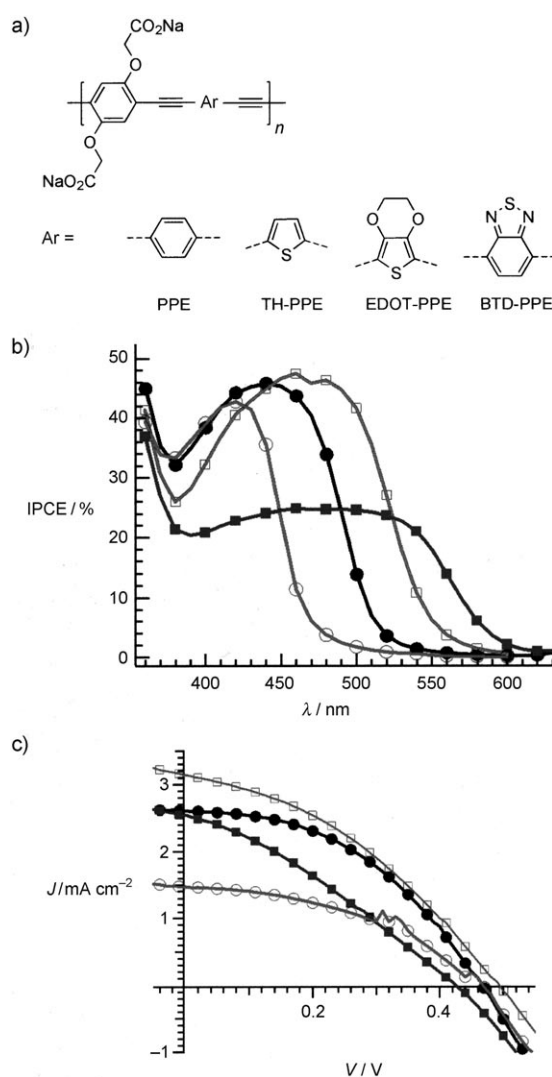


Abbildung 16. a) Strukturen der Wiederholungseinheiten von PPE-CPEs mit variablen Bandlücken, die in Photovoltaik-Einheiten mit TiO₂ kombiniert werden. b) Photoaktionspektren von Solarzellen mit CPE-Sensibilisatoren. c) J-V-Kurven von Solarzellen mit CPE-Sensibilisatoren unter AM-1.5-Bedingungen. (○): PPE; (●): TH-PPE; (□): EDOT-PPE; (■): BTD-PPE. (Aus Lit. [92].)

Elektronenbedarf, sodass die HOMO-LUMO-Lücke eingestellt werden kann; dies führt zu Absorptionsmaxima zwischen 404 und 495 nm. Setzt man TiO_2 -Filme Lösungen dieser CPEs aus, so adsorbieren die Polymere auf der Halbleiteroberfläche. Dabei wird eine Beladung erzielt, die ausreicht, um bei den Wellenlängen, die den Bandlückenmaxima der Polymeren entsprechen, Lichtabsorptionen über 90 % zu ermöglichen. Die TiO_2 /CPE-Filme wurden in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle (dye-sensitized solar cell, DSSC) unter Verwendung eines I_3^-/I^- -Propylencarbonat-Elektrolyts und einer Pt/FTO-Gegenelektrode untersucht. Für jeden CPE passen die Photostrom-Aktionsspektren gut, wobei eine IPCE nahe 50 % am Absorptionsmaximum der CPEs erhalten wurde (Abbildung 16b). Der Photostrom und die Energieumwandlungseffizienz (Abbildung 16c) unter AM-1.5-Bedingungen nehmen in der Reihe $\text{PPE} < \text{TH-PPE} < \text{EDOT-PPE}$ zu, was mit der Rotverschiebung der Polymerabsorption in Einklang ist. Interessant ist die Tatsache, dass IPCE und Energieumwandlungseffizienz der TiO_2 /BTD-PPE-Systeme deutlich kleiner sind als die der anderen CPEs und dass die geringere Effizienz dem Einfangen von Excitonen in Polymeraggregaten zugeschrieben wird, die im Film vorliegen, aber von der TiO_2 -Grenzfläche getrennt sind.

