

Konjugierte Leiterpolymere
und
amphiphile Triaden

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von

Marvin Timon Unruh

geb. in Gießen, Deutschland

Wuppertal 2023

Der Weg ist das Ziel.

Konfuzius

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2019 bis März 2023 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. Ullrich Scherf* angefertigt.

1. Gutachter: *Prof. Dr. Ullrich Scherf (Bergische Universität Wuppertal)*

2. Gutachter: *Prof. Dr. Michael W. Tausch (Bergische Universität Wuppertal)*

Dissertation eingereicht am 21.12.2023.

Abstract

This thesis describes the synthesis, analysis and discussion of novel UV-active fluorescence ladder polymers and the synthesis of low molecular weight compounds for novel organic solar cell architectures.

The first part focuses the synthesis of different monomers, which are used in Suzuki-polycondensation reactions to build up precursor polyketones. These polymers are cyclized to ladder polymers catalyzed by KO^tBu and DMF, a method first used by *Wetterling*. As starting material for the monomers anthracene and thiophene cores were used. The anthracene-based polymer has interesting optical features like sharp absorption bands, defined vibronic fine structures in absorption and photoluminescence, and relatively small Stokes shifts between absorption and emission (21 nm). There is also an intramolecular on-chain energy transfer occurring, due to which the chromophores in the ladder polymer behave like *J*-aggregates. DFT calculations show the existence of different stable conformers already for a model with a few repeat units. This relatively high flexibility is reflected in the optical spectra.

The second part focuses on synthesis of low molecular weight compounds, which should be used for an assembly into a molecule triade. This triade should have an acceptor-, a donor- and a spacer part. The target triade should self-assemble into ordered aggregates that work as a photoactive layer in an organic solar cell. For the acceptor part, a modified perylene diimide (PDI) unit was chosen. To test the possibility of solid-state self-assembly an amphiphilic PDI was synthesized. Via DSC and XRD the formation of a liquid-crystalline phase and a double layer was detected which is a first indication for the expected self-assembly. After that the synthesis of an amphiphilic terylene diimide which should perform as the donor part was started. However, the use of non-polar, non-branched alkyl chains together with polar oligoethylene glycol chains (OEG) had a negative effect on the solubility and thus made purification difficult. The potential spacer unit was synthesized via a literature-known route.

The reason for the use of moderately long, non-branched sidechains is for the later planned application in solar cells, where long chains could avoid the building of double layers. Because of the solubility problems the finally planned triade could not be assembled until now.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt Synthese, Struktur, Analyse und Diskussion der Eigenschaften neuartiger UV-aktiver und fluoreszierender Leiterpolymere und die Synthese von niedermolekularen Verbindungen für eine mögliche Anwendung in organischen Solarzellen.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von verschiedenen Monomeren, welche anschließend in einer Suzuki-Kupplungsreaktion zu einem Precursor-Polyketon umgesetzt wurden. Danach wurden diese Polymere mittels Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylformamid (DMF) zu dem entsprechenden Leiterpolymer zyklisiert. Diese Methode wurde von *Wetterling* erstmals für die Herstellung von Leiterpolymeren benutzt. Als Monomere wurden Anthracen-basierte und Thiophen-basierte Derivate hergestellt. Die Anthracen-basierten Polymere weisen sehr interessante optische Eigenschaften auf, da sie über scharfe Absorptionskanten, aufgelöste Feinstrukturen in der Photolumineszenz und relativ kleine Stokes-Verschiebungen (21 nm) verfügen. Es gibt zusätzlich einen intramolekularen Energietransfer, aufgrund dessen die lokalisierten Chromophore im Leiterpolymer sich wie *J*-Aggregate verhalten. Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) von diesem Polymer ergaben für wenige Wiederholungseinheiten bereits viele verschiedene Konformere und somit eine relativ hohe Flexibilität im Polymerrückgrat, welches ein Grund für die größeren Stokes-Verschiebungen im Vergleich zu anderen Leiterpolymeren ist.

Der zweite Teil dieser Arbeit beinhaltet die Synthese von niedermolekularen Verbindungen, welche auf deren Zusammenbau zu einer Molekül-Triade abzielen. Diese soll aus einem Akzeptor-, einem Donor- und einem Spacer-Teil bestehen. Bei erfolgreicher Synthese soll diese Triade als photo-aktive Schicht in einer organischen Solarzelle dienen. Als Akzeptor-Einheit soll ein Perylendiimid (PDI)-Baustein verwendet werden. Daher wurde zunächst ein amphiphiles PDI hergestellt, um dessen mögliche Selbstassemblierung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) zu überprüfen. Nach der erfolgreichen Synthese wurde die Ausbildung einer flüssig-kristallinen Phase in einer Doppelschicht-Struktur beobachtet. Anschließend wurde die Synthese eines entsprechenden Terylendiimids (TDI) angestrebt, welches in der Triade als Donor-Part dienen soll. Durch die Verwendung von unpolaren, nicht-verzweigten Alkylketten und polaren Oligoethylenglykol-Ketten (OEG) wurde die Löslichkeit der Amphiphile negativ beeinflusst und damit deren Aufreinigung erschwert. Die Synthese der potenziellen Spacer-Einheit erfolgte über eine Literatur-bekannt Route und konnte erfolgreich absolviert werden.

Der Grund für die Verwendung von relativ kurzen Alkylketten liegt an der späteren Solarzell-Anwendung, da durch große, sterisch anspruchsvolle Seitenketten die Ausbildung von Doppelschichten behindert werden sollte. Hierdurch treten aber Löslichkeitsprobleme auf, was einen abschließenden Zusammenbau der Triade im Rahmen dieser Arbeit nicht ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

1.	Konjugierte Leiterpolymere	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Motivation und Strategie	13
1.3	Diskussion und Ergebnisse.....	16
1.4	Zusammenfassung und Ausblick	56
2	Amphiphile Triaden für organische Solarzellen	59
2.1	Einleitung	59
2.2	Motivation und Strategie	63
2.3	Diskussion und Ergebnisse.....	67
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	79
3	Experimenteller Teil.....	80
3.1	Allgemeine Methode	80
3.2	Geräte und Parameter	82
3.3	Synthese der Anthracen-basierten Monomere	84
3.4	Synthese der Phenylen-basierten Diketon-Monomere	87
3.5	Synthese der Thiophen-basierten Monomere	95
3.6	Synthese der Modellverbindungen.....	102
3.7	Polymer-Synthese.....	104
3.8	Synthese der Perylen-Derivate	117
3.9	Synthese der Terrylendiimid-Derivate	120
3.10	Synthese der potenziellen Spacer-Einheit	125
4	Anhang	133
4.1	Abkürzungsverzeichnis	133
4.2	Literaturverzeichnis.....	138
4.3	Publikationen.....	144
4.4	Danksagung	145

1. Konjugierte Leiterpolymere

1.1 Einleitung

Im Gegensatz zu den meisten anderen Polymeren sind die Monomereinheiten von Leiterpolymeren nicht über eine sondern über zwei oder drei Bindungsstränge miteinander verknüpft (s. Abbildung 1).^[1,2] Dabei können die Wiederholungseinheiten sowohl durch kovalente als auch durch nicht kovalente Bindungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Liganden-Koordination, Ionenpaar-Bindungen oder van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten werden. Weiter kann die entstehende Ringstruktur konjugiert oder nicht konjugiert vorliegen.^[3,4] Bereits vor gut 100 Jahren hat Herrmann Staudinger, der als Vater der makromolekularen Chemie gilt, eine Möglichkeit zur Herstellung von Leiterpolymeren gesehen.^[5,6]

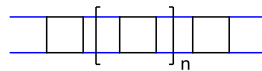


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Leiterpolymers.

Die Forschungen zu Leiterpolymeren werden seit Beginn von dem Ziel der potenziellen Verbesserungen von thermischen, chemischen, photochemischen und mechanischen Eigenschaften bzw. Stabilitäten im Vergleich zu einsträngigen Polymeren getrieben. Weiter werden bei konjugierten Leiterpolymeren (**cLP**) durch die Elektronendelokalisierung und die planaren π -Konfigurationen verbesserte Eigenschaften erwartet. Dazu gehören optische Nichtlinearitäten, erhöhte Ladungsträgermobilitäten und verbesserte optoelektronische Eigenschaften.^[7-10]

Das erste konjugierte Leiterpolymer wurde 1966 von Van Deusen *et al.* mittels Polykondensation von zwei tetra-funktionalisierten Monomeren in Polyphosphorsäure-Lösung hergestellt.^[11] Das Poly(benzimidazobenzophenanthrolin) (**BBL**) gilt als sehr schwer löslich, kann aber in starken Säuren gelöst werden. Das Polymer kann als statistisches Copolymer aus *cis*- und *trans*-konfigurierten Wiederholungseinheiten gesehen werden (s. Abbildung 2).^[12,11]

Im Vergleich zu anderen konjugierten Leiterpolymeren dieser Zeit weist **BBL** eine hohe thermische und oxidative Stabilität gegenüber Sauerstoff auf. Weiter konnten die ersten organisch-elektronischen Anwendungen für ein konjugiertes Leiterpolymer aufgezeigt werden.^[13,14]

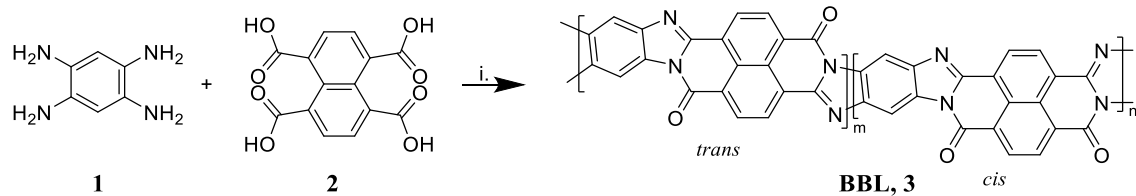


Abbildung 2: Van Deusens einstufige Polykondensation des BBLs
i. Polyphosphorsäure, 300 °C.

Anhand des Beispiels von **BBL** kann bereits eine der Herstellungsmethoden für **cLPs** aufgezeigt werden. Diese Methode besteht aus einer Einstufen-Leiterpolymerbildung mittels Polykondensation. Dabei werden zwei tetra-funktionalisierte Monomere unter gleichzeitiger Bildung aller Bindungen polymerisiert. Hierbei kann es zu Defekten im Polymerrückgrat und Problemen bei der Löslichkeit mit fortschreitender Polymerisation kommen. Eine zweite Methode besteht aus einem zweistufigen Prozess. Dabei wird zunächst ein einsträngiges Precursorpolymer mittels Polymerisation in Lösung hergestellt und anschließend eine „Verleiterung“ bzw. ein „zipping up“ durchgeführt (s. Abbildung 3).^[9,12]

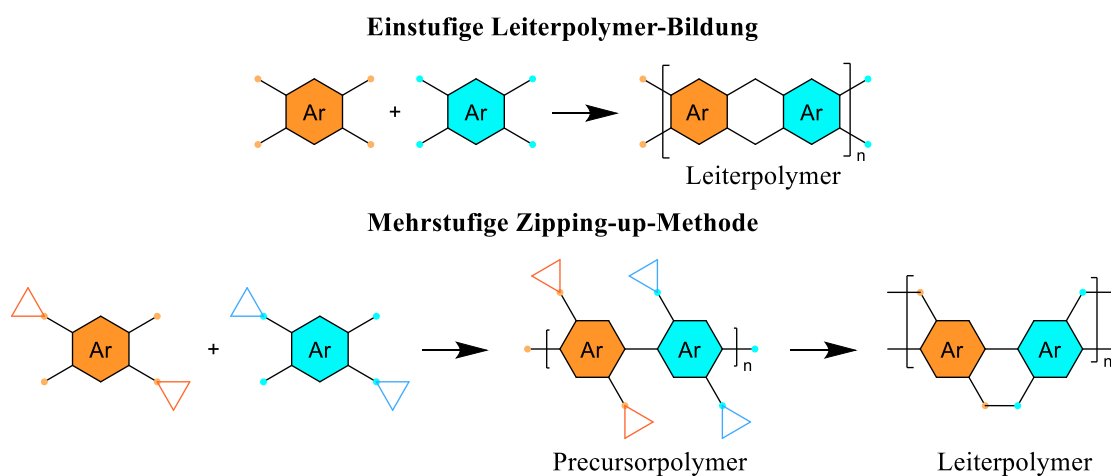


Abbildung 3: Mögliche Methoden zur Leiterpolymer-Synthese mit farblicher Markierung der funktionellen Gruppen
Oben: Einstufiges System
Unten: Mehrstufiges System mit Precursorpolymer und anschließender Verleiterung.

1.1.1 Unterschiedliche Reaktionsarten für die Verleiterung

Für die Verleiterung gibt es viele verschiedene Methoden, die seit 1990 entwickelt wurden. Zunächst wird bei allen ein linear konjugiertes Polymer gebildet, welches dann durch unterschiedliche Verfahren durch die entsprechenden funktionellen Gruppen zu einem **cLP** unter Ringschluss umgesetzt wird.^[9]

Es sollen hier vier unterschiedliche Reaktionsarten für die Verleiterung gezeigt werden. Als erstes soll auf die **elektrophile aromatische Substitution** eingegangen werden. Diese wurde erstmals von Scherf und Müllen mittels Friedel-Crafts-Alkylierung eines Alkohols mit dem benachbarten Phenylring durchgeführt.^[15] Durch die Veränderungen des Polymerrückgrats mit verschiedenen Comonomeren konnten die Löslichkeit und die optoelektronische Eigenschaften hin zu verbesserten Verarbeitungsmöglichkeiten angepasst werden.^[16,17] Eine weitere elektrophile aromatische Substitution wurde von Swager und Goldfinger entwickelt. Bei diesem Verfahren erfolgt eine Anellierung von Alkin-Substituenten mit dem Phenyl-Polymerrückgrat unter stark sauren Bedingungen.^[18]

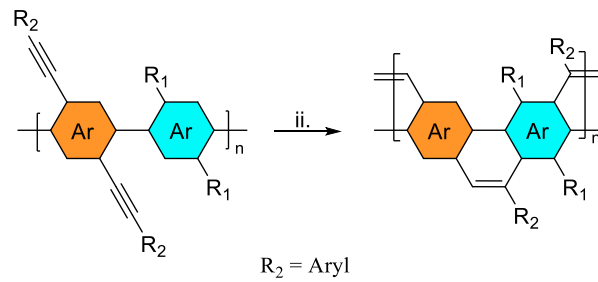
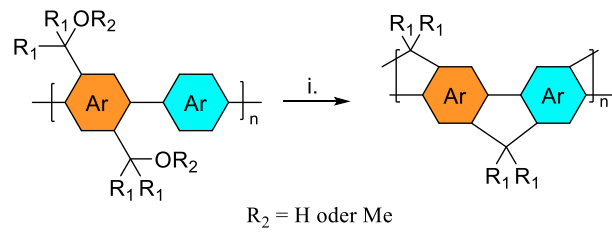
Ein weiteres Verfahren stellt die Herstellung einer **Schiffschen Base** mittels Kondensation dar, welche zu einem konjugierten System umgesetzt wird. Dabei werden für die Synthese des Precursor-Polymers ein Diamin und ein Diketon als Monomere verwendet. Bei der Kondensation reagiert eine Aminogruppe mit einer Ketogruppe unter stark sauren Bedingungen und es entsteht eine Iminbindung.^[19] Durch die Weiterentwicklung der verwendeten Monomere und der Nutzung von geschützten Aminen konnten die Ausbeuten auf über 90% für die Kondensation angehoben werden.^[20]

Ein drittes Verfahren stellt die Anwendung einer **Ringschlussmetathese** des Precursorpolymers dar. Diese Polymere verfügen über Vinylgruppen an den Phenylringen des Polymerrückgrats, welche eine thermodynamisch kontrollierte Metathese erlauben. Es werden **cLP** hergestellt, die weniger als einen Defekt pro Polymerkette aufweisen und über eine gute Löslichkeit verfügen.^[21,22]

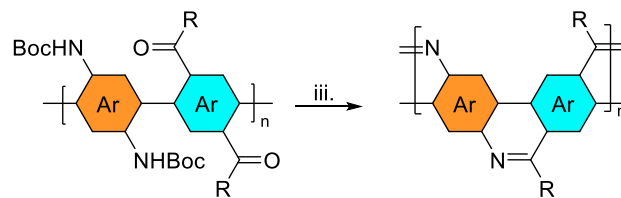
Einen Spezialfall der **cLP** stellen die Kohlenstoffnanobänder (graphene nanoribbons, GNRs) dar. Diese können mittels **Scholl-Reaktion** unter Verwendung von Lewis-Säuren aus Precursorpolymeren hergestellt werden. Beim Aufbau der **GNRs** gibt es verschiedene Ansätze, wobei durch die Größe, die Topografie, die Kantenstruktur und die Wahl der Substituenten der GNRs deren Bandlücke und die elektronischen Eigenschaften verändert werden können.^[23]

Als ein weiterer natürlicher Spezialfall eines Leiterpolymers kann die **DNA (Desoxyribonukleinsäure)** angesehen werden. Sie besteht aus zwei Strängen, die über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den korrespondierenden Basenpaaren zusammengehalten werden. Es bildet sich als Sekundärstruktur eine doppelsträngige Helix aus.^[24] Der Aufbau von helikalen, chiralen Strukturen von Leiterpolymeren stellt ein aktuelles Forschungsthema dar, welches mit verschiedenen Ansätzen verfolgt wird.^[25,26]

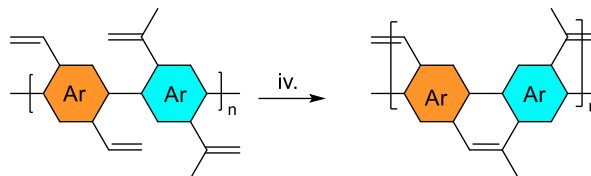
1. Elektrophile aromatische Substitution



2. Schiffsche Base mittels Kondensation



3. Ringschlussmetathese



4. Scholl-Reaktion

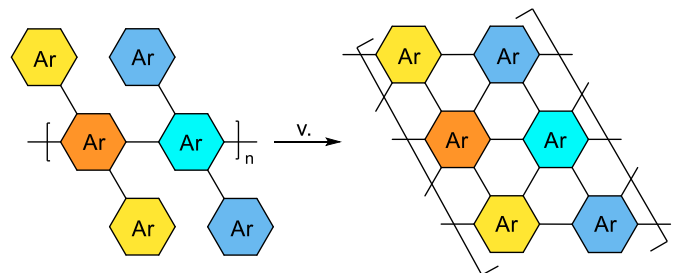


Abbildung 4: Verschiedenen Reaktionsarten zur Verleitung von Precursorpolymeren hin zu konjugierten Leiterpolymeren
i. BF_3OEt_2 ; ii. TFA; iii. TFA; iv. Grubbs II; v. FeCl_3 .^[12]

1.1.2 Mehrstufenmethode zur kontrollierten Herstellung von cLP

Wie bereits aus der großen Anzahl an möglichen Verleiterungsreaktionen des Precursorpolymers hervorgeht, bietet der Ansatz der Mehrstufenmethode eine Vielzahl von Möglichkeiten zur kontrollierten Herstellung von cLP. Wie bei allen organischen Synthesen ist es bei Polymerreaktionen umso wichtiger, dass die Reaktionen quantitativ und ohne Nebenreaktionen ablaufen, da mögliche Defekte in den Polymerstrukturen nachträglich nicht korrigiert werden können. Defekte im Polymer können erhebliche Einflüsse auf die optoelektronischen und andere Eigenschaften wie Löslichkeiten oder Ladungstransporteigenschaften haben. Die Herstellung von Precursorpolymeren hat viele Vorteile. So ist die Synthese durch die bessere Löslichkeit und die besseren Analysemöglichkeiten vereinfacht und es können höhere Molekulargewichte erreicht werden. Weiter können durch die Wahl der Monomere die späteren Eigenschaften des cLPs beeinflusst werden.^[3]

Im Jahr 1991 wurde das erste vollständig planarisierte Poly(*para*-phenylene) Leiterpolymer (**LPPP**) synthetisiert und publiziert. Es verfügt über Methylen-Verbrückungen zwischen den *para*-Phenylene-Wiederholungseinheiten im konjugierten Polymerrückgrat.^[15] Die Herstellung des Precursorpolymers erfolgt über eine Suzuki-Kreuzkupplung der Monomere 2,5-Dihexyl-1,4-phenyldiboronsäure und 1,4-Bis(4'-decylbezoyl)-2,5-dibrombenzol. Das entstehende Polymer ist ein einsträngiges Polyketon, welches anschließend zu Alkohol-Gruppen reduziert wird. Diese Reaktion geschieht entweder durch Lithiumaluminiumhydrid (**LPPP**-Synthese), durch Addition von Methyllithium (**MeLPPP**-Synthese) oder Phenyllithium (**PhLPPP**-Synthese). Um das endgültige Leiterpolymer zu erhalten, erfolgt eine Friedel-Crafts-artige Zyklisierung (s. Abbildung 5).^[8,15,27,28]

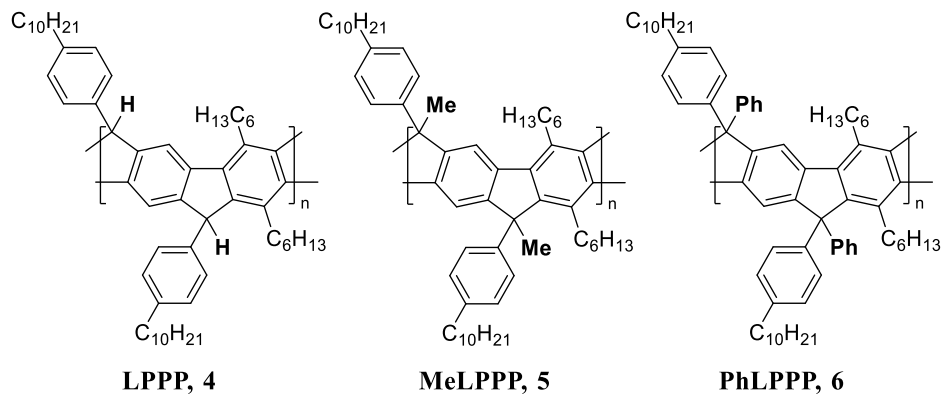


Abbildung 5: Strukturen der unterschiedlichen LPPPs.

Die Synthese des **MeLPPPs** ist in Abbildung 6 gezeigt. Für eine verbesserte Löslichkeit, werden insgesamt vier Alkyl-Ketten (Hexyl oder Decyl) pro Wiederholungseinheit eingeführt. Es können zahlengemittelte Molekulargewichte M_n von über 20.000 g/mol erreicht werden. Es konnte in Untersuchungen von Scherf *et al.* festgestellt werden, dass die Werte der Polystyrol (PS)-geeichten Gelpermeationschromatographie-Messungen (GPC) um etwa einen Faktor von 1,7 bis 2,0 größer sind als die realen Werte. Dies liegt in der Kalibrierung mit Polystyrol als Standard und nicht in dem konkreten Leiterpolymer begründet. Durch die erhöhte Steifigkeit der **cLP** und die Möglichkeit zur Ausbildung von Aggregaten kann es aber zu Verfälschungen kommen. Eine Auswertung der Molekulargewichte mit Hilfe von **SLS** (Statische Lichtstreuung) oder **MALLS** (Mehrwinkel-Laser-Lichtstreuung) sind genauer, haben aber auch eigene Schwierigkeiten bzw. Fehleranfälligkeiten.^[29]

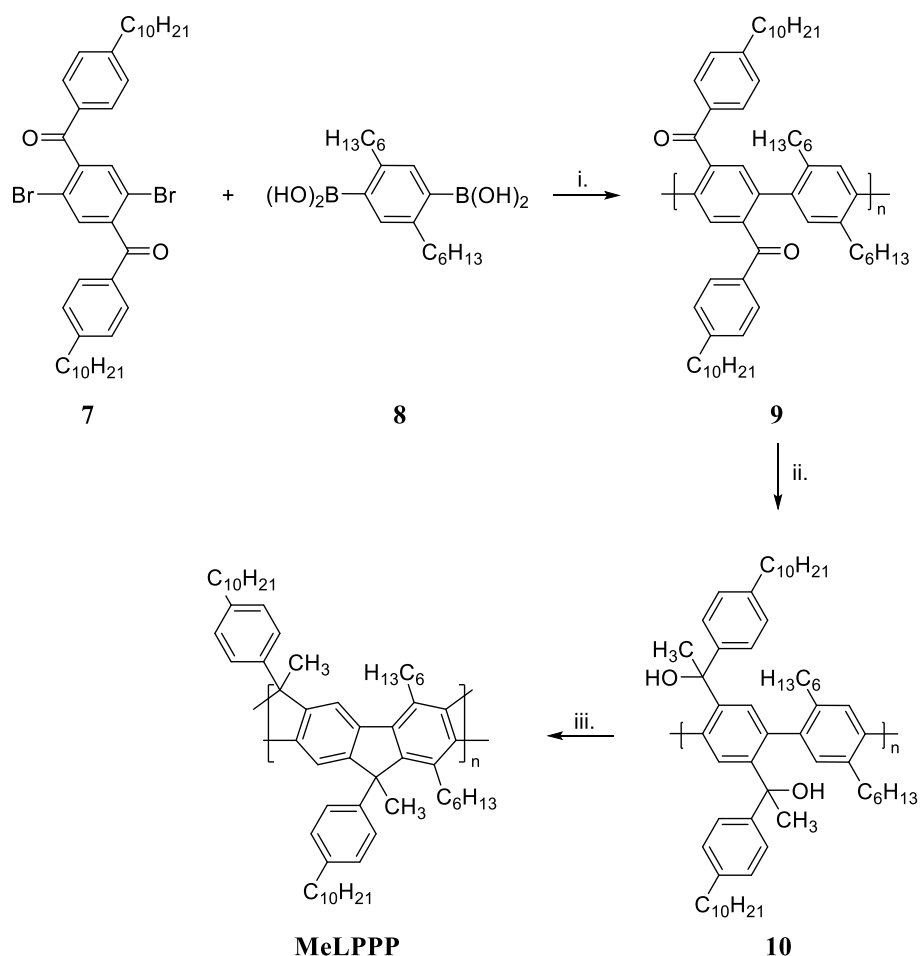


Abbildung 6: MeLPPP-Synthese nach Scherf und Müllen
 i. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol/ H_2O ; ii. CH_3Li ; iii. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.^[28]