Im Allgemeinen wird die Aggregation bei linearen CPEs durch sterische Wechselwirkungen der Substituenten verhindert sowie durch Konjugationsbrüche, die die Strukturen unterbrechen. Solche unterbrochenen Strukturen können aber auch durch Einbau dreidimensionaler Architekturen wie Dendrimere oder hoch verzweigte Polymere (HBPs) erzeugt werden. HBPs haben gegenüber Dendrimern den Vorteil, dass sie einfach in nur einer Stufe synthetisierbar sind. Im Jahr 2007 untersuchten wir ionische konjugierte hoch verzweigte Polymermaterialien (HBP-CPEs) als Sensibilisatoren für TiO_2 -Photovoltaikzellen.^[59] Beide HBP-CPEs, das anionische **22a** und das kationische **22b** (Schema 8), wurden auf

porösem TiO_2 adsorbiert, sodass Mono- und Doppelschichtfilme entstanden (rote und gelbe Punkte in Abbildung 17a). Die Selbstorganisation durch ionische Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt geladenen HBP-CPEs Materialien nach einer sequenziellen Ablagerung führte zu einer erhöhten Chromophorkonzentration.

Wie anhand der Resultate für IPCE und Energieumwandlung gezeigt wurde, führt die Doppelschichtbildung zu einer erhöhten optischen Dichte und einem effizienteren Lichteinfang als bei Hybridzellen. Es wurde untersucht, ob sich die Abscheidungsreihenfolge (kationischer CPE gefolgt von anionischem CPE oder umgekehrt) auf die Filmeigenschaften und photoelektrochemischen Zelleffizienzen auswirkt. Die Ergebnisse belegen, dass sowohl die IPCE als auch die Gesamtzellleistung für Doppelschichtstrukturen höher ist als für Monoschichtstrukturen (Abbildung 17b) und dass die Ablagerung des anionischen Polymers als erste Schicht die Zellcharakteristik insgesamt minimal verbesserte.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die Synthese, die Eigenschaften und die Anwendungen von organischen konjugierten Polyelektrolyten. In der relativ kurzen Zeit seit der Entdeckung dieser Materialien sind viele Systeme hergestellt und charakterisiert worden. Mögliche Anwendungen reichen von Biosensoren bis hin zu optoelektronischen Funktionseinheiten. Die einzigartigen Eigenschaften der CPEs rühren von deren π -konjugiertem Rückgrat her (z. B. starke und einstellbare Absorption und Photolumineszenz, Halbleitereigenschaften) sowie von der Kombination mit den ionischen Seitengruppen, durch die die Materialien wasserlöslich und aus wässriger Lösung verarbeitbar werden.

Konjugierte Polyelektrolyte weisen ein großes Potenzial hinsichtlich einer Reihe von kommerziellen Anwendungen auf. Ihre Entwicklung wird dadurch erleichtert, dass viele dieser Materialien – wie in den ersten Abschnitten gezeigt wurde – über relativ effiziente und direkte Synthesewege zugänglich sind. Dies legt die Vermutung nahe, dass einige CPEs in Kürze kommerziell erhältlich sein werden. Somit hätten auch Wissenschaftler, die selbst keine Synthesen ausführen, Zugang zu CPEs für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten.

Unserer Meinung nach ist eine der vielversprechendsten Anwendungen für CPEs die Biosensorik für Nucleinsäuren oder in Aktivitätsassays von Enzymen. In bisherigen Arbeiten ging es im Wesentlichen um die Machbarkeit derartiger Assays. Weitere Untersuchungen werden sich auf die Integration der Sensorsysteme in Hochdurchsatz-Screenings konzentrieren müssen, die für die Biotechnologie und Wirkstoff-Forschung typisch sind.

Wir sind fest davon überzeugt, dass CPEs eine der interessantesten und nützlichsten Klassen konjugierter Polymere sind. Nach deutlichen Fortschritten ist die Zeit nun reif für den Einsatz in speziellen Anwendungen auf ausgewählten Gebieten. Dieser Aufsatz hebt einige dieser interessanten Gebiete hervor und weist den Weg zu künftigen Entwicklungen.

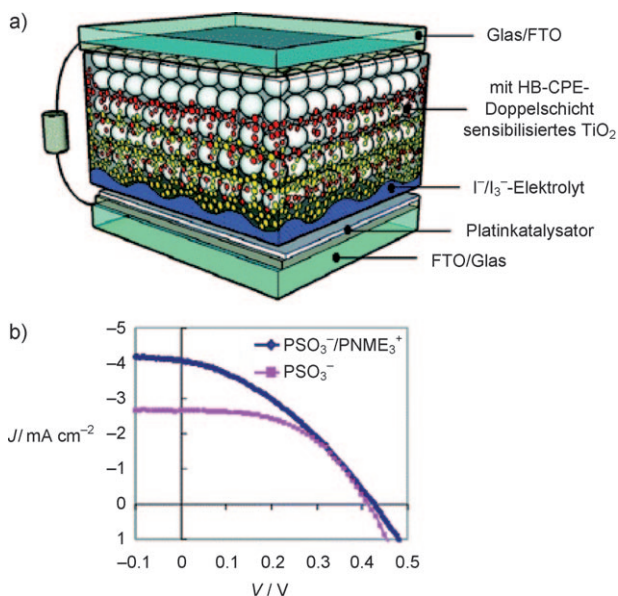


Abbildung 17. a) Aufbau von Solarzellen mit HB-CPE-Sensibilisatoren. b) J - V -Kurven von Mono- und selbstorganisierten Doppelschichten (mit PSO_3^- als erster Schicht) unter AM-1.5-Bedingungen. (Aus Lit. [59].)

Diese Arbeit wurde vom United States Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences (DE-FG-02-96ER14617) unterstützt. K.S.S. und J.R.R. danken den zahlreichen Studenten, Postdoktoranden und Kooperationspartnern, die an ihren CPE-Forschungsprojekten beteiligt waren.