Durch die hohe Steifigkeit des **MeLPPP** weist es typische optische Eigenschaften auf. Es gibt wenig geometrische Veränderung bei dem Wechsel vom Grund- in den angeregten Zustand. Daher sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren spiegelbildlich zueinander und es gibt einen geringen Stokes-Shift (4 nm). Da es sich bei **MeLPPP** um ein nicht-polares Polymer handelt, gibt es keine Einflüsse durch die Lösemittel-Polarität.^[30,31]

Durch die Variation der Monomere kann eine Veränderung im Polymerrückgrat und damit auch in den Eigenschaften erzeugt werden. Eine Unterbrechung der π -Konjugation im Rückgrat kann durch die Einführung eines *meta*-substituierten Monomers erfolgen. Dabei wird das Monomer **7**, welches bei der vorher beschriebenen Synthese ein *para*-Substitutionsmuster hatte, durch das Monomer mit dem *meta*-Substitutionsmuster ersetzt (**LPPMP**). Trotz der Unterbrechung bleibt ein gewisses Maß an elektronischen Wechselwirkungen in der Hauptkette bestehen.^[32] Bei der Einführung eines 2,5-Thiophens wird ebenfalls ein **cLP** (**LPPPT**) gebildet,

welches ein bathochrom-verschobenes langwelliges Absorptionsband im Vergleich zu **MeLPPP** aufweist (s. Abbildung 7).^[33]

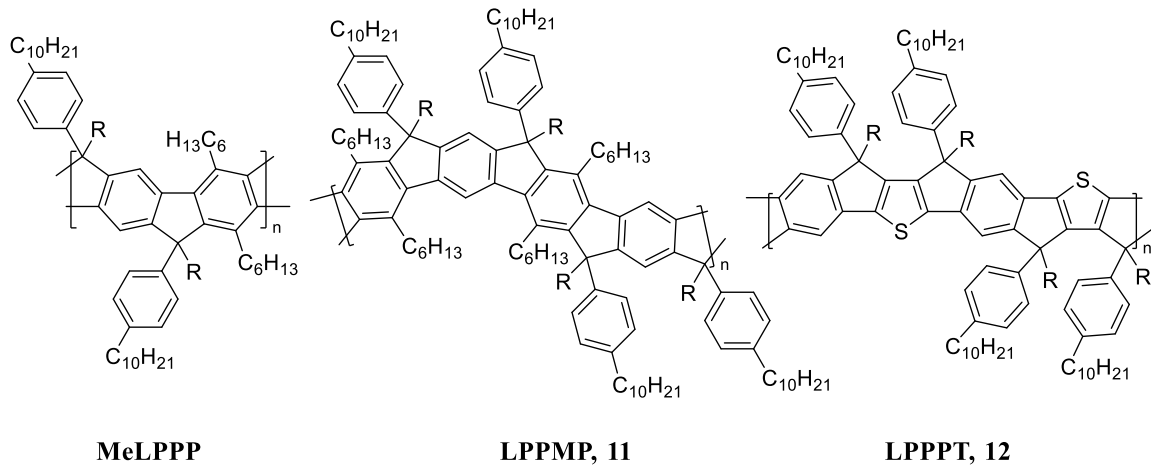


Abbildung 7: Variationen im Polymerrückgrat durch Austausch von Monomeren (R = Me oder H).^[32,33]

1.1.3 Vinyl-verbrückte Phenyl-Leiterpolymere

Eine weitere Klasse von **cLP** sind die vinyl-verbrückten Phenyl-Leiterpolymere. Die auch als Polypentaphene bezeichneten Polymere weisen alternierende Vinylbrücken auf und können als erstes Beispiel für die Synthese von kleinen Kohlenstoffnanobändern gesehen werden.^[34,35] Chmil und Scherf stellten eine der ersten solcher Polymere über eine reduktiv verlaufende Yamamoto-artige Homopolymerisation von 2,5-Dibrom-1,4-dibenzoylbenzol **13** mit Ni(COD)₂ her. Die anschließende Zyklisierung verläuft über die benachbarten Keto-Gruppen mit Hilfe von *in situ*-generiertem Bortrisulfid B₂S₃ (s. Abbildung 8).^[35]

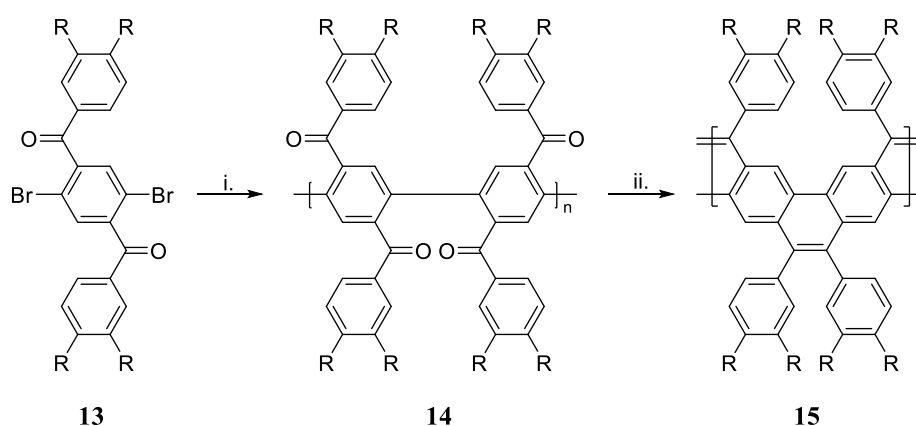


Abbildung 8: Synthese des Polypentaphens nach Chmil und Scherf mittels Yamamoto-Kupplung und anschließender Verleiterung

i. COD, bipy, Ni(COD)₂, DMF, 60 °C, 70 h; ii. *in situ* B₂S₃, C₂H₂Cl₄, 115 °C, 12 h; (R = O-*n*-hexyl).^[35]

Um die Synthese der Polypentaphene zu verbessern, wurde ein Polymersystem entwickelt, welches im Precursorpolymer sowohl über eine Keto- als auch über eine C–H-aktive Benzylgruppe verfügt. Für die Herstellung wurde eine Suzuki-Kupplung mit AA/BB-Typ Monomeren in der Mikrowelle durchgeführt, wobei das Benzyl-Monomer über eine Diboronsäureesterfunktion und das Benzoyl-Monomer über die Dibrom-Funktionalität verfügt.^[36] Für die anschließende Verleiterung wurde ein Reaktionssystem aus Kalium-*tert*-butanolat und DMF als Katalysator und Lösemittel verwendet.^[37] Mit dieser Synthese-Route konnten gut lösliche Polymere mit sehr viel weniger strukturellen Defekten und einem Molekulargewicht M_n von bis zu 15.000 g/mol hergestellt werden (s. Abbildung 9).^[38]

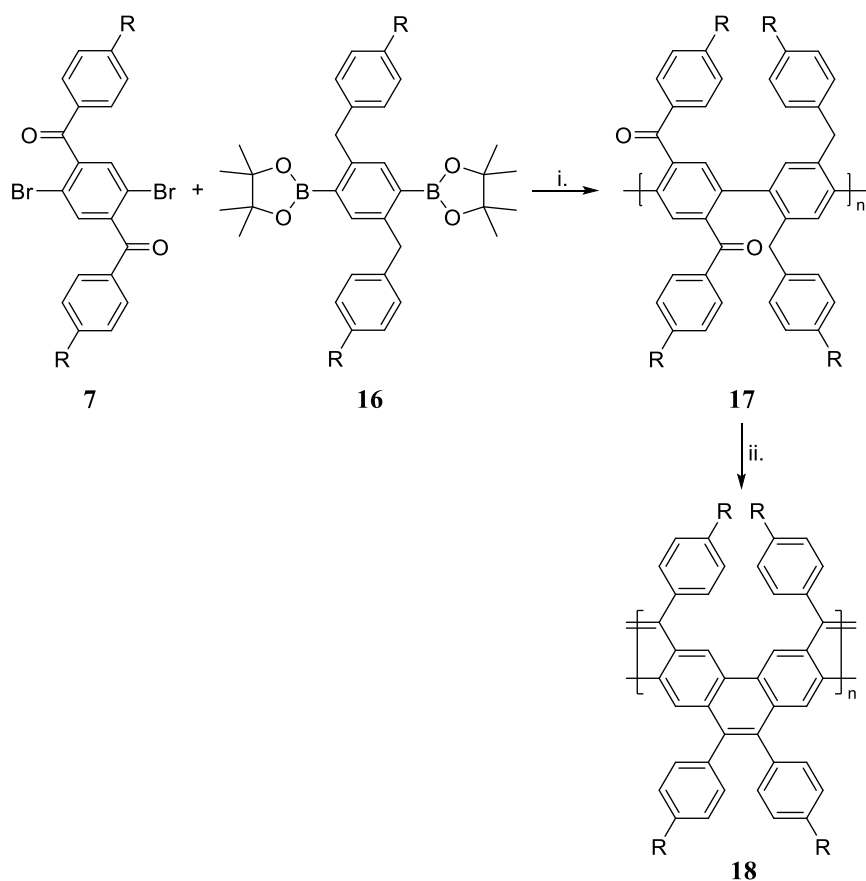


Abbildung 9: Synthese des Poly(pentaphenyls) nach Wetterling mittels Suzuki-Kupplung und anschließender Verleiterung
 i. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol/ H_2O , 80°C , 3 d; ii. $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$, DMF, 80°C , 16 h; (R = decyl).^[38]

Die langwellige Absorptionsbande des Polymers wird bei 475 nm in einer Dichlormethan-Lösung beobachtet, wobei deren Intensität als Absorptionsschulter nur sehr schwach ausgeprägt ist. Das korrespondierende Emissionsbande (0-0) wird bei 477 nm und somit mit einem kleinen Stokes-Shift beobachtet. Der Unterschied zu den LPPP-Polymeren liegt in der Struktur des Polymerrückgrats. Bei diesem Polymer ist das π -Elektronensystem in einer 2D-Struktur delokalisiert. Bei den LPPP-Polymeren ist die Delokalisierung eher auf eine 1D-Struktur zurückzuführen. Ein ähnliches Verhalten kann auch bei entsprechenden Modellverbindungen auf Oligomer-Basis beobachtet werden.^[39]

Die Anwendungsbereiche der verschiedenen im vorherigen Text beschriebenen Polymere sind sehr vielfältig. So können LPPPs zum Beispiel als blaue organische Leuchtdioden oder organische Laser eingesetzt werden. OLEDs, welche LPPP als aktive Schicht nutzen, weisen auf Grund von wenigen Defekten nahezu identische Photolumineszenz- und Elektrolumineszenzspektren auf.^[40-43] Weiter sind Verwendungen in Exiton-Polariton-Bose-

Einstein-Kondensaten (BEK, englisch: BEC), also in speziellen Mikrokavitäten und bei Raumtemperatur, möglich.^[44,45]

1.2 Motivation und Strategie

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit soll voranging die Entwicklung, Synthese und Analyse konjugierter Leiterpolymeren behandelt werden. Als Ausgangspunkt sollen die zuvor beschriebenen Polypentaphen-Polymere von Chmil, Scherf und Wetterling dienen.^[35,38]

Die Gruppe um Mastalerz hat sich intensiv mit der Herstellung und Analyse von verschiedenen Verbindungen beschäftigt, die einen Ansatzpunkt zur Weiterentwicklung und zur Umsetzung zu Leiterpolymeren bieten. Mastalerz und Mitarbeiter haben zunächst über eine C–C-Verknüpfung, 9,10-Dihydroanthracen (**21**) mit Aldehyd **22** umgesetzt und anschließend in einer Kondensation zum konjugierten, aromatischen Oligomer **24** umgesetzt. Hierbei wird, wie in Abbildung 10 rot markiert, ein polycyclisches, aromatisches Rückgrat gebildet. Diese Art von Verbindung wird zu der Klasse der Acene, Oligoacene bzw. Polyacene (**25**) gezählt. Im Vergleich zu den Polypentaphen-Polymeren fehlt die gewinkelte Struktur im Rückgrat.^[46–48]

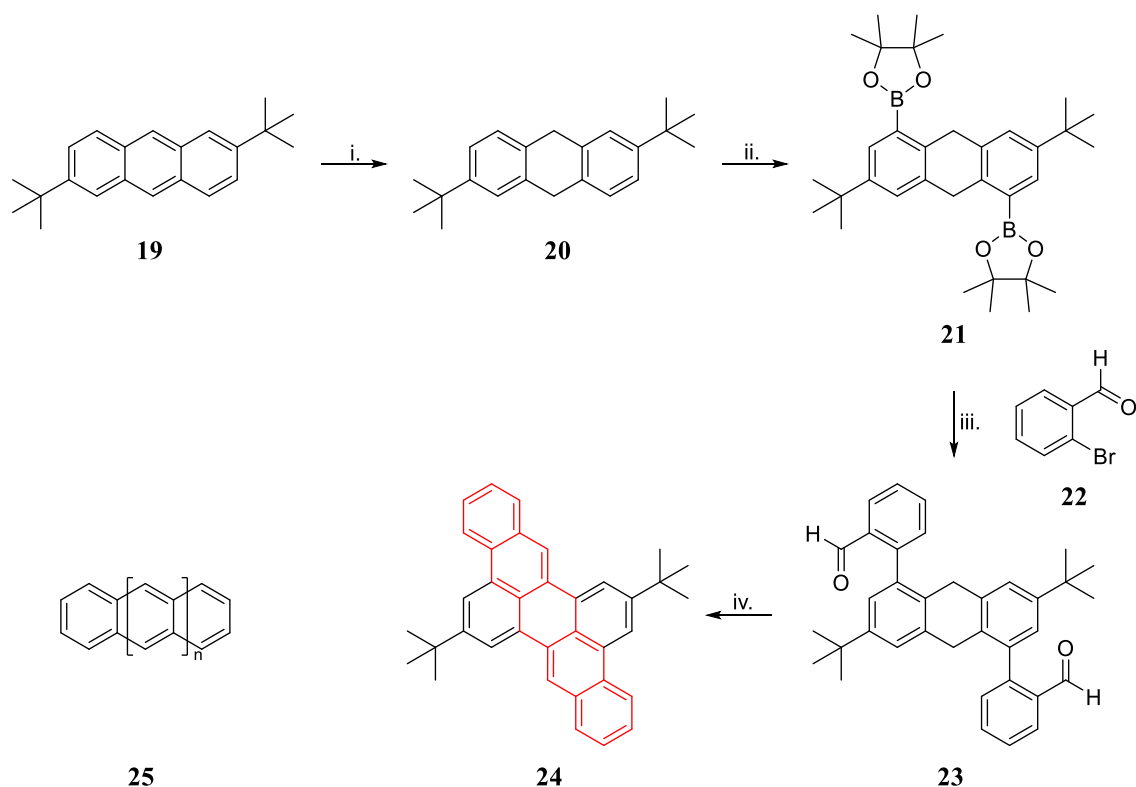


Abbildung 10: Synthese des Bis-*tert*-butyl-dibenzoperylens und allgemeine Strukturformel eines Polyacenes
i. Na, *t*BuOH, rt., 6 h; ii. [Ir(COD)OMe₂], TMPhen, B₂pin₂, THF, 85 °C, 48 h; iii. Pd₂dba₃, *t*Bu₃PHBF₄, THF, K₂CO₃ aq. 80 °C, 16 h; iv. KO^tBu, THF, 60 °C, 16 h.^[46]

Wie anhand von diesem Beispiel zu sehen ist, besitzen die Oligomere zwischen einer (**26**) bis vier (**29**) Wiederholungseinheiten bezogen auf den Anthracen-Baustein (s. Abbildung 11). Um diese Molekül-Idee weiterzuentwickeln, bestand die Aufgabe einer Kombination aus dem Verfahren zur Herstellung der Oligomere und dem in der Einleitung beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Polypentaphenen. Denn die Entwicklung möglicher Leiterpolymere ist von großem Interesse und birgt Potential auf verbesserte optoelektronische Eigenschaften. Sehr kleine Stokes-Verschiebungen konnten, z.B., bereits bei den kleineren, in der Literatur bekannten Molekülen beobachtet werden. Weiter weisen diese Moleküle in Lösung hohe Photolumineszenz-(PL)-Quanten-Ausbeuten von über 80 % auf.^[48]

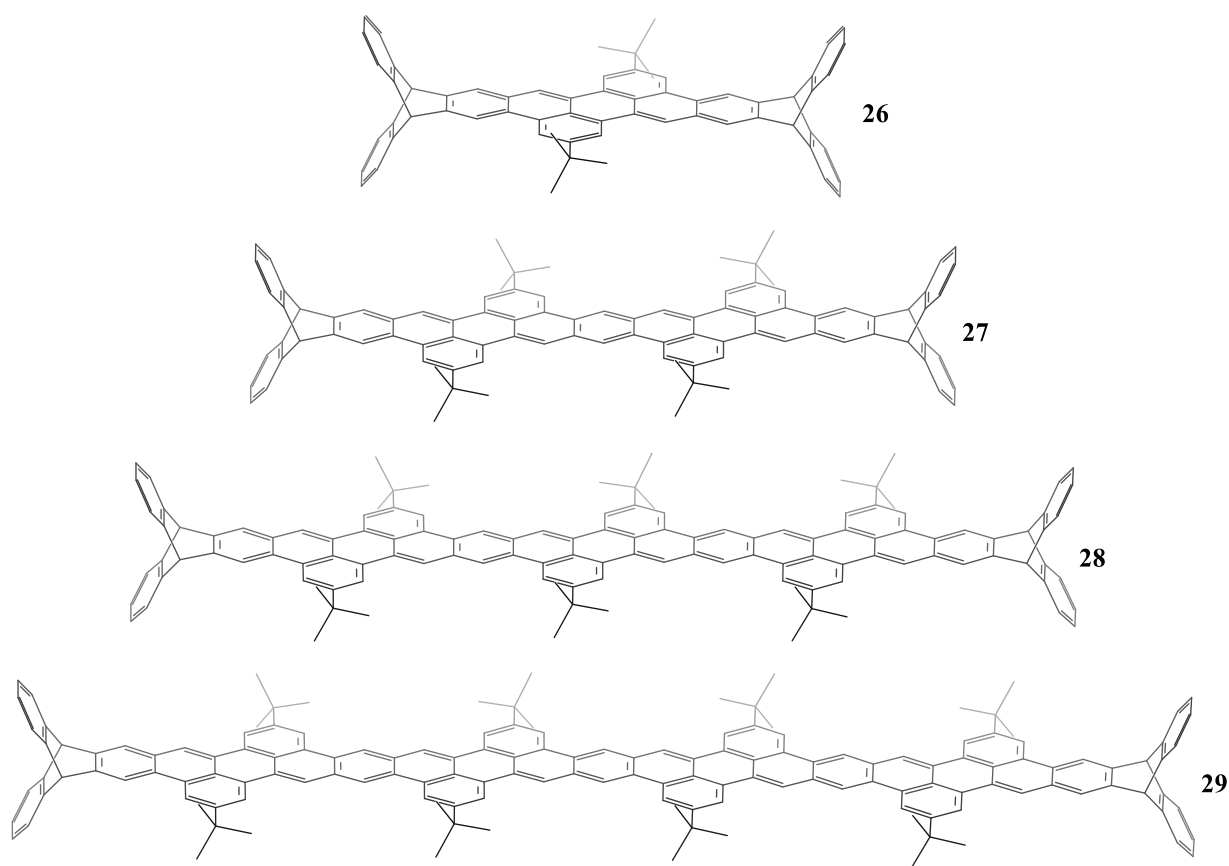


Abbildung 11: Steigende Größe (von oben nach unten) der *peri*-kondensierten Acensysteme.^[48]

Die Strategie zur Herstellung der Leiterpolymere wird im Folgenden beschrieben. Zunächst soll das 9,10-Dihydroanthracen **21** anhand von literaturbekannten Synthesen ausgehend von Anthracen hergestellt werden. Anschließend soll dieses mit dem bereits bekannten Diketonmonomer **7** in einer Suzuki-Kupplung zum Precursorpolymer **30** umgesetzt werden.

Zum Schluss soll die Verleiterung über die von Wetterling erstmals an einem Polymer durchgeführte Zyklisierung mit Kalium-*tert*-butanolat in DMF erfolgen.

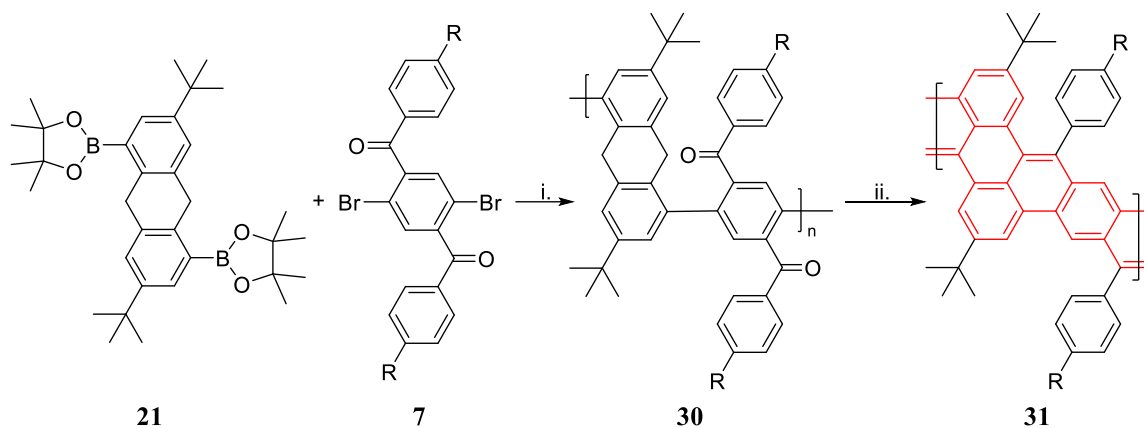


Abbildung 12: Mögliche Synthese eines Polyacenes mit Dihydroanthracen 21 und Diketon 7 als Monomere. Polyacene-Polymerückgrat in rot markiert. i. Polymerisation des Precursors; ii. Verleiterung zum Leiterpolymer. (R = Alkyl-Kette)

Um elektronische Auswirkungen auf die Eigenschaften der entsprechenden Polymere zu untersuchen, sollen nun verschiedene Comonomere eingebaut werden. Ähnlich wie in anderen Leiterpolymeren sollen sowohl unterschiedliche Diketon-Monomere sowohl mit Phenyl-Kern^[32] als auch mit Thiophen-Kern^[33] synthetisiert und eingesetzt werden (s. Abbildung 13). Weiter soll eine Modellverbindung hergestellt werden, um diese mit den Ergebnissen aus der Literatur und denen der Leiterpolymere zu vergleichen.^[47] Alle hergestellten Polymere bzw. Modellverbindungen sollen mittels NMR-, UV/Vis-, PL-, und IR-Spektroskopie, sowie mittels GPC untersucht werden

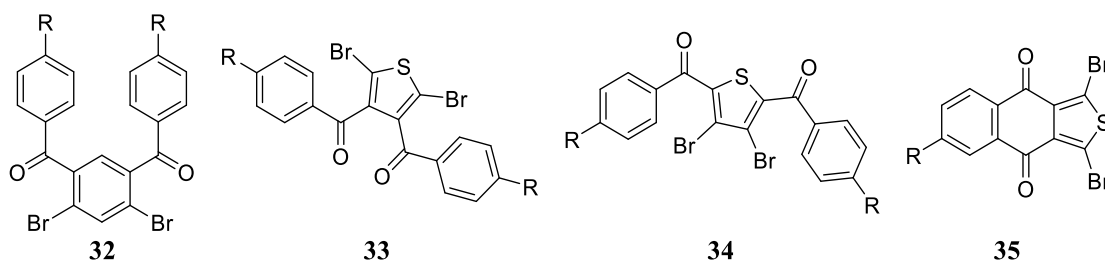


Abbildung 13: Mögliche Monomere zur Herstellung von Polyacenen mit Dihydroanthracen 21 als Comonomer. (R = Alkyl-Kette)

1.3 Diskussion und Ergebnisse

1.3.1 Synthese und Charakterisierung des Pentaphen-Leiterpolymers

Zunächst wird mit der Synthese der Monomere auf Terephthalsäure-Basis begonnen. Hierzu wird die Dibromterephthalsäure **36** in das entsprechende Disäurechlorid **37** überführt, um anschließend in einer Friedel-Crafts-Acylierung zum Diketonmonomer **7** umgesetzt zu werden. Die isolierte Gesamtausbeute **Y** beträgt 65 %. Anschließend wird mittels Miyaura-Borylierung unter Verwendung von Pd(dppf)Cl₂ und B₂pin₂ in 1,4-Dioxan das borylierte Diketonmonomer **38** mit einer Ausbeute von 74 % (Gesamtausbeute: 48 %) erhalten. Als letzter Schritt wird das Monomer **38** mit Aluminiumchlorid und Natriumborhydrid von Keton-Gruppen zu Methylen-Gruppen mit einer Ausbeute von 35 % reduziert. Die Gesamtausbeute für dieses Monomer **16** liegt bei 17 %. Alle drei Monomere sind literaturbekannt und entsprechen sowohl in der NMR- als auch in der Masse-Analyse (APCI bzw. ESI) den Literatur-beschriebenen Werten (s. Abbildung 14).

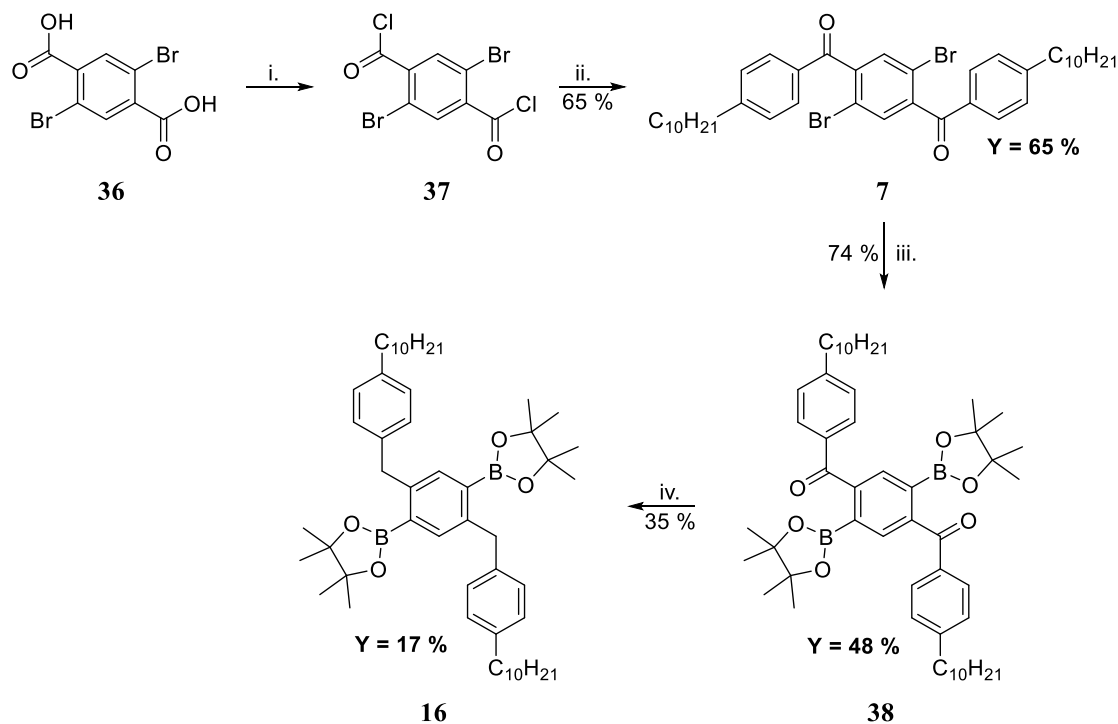


Abbildung 14: Synthese der Diketo-benzol-basierten Monomere.

i. Thionylchlorid, DMF (kat.), reflux, 2 h; ii. Decylbenzol, AlCl₃, DCM, rt, 16 h;
iii. Pd(dppf)Cl₂, B₂pin₂, Kaliumacetat, 1,4-Dioxan, 90 °C, 16 h; iv. AlCl₃, NaBH₄, THF, reflux, 16 h.