Eingegangen am 7. November 2008
Online veröffentlicht am 14. Mai 2009

Übersetzt von Dr. Markus Hölscher, Aachen

- [1] *Handbook of Conducting Polymers*, Bd. 1, 3. Aufl. (Hrsg.: T. A. Skotheim, J. R. Reynolds), CRC, Boca Raton, FL, **2007**.
- [2] *Handbook of Conducting Polymers*, Bd. 2, 3. Aufl. (Hrsg.: T. A. Skotheim, J. R. Reynolds), CRC, Boca Raton, FL, **2007**.
- [3] M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Synthesis* **2002**, 1293–1309.
- [4] H. A. Ho, A. Najari, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 168–178.
- [5] S. J. Dwight, B. S. Gaylord, J. W. Hong, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16850–16859.
- [6] K. S. Schanze, X. Zhao in *Handbook of Conducting Polymers*, Bd. 1, 3. Aufl. (Hrsg.: T. A. Skotheim, J. R. Reynolds), CRC, Boca Raton, FL, **2007**, S. 14.01–14.29.
- [7] P. Nilsson, O. Inganas in *Handbook of Conducting Polymers*, Bd. 2, 3. Aufl. (Hrsg.: T. A. Skotheim, J. R. Reynolds), CRC, Boca Raton, FL, **2007**, S. 13.01–13.24.
- [8] S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339–1386.
- [9] B. Liu, G. C. Bazan, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4467–4476.
- [10] K. E. Achyuthan, T. S. Bergstedt, L. Chen, R. M. Jones, S. Kumaraswamy, S. A. Kushon, K. D. Ley, L. Lu, D. McBranch, H. Mukundan, F. Rininsland, X. Shi, W. Xia, D. G. Whitten, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2648–2656.
- [11] C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3793–3810.
- [12] A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1858–1859.
- [13] N. S. Sundaresan, S. Basak, M. Pomerantz, J. R. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 621–622.
- [14] J. R. Reynolds, N. S. Sundaresan, M. Pomerantz, S. Basak, C. K. Baker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *250*, 355–371.
- [15] P. Schottland, O. Fichet, D. Teyssie, C. Chevrot, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 7–8.
- [16] C. A. Cutler, M. Bouguettaya, T.-S. Kang, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3068–3074.
- [17] T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7411–7412.
- [18] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357–379.
- [19] I. U. Rau, M. Rehahn, *Polymer* **1993**, *34*, 2889–2893.
- [20] V. Chaturvedi, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2607–2611.
- [21] M. Ueda, M. Yoneda, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 469–475.
- [22] R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 669–676.
- [23] A. D. Child, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1975–1977.
- [24] S. Kim, J. Jackiw, E. Robinson, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, J. Baur, M. F. Rubner, D. Boils, *Macromolecules* **1998**, *31*, 964–974.
- [25] G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehahn, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6962–6965.
- [26] M. Wittemann, M. Rehahn, *Chem. Commun.* **1998**, 623–624.
- [27] B. S. Harrison, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8561–8562.
- [28] Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7017–7018.
- [29] M. B. Ramey, J.-A. Hiller, M. F. Rubner, C. Tan, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, *38*, 234–243.
- [30] S. Shi, F. Wudl, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2119–2124.
- [31] L. Chen, D. W. McBranch, H.-L. Wang, R. Helgeson, F. Wudl, D. G. Whitten, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 12287–12292.
- [32] Z. Gu, Y. Bao, Y. Zhang, M. Wang, Q. Shen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3125–3131.
- [33] Z. Peng, B. Xu, J. Zhang, Y. Pan, *Chem. Commun.* **1999**, 1855–1856.
- [34] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998–1010.
- [35] T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886–4893.
- [36] C. Li, W. T. Slaven IV, V. T. John, S. Banerjee, *Chem. Commun.* **1997**, 1569–1570.
- [37] W. T. Slaven IV, C. Li, Y. Chen, V. T. John, S. H. Rachakonda, *J. Mater. Sci. Pure Appl. Chem.* **1999**, *A36*, 971–980.
- [38] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201–207.
- [39] C. Tan, M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Chem. Commun.* **2002**, 446–447.
- [40] C. Tan, E. Atas, J. G. Muller, M. R. Pinto, V. D. Kleiman, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13685–13694.
- [41] M. R. Pinto, B. M. Kristal, K. S. Schanze, *Langmuir* **2003**, *19*, 6523–6533.
- [42] J. K. Mwaura, X. Zhao, H. Jiang, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6109–6111.
- [43] X. Zhao, K. S. Schanze, *Langmuir* **2006**, *22*, 4856–4862.
- [44] Y. Liu, K. Ogawa, K. S. Schanze, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 150–158.
- [45] M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 7505–7510.
- [46] Y. Liu, K. S. Schanze, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8605–8612.
- [47] Y. Liu, K. S. Schanze, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 231–239.
- [48] X. Zhao, M. R. Pinto, L. M. Hardison, J. Mwaura, J. Müller, H. Jiang, D. Witker, V. D. Kleiman, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6355–6366.
- [49] K. Haskins-Glusac, M. R. Pinto, C. Tan, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14964–14971.
- [50] B. Liu, W. Yu, Y. Lai, W. Huang, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4975–4982.
- [51] B. S. Gaylord, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 896–900.
- [52] F. Huang, L. Hou, H. Wu, X. Wang, H. Shen, W. Cao, W. Yang, Y. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9845–9853.
- [53] H. D. Burrows, V. M. M. Lobo, J. Pina, M. L. Ramos, J. Seixas de Melo, A. J. M. Valente, M. J. Tapia, S. Pradhan, U. Scherf, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7425–7427.
- [54] M. Knaapila, L. Almasy, V. M. Garamus, C. Pearson, S. Pradhan, M. C. Petty, U. Scherf, H. D. Burrows, A. P. Monkman, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10248–10257.
- [55] R. N. Brookins, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3524–3526.
- [56] S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095–6097.
- [57] S. Wang, J. W. Hong, G. C. Bazan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1907–1910.
- [58] B. Zhu, Y. Han, M. Sun, Z. Bo, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4494–4500.
- [59] P. Taranekekar, Q. Qiao, H. Jiang, I. Ghiviriga, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8958–8959.
- [60] H. Jiang, X. Zhao, K. S. Schanze, *Langmuir* **2006**, *22*, 5541–5543.
- [61] P. Kaur, H. Yue, M. Wu, M. Liu, J. Treece, D. H. Waldeck, C. Xue, H. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8589–8596.
- [62] H. Jiang, X. Zhao, K. S. Schanze, *Langmuir* **2007**, *23*, 9481–9486.
- [63] C. Tan, M. R. Pinto, M. E. Kose, I. Ghiviriga, K. S. Schanze, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1208–1212.

- [64] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, 277, 1793–1796.
- [65] R. B. Prince, J. G. Saven, P. G. Wolynes, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3114–3121.
- [66] S. Lahiri, J. L. Thompson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11315–11319.
- [67] Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12593–12602.
- [68] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2. Aufl., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**.
- [69] J. G. Müller, E. Atas, C. Tan, K. S. Schanze, V. D. Kleiman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4007–4016.
- [70] D. L. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 49–53.
- [71] B. S. Gaylord, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 10954–10957.
- [72] O. R. Miranda, C. C. You, R. Phillips, I. B. Kim, P. S. Ghosh, U. H. F. Bunz, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9856–9857.
- [73] L. L. An, S. Wang, D. B. Zhu, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1601–1606.
- [74] F. D. Feng, Y. L. Tang, F. He, M. H. Yu, X. R. Duan, S. Wang, Y. H. Li, D. B. Zhu, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3490–3495.
- [75] F. D. Feng, Y. L. Tang, S. Wang, Y. L. Li, D. B. Zhu, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8028–8032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7882–7886.
- [76] F. He, Y. L. Tang, M. H. Yu, S. Wang, Y. L. Li, D. B. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 91–94.
- [77] Y. L. Tang, F. Teng, M. H. Yu, L. L. An, F. He, S. Wang, Y. L. Li, D. B. Zhu, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 703–705.
- [78] F. He, F. Feng, S. Wang, Y. L. Li, D. B. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3702–3707.
- [79] X. Zhao, Y. Liu, K. S. Schanze, *Chem. Commun.* **2007**, 2914–2916.
- [80] N. DiCesare, M. R. Pinto, K. S. Schanze, J. R. Lakowicz, *Langmuir* **2002**, 18, 7785–7787.
- [81] C. J. Yang, M. Pinto, K. Schanze, W. Tan, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2572–2576.
- [82] O. Onitsuka, A. C. Fou, M. Ferreira, B. R. Hsieh, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 4067–4071.
- [83] J. W. Baur, S. Kim, P. B. Balanda, J. R. Reynolds, M. F. Rubner, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1452–1455.
- [84] W. Ma, P. K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 274–277.
- [85] C. Hoven, R. Yang, A. Garcia, A. J. Heeger, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10976–10977.
- [86] R. Yang, Y. Xu, X.-D. Dang, T.-Q. Nguyen, Y. Cao, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3282–3283.
- [87] J. C. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83, 273–292.
- [88] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474–1476.
- [89] *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization* (Hrsg.: J. C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci), Springer, Berlin, **2003**.
- [90] J. W. Baur, M. F. Durstock, B. E. Taylor, R. J. Spry, S. Reulbach, L. Y. Chiang, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1547–1548.
- [91] J. K. Mwaure, M. R. Pinto, D. Witker, N. Ananthakrishnan, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Langmuir* **2005**, 21, 10119–10126.
- [92] H. Jiang, X. Zhao, A. H. Shelton, S. H. Lee, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 381–387.