Um vorherige Studien und die neue Syntheseroute der Leiterpolymere zu überprüfen, werden nun die Monomere **7** und **16** in einer Suzuki-Kupplungsreaktion zu dem Precursor-Polymer **PPPC10 (17)** umgesetzt (s. Abbildung 15).

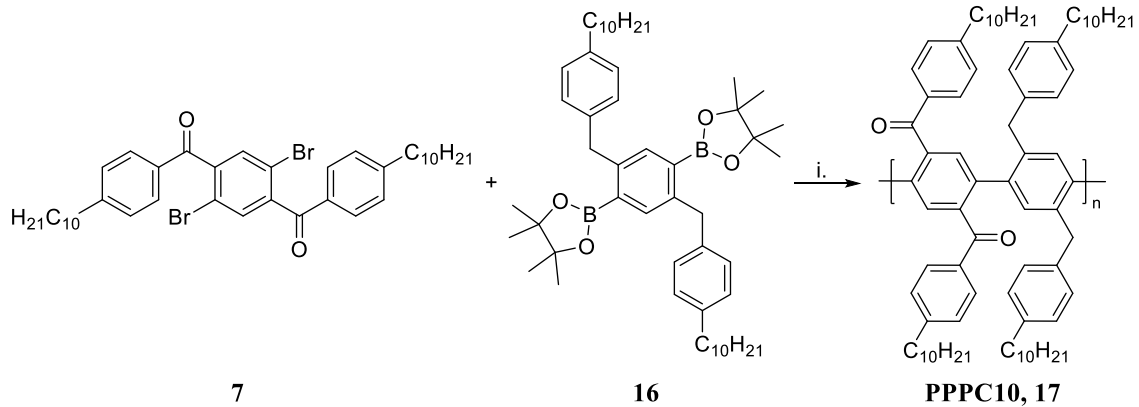


Abbildung 15: Synthese des Polyketon-Precursors PPPC10.
i. Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h.

Nach der Aufarbeitung in Chloroform wird das Polymer in eiskaltes Methanol gefällt und anschließend mittels Soxhlet-Apparatur nacheinander in die drei Fraktionen Methanol, Ethylacetat und Chloroform geteilt. Allerdings wird nur die Chloroform-Fraktion weiterverwendet, da nur diese Moleküle enthält, das gewünschte Molekulargewicht besitzen. Für die hier synthetisierte Chloroform-Fraktion liegt die Ausbeute bei 44 % mit einem Molgewicht M_n von 5.500 g/mol, was ca. 5 Wiederholungseinheiten entspricht. Da es sich bei der Reaktion um eine Testreaktion zur Reproduzierbarkeit der Resultate von Wetterling *et al.* handelte, wird sie auf Grund der geringen Kettenlänge nicht wiederholt.

Im nächsten Schritt soll die Zyklisierung („Verleiterung“) des Polymers **17** über die literaturbekannte Synthese mit Kalium-*tert*-butanolat in DMF durchgeführt werden. Hierfür wird das Polymer **17** mit Kalium-*tert*-butanolat in DMF bei 80 °C für 16 Stunden gerührt (s. Abbildung 16).

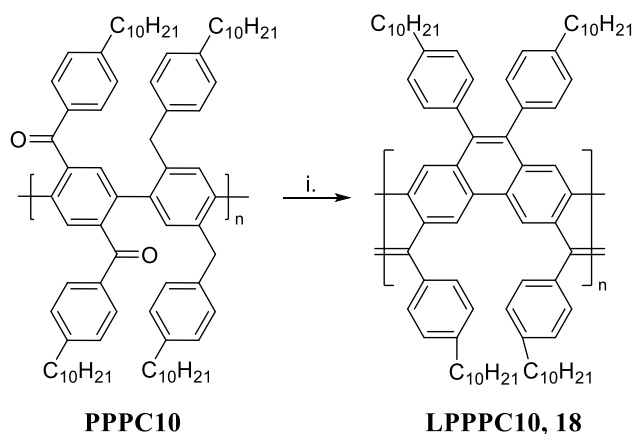


Abbildung 16: Synthese des Leiterpolymers LPPPC10. i. Kalium-*tert*-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.

Das Leiterpolymer **18** wird mit Chloroform extrahiert und anschließend in eiskaltes Methanol ausgefällt. Es wird als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 45 % und einem Molekulargewicht M_n von 6.400 g/mol isoliert. Der Anstieg in der Molmasse kann auf die erhöhte Steifigkeit und/oder eine mögliche Aggregation zurückgeführt werden.

Um die Zyklisierung besser verstehen zu können, ist in Abbildung 17 der von Y. Chen *et al.* postulierte Mechanismus anhand eines weniger komplexen Moleküls veranschaulicht.

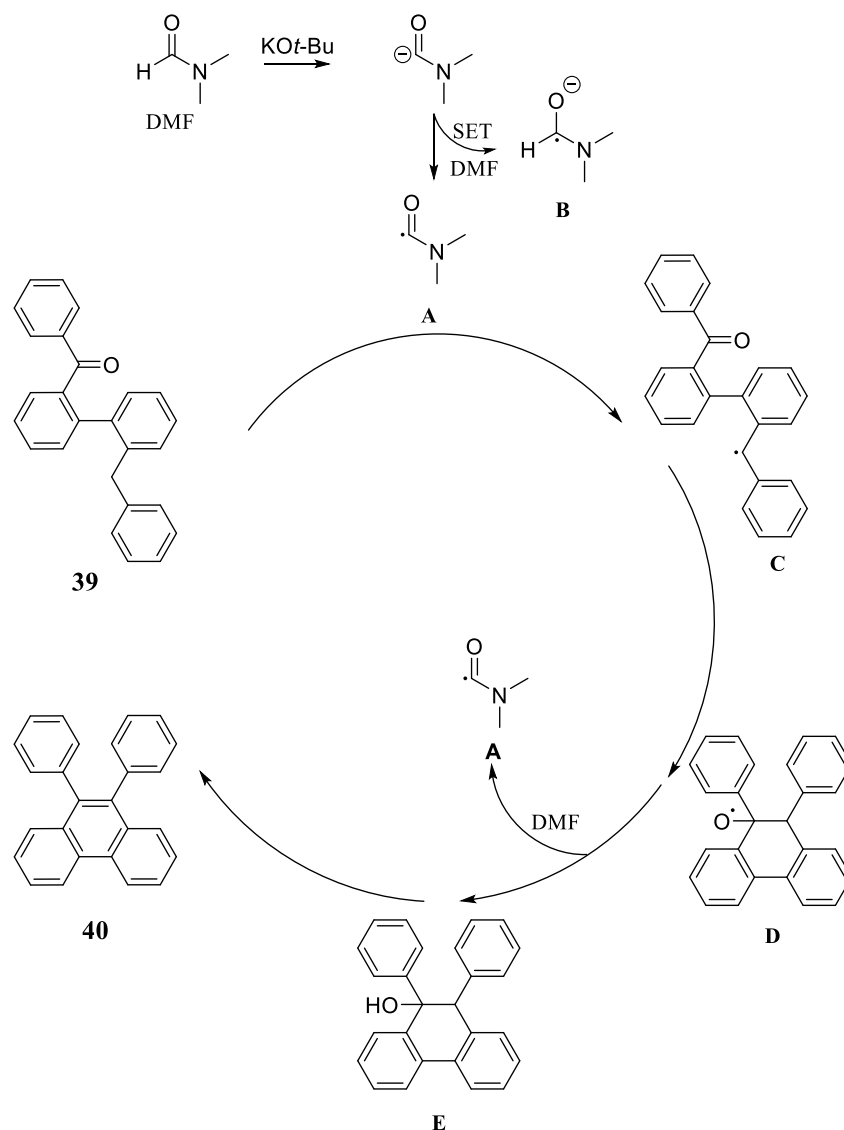


Abbildung 17: Postulierter Reaktionsmechanismus der intramolekularen Zyklisierung mit KO^t-Bu und DMF.^[37]

Im ersten Schritt wird DMF durch KO^t-Bu deprotoniert, wobei ein Carbamoyl-Anion entsteht. Durch eine Enelektronübertragung (SET) wird das Carbamoyl-Radikal **A** gebildet. Dieses Radikal abstrahiert ein Wasserstoffatom von Substrat **39**, um das Radikal **C** zu generieren. Eine intramolekulare radikalische Addition bildet das Radikal **D**. Durch eine weitere Abstrahierung eines Wasserstoffatoms von DMF oder des Substrats **39** entsteht das primäre Produkt **E**. Durch eine nachfolgende Dehydratation wird das finale Produkt **40** gebildet.^[37]

Im Folgenden sollen einige analytische Spektren des Polymers **LPPPC10** gezeigt und diskutiert werden. Zunächst sind in Abbildung 18 die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Precursor-Polymers **PPPC10** und des Leiterpolymers **LPPPC10** im Vergleich dargestellt.

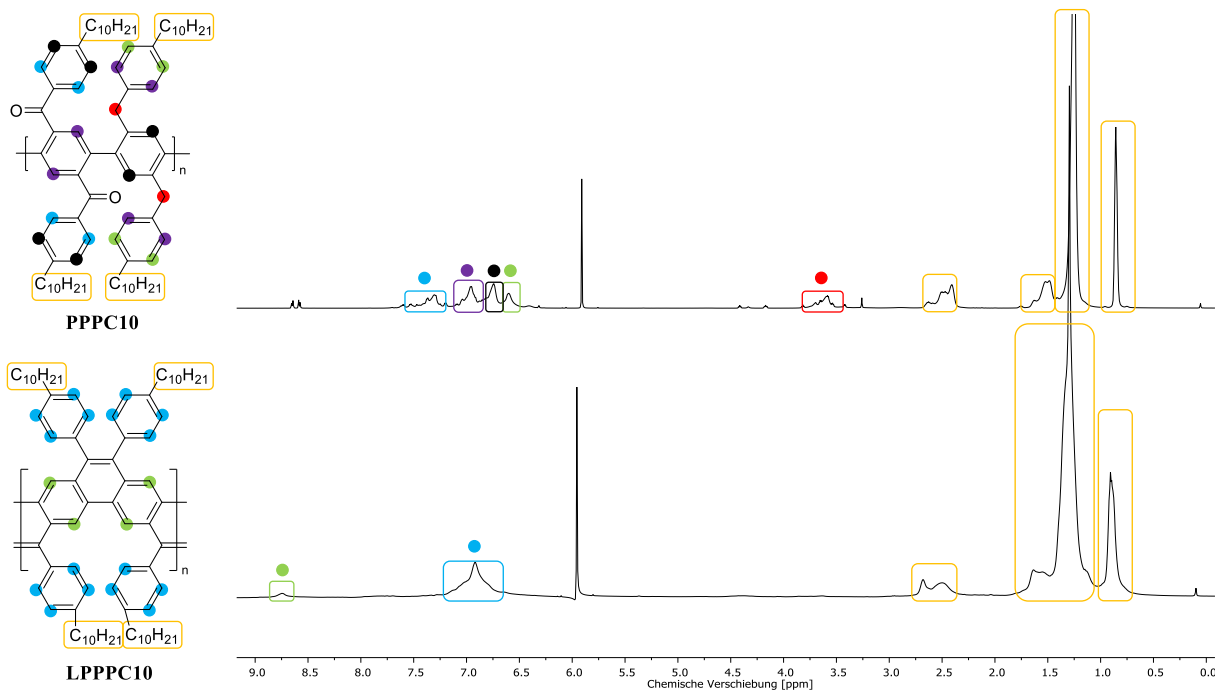


Abbildung 18: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ und 78°C) des Precursor-Polymers **PPPC10** und des Leiterpolymers **LPPPC10** mit Zuordnung der Protonen.

In beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Hochfeld-verschobenen Signale der terminalen Methyl-Gruppe der Decyl-Seitenketten bei 0,8 bis 1,0 ppm zu erkennen. Zwischen 1,0 und 2,0 ppm und bei ca. 2,5 ppm folgen die Signale der anderen Methylen-Gruppen der Seitenketten (gelb). Im aromatischen Bereich sind die Protonen bei dem Precursor-Polymer **PPPC10** eindeutig zuzuordnen, während beim Leiterpolymer **LPPPC10** nur zwischen den Protonen der Phenyl-Ringe der Seitenketten (blau) und den Protonen im Polymer-Rückgrat unterschieden werden kann (grün). Die Signale, die für den Nachweis einer erfolgreichen Umsetzung der Reaktion wichtig sind, sind die bei ca. 3,5 ppm (rot). Diese können den Methylen-Brücken in den Seitenketten zugeordnet werden, die durch die erfolgreiche Zyklisierung verschwinden.

Als nächstes sollen die Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Polymere in Abbildung 19 gezeigt und diskutiert werden.

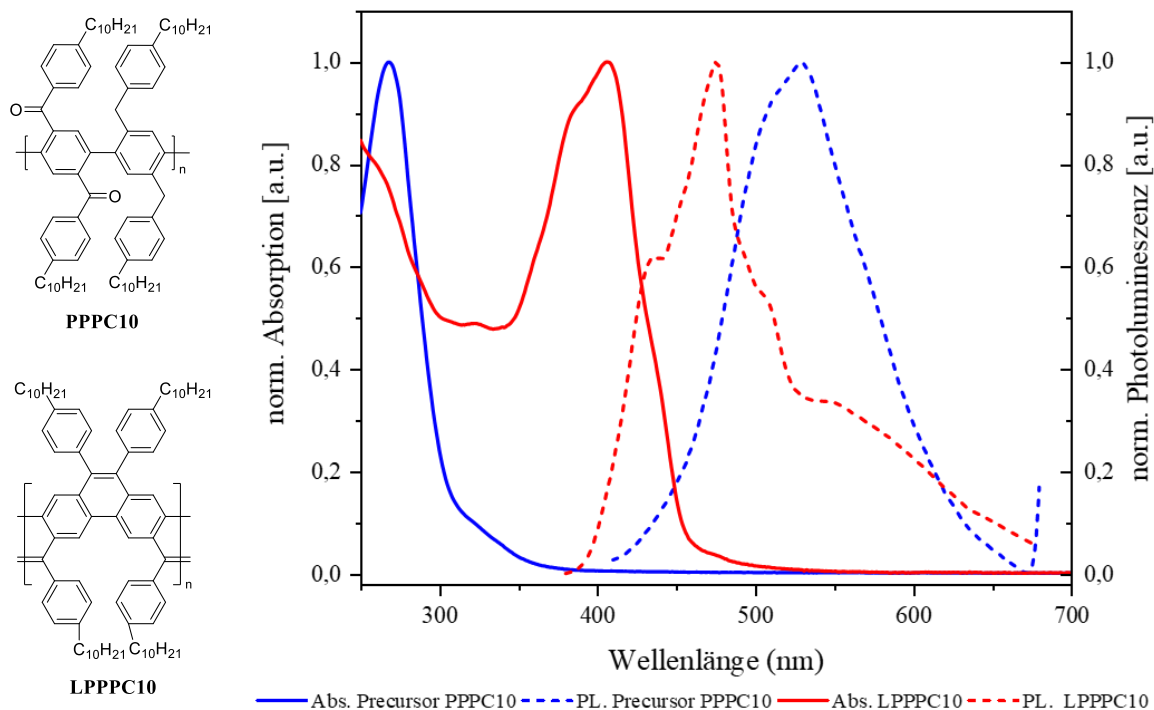


Abbildung 19: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren des Leiterpolymers **LPPPC10** in Chloroform.

Die hier gezeigte Abbildung der Spektren des Leiterpolymers **LPPPC10** entspricht in den Werten für die Absorptions- und Emissionsmaxima, sowie der Struktur nahezu exakt dem Spektrum, welches bereits in der Einleitung (Kapitel 1.1) erklärt ist. Somit lässt sich sagen, dass die Syntheseroute von Wetterling reproduzierbar ist und für neue Polymer benutzt werden kann.^[38]

Eine erfolgreiche Zyklisierung kann auch anhand der IR-Spektren der beiden Polymere beobachtet werden. Die verschiedenen Schwingungen der Keto-Gruppe bei 1660, 1603, 1271 und 1237 cm⁻¹ aus dem Precursor-Polymer **PPPC10** sind im Spektrum des Leiterpolymers **LPPPC10** schwach bis nicht mehr vorhanden. Dies spricht für eine nahezu vollständige Umsetzung mit wenig Defekten bzw. Endgruppen (s. Abbildung 20).

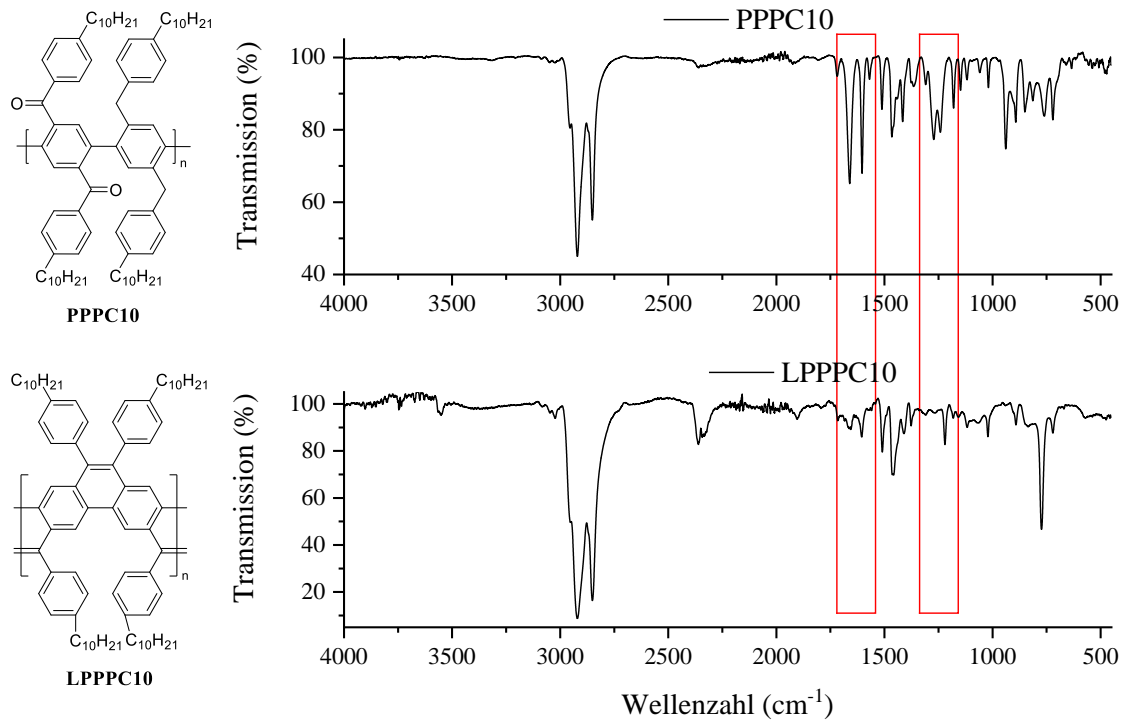


Abbildung 20: IR-Spektren des Precursors PPC10 und Leiterpolymers LPPPC10. Verschwinden bzw. Abnahme der typischen Keto-Gruppen-Schwingungen ist durch rote Kästen markiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reproduktion der Polymerisation nach Wetterling erfolgreich ist und zu sehr ähnlichen Ergebnissen geführt hat.^[38] Mit diesem Wissen kann im Folgenden die Herstellung von neuen Polymeren mit anderen Monomeren, aber in einer ähnlichen Syntheseroute bzw. Methode begonnen werden.

1.3.2 Synthese und Charakterisierung der Modellverbindung

Als erstes wird das Monomer **21** auf Dihydroanthracen-Basis hergestellt, welches bereits von Mastalerz *et al.* hergestellt und zu Acen-Verbindungen umgewandelt wurde.^[46] Dieses Monomer soll nun auch zu einer Modellverbindung umgesetzt und mit den Literaturergebnissen verglichen werden.

Zunächst wird 2,6-Di-*tert*-butylanthracen (**19**) aus Anthracen (**41**) und *tert*-Butanol in Trifluoressigsäure unter Rückfluss mit einer Ausbeute von 41 % hergestellt.^[49,50] Diese wird in einer Birch-Reduktion mit Natrium und *tert*-Butanol zum dihydrierten Produkt **20** mit einer Ausbeute von 93 % umgesetzt. Abschließend erfolgt eine Iridium-katalysierte Borylierung unter C–H-Aktivierung mit TMPPhen als Ligand hin zu dem regioselektiven diborylierten Produkt **21**. Dieses Monomer wird mit einer Gesamtausbeute von 24 % hergestellt, spektroskopisch (NMR und Masse) untersucht und entspricht den Literaturwerten (s. Abbildung 21).

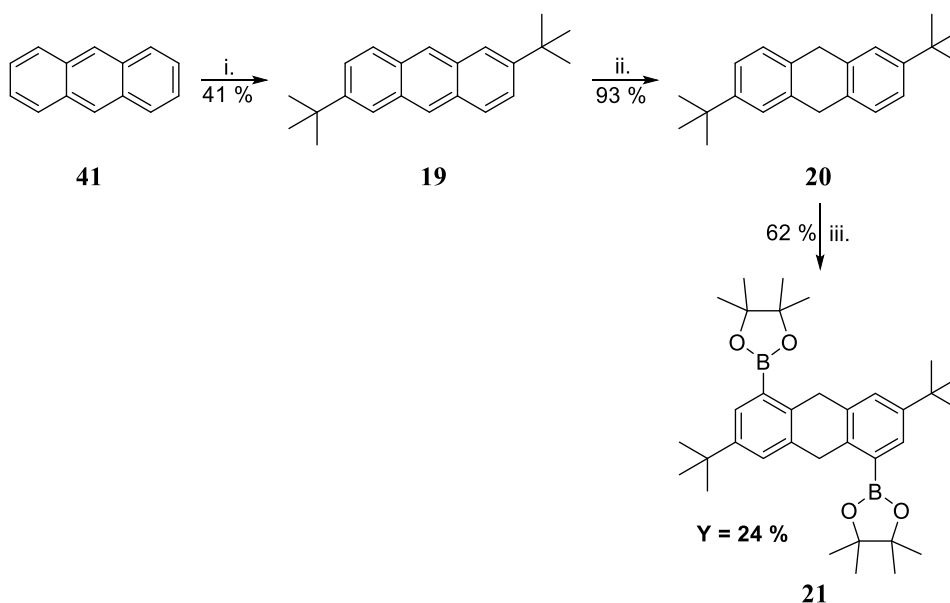


Abbildung 21: Synthese des Dihydroanthracen-basierten Monomers **21**. i. *t*-BuOH, TFA, reflux, 16 h; ii. Na, *t*-BuOH, THF, rt, 24 h; iii. [Ir(COD)OMe]₂, 3,4,7,8-Tetramethylphenanthroline (TMPPhen), B₂pin₂, THF, 85 °C, 48 h

Wie bereits erwähnt, soll das Monomer **21** zunächst mit dem Keton **42** zu einer Precursor-Verbindung, gefolgt von einer intramolekularen Zyklisierung, umgesetzt werden. Für die hier verwendete Suzuki-Reaktion wird abweichend auf ein anderes Katalysator-System mit

Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) zurückgegriffen, da über das herkömmliche System wenig Produktbildung beobachtet wird. Nach der Zyklisierung wird die Modellverbindung mit einer Gesamtausbeute von 46 % erhalten. Dieses Molekül ist bereits literaturbekannt wird dort aber in vier, und nicht wie hier, in zwei Schritten hergestellt, wobei die Analyseergebnisse von NMR und Masse mit den Literaturwerten übereinstimmen (s. Abbildung 22).^[51]

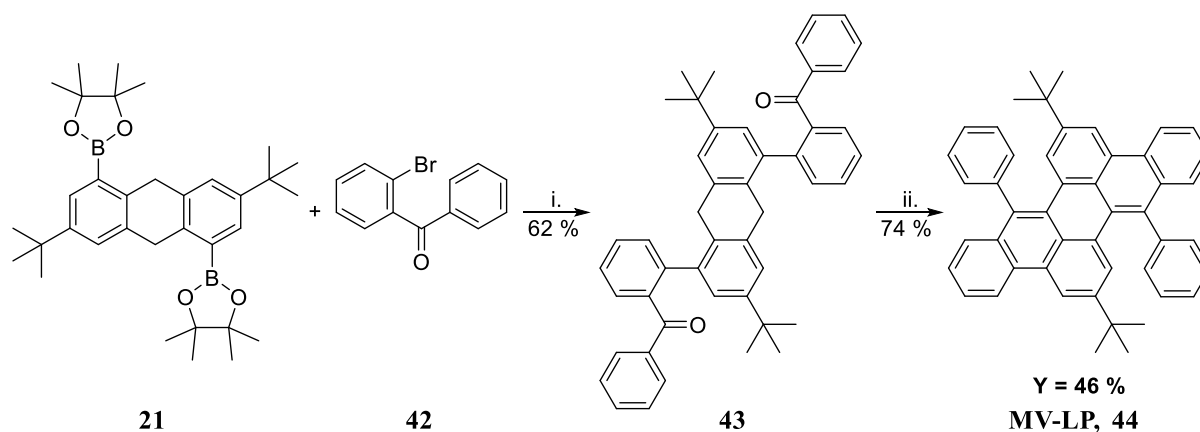


Abbildung 22: Synthese der Modellverbindung 44. i. $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$, K_2CO_3 , THF/Wasser, 80 °C, 16 h; ii. Kalium-*tert*-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.

Ähnlich wie die NMR-Spektren und Massenspektrum mit der Literatur verglichen werden, sollen nun die Absorptions- und Emissionsspektren verglichen werden. Das Absorptionsspektrum weist zwei verschiedene Banden auf. Im kurzwelligen Bereich liegt eine Bande mit Schulter bei etwa 300 nm und eine Bande mit zwei vergleichbar intensiven lokalen Maxima bei 411 nm und bei 432 nm. Diese Banden repräsentieren das konjugierte Dibenzopentacen-System des aromatischen Chromophors. Im Emissionsspektrum ist lediglich ein Maximum bei 472 nm zu beobachten, wobei diese Bande eine vibronische Schulter geringer Intensität aufweist. Die Stokes-Verschiebung liegt bei ca. 40 nm, welche auf die strukturelle Flexibilität des Chromophors zurückzuführen ist (s. Abbildung 23).

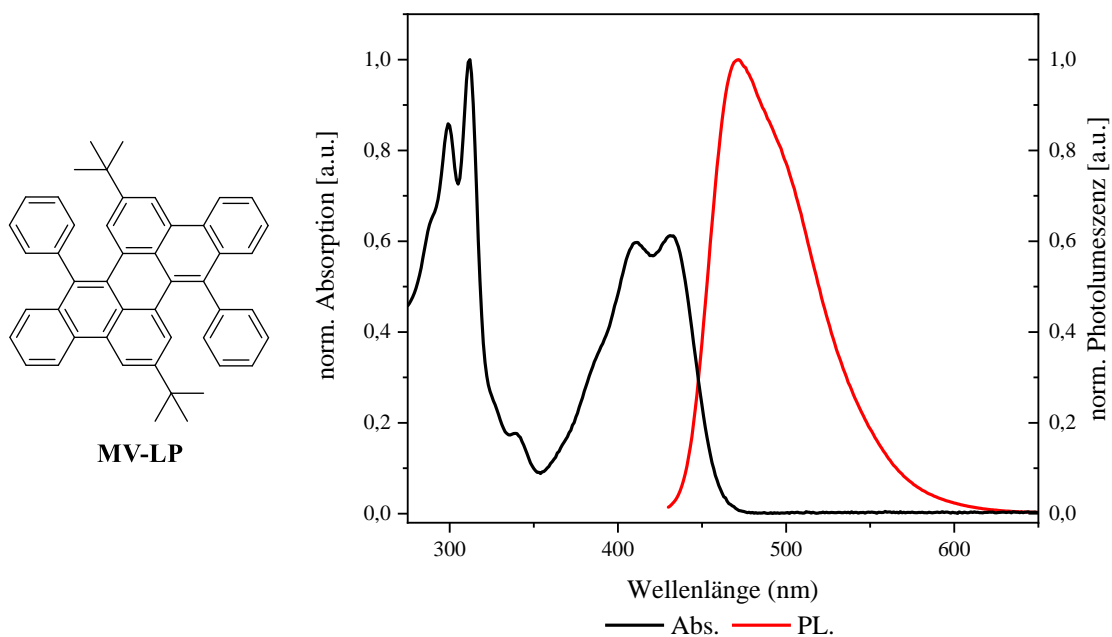


Abbildung 23: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren der Modellverbindung 44 in Chloroform.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Modellverbindung über den für die Polymere angestrebten Syntheseweg hergestellt werden kann. Diese Synthese wird dabei in zwei anstatt, wie in der Literatur beschrieben, in vier Schritten durchgeführt. Die Ausbeute für die hier gezeigte Synthese beträgt 46 %. Im Vergleich liegt die literaturbekannte Synthese bei 64 %. Die Absorptions- und Emissionsspektren sind dabei mit denen der Literatur nahezu identisch.^[47]

1.3.3 Synthese und Charakterisierung des Leiterpolymers PAL 1

In diesem Abschnitt soll das erste neue Leiterpolymer aus dem Dihydroanthracen-basierten Monomer **21** hergestellt und analysiert werden.

Die Synthese der beiden zu benutzenden Monomere **7** und **21** sind bereits in den vorherigen Abschnitten dieses Kapitels (1.3.1 und 1.3.2) beschrieben worden. Die beiden Monomere werden nun unter den Polymerisationsbedingungen unter Verwendung des Pd(PPh₃)₄-Katalysators in einer Suzuki-Kupplung zu dem Precursor-Polymer **P-PAL 1** umgesetzt (s. Abbildung 24).

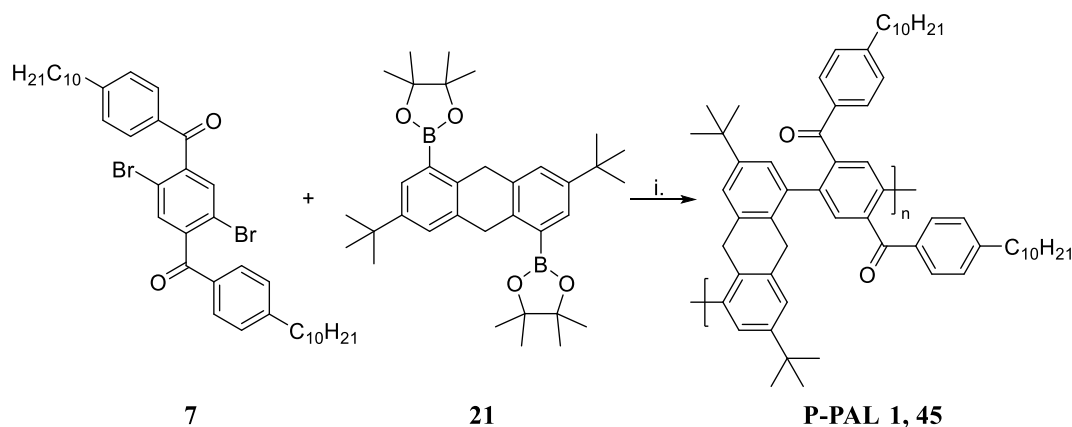


Abbildung 24: Synthese des Polyketon-Precursors P-PAL 1 (45).
i. Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h.

Nach der Aufarbeitung in Chloroform, der Fällung in Methanol und der Soxhlet-Extraktion wird das Polymer **P-PAL 1** in Form eines leicht gräulichen Feststoffes mit einer Ausbeute von 48 % in der Chloroform-Fraktion erhalten. Die Molmasse M_n liegt bei 12.000 g/mol, was ca. 14 Wiederholungseinheiten entspricht. Es kann demzufolge, als Polymer bezeichnet werden.

Anschließend soll nun das Precursor-Polymer **P-PAL 1 (45)** zu dem Leiterpolymer **PAL 1 (46)** verleitert werden. Dies wird auf die bereits zuvor beschriebene Art (KO^tBu, DMF) durchgeführt (s. Abbildung 25).

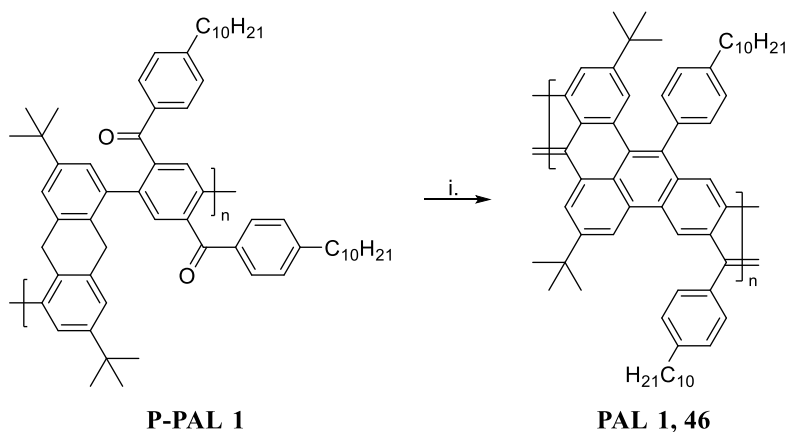


Abbildung 25: Synthese des Leiterpolymers PAL 1. i. Kalium-*tert*-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.

Bei Zugabe des Lösungsmittels ist direkt ein Farbwechsel von gelblich zu dunkelrot/fast schwarz zu beobachten. Dies stellt bereits den ersten Hinweis auf eine erfolgreiche Zyklisierung dar, weil es zur Ausbildung eines konjugierten Systems kommt. Nach Beendigung der Reaktion mit anschließender Aufarbeitung wird das Leiterpolymer **PAL 1** als roter Feststoff in Methanol mit einer Ausbeute von 64 % erhalten. Das zahlengemittelte Molekulargewicht M_n lag bei 11.900 g/mol, was wiederum ca. 14 Wiederholungseinheiten entspricht. Weiter ist festzustellen, dass es keine großen Änderungen im Molekulargewicht zwischen **P-PAL 1** und **PAL 1** gibt, was zu erwarten ist, da die polymeranalogue Reaktion keine Veränderung an der Zahl der Wiederholungseinheiten hervorrufen sollte.

Um die erfolgreiche Verleiterung zu überprüfen, sollen nun die beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diskutiert werden (s. Abbildung 26).

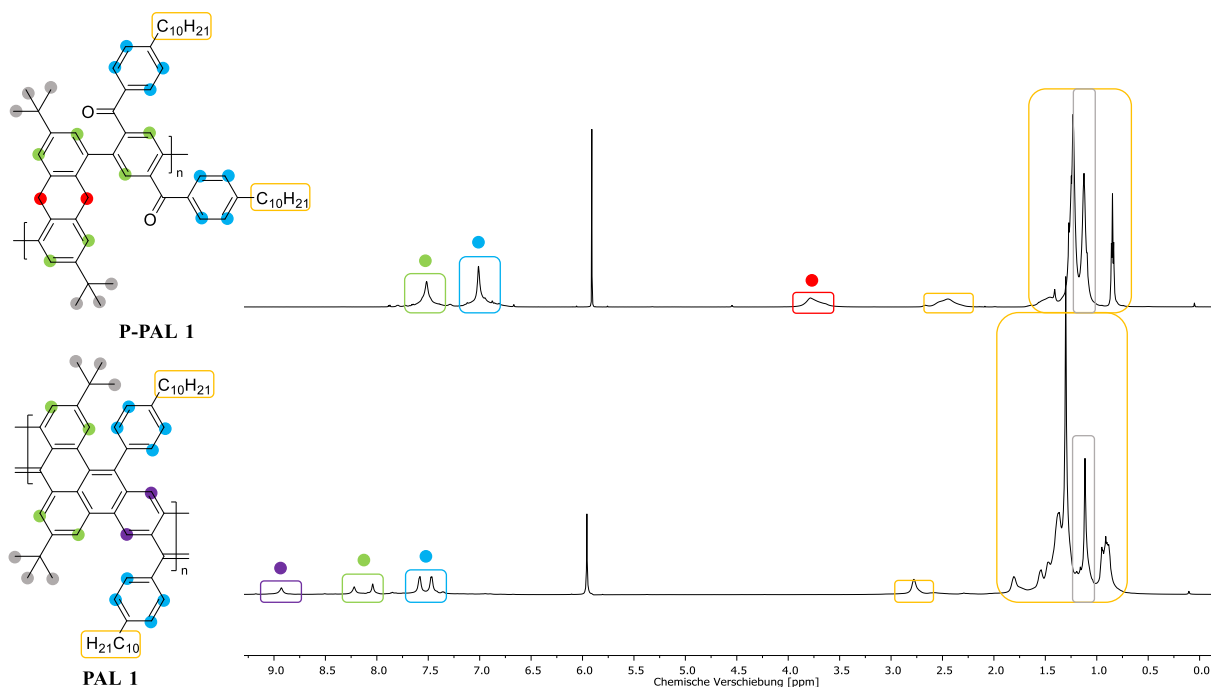


Abbildung 26: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ und 78°C) des Precursor-Polymers **P-PAL 1** und des Leiterpolymers **PAL 1** mit Zuordnung der Protonen.

Die Signale im Hochfeld lassen sich sowohl beim Precursor-Polymer **P-PAL 1** als auch im Leiterpolymer **PAL 1** gut den Protonen der Seitenketten (gelb) und den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen zuordnen (grau). Die Signale im aromatischen Bereich spalten sich beim Leiterpolymer **PAL 1** in drei unterschiedliche Bereiche auf. Die Signale bei ca. 9 ppm können den Protonen am Polymer-Rückgrat (lila), die Signale zwischen 8 und 8,5 ppm denen am ehemaligen Dihydroanthracen-Baustein (grün) und die Signale bei ca. 7,5 ppm denen der Phenyl-Ringe der Seitenketten (blau) zugeordnet werden. Dies kann mit der Abschirmung der Protonen erklärt und an den Integralen der Signale nachgewiesen werden. Das hier für den Beweis der erfolgreichen Zyklisierung wichtige Signale tritt bei ca. 3,75 ppm im Precursor-Polymer **P-PAL 1** auf (rot), das sind die 9,10-Protonen des Dihydroanthracen-Bausteins, welche in der Zyklisierung beteiligt sind und so im Leiterpolymer **PAL 1** nicht mehr vorhanden sind.

Als nächstes sollen die Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Polymere diskutiert werden.

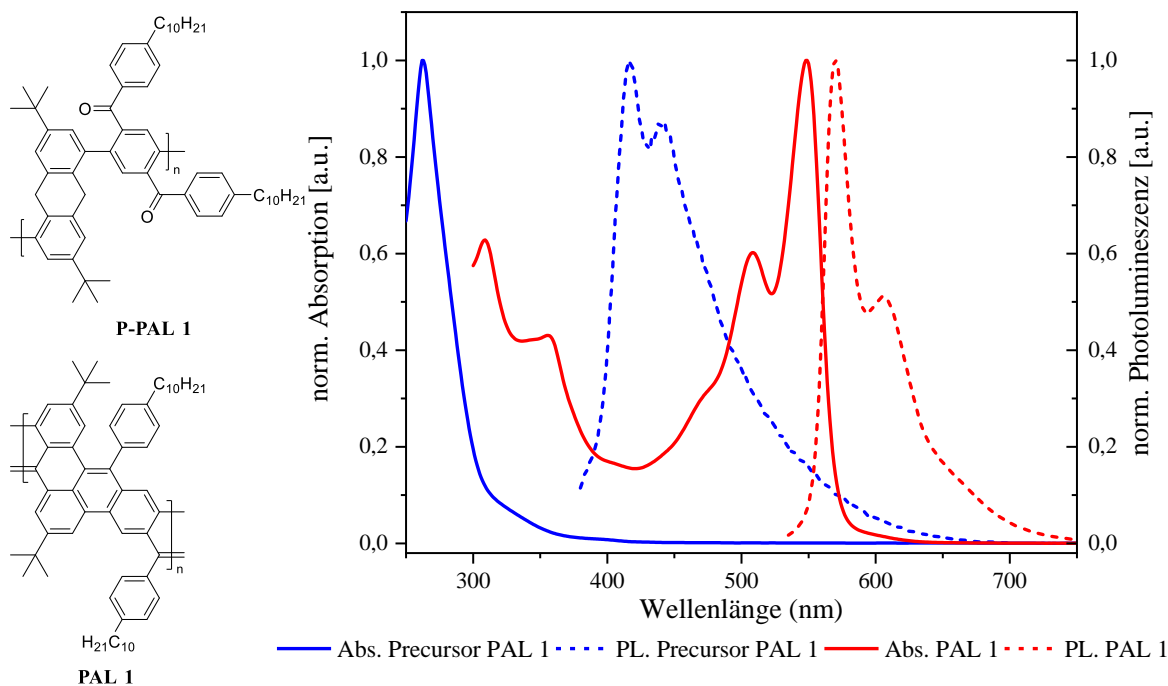


Abbildung 27: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren des Leiterpolymers PAL 1 in Chloroform.

Im Vergleich der Absorptionsspektren fällt auf, dass bei dem Precursor-Polymer **P-PAL 1** kein Maximum außer dem unterhalb von 300 nm auftritt. Das Polymer **PAL 1** hingegen hat ein globales Maximum bei 549 nm mit zwei Schultern (vibronischen Seitenbanden) bei 508 nm und 469 nm. Dieses Maximum kann dem 0-0-Übergang des π -Elektronensystems der Hauptkette zugeordnet werden. Der Unterschied in den Emissionsspektren ist die stark bathochrome Verschiebung der Photolumineszenz-Maxima im Zuge der Verleiterung. Das Maximum liegt für **PAL 1** bei 570 nm mit einer Schulter bei 607 nm. Der Stokes-Shift liegt bei 21 nm. Diese relativ große Verschiebung kann auf die recht hohe Flexibilität des Polymer-Rückgrats zurückgeführt werden. Geometrie-optimierte DFT-Berechnungen ergeben eine große Anzahl von möglichen Konformeren.^[52]

Im Vergleich zu den von Mastalerz *et al.* hergestellten Oligomer-Molekülen ist der Stokes-Shift etwas größer (21 nm bzw. 15 nm), wobei die Maxima bathochrom verschoben sind. Diese liegen bei Mastalerz für die Verbindung mit drei Wiederholungseinheiten bei 534 nm für die Absorption und bei 549 nm für die Emission. Der Aufbau des Literaturoligomere ist leicht

verschieden, da dort keine Phenyl-Seitengruppen verwendet wurden, die hier als zusätzliche, lösungsvermittelnde Seitengruppen an den beiden Seiten der Leiter angebracht sind. Das angesprochene Oligomer-Molekül ist in Kapitel 1.2 gezeigt und mit **29** gekennzeichnet.^[48]

Weitere Photolumineszenz-Studien aus der Arbeitsgruppe um Prof. John Lupton (Regensburg) zeigen, dass es einen Energie-Transfer zwischen den Polymer-Segmenten innerhalb des Rückgrats gibt. Hingegen belegen Einzelmolekülexperimente, dass sich die Chromophore in dem konjugierten Leiterpolymer wie intramolekulare *J*-artige Aggregate verhalten. Wechselwirkungen innerhalb der Polymer-Kette ähneln *J*-Aggregaten, während Wechselwirkungen zwischen Polymer-Ketten *H*-Aggregat-artige Wechselwirkungen zeigen. Dies kann auch anhand der vibronischen Feinstruktur der Spektren beobachtet werden.^[52-54]

Im nächsten Schritt sollen die IR-Spektren des Precursor-Polymers **P-PAL 1** und des Leiterpolymers **PAL 1** verglichen werden (s. Abbildung 28).

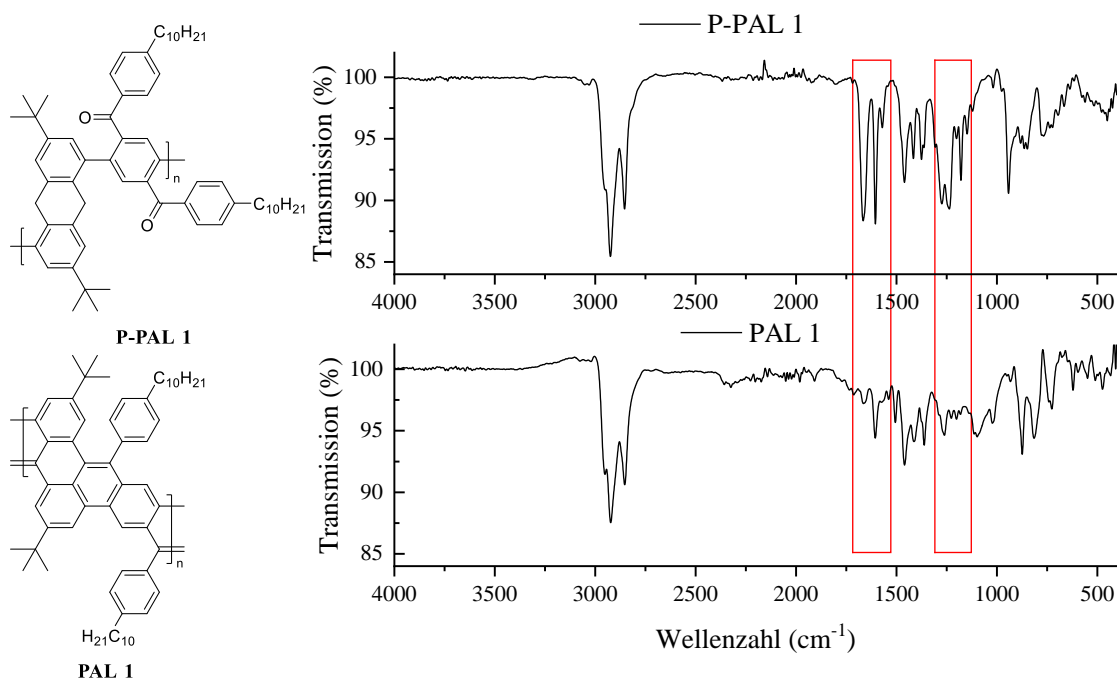


Abbildung 28: IR-Spektren des Precursors **P-PAL 1** und des Leiterpolymers **PAL 1**. Verschwinden bzw. Abnahme der typischen Keto-Gruppen-Schwingungen ist durch rote Kästen markiert.

Auch hier kann auf einen relativ hohen Grad der Zyklisierung geschlossen werden, da die Signale der Ketogruppen nach der Reaktion nicht mehr oder nur noch sehr schwach vorliegen. Dies wird auch durch die ¹H-NMR-, Absorptions- und Emissionsspektren bestätigt.

Das Leiterpolymer **PAL 1** gehört, wie bereits in der Einleitung beschrieben, zur Gruppe der benz-annelierten Polyacene. Wenn allerdings die mögliche Konjugation der π -Elektronen betrachtet wird, kann dieses Polymer eher als planares Arylen-Vinylensystem mit wechselnden *ortho*- und *para*-Phenylen-Gruppen beschrieben werden (s. Abbildung 29).

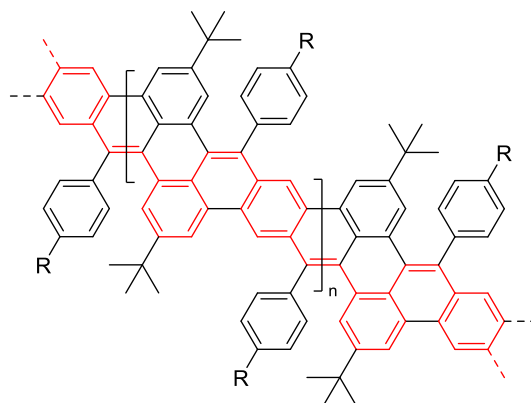


Abbildung 29: Leiterpolymer **PAL 1** mit roter Markierung des Konjugationspfads der π -Elektronen.^[3]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die Synthese von Monomer **21** als auch dessen Polymerisation und anschließende Verleiterung erfolgreich durchgeführt wurden. Die Struktur des Leiterpolymers **PAL 1** kann mittels NMR- und IR-Spektren in Hinblick auf die Umsätze und die Selektivitäten der Reaktionen analysiert werden. Die optischen Messungen ergeben einen Stokes-Shift zwischen den langwelliger Absorptionsbande und der 0-0-Photolumineszenzbande von ca. 21 nm, welche auf eine relativ hohe Flexibilität des Polymer-Rückgrates zurückgeführt werden. Die Maxima liegen dabei bei 549 nm für die Absorption und bei 570 nm für die Photolumineszenz.

1.3.4 Synthese und Charakterisierung des Leiterpolymers PAL 2

In diesem Abschnitt soll die Herstellung eines weiteres Leiterpolymers beschrieben werden, in dem statt des *para*-Diketonmonomers **7** das *meta*-Diketonmonomer **32** eingebaut wurde. Die Synthese dieses *meta*-Bausteins erfolgt analog zu der des *para*-Bausteins. Es wird allerdings mit *meta*-Dibromxylyl (**47**) gestartet, welches zunächst durch Oxidation mit Kaliumpermanganat in Dibromisophtalsäure (**48**) überführt wird. Anschließend erfolgt die Umsetzung in das Disäurechlorid **49** mittels Thionylchlorid und die Friedel-Crafts-Acylierung zum Monomer **32**. Das Monomer wird mit einer Gesamtausbeute von 32 % isoliert. Alle Analysenergebnisse entsprechen dabei den Literaturangaben (s. Abbildung 30).^[32,55]

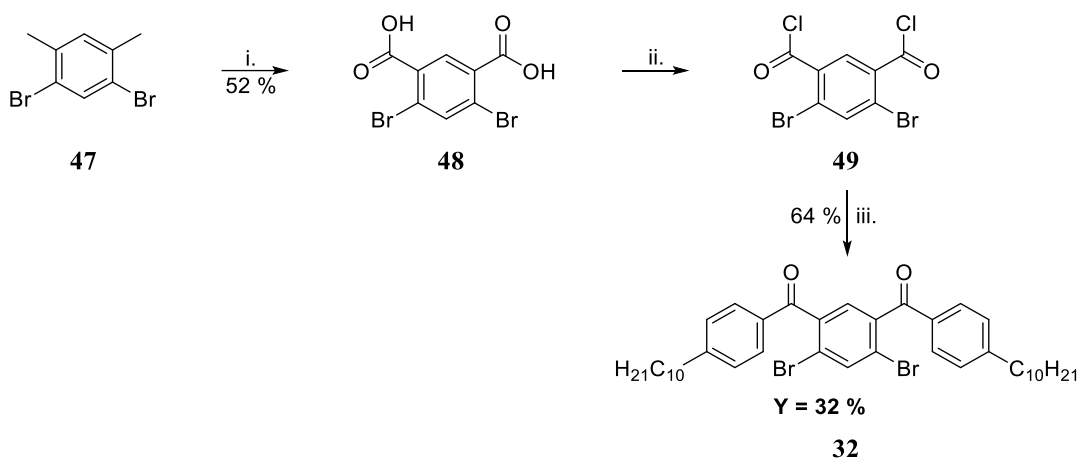


Abbildung 30: Synthese des *meta*-Diketon-Monomers. i. Thionylchlorid, DMF (kat.), reflux, 2 h; ii. Decylbenzol, AlCl₃, DCM, rt, 16 h

Für das Precursor-Polymer werden das *meta*-Diketonmonomer **32** und das Dihydroanthracen-basierende Monomer **21** unter den zuvor beschriebenen Bedingungen in einer Suzuki-Kupplung umgesetzt (s. Abbildung 31).

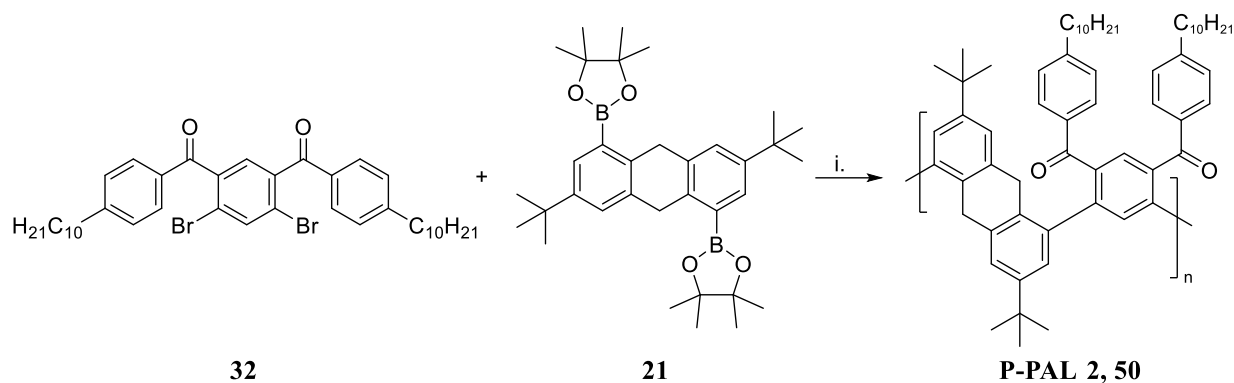


Abbildung 31: Synthese des Polyketon-Precursors P-PAL 2.
 i. Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h.

Nach der Aufarbeitung in Chloroform und der Fällung in Methanol wird auch hier eine Soxhlet-Extraktion (MeOH, EtOAc, CHCl₃) durchgeführt. Die Chloroform-Fraktion enthält eine Ausbeute von 50 % und ein Molekulargewicht von 12.500 g/mol. Dies entspricht einer Anzahl von ca. 14 Wiederholungseinheiten.

Im nächsten Schritt erfolgt die Verleiterung mit Kalium-*tert*-butanolat und DMF (s. Abbildung 32).

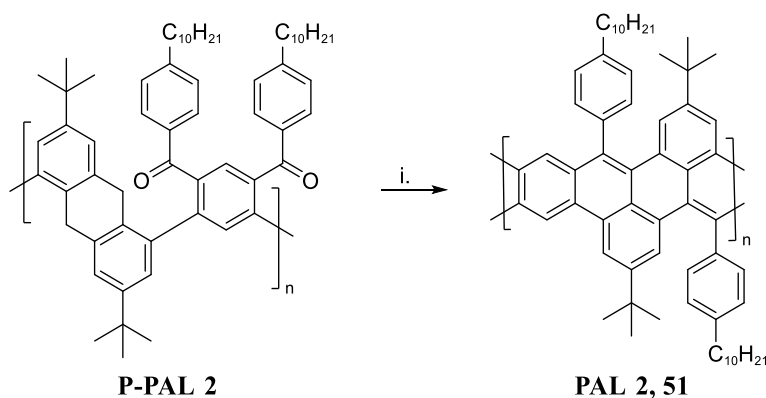


Abbildung 32: Synthese des Leiterpolymers PAL 2. i. Kalium-*tert*-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.

Nach der Aufarbeitung wird ein rötlicher Feststoff in Methanol mit einer Ausbeute von 51 % gefällt. Das Molekulargewicht M_n beträgt 11.000 g/mol, welches wiederum ca. 14 Wiederholungseinheiten entspricht. Damit verändert sich trotz der Zyklisierung das Molekulargewicht nicht, welches auf fehlende bzw. geringe Aggregation und eine gute Löslichkeit des Polymers schließen lassen.

Als nächstes soll das Polymer analysiert und die Analyseergebnisse diskutiert werden. Zunächst werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verglichen (s. Abbildung 33).

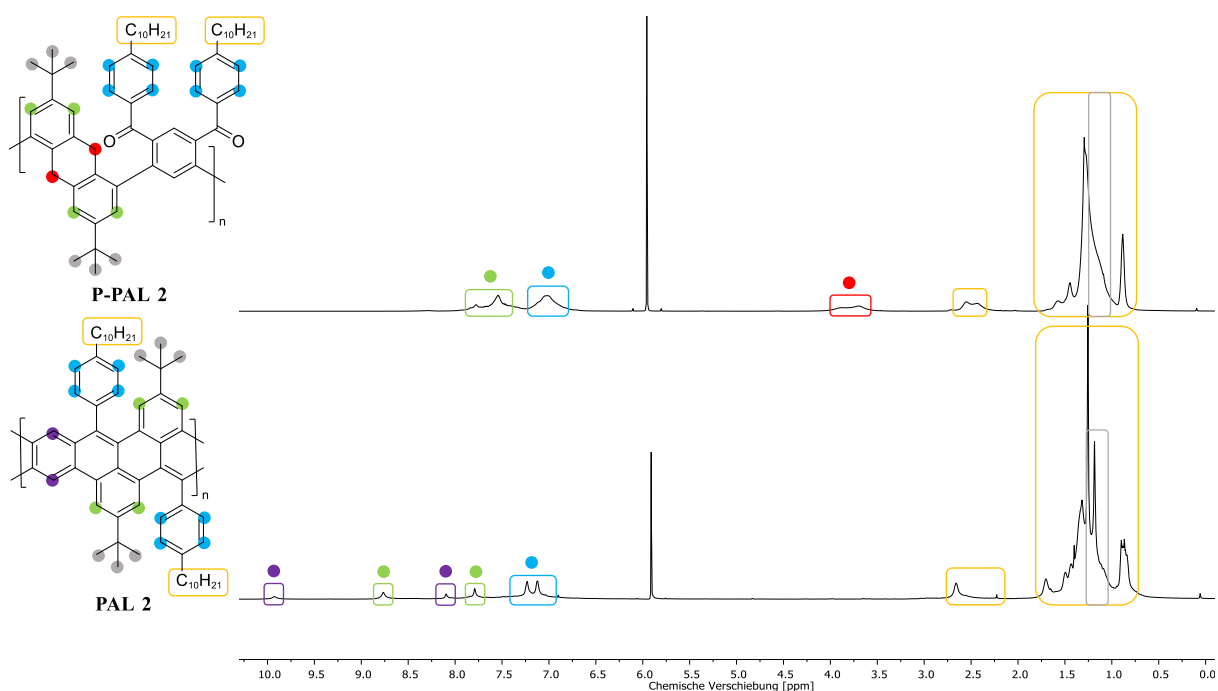


Abbildung 33: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ und 78°C) des Precursor-Polymers **P-PAL 2** und des Leiterpolymers **PAL 2** mit Zuordnung der Protonen.

In beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren können die aliphatischen Signale im Hochfeld-verschobenen Bereich gut zugeordnet werden. Sie gehören zu den Protonen der Decyl-Seitenkette (gelb) und den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe des Dihydroanthracen-basierten Bausteins (grau). Die Protonen der Methylene-Brücke am mittleren Ring des Dihydroanthracen-Bausteins können bei dem Precursor-Polymer **P-PAL 2** klar zugeordnet werden, wobei diese nach der erfolgreichen Zyklisierung verschwinden und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Leiterpolymers **PAL 2** nicht mehr vorhanden sind (rot). Bei den Signalen im aromatischen Bereich ist eine interessante Veränderung zwischen den beiden NMR-Spektren zu beobachten. Im Spektrum der Precursors sind nur zwei Hauptsignale zu erkennen, während bei dem Leiterpolymer fünf verschiedene Signale zu identifizieren sind. Die Signale der Phenyl-Ringe in der Seitengruppe sind dabei am wenigsten tieffeldverschoben. Die anderen Signale sind nun klar unterscheidbar, da die jeweiligen Protonen nun verschiedene chemische Umgebungen haben und das zugrundeliegende Substitutionsmuster und vorher äquivalente Protonen nicht mehr durch Rotation in der Polymerrückgrat-Achse ineinander überführt werden können. Bei der Zuordnung hilft zusätzlich die Bestimmung der Integrale der einzelnen Signale.

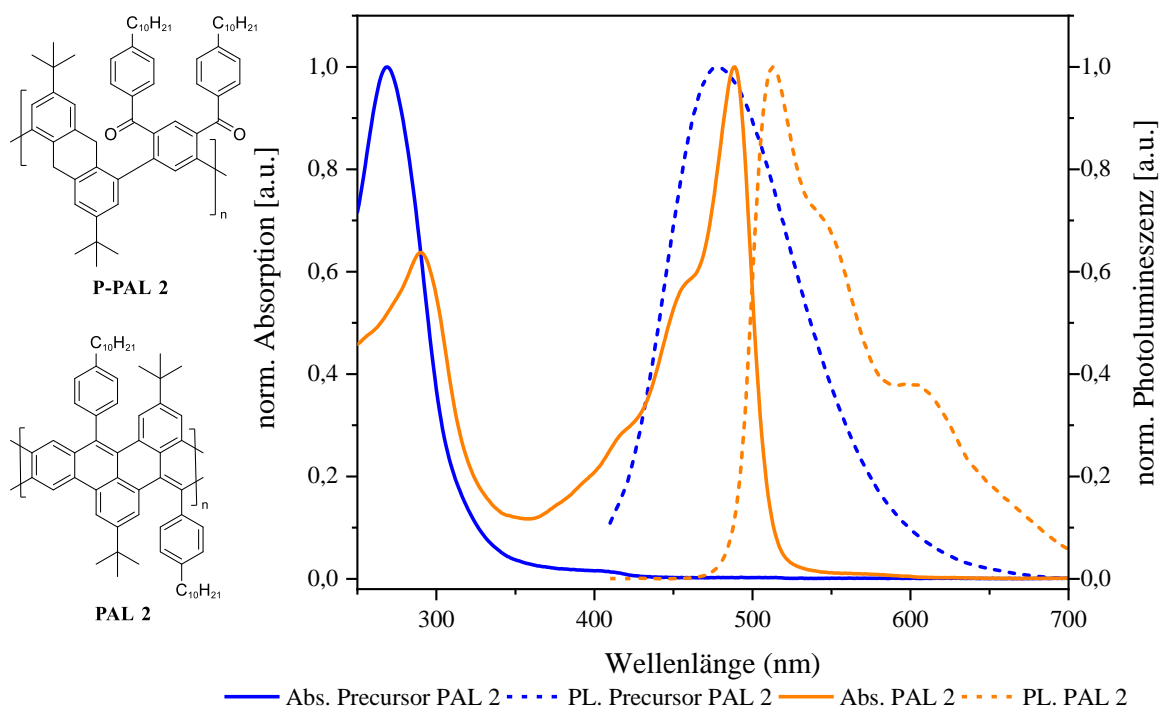


Abbildung 34: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren des Leiterpolymers **PAL 2** in Chloroform.

Das Absorptionsspektrum des Precursor-Polymer **P-PAL 2** weist nur ein Maximum bei ca. 275 nm auf. Im Gegensatz dazu zeigt das Absorptionsspektrum des Leiterpolymers **PAL 2** ein weiteres Maximum bei 489 nm mit zwei vibronischen Schultern bei 456 nm und 414 nm, da **PAL 2** ein im Vergleich zum Precursorpolymer vergrößertes konjugiertes System aufweist. Das Maximum des Emissionsspektrums des Leiterpolymers liegt bei 513 nm und ist bathochrom, im Vergleich zum Precursor-Polymer, verschoben. Vibronische Schultern sind bei 548 nm und bei 602 nm zu beobachten. Der Stokes-Shift beträgt 24 nm. Auch hier kann die relativ hohe Stokes-Verschiebung mit einer relativ hohen Flexibilität des Polymerrückgrats erklärt werden.

Im Vergleich der IR-Spektren ist zu beobachten, dass die Intensität der Signale der Keto-Gruppen bei der Verleiterung stark abnimmt. Es lässt sich also schlussfolgern, dass die Umsetzung erfolgreich und mit hohen Zyklisierungsgraden abläuft (s. Abbildung 35).

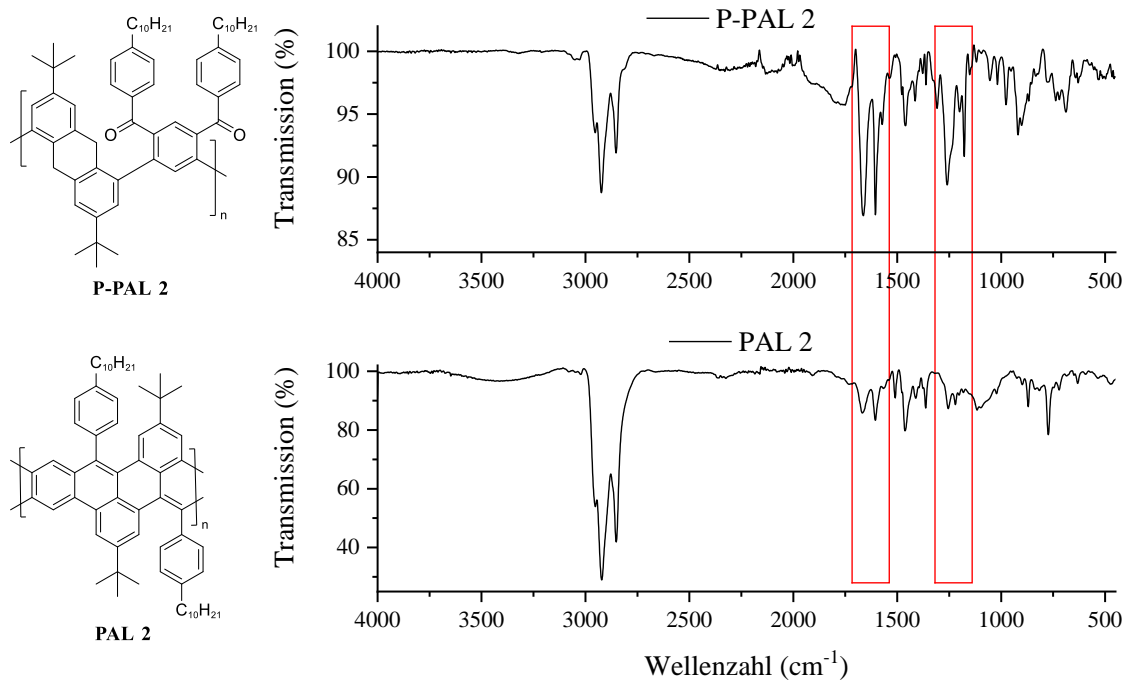


Abbildung 35: IR-Spektren dem Precursors P-PAL 2 und Leiterpolymers PAL 2. Verschwinden bzw. Abnahme der typischen Keto-Gruppen-Schwingungen ist durch rote Kästen markiert.

Als nächstes sollen die Absorptions- und Emissionsspektren von **PAL 1** und **PAL 2** verglichen werden, da die Struktur der Polymere sehr ähnlich ist und so die Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften diskutiert werden sollen (s. Abbildung 36).

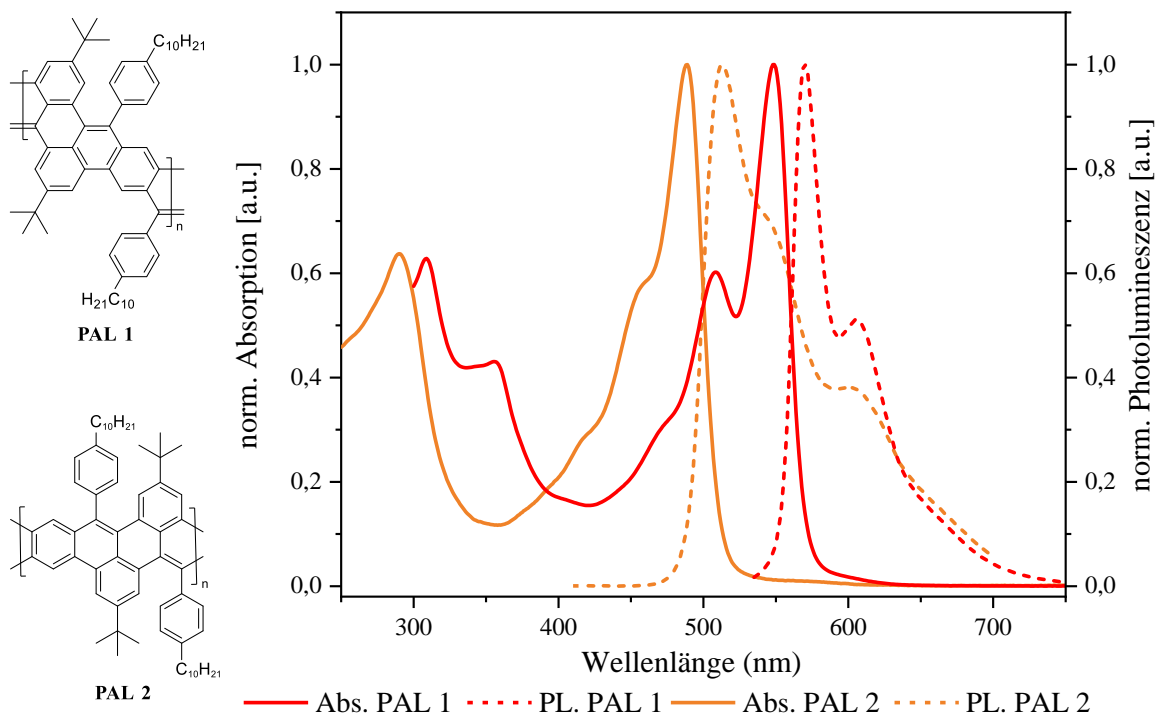


Abbildung 36: Vergleich der normierten UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren der Leiterpolymere PAL und PAL 2 in Chloroform.

Die Feinstruktur ist sowohl in den Absorptions- als auch in den Emissionsspektren sehr ähnlich, jedoch fällt auf, dass die Feinstruktur in den Spektren des Leiterpolymers **PAL 1** etwas stärker ausgeprägt ist. Zudem zeigt sich, dass die Banden in den Spektren von **PAL 2** gegenüber den Banden in den Spektren von **PAL 1** hypsochrom verschoben sind, welches durch ein unterschiedlich konjugiertes Ausmaß der π -Konfiguration hervorgerufen wird. In Abbildung 37 sind die konjugierten Systeme, die zur Verschiebung der Maxima beitragen, rot markiert. Es ist auffällig, dass das konjugierte System bei **PAL 1** deutlich größer ist und im Polymer-Rückgrat demnach über mehrere Wiederholungseinheiten verläuft. In **PAL 2** hingegen ist die Konjugation auf Grund des Substitutionsmuster des Diketonmonomers auf eine Wiederholungseinheit begrenzt, vergleichbar mit einem Dibenzo-Perylen-Chromophor (s. Abbildung 37).

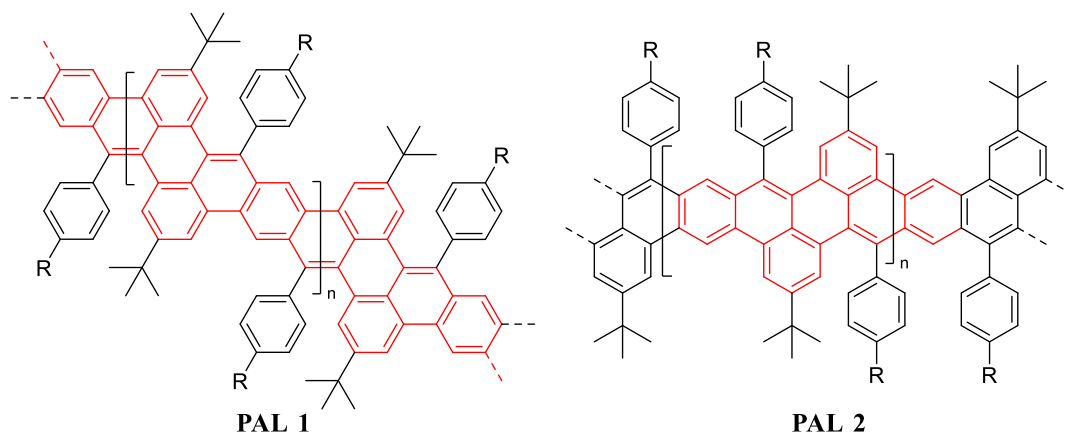


Abbildung 37: Vergleich der Konjugationspfade (rot markiert) der π -Elektronen der Leiterpolymere PAL 1 und PAL 2.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Synthese des Monomers **32**, die Polymerisation des Precursors **P-PAL 2** und die Zyklisierung zum Leiterpolymer **PAL 2** erfolgreich verlaufen ist. Mittels IR- und NMR-Spektren kann dies bestätigt werden. Die optischen Spektren sind denen des **PAL 1** ähnlich, aber hypsochrom verschoben. Im Vergleich der beiden Leiterpolymere ist das konjugierte System des **PAL 1** größer, womit die Verschiebung des Maximums von Absorption und Emission in einen höheren Wellenlängenbereich erklärt werden kann.

1.3.5 Synthese und Charakterisierung des Leiterpolymers PAL 3

In diesem Abschnitt soll ein weiteres Diketonmonomer hergestellt werden, um die Auswirkungen der lösungsvermittelnden Gruppen der Seitenketten zu untersuchen. Es soll der Decylphenyl-Rest der Keton-Seitenkette durch einen Octyl-Rest ersetzt werden. Hierfür wird wieder, ausgehend von der Dibromterephthalsäure (**36**), gestartet und diese in das Disäurechlorid **37** überführt. Anschließend wird ohne Analyse dieses in einer Grignard-Reaktion zu dem Diketonmonomer **53** mit einer Ausbeute 17 % umgesetzt (s. Abbildung 38).

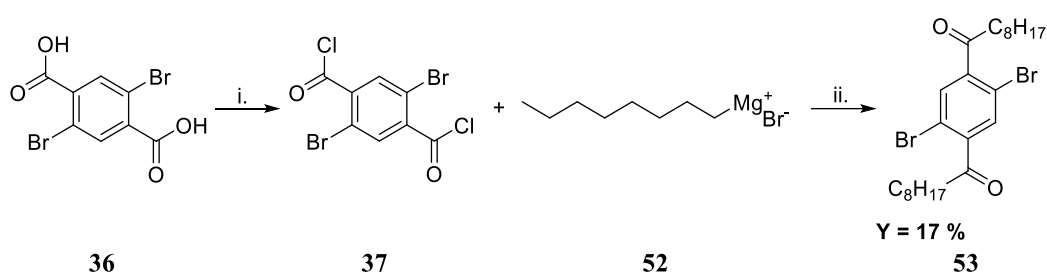


Abbildung 38: Synthese des Diketon-Monomers **53**. i. Thionylchlorid, DMF (kat.), reflux, 2 h; ii. *n*-Bu₃P, THF, -22 °C, 20 min.

Das so hergestellte Monomer **53** wird mit dem Dihydroanthracen-basierten Monomer **21** in der Suzuki-Kupplungs-Reaktion zum Precursor-Polymer **54** umgesetzt (s. Abbildung 39).

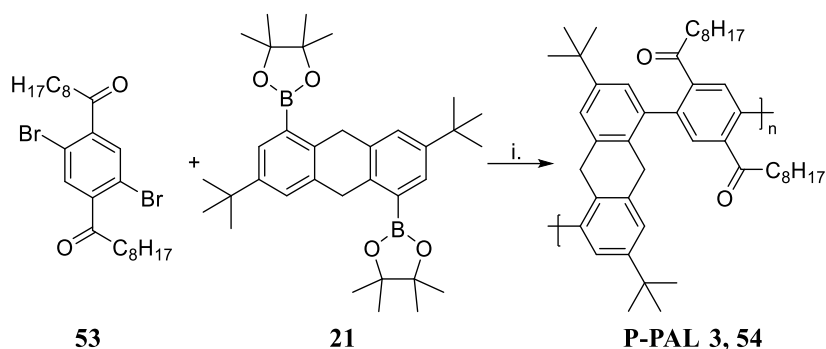


Abbildung 39: Synthese des Polyketon-Precursors P-PAL 3.
i. Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h.

Das Precursor-Polymer **P-PAL 3** wird mit einer Ausbeute 28 % in der Chloroform-Fraktion nach der Soxhlet-Extraktion in Methanol ausgefällt. Das Molekulargewicht M_n beträgt 11.600 g/mol, welches ca. 18 Wiederholungseinheiten entspricht.

Im nächsten Schritt soll die Verleiterung unter den bereits zuvor verwendeten Bedingungen erfolgen (s. Abbildung 40).

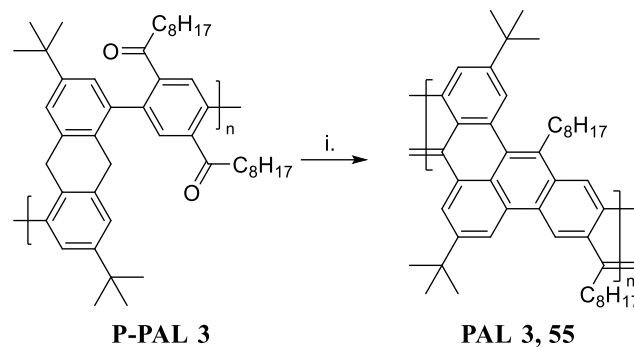


Abbildung 40: Synthese des Leiterpolymers PAL 3. i. Kalium-*tert*-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.

Nach der Aufarbeitung in Chloroform wird das Leiterpolymer PAL 3 in Form eines roten Feststoffes in Methanol ausgefällt. Das Molekulargewicht M_n ist mit 6.700 g/mol etwa halb so groß wie das des Precursors. Dies liegt wahrscheinlich in der sehr schlechten Löslichkeit des Leiterpolymers **PAL 3** begründet. Die Polymer-Lösung wird vor der GPC-Analyse mit einem Spritzenfilter filtriert, wodurch die schwerer löslichen, langen Polymerketten abgetrennt werden und im Filter verbleiben. Im Vergleich zu **PAL 1** und **PAL 2** ist die Löslichkeit deutlich schlechter, welches mit dem fehlenden Phenyl-Rest in den Seitenketten erklärt werden kann, da dieser nicht in der Ebene des planaren Polymerrückgrats liegt, sondern nahezu orthogonal dazu steht. Dadurch wird die Oberfläche des Polymers erhöht, somit die Solvatisierung durch Lösemittelmoleküle erleichtert und eine Aggregation erschwert.

Nun sollen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Polymere **P-PAL 3** und **PAL 3** diskutiert werden (s. Abbildung 41).

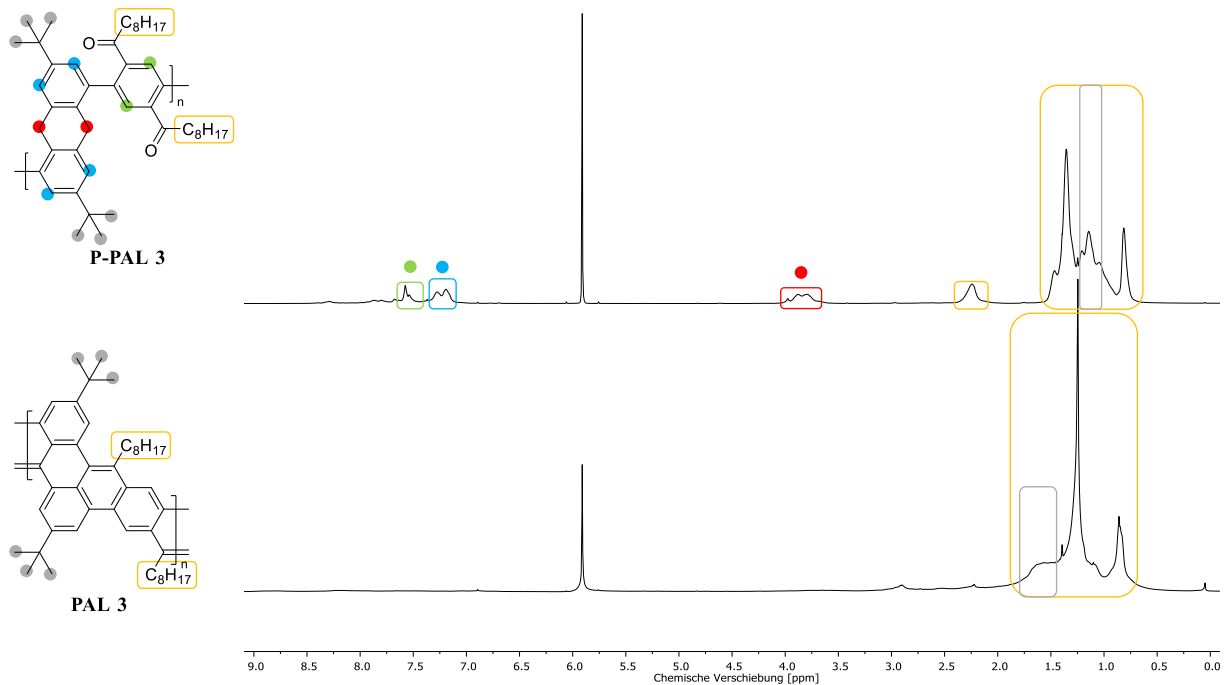


Abbildung 41: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ und 78°C) des Precursor-Polymers P-PAL 3 und des Leiterpolymers PAL 3 mit Zuordnung der Protonen.

Bei diesen beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist die genaue Zuordnung der Protonen zum Teil nicht möglich, da diese nicht eindeutig im $^1\text{H-NMR}$ identifizierbar sind. Dies betrifft vor allem die aromatischen Signale, die im Leiterpolymer **PAL 3** nicht erkennbar sind, z.B. durch Signalverbreiterung. Da außerdem die Menge des gelösten Polymers gering war, wird die Sichtbarkeit der Signale zusätzlich einschränkt. Weiter kommt erschwerend dazu, dass es pro Wiederholungseinheit nur insgesamt sechs aromatische Protonen gibt. Die für den Nachweis der erfolgreichen Verleiterung wichtigen Signale bei ca. 3,75 ppm sind beim Precursor deutlich ersichtlich, beim Leiterpolymer jedoch nicht mehr (rot). Genauso können die Signale der hochfeldverschobenen aliphatischen Protonen bei beiden Polymeren zugeordnet werden (gelb und grau).

Im Folgenden sollen die Absorptions- und Emissionsspektren der Polymere diskutiert werden.

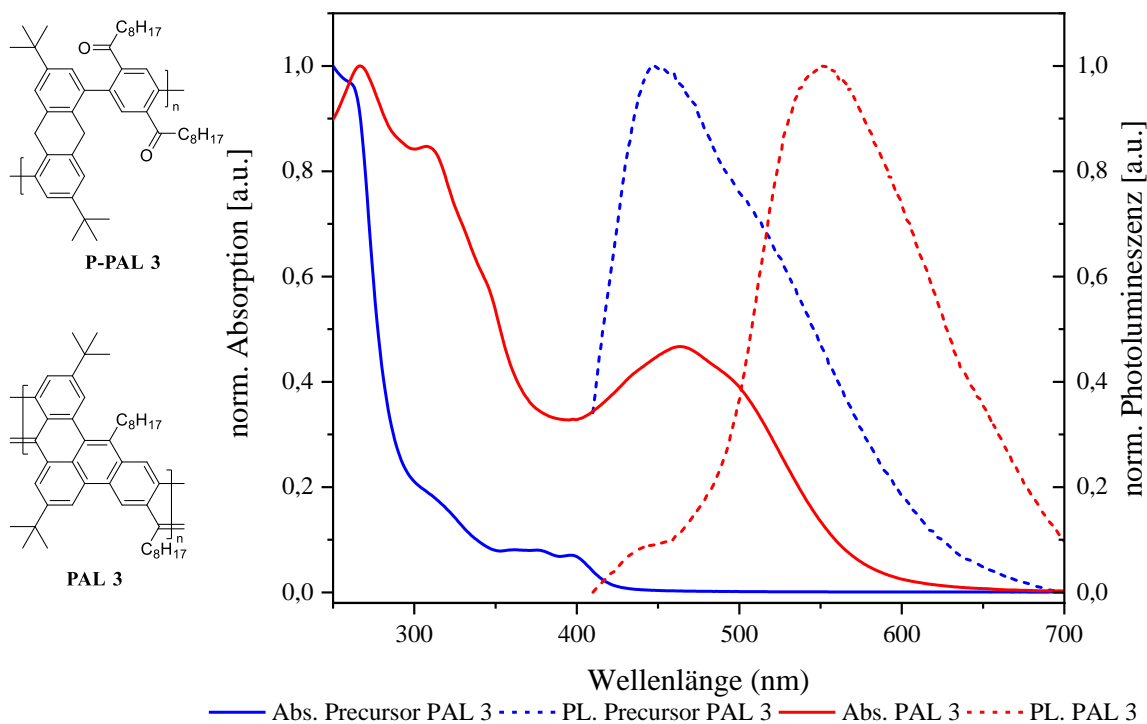


Abbildung 42: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren der Leiterpolymer PAL 3 in Chloroform.

Im Vergleich der Absorptionsspektren fällt auf, dass im Falle des Leiterpolymers **PAL 3** ein Maximum mit zwei Schultern bei 463 zu erkennen ist. Weiter gibt es bei ca. 330 nm eine Schulter. Die Veränderungen in den Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Polymere deuten auf eine zumindest teilweise stattfindende Verleiterung des Precursorpolymers hin. Bei einer vollständigen Zyklisierung des Leiterpolymers sollte eine schärfere Absorptionskante mit gut ausgeprägter, vibronischer Feinstruktur erkennbar sein. Das konnte bereits zuvor beim Leiterpolymer **PAL 1** beobachtet werden. Bei den Emissionsspektren gibt es ebenfalls eine Verschiebung des Maximums von 448 nm zu 551 nm. Die Wellenlängendifferenz beim Übergang von Precursor- zum Leiterpolymer zwischen den Maxima von Absorption und Emission liegt bei 88 nm. Dieser große Stokes-Shift kann mit einer unvollständigen Verleiterung bzw. auch durch Aggregatbildung erklärt werden, durch die geringe Löslichkeit des Leiterpolymers **PAL 3**. Die genauen Befunde sind aber erst nach weiteren Untersuchungen ableitbar.

Wie in den IR-Spektren zu erkennen ist, ist der Unterschied zwischen den beiden Proben gering. Die Intensität der Signale nimmt ab und Signale verschwinden zum Teil. Diese Messung unterstützt die Vermutung, dass die Verleiterung nicht vollständig bzw. unter Defektbildung abgelaufen sein könnte, wie bereits die vorherigen Analysen vermuten lassen. Durch die schlechte Löslichkeit des entstehenden Leiterpolymers kann es zu Defekten in der Polymerstruktur kommen, da die Löslichkeit mit zunehmender Verleiterung stark abnimmt.

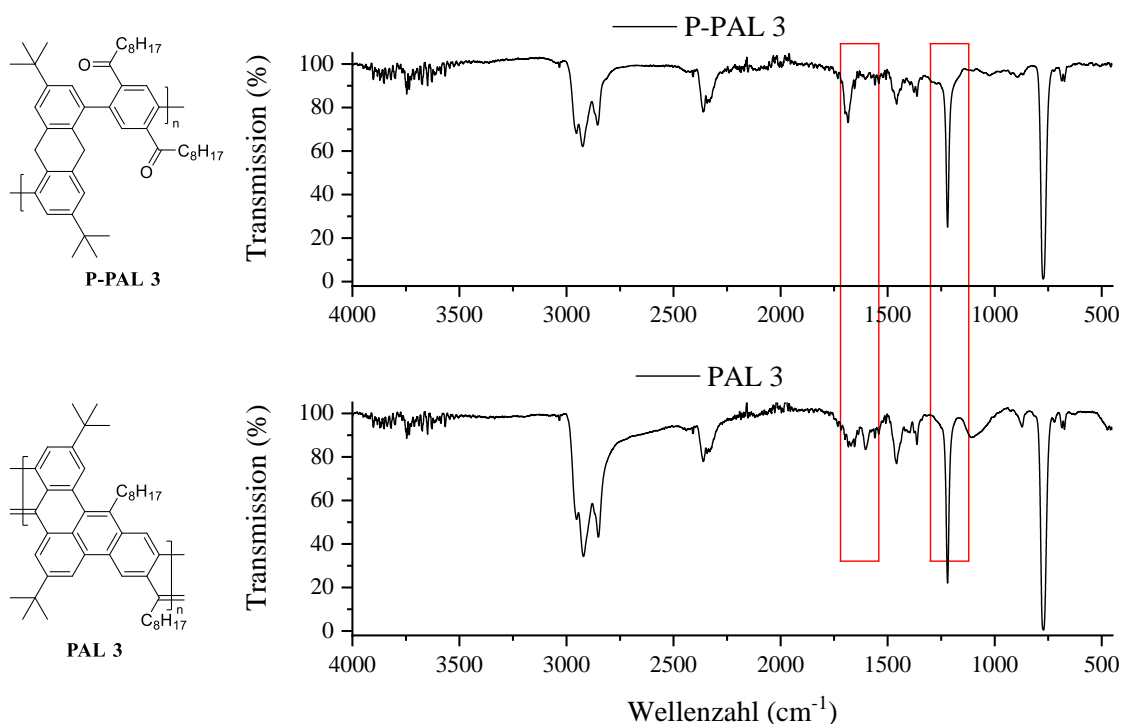


Abbildung 43: IR-Spektren des Precursors P-PAL 3 und des Leiterpolymers PAL 3. Verschwinden bzw. Abnahme der typischen Keto-Gruppen-Schwingungen ist durch rote Kästen markiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die Synthese des Monomers **53** also auch die Polymerisation möglich sind. Die Analysen deuten jedoch darauf hin, dass die Verleiterung nicht vollständig ist, was vermutlich an der schlechten Löslichkeit des Leiterpolymers liegt. Durch entstehende Defekte in einer nicht vollständig konjugierten Leiterstruktur kommt es, im Vergleich zu den anderen bisher diskutierten Leiterpolymeren, u.a. auch zu einer großen Stokes-Verschiebung in den optischen Spektren.

1.3.6 Synthese und Charakterisierung des Leiterpolymers PATL 1

In diesem Abschnitt der Arbeit soll ein weiteres verwandtes Monomer auf Thiophen-Basis hergestellt werden, welches die gleichen Seitenketten wie die Monomere für **PAL 1** und **PAL 2**, aber einen anderen heteroaromatischen Kern besitzt. Dazu wird der Benzol- durch einen Thiophen-Kern ersetzt. Dadurch können andere optische Eigenschaften im Polymer erwartet werden. Durch den Einbau von elektronenreichen Einheiten wie Thiophen in die Leiterpolymere sollten Absorption und Emission zu größeren Wellenlängen verschoben werden.^[56]

Die Synthese wird ausgehend von 2,5-Dibrom-3,4-dicarbonsäurethiophen (**56**) gestartet. Dieses wird als erstes in das entsprechende Säurechlorid **57** überführt und anschließend in einer Friedel-Crafts-Acylierung zum Monomer **58** mit einer Ausbeute von 36 % umgesetzt. Während der Reaktion kommt es allerdings teilweise zum Ringschluss nach der ersten Acylierung, wodurch auch ein tricyclisches Molekül (**59**) mit einer Ausbeute von 29 % entsteht. Diese beiden Moleküle werden säulenchromatographisch voneinander getrennt (s. Abbildung 44).

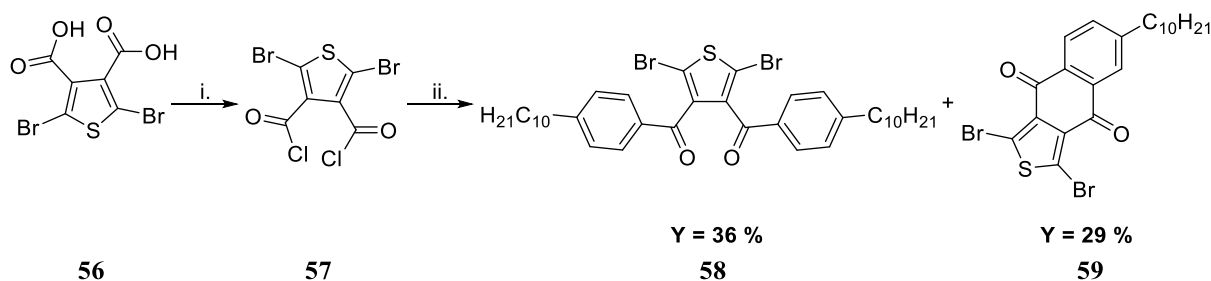


Abbildung 44: Synthese der 2,5-Thiophen-basierten Monomere. i. Thionylchlorid, DMF (kat.), reflux, 5 h; ii. Decylbenzol, AlCl₃, DCM, 0 °C, 1h.

Nun soll das Monomer **58** mit dem Dihydroanthracen-basierten Monomer **21** zum Precursor-Polyketon **P-PATL 1** unter den bereits beschriebenen Polykondensationsbedingungen umgesetzt werden (s. Abbildung 45).

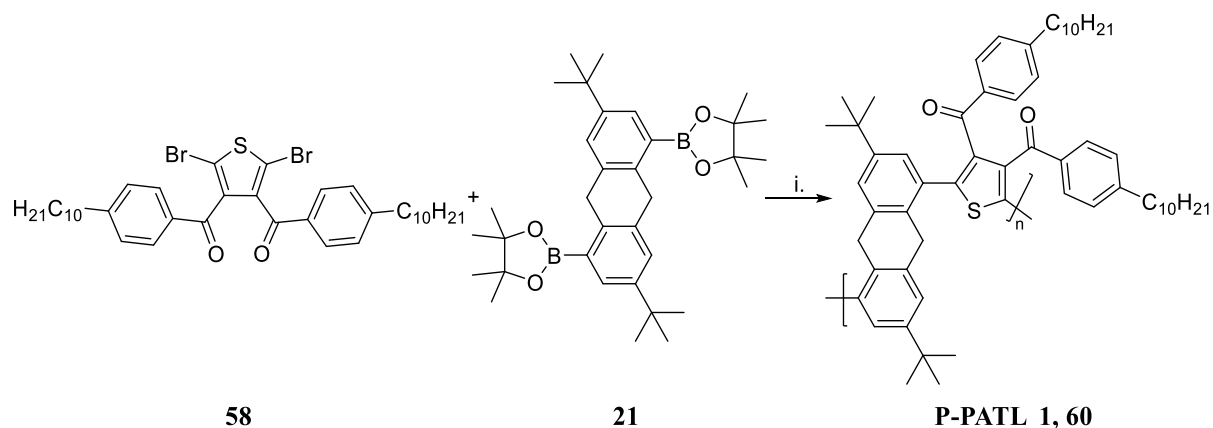


Abbildung 45: Synthese des Polyketon-Precursors P-PATL 1.
 i. Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h.

Das Precursorpolymer **P-PATL 1** wird nach der Aufarbeitung mit Chloroform in Methanol ausgefällt und anschließend mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton und Chloroform fraktioniert. Letztere Chloroform-Fraktion ergibt ein gelbliches Polymer mit einer Ausbeute von 28 %, bei einem Molekulargewicht M_n von 15.700 g/mol und einer Anzahl von ca. 18 Wiederholungseinheiten.

Als nächstes wird dieses Polymer unter Verwendung des zuvor beschriebenen Zyklisierungsverfahrens verleitert.

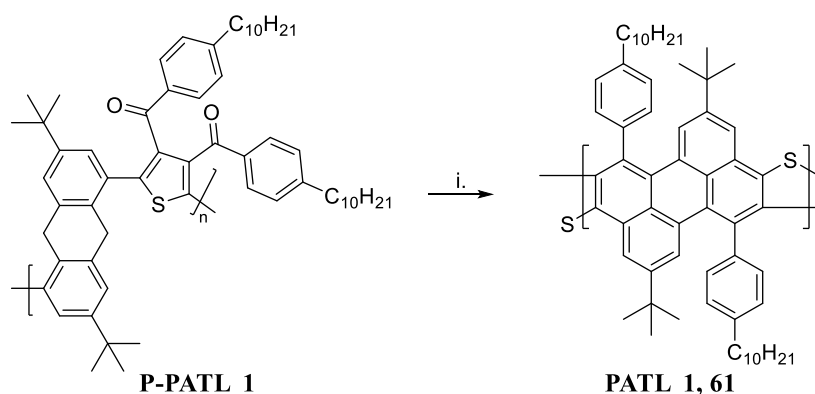


Abbildung 46: Synthese des Leiterpolymers PATL 1. i. Kalium-*tert*-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.

Das Leiterpolymer **PATL 1** wird als oranger Feststoff mit einer Ausbeute von nur 10 % erhalten. Das Molekulargewicht beträgt 7.900 g/mol, welches ca. 10 Wiederholungseinheiten entspricht. Es fällt auf, dass M_n nach der Verleiterung sinkt. Auch muss die Lösung vor der

GPC-Analyse durch einen Spritzenfilter gefiltert werden, wodurch nicht lösliche Polymerketten, wahrscheinlich die höhermolekularen Anteile, abgetrennt werden.

Im Anschluss sollen nun die Analyse-Ergebnisse diskutiert werden, beginnend mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

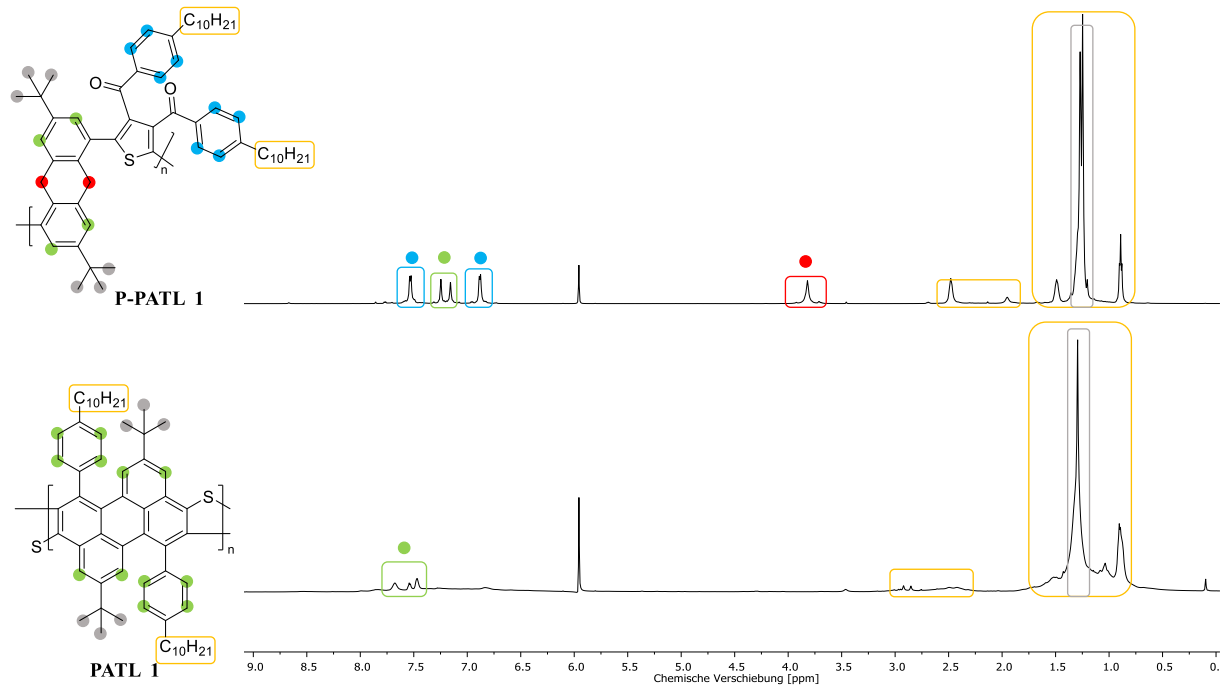


Abbildung 47: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ und 78°C) des Precursor-Polymers **P-PATL 1 und des Leiterpolymers **PATL 1** mit Zuordnung der Protonen.**

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, welche in Abbildung 49 dargestellt sind, lassen sich die Signale der Protonen der Decyl-Seitenkette (gelb) genauso wie die Signale der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppen (grau) gut im Hochfeld-Bereich des Spektrums zuordnen. Im Spektrum des Leiterpolymers **PATL 1** lassen sich im Gegensatz, zu dem des Precursor-Polymers **P-PATL 1**, nur wenige aromatische Signale erkennen. Beim Precursor können die Signale anhand der Integrale und der Aufspaltung der Signale exakt den Protonen der Seitenketten (blau) und denen des Anthracen-Monomers zugeordnet werden. Entscheidend ist aber das Vorhandensein bzw. die Abwesenheit des Signals bei ca. 3,75 ppm, welches bei der erfolgreichen Zyklisierung verschwindet (rot).

Nun sollen die Absorptions- und Emissionsspektren der Polymere diskutiert werden.

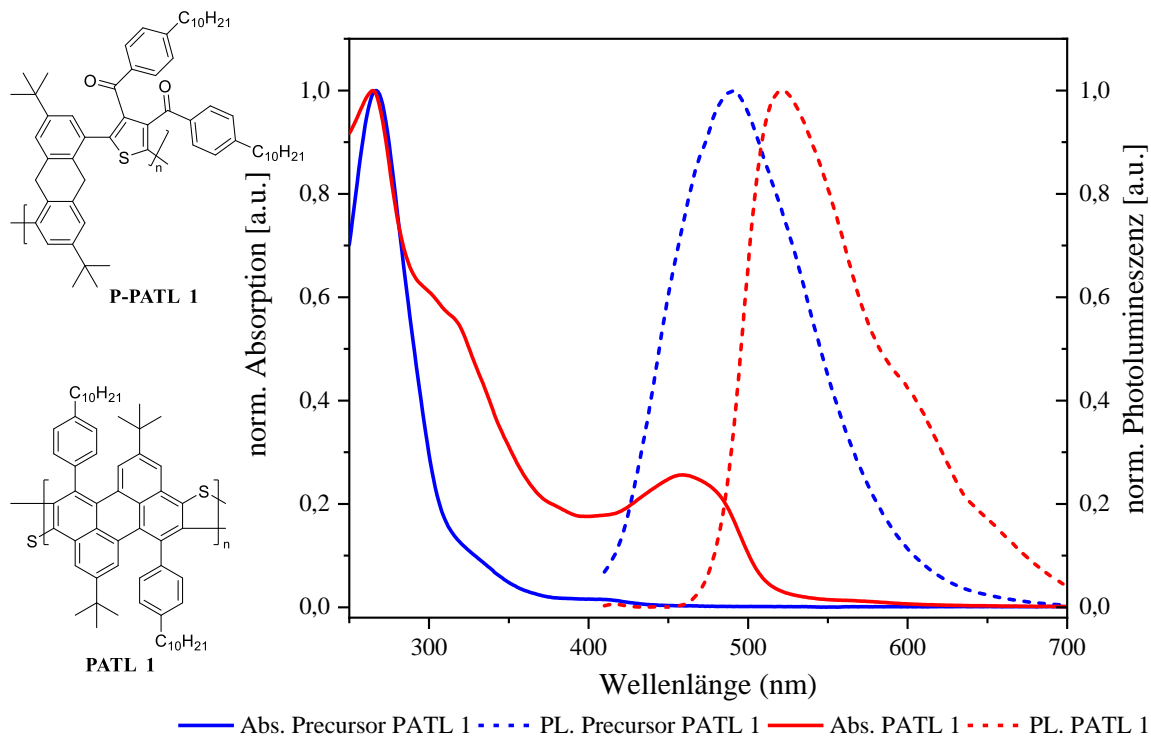


Abbildung 48: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren des Leiterpolymers PATL 1 in Chloroform.

Im Vergleich der Absorptionsspektren fällt auf, dass im Spektrum des Leiterpolymers **PATL 1** ein Maximum bei 450 nm und eine Schulter bei 330 nm auftritt. Dies spricht für eine erfolgreiche Verleiterung mit Vergrößerung des konjugierten Systems. Allerdings ist im Maximum keine Feinstruktur erkennbar. Im Vergleich des Emissionsspektren fällt die bathochrome Verschiebung des Maximums des Leiterpolymers von 491 nm für das Precursorpolymer auf 521 nm auf. Zusätzlich ist eine schwache Schulter bei 608 nm zu erkennen. Die Stokes-Verschiebung für das Leiterpolymer liegt bei ca. 62 nm. Diese große Verschiebung kann dem möglichen Vorhandensein von Defekten zugeschrieben werden. Das Leiterpolymer ist auf Grund der unvollständigen Verleiterung flexibler, wodurch ein erheblicher Teil an Anregungsenergie durch strahlungslose Desaktivierung verloren geht.

In den IR-Spektren ist zu erkennen, dass die Intensität der Signale der Keto-Gruppen bei der Verleiterung abnehmen bzw. verschwinden. Diese Beobachtungen bestätigen die Analysen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die erfolgreiche Verleiterung der Polymers **PATL 1**.

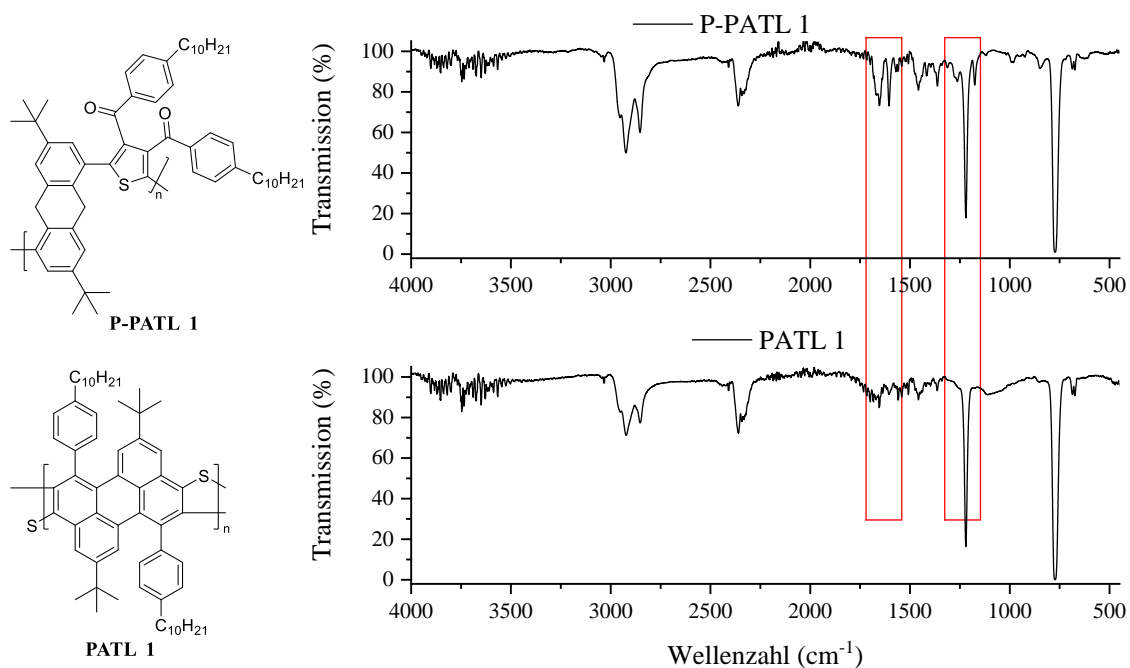


Abbildung 49: IR-Spektren des Precursors P-PATL 1 und des Leiterpolymers PATL 1. Verschwinden bzw. Abnahme der typischen Keto-Gruppen-Schwingungen ist durch rote Kästen markiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sowohl die Synthese des Monomers **58** als auch die Polymerisation und anschließende Verleiterung möglich sind. Dies kann durch die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren bestätigt werden. Die Absorptions- und Emissionsspektren zeigen jedoch einen relativ großen Stokes-Shift, was auf eine unvollständige Verleiterung und mögliche Defekte innerhalb des Leiterpolymers **PATL 1** hindeuten.

1.3.7 Synthese und Charakterisierung des Leiterpolymers PATL 2

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, wird bei der Monomer-Synthese auch das tricyclische Monomer **59** erhalten, welches bereits in vorherigen Studien in Leiterpolymere eingebaut wurde.^[55] Daher soll dieses nun auch für die Synthese eines Precursor-Polymers verwendet werden.

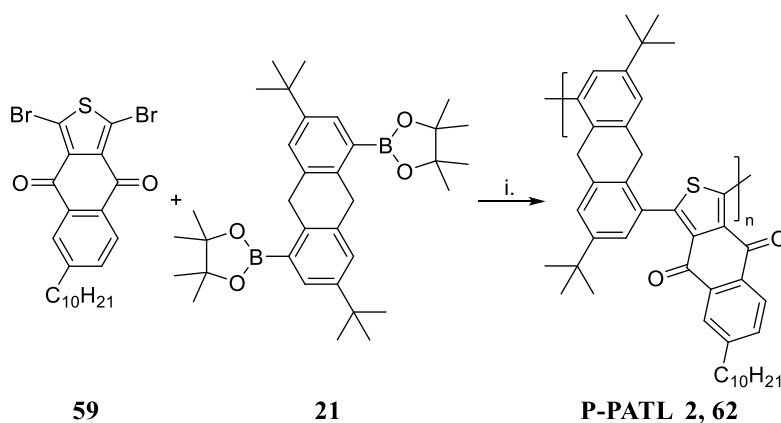


Abbildung 50: Synthese des Polyketon-Precursors P-PATL 2.
i. Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h.

Das Precursor-Polymer **P-PATL 2** wird nach der Soxhlet-Extraktion in Methanol mit einer Ausbeute von 65 % ausgefällt. Die Chloroform-Fraktion enthält ein Molekulargewicht M_n von 9.600 g/mol, ca. 15 Wiederholungseinheiten entsprechend.

Im Folgenden soll dieses Precursorpolymer mit Kalium-*tert*-butanolat in DMF zum Leiterpolymer umgesetzt werden.

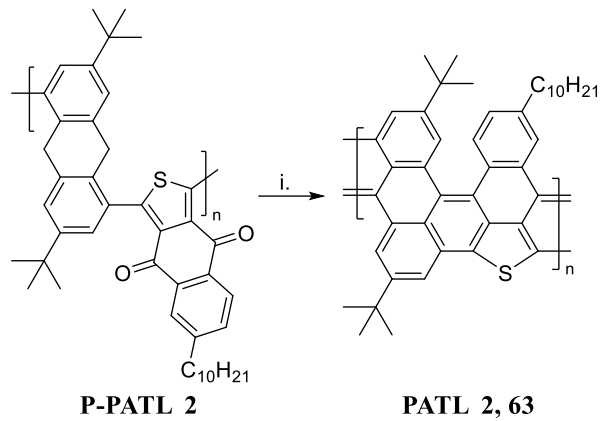


Abbildung 51: Synthese des Leiterpolymers PATL 2. i. Kalium-*tert*-butanolat, DMF, 80 °C, 16 h.

Das Leiterpolymer wird in Methanol gefällt und als oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 79 % isoliert. Das Molekulargewicht M_n beträgt 9.500 g/mol, was ca. 15 Wiederholungseinheiten entspricht. Trotz Verleiterung gibt es keine größeren Veränderungen in der Molmasse.

Im Folgenden sollen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Polymere verglichen werden.

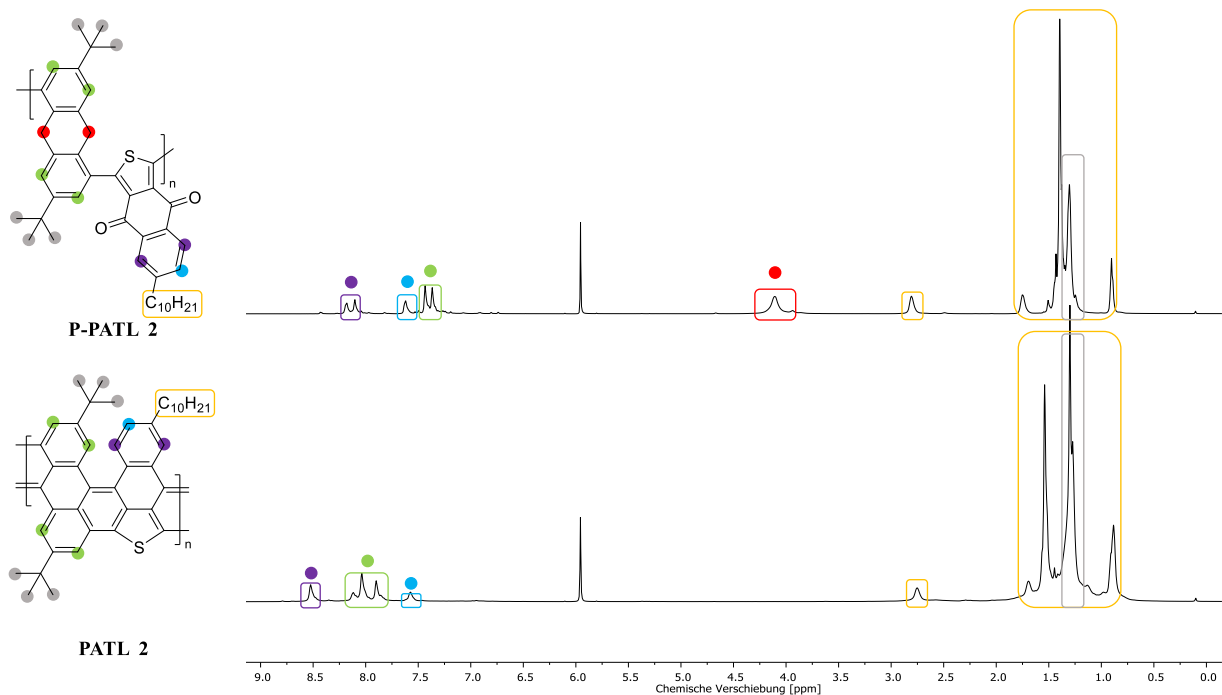


Abbildung 52: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ und 78 °C) des Precursor-Polymers P-PATL 2 und des Leiterpolymers PATL 2 mit Zuordnung der Protonen.

Die Signale der aliphatischen Protonen im Bereich von ca. 0,75 bis 3 ppm zeigen nur minimale Veränderungen zwischen den beiden Polymeren hinsichtlich der Verschiebung und den jeweiligen Flächenintegralen. Ähnlich verhält es sich auch mit dem Signal für das Proton in direkter Nachbarschaft zur Decyl-Seitenkette (dunkelblau). Dieses verbleibt bei ca. 7,5 ppm. Die beiden anderen Signale sind durch die Zyklisierung deutlich tieffeldverschoben. Das Signal für die Protonen an der Methylen-Bücke des Hydroanthracens bei ca. 4,15 ppm hingegen verschwinden, wie zu erwarten im Laufe der Verleiterung, was ein Indiz für einen vollständigen Umsatz der Methylengruppen ist.

Im Folgenden sollen die Absorptions- und Emissionsspektren der Polymere erörtert werden.

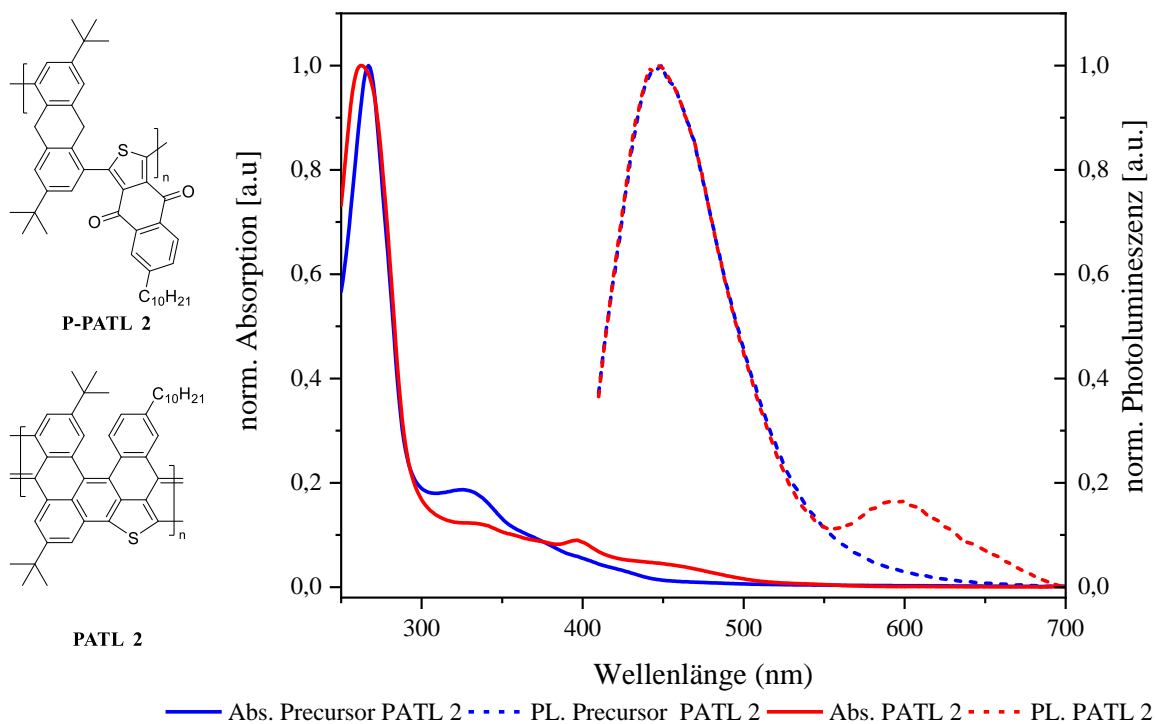


Abbildung 53: UV/Vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren des Leiterpolymers PATL 2 in Chloroform.

In den Spektren in Abbildung 53 ist zu erkennen, dass es nur wenige Unterschiede gibt. Im Absorptionsspektrum wird für das Leiterpolymer **PATL 2** ein Absorptionsmaximum zwischen 400 nm und 500 nm erwartet. Diese Annahme leitet sich aus den Analyseergebnissen der vorherigen Leiterpolymere ab. Im Vergleich der Emissionsspektren ist nur ein geringer Unterschied im Wellenlängenbereich, um ca. 600 nm zu erkennen. Das globale PL-Maximum bei ca. 450 nm ist für beide Polymere gleich. Bei einer erfolgreichen und vollständigen Verleiterung sollte es zu einer Erweiterung des konjugierten Systems kommen und dadurch zu

einer bathochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima. Da das nicht der Fall ist, und es nahezu keine Veränderungen im Absorptionsspektrum gibt, kann davon ausgegangen werden, dass die erwünschte Zyklisierung nicht oder nur in sehr geringem Maße stattgefunden hat. Das Verschwinden der Methylen-Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt auf das Ablaufen anderer Derivatisierungsreaktionen schließen.

In den IR-Spektren zeigen nur sehr kleine bis gar keine Unterschiede zwischen den beiden Polymeren **P-PATL 2** und **PATL 2**. Diese Beobachtungen sprechen für eine mehr oder weniger unvollständige Zyklisierung zum Leiterpolymer **PATL 2**. Dieser Fakt bestätigt die optischen Analysen, die bereits darauf hingewiesen haben, dass keine bzw. eine unvollständige Verleiterung stattgefunden hat.

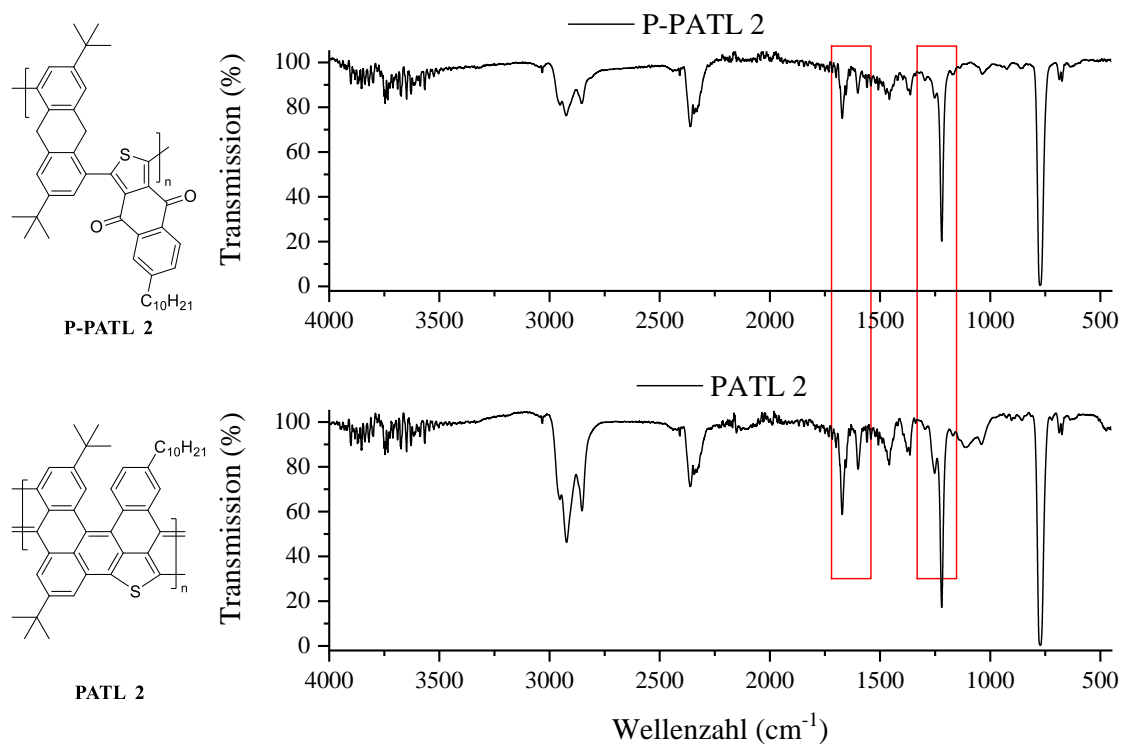


Abbildung 54: IR-Spektren des Precursors **P-PATL 2** und des Leiterpolymers **PATL 2**. Verschwinden bzw. Abnahme der typischen Keto-Gruppen-Schwingungen ist durch rote Kästen markiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nach der Synthese des Monomers **59** (im vorherigen Abschnitt beschrieben) die Durchführung der Polymerisation zum Precursor-Polymer **P-PATL 2** erfolgreich ist. Die Zyklisierung des Polymers zum Leiterpolymer **PATL 2** ist allerdings auf Grund der durchgeführten Analysen mehr oder weniger unvollständig. Die Änderungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sprechen für eine teilweise Zyklisierung, die mit einer schlechteren Löslichkeit verbunden ist. Eine mögliche Ursache für die unvollständige Verleiterung kann die starre tricyclische Struktur des Monomers **59** sein, die möglicherweise sterisch gehindert ist. Zudem ist das postulierte Leiterpolymer **PATL 2** sterisch gespannt, d.h. bei seiner Bildung würde ein sterisch gespanntes, polycyclisches Ringsystem entstehen.

1.3.8 Synthese und Charakterisierung des Leiterpolymers PATL 3

Nach der erfolgreichen Synthese des 2,5-Dibrom-3,4-bis(4'-decylbenzoyl)thiophens (**58**) sollen nun die Substituenten in einer anderen isomeren Konfiguration angeordnet werden. Die Brom-Substituenten sollen in 3,4-Position des Thiophens vorliegen und die Decylbenzoyl-Reste in 2,5-Position.

Die Synthese soll ausgehend von Thiophen **64** gestartet werden. Dieses wird mit einer Ausbeute von 34 % vierfach bromiert. Anschließend werden die Positionen 2 und 5 lithiiert und die 2,5-Dicarbonsäure **66** mittels Zugabe von festem Trockeneis erhalten. Abschließend erfolgt die Säurechlorid-Herstellung mit darauffolgender Friedel-Crafts-Acylierung. Das Monomer **68** wird mit einer Gesamtausbeute von 12 % isoliert.

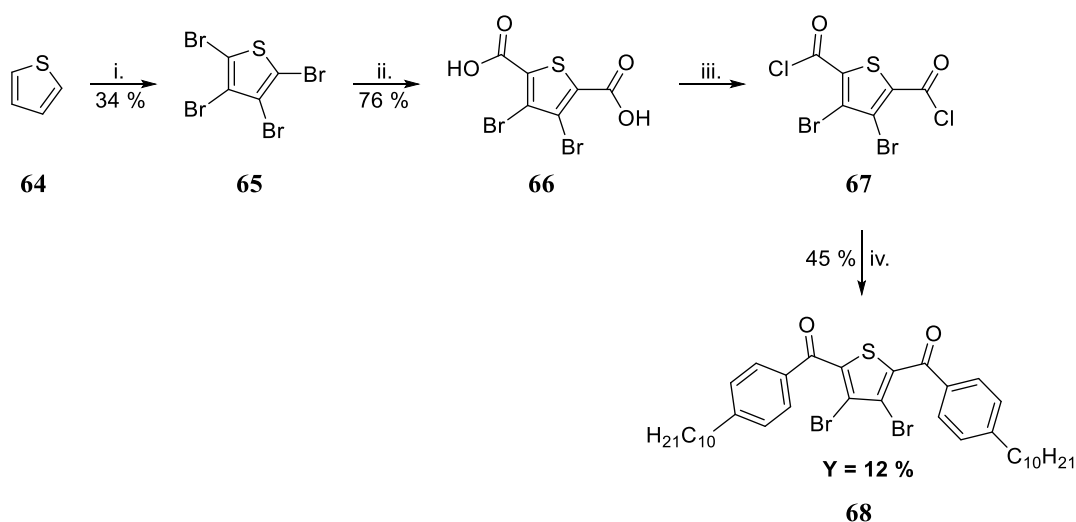


Abbildung 55: Synthese der 3,4-Dibrom-thiophen-basierten Monomere. i. Br₂, CHCl₃, 0 °C zu rt zu reflux, 3 h; ii. *n*-BuLi, Trockeneis, THF, 0 °C, 2 h; iii. Thionylchlorid, DMF (kat.), reflux, 5 h; iv. Decylbenzol, AlCl₃, DCM, 0 °C, 1 h

Im nächsten Schritt soll das Monomer **68** mit dem Dihydroanthracen-basierten Monomer **21** zu einem Polymer über eine Suzuki-Reaktion umgesetzt werden.

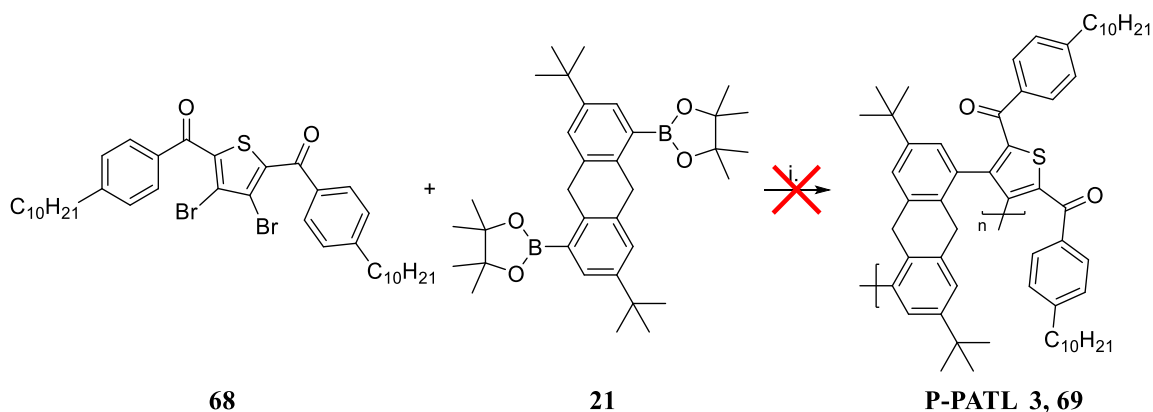


Abbildung 56: Synthese des Polyketon-Precursors P-PATL 3.
i. Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol/Wasser, 80 °C, 72 h.

Bei dieser Polykondensationsreaktion kann aber kein Polymer bzw. kein Produkt isoliert werden. Bei der Betrachtung des möglichen polymeren Produkts **P-PATL 3** fällt auf, dass die Einheiten des Polymer-Rückgrats nicht linear, sondern stark gewinkelt vorliegen. Dies kann die Produktbildung bei der Polymerisation sterisch behindern. Zusätzlich sind die bei der Suzuki-Reaktion beteiligten Brom-Atome in direkter Nachbarschaft. Auch dieser Fakt könnte zur erschwerten Kupplungsreaktion beitragen. Es sind mehrere Polymerisationsansätze durchgeführt worden, allerdings konnte bei keiner Reaktion ein polymeres Produkt isoliert werden, wodurch ein einmalig auftretender Fehler ausgeschlossen werden kann.

Es bleibt also festzustellen, dass es in dieser Monomer-Kombination nicht zur Polymer-Bildung kommt.

1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus diesem Teil der Arbeit zusammengefasst und noch einmal diskutiert werden.

Es konnten verschiedene Monomere auf Dihydroanthracen-, Thiophen- und Phthalsäure-Basis mit Variationen im Substitutionsmuster und in den Seitenketten synthetisiert werden, die im Anschluss zu Precursor-Polymeren umgesetzt wurden. Anschließend wurden die Precursor-Polymere mit Kalium-*tert*-butanolat in DMF polymeranalog zu Leiterpolymeren zyklisiert. Diese wurden mit Hilfe von ¹H-NMR-, IR- und optischer Spektroskopie untersucht. Zusätzlich wurden GPC-Messungen durchgeführt, um eine Größenverteilung der Polymere zu erhalten und daraus auf die Kettenlängen zu schließen. Eine Aufstellung der Messergebnisse ist in Tabelle 1 aufgezeigt.

Tabelle 1: Vergleich der Molgewichte aller gezeigten Polymere.

Polymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI [M _w /M _n]	n*
PPPC10	5.500	6.300	1,15	5
LPPPC10	6.400	49.900	7,78	6
P-PAL 1	12.000	17.400	1,46	14
PAL 1	11.900	19.900	1,68	14
P-PAL 2	12.500	19.800	1,58	14
PAL 2	11.000	37.800	3,44	14
P-PAL 3	11.600	21.500	1,85	18
PAL 3**	6.700	11.200	1,67	11
P-PALT 1	15.700	19.700	1,25	18
PATL 1**	7.900	13.300	1,69	10
P-PATL 2	9.600	13.400	1,40	15
PATL 2	9.500	15.400	1,62	16

*Anzahl Wiederholungseinheiten, ** Fehlerbehaftete GPC-Messung auf Grund von nur teilweise löslichen Leiterpolymeren. Die Verwendung von mittels Spritzenfilter getrennter Fraktionen ergibt nur Molekulargewichtswerte für den löslichen Produktanteil.

Alle Polymere, die erfolgreich hergestellt werden konnten, sind in der Tabelle aufgeführt. Jedoch konnte aus der Kombination aus den Monomeren **21** und **68** kein Polymer synthetisiert werden. Weiter konnte bei zwei Polymeren keine erfolgreiche Zyklisierung (**PATL 2** und **PATL 3**) realisiert werden. Mögliche Ursache hierfür sind die schlechte Löslichkeit der Polymere und sterische Hinderungen. Bei allen anderen Polymeren konnten Kettenlängen von ca. 14 und mehr Wiederholungseinheiten für die Leiterpolymere erreicht werden. Generell ist zu beobachten, dass durch die Verleiterung die Löslichkeit reduziert wird.

Im Folgenden sollen nun die optischen Eigenschaften der Polymere diskutiert werden, wobei nur die Leiterpolymere betrachtet werden (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich der Absorptions- und Emissionsmaxima aller gezeigten Leiterpolymere, gemessen in Chloroform.

Polymer	Absorption λ_{\max} [nm]	Emission λ_{\max} [nm]	Stokes-Shift (Δ) [nm]
LPPC10	406	475	69
MV-LP	432	472	40
PAL 1	549	570	21
PAL 2	489	513	24
PAL 3	463	551	88
PATL 1	459	521	62

Im Vergleich, der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Leiterpolymere fällt in Bezug auf die Stokes-Verschiebungen auf, dass nur die Polymere **PAL 1** und **PAL 2** einen relativ kleinen Energie-Verlust zwischen Absorption und Photolumineszenz-Emission aufweisen. Dies ist auf deren gute Löslichkeit und auf eine vollständige Umsetzung zum Leiterpolymer zurückzuführen. Durch das weitgehende Fehlen von Defekten bzw. die vollständige Umsetzung zum Leiterpolymer ergibt sich eine maximale π -Elektronenkonjugation, innerhalb des Polymerrückgrats, wobei die zugehörigen Maxima von Absorption und Emission, zu höheren Wellenlängen verschoben werden. Dazu werden die Polymere rigider, weshalb weniger Energie durch strahlungslose Übergänge, wie Molekülbewegungen, verloren wird. Es konnte zudem festgestellt werden, dass sich die Chromophore innerhalb der Polymerketten (also

intramolekular) wie *J*-Aggregate mit Energietransfer verhalten. Ein Hinweis dafür ist in der Feinstruktur der optischen Banden zu sehen. Durch DFT-Berechnungen wurde bestätigt, dass die Leiterpolymere trotz ihres starren Rückgrats relativ beweglich sind und viele verschiedene, konformere Wiederholungseinheiten bilden.

Die Probleme bei der Zyklisierung des Leiterpolymers **PAL 3** könnten eventuell durch eine Optimierung der Verleiterungsreaktion behoben werden. Durch eine Verringerung der Konzentration des Kalium-*tert*-butanolats oder durch „Verdünnung“ des DMFs mit einem besseren Lösungsmittel könnte die Zyklisierung gezielter ablaufen.

Weiter mögliche Monomere für die Synthese von Leiterpolymeren sind die in Abbildung 57 gezeigten Moleküle auf Dixanthen- (**70a**) oder Dithioxanthen-Basis (**70b**). Diese sind dem Dihydroanthracen-basierten Monomer ähnlich, verfügen jedoch über ein pentacyclisches Ringsystem.^[57-59] Ein weiteres Monomer, welches bereits aus vorherigen Arbeiten der Gruppe bekannt ist, wäre das Naphthalin-basierte Monomer **71**. Es könnte anstelle von Diketomonomer **7** mit dem Dihydroanthracen-basierten Monomer **21** in einer Polykondensation eingesetzt werden.^[60]

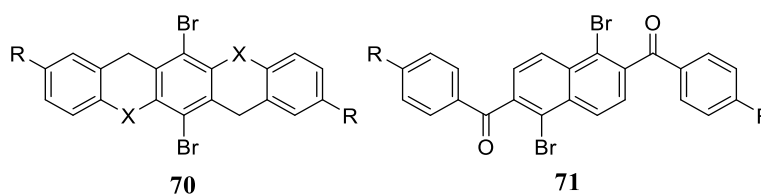


Abbildung 57: Mögliche Monomere für eine Leiterpolymer-Synthese (X = O (**70a**) oder S (**70b**)).

2 Amphiphile Triaden für organische Solarzellen

2.1 Einleitung

Der Photoelektrischer Effekt wurde 1839 das erste Mal von Alexander Edmond Becquerel entdeckt. Bis zur ersten Nutzung der Umsetzung von Licht zu elektrischer Energie vergingen noch über hundert Jahre.^[61] Russell S. Ohl gilt als Erfinder der modernen Solarzellen und ließ sich diese patentieren.^[62] Die Entwicklung der Solarzellen kann der Abbildung 58 entnommen werden. Diese lässt sich in drei Generationen unterteilen.^[63]

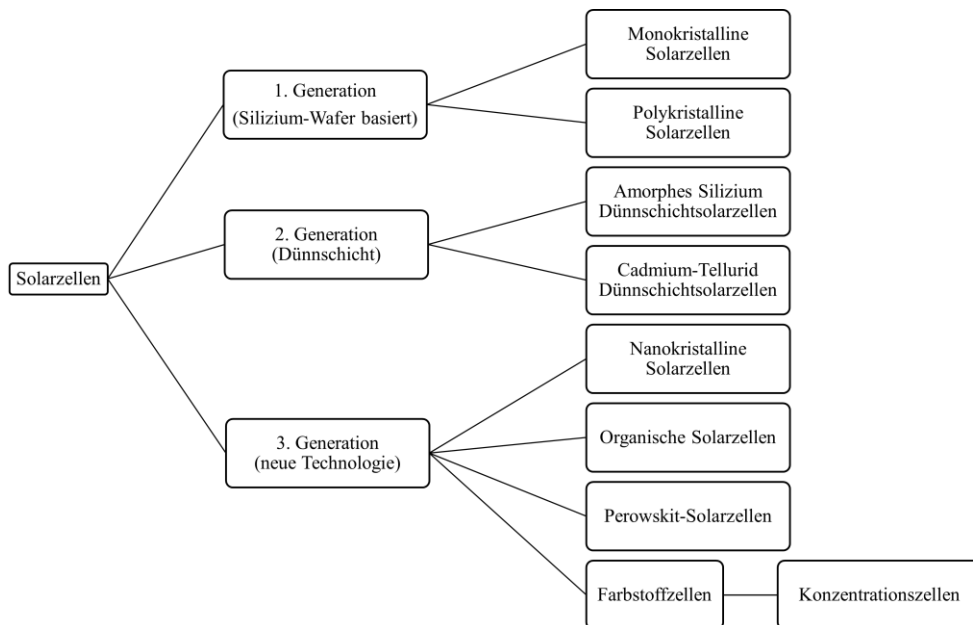


Abbildung 58: Vielzählige Arten von Solarzellen, unterteilt in drei Generationen und verschiedene Technologien.^[63]

In der ersten Generation wurden hauptsächlich Silizium-basierte Wafer verwendet, die entweder mono- oder polykristallin sind. Als Wafer werden dünne Scheiben aus Halbleitermaterial bezeichnet und dienen als Grundbaustein für elektronische Bauelemente. Als zweite Generation werden die Dünnschicht-Solarzellen bezeichnet, die aus amorphem Silizium oder Cadmium-Tellurid bestehen. Die Dünnschicht-Solarzellen weisen eine einzigartig hohe Flexibilität auf, wodurch es zu einem großen Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten kommt. Zu der dritten Generation zählen neuere Technologien. Perowskit-Solarzellen sind vielversprechend hinsichtlich hoher Lichtabsorption, niedriger Kosten und hoher

Wirkungsgrade. Der Name Perowskit bezieht sich in diesem Fall auf die Kristallstruktur und die Zusammensetzung der verwendeten Metalle (ABO_3 , beispielsweise $CaTiO_3$). Konzentrationszellen benutzen Spiegel und Linsen, um das Licht auf kleinere Flächen zu konzentrieren. Weiter gibt es Mehrfachsolarzellen, die aus mehreren aktiven Schichten bestehen. Jede Schicht absorbiert einen jeweiligen Ausschnitt des optischen Spektrums, um den Wirkungsgrad zu erhöhen und den Platzbedarf zu reduzieren. Organische Solarzellen bestehen aus organischem Halbleitermaterial wie z.B. konjugierten Polymeren. Dies ermöglicht niedrigere Kosten und höhere Flexibilität.^[64,65] Ein Solarmodul, welches terrestrische Nutzung findet, besteht aus in der Regel etwa 60 Solarzellen. Mehrere Solarmodule setzen sich zu einer Photovoltaik-Anlage zusammen. Im Vergleich zwischen der Anwendung als einzelne Zelle und der Nutzung als Solarmodul fällt auf, dass es immer zu einem Absinken der Effizienz kommt. Die Zellen, welche aus anorganischen, also nichtorganischen Materialien bestehen, weisen eine nahezu doppelt so hohe Effizienz auf. Die Unterschiede in den Effizienzen zwischen den einzelnen Technologien und zwischen Zelle und Modul sind in Tabelle 3 für einige Systeme dargestellt.^[66]

Tabelle 3: Verschiedene Technologien von Solarzellen und -modulen und ihre Effizienzen.^[66-68]

Klassifizierung	Effizienz [%]	Klassifizierung	Effizienz [%]
Einfache Schichtung (Solarzelle)		terrestrische Solarmodule	
Silizium (Wafer-gebunden)	23,1	Silizium (Wafer)	20,4
CdTe (Dünnschicht)	22,4	CdTe (Dünnschicht)	19,5
Perowskit	26,1	Perowskit	18,6
Farbstoffzelle	13,0		
Organische Solarzelle	19,2	Organisch	13,1
Mehrfach-Schichtung (Solarzelle)			
3-fach Schichtung	39,5		
2-fach Schichtung	32,9		

Im Weiteren sollen die organischen bzw. Polymer-basierten Solarzellen genauer betrachtet werden. Das organische Material dient dabei als organischer Halbleiter, der bei Lichtabsorption Exzitonen, oder stark gebundene Elektronen-Loch-Paare, produziert.^[69] Die aktive Schicht in Polymer-basierten Solarzellen besteht oft teilweise oder vollständig aus konjugierten Polymeren. Bei der Wahl des Donor- und Akzeptor-Materials besteht jeweils die Möglichkeit, zwischen einem Polymer oder einem kleinen organischen Molekül („small molecule“) zu wählen. Beispiele für organische Elektronen-Donoren sind Poly(*p*-phenyl-vinyl) (**PPV**) oder

Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (**P3HT**). Als Elektronen-Akzeptoren werden z.B. **BBL** oder Fulleren-basiertes [6,6]-Phenyl-C₆₁Buttersäuremethylester (**[60]PCBM**) verwendet.^[70–75] Die Nutzung von Fullerenen birgt Nachteile wie hohe Kosten, Probleme in der Stabilität gegenüber einer Oxidation und eine limitierte spektrale Absorption. Daher wird die Entwicklung von Non-Fulleren-Akzeptoren vorangetrieben, die diese Schwierigkeiten nicht aufweisen.^[76] Ein Vorteil bei der Verwendung von organischen Solarzellen gegenüber anorganischer Solarzellen ist die durch Donor und Akzeptor einstellbare Bandlücke. So kann durch Variation der genutzten Materialien in einer organischen Mehrfachsolarzelle ein breites Solarspektrum zur Energiegewinnung verwendet werden.^[77]

Die Grenzschicht zwischen den beiden Halbleitermaterialien wird als Heteroübergang (englisch: Heterojunction) bezeichnet. Im Vergleich zu konventionellen anorganischen Solarzellen sind die Polymer-basierten Heteroübergangs Solarzellen potenziell günstiger in der Herstellung und besitzen potenziell eine höhere mechanische Flexibilität. Für den Aufbau der photoaktiven Schicht, bestehend aus Donor und Akzeptor, gibt es verschiedene Möglichkeiten. In Abbildung 59 sind drei unterschiedliche Arten des Aufbaus gezeigt. Um eine gute Durchmischung erreichen zu können, werden in der ersten Methode Donor- und Akzeptor-Material separat gelöst, die Lösungen durchmischt, zur Filmbildung gebracht, und getrocknet (s. Abbildung 59, links). Eine zweite Methode ist die Bildung von Doppelschichten (s. Abbildung 59, Mitte). Diese Doppelschichten erzeugen an der Grenzfläche bei Bestrahlung Ladungsträger, deren Transport zu den Elektroden aber behindert ist. Die dritte und ideale Anordnung stellt die theoretisch beste Verteilung der beiden Materialien dar (s. Abbildung 59, rechts). Diese beinhaltet einen sehr guten Kompromiss zwischen einer möglichst großen Grenzfläche und des Vorhandenseins von Ladungstransport-Pfaden für die gebildeten Ladungsträger. Um in Heteroübergangs-Solarzellen (s. Abbildung 59, links) eine Verbesserung der Schichtmorphologie zu erreichen, kann die aktive Schicht nach der Aufbringung aufgeheizt und anschließend wieder langsam abgekühlt werden.^[78,79]

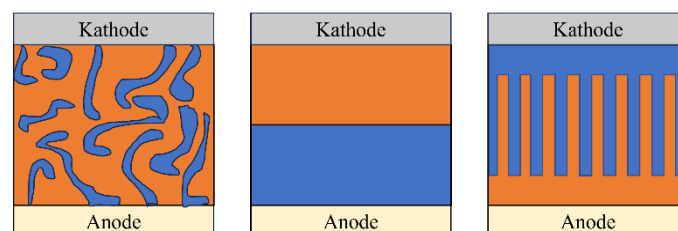


Abbildung 59: Schematischer Aufbau drei verschiedener Aufbau-Methoden einer Heteroübergangs-Solarzelle: links: Heteroübergangs-Zelle; Mitte: Doppelschicht-Zelle; rechts: Kammerartig-aufgebaute Zelle.^[78,79]

Trifft Licht mit der richtigen Energie bzw. Wellenlänge auf die Solarzelle, wird ein Photon absorbiert. Ein Elektron wird im Donor-Material vom Grundzustand in den angeregten Zustand gehoben. Dadurch entsteht ein Exziton, da im Grundzustand ein positiv geladenes Loch zurückbleibt. Das Exziton wird durch Diffusion zu der jeweiligen Grenzfläche transportiert. Dort wird das Exziton dissoziiert und die Elektronen transferieren in die Akzeptor-Schicht, während die Löcher in der Donor-Schicht verbleiben. Die Elektronen fließen zur Kathode und die Löcher zur Anode. Hierdurch entsteht eine Spannung an den Elektroden. Wie in Abbildung 60 zu sehen ist, müssen die Energieniveaus von Donor und Akzeptor zueinander passen, damit eine Triebkraft für den Ladungstransport gegeben ist.^[80,81]

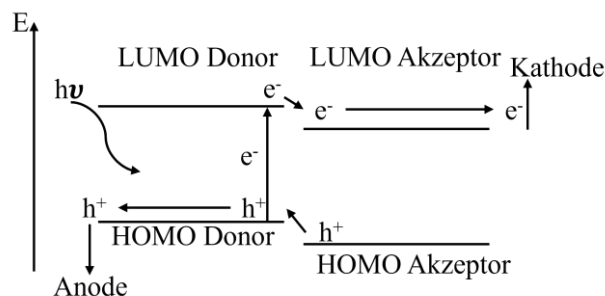


Abbildung 60: Beispielhafte Funktionsweise einer Heteroübergangs-Solarzelle nach Anregung mit Licht ($h\nu$)
(e^- = Elektron, h^+ = Loch)^[82,83]

Im Jahr 2020 konnte die Umwandlungseffizienz von organischen Solarzellen unter Verwendung von Non-Fulleren-Akzeptoren auf etwa 18 % gesteigert werden.^[84–86] Es bleiben aber die Hauptprobleme der organischen Solarzellen bestehen: 1. mögliche Photo-Oxidation des Donor- und Akzeptormaterials, und 2. Stabilität der Morphologie der Heteroübergangs-Anordnung. Das Problem der photochemischen Oxidation kann durch eine verbesserte Stabilität gegen Oxidation behoben oder reduziert werden. Durch Veränderungen im Polymerrückgrat und in den Seitenketten können sowohl die Glasübergangstemperatur angehoben als auch die Diffusion niedermolekularer Akzeptormaterialien in das Donor-Polymer ge- bzw. verhindert werden. Durch diese Anpassung kann die Morphologie des Heteroübergangs stabilisiert werden.^[87–89] Im Vergleich zwischen einer anorganischen und einer organischen Solarzelle ist der Spannungsverlust bei der anorganischen Zellen deutlich geringer. Um diese Verluste zu verringern, gibt es viele unterschiedliche Ideen und Vorgehensweisen, die weitere Optimierungen in der Struktur von Akzeptor und Donor bzw. Zellaufbau, vorsehen.^[90–92]

2.2 Motivation und Strategie

Der zweite Teil der Arbeit soll die Entwicklung, Synthese und Analyse von niedermolekularen Verbindungen behandeln, die eine mögliche Anwendung in organischen Solarzellen finden könnten.

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, kommt es in organischen Solarzellen oft zu einer ungewollten Vermischung von Akzeptor- und Donor-Materialien und damit zum Verlust an Leistung. Ein möglicher Lösungsansatz ist die kovalente Verknüpfung der beiden Materialien. Diese Zweier-Systeme können durch amphiphile Seitenketten zu einer bestimmten Art von supramolekularer Ordnung gezwungen werden. Da diese jedoch nicht vollständig ist, kann es zu Rekombinationen der freien Ladungen kommen.^[93] Um dies zu verhindern, kann ein weiteres Spacer-Molekül zwischen Akzeptor und Donor eingebaut werden. Dieser Platzhalter wird Spacer genannt und seine HOMO- und LUMO-Energieniveaus sollen zwischen denen von Donor und Akzeptor liegen. In der so entwickelten Triade entsteht eine kaskadenartige Anordnung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus (s. Abbildung 61). Durch diese wird ein geordneter Ladungstransport nach der Dissoziation der Exzitonen in Ladungen möglich.^[94–97]

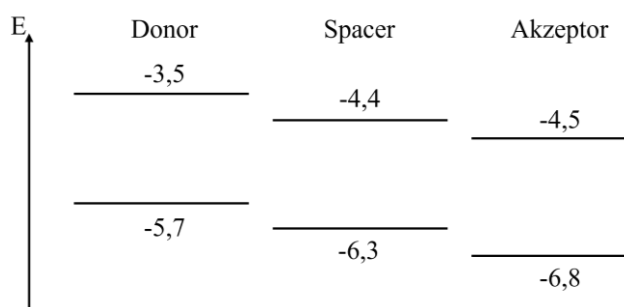


Abbildung 61: Beispielhafte Energiekaskade einer Triade aus HOMO und LUMO-Energieniveaus aus Donor-, Spacer- und Akzeptor-Molekülen.

Auf Grund dieser energetischen Anordnung können die Absorption von Licht und die Dissoziation des Exzitons in allen drei Molekülteilen erfolgen.^[98]

Die Triaden in der photoaktiven Schicht müssen sich so anordnen, dass sich Bereiche ausbilden, an denen nur gleiche Molekülteile übereinandergeschichtet sind, um einen Ladungstransport über π -stacking zu ermöglichen. Diese Schichtenbildung soll durch den Aufbau von

amphiphilen Triaden unterstützt werden. So könnten an den Donor-Block z.B. nur unpolare Ketten und an den Akzeptor-Block nur polare Ketten angebracht werden. Durch dieses Vorgehen sollen selbstassemblierte supramolekulare Strukturen ausgebildet werden.^[99–101] Eine Schichtung in Doppelschichten sollte auf Grund der Struktur der Triaden bevorzugt ausgebildet werden, wodurch es zu einer möglichen Anordnung wie in Abbildung 62 kommen könnte.^[102] Dieses Konzept wurde von Dr. Stefan Kraner (Konstanz) erarbeitet. Erste orientierende Untersuchungen dazu wurden im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Projekts durchgeführt und werden im Folgenden vorgestellt.

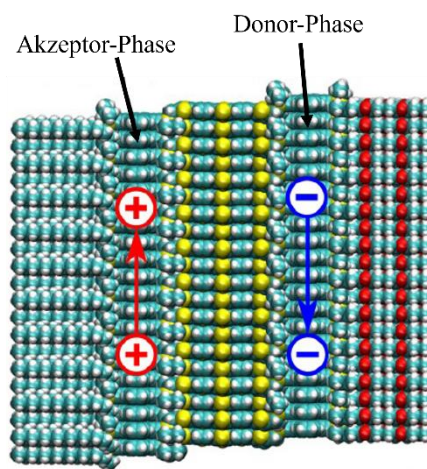


Abbildung 62: M3gliche Schichtung amphiphiler Triaden mit Ausbildung von Akzeptor- und Donor-Phasen.^[98]

Die Anwendung einer amphiphilen Triade als photoaktive Schicht in einer organischen Solarzelle ist in Abbildung 63 schematisch dargestellt.

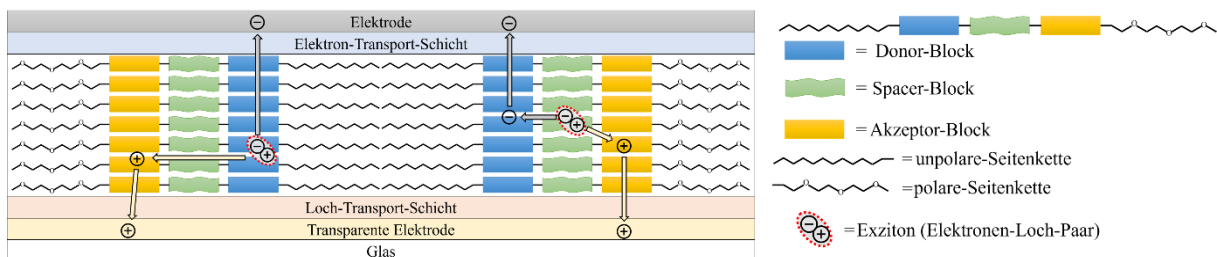


Abbildung 63: Schematische Darstellung einer organischen Solarzelle mit amphiphilen Triaden als photoaktive Schicht. Es bildet sich eine Doppelschicht-artige 3berstruktur aus, wodurch ein effektiver Ladungstransport erm3glicht wird. (Licht trifft von unten auf die Solarzelle.)^[102]

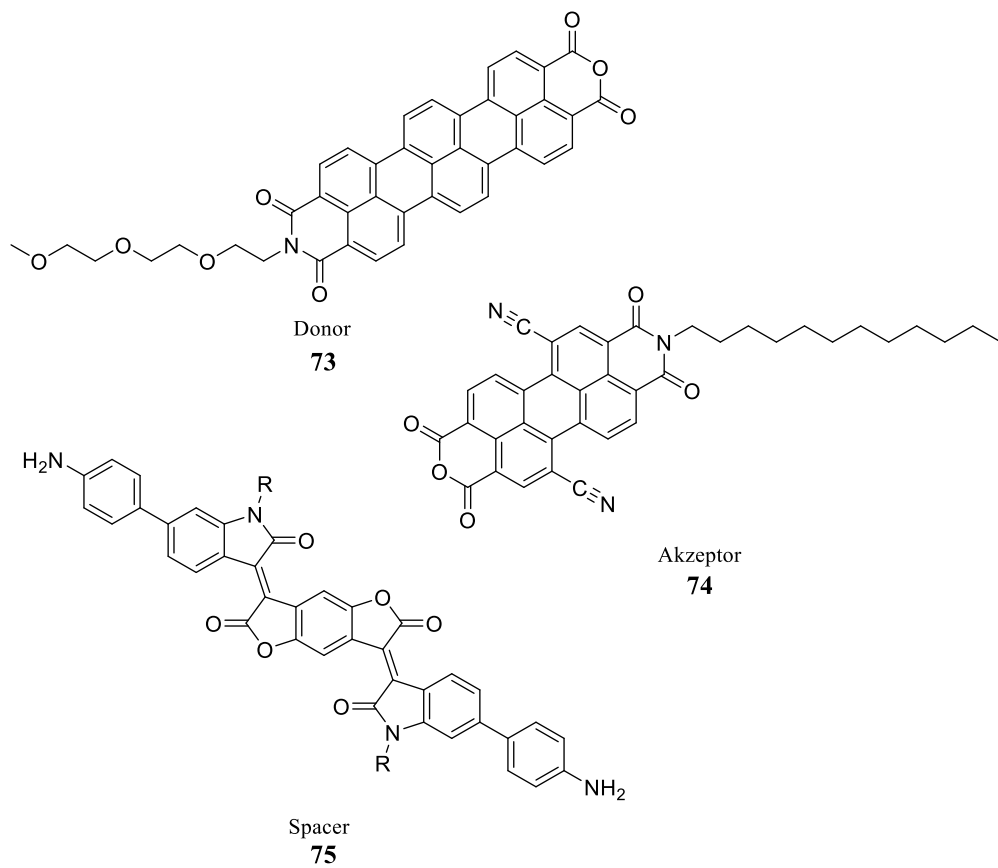


Abbildung 65: Aufbau der Triade aus den drei Molekülteilen.

Zum Schluss soll bei erfolgreicher Synthese die Triade auf Anwendbarkeit als photoaktive Schicht in einer Solarzelle untersucht werden.

2.3 Diskussion und Ergebnisse

2.3.1 Synthese und Charakterisierung des amphiphilen PDIs

In diesem Abschnitt der Arbeit wird die Synthese des amphiphilen **PDIs** beschrieben, analysiert und diskutiert. Ferner soll eine mögliche Selbstassemblierung getestet und analytisch nachgewiesen werden.

Für die Synthese eines amphiphilen Moleküls müssen sowohl hydrophile als auch hydrophobe Teile im Molekül vorhanden sein. Für den Aufbau hydrophober Anteile kann auf lange Alkylketten zurückgegriffen werden, welche als entsprechende primäre Amine käuflich erworben werden können. Für die hydrophilen Teile werden Amine mit Oligoethylenglykol-Ketten (OEG) verwendet, welche erst aus den entsprechenden Alkoholen zu Aminen umgesetzt werden müssen.

Hierfür wird in diesem Fall mit dem Triethylenglycolmethylether (**76**) gestartet, welcher zunächst mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumazid zum Azid **77** umgesetzt wird. Dieses wird anschließend ohne Analyse auf Grund der Instabilität direkt weiter mit Hilfe von Triphenylphosphin in das gewünschte primäre Amin **79** überführt (Staudinger-Reaktion). Die Ausbeute beträgt dabei 42 % und die Analysen (^1H -, ^{13}C -NMR und Masse) des Moleküls stimmen mit den Literaturwerten überein.

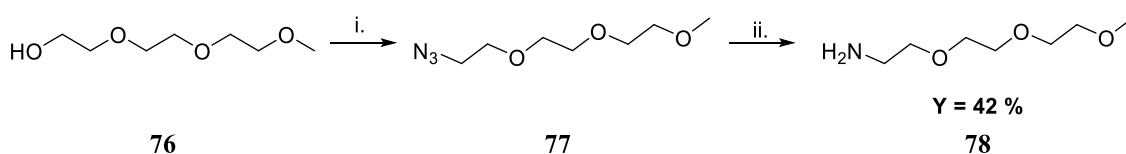


Abbildung 66: Synthese des Oligoethylenglykol-Amins (OEG).
i. TEA, TosCl, NaHCO₃, NaN₃, THF, rt, 10 h; ii. PPh₃, THF, rt, 18 h.

Die Syntheseroute zum amphiphilen **PDIs** beginnt ausgehend von Perylentetracarbonsäuredianhydrid (**79**), welches zunächst einseitig mit einer Dodecyl-Seitenkette versehen wird. Hierfür wird **79** in Methanol und dem entsprechenden Amin unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das OEG-Amin (**78**) mit Hilfe von Zinkacetat in Imidazol als Lösemittel unter Imid-Bildung im **PDI** eingebaut. Das Produkt **82** wird mit einer

Gesamtausbeute von 74 % als roter schwerlöslicher Feststoff isoliert. Mittels Massenspektrometrie und NMR-Analyse kann der Synthese Erfolg verifiziert werden.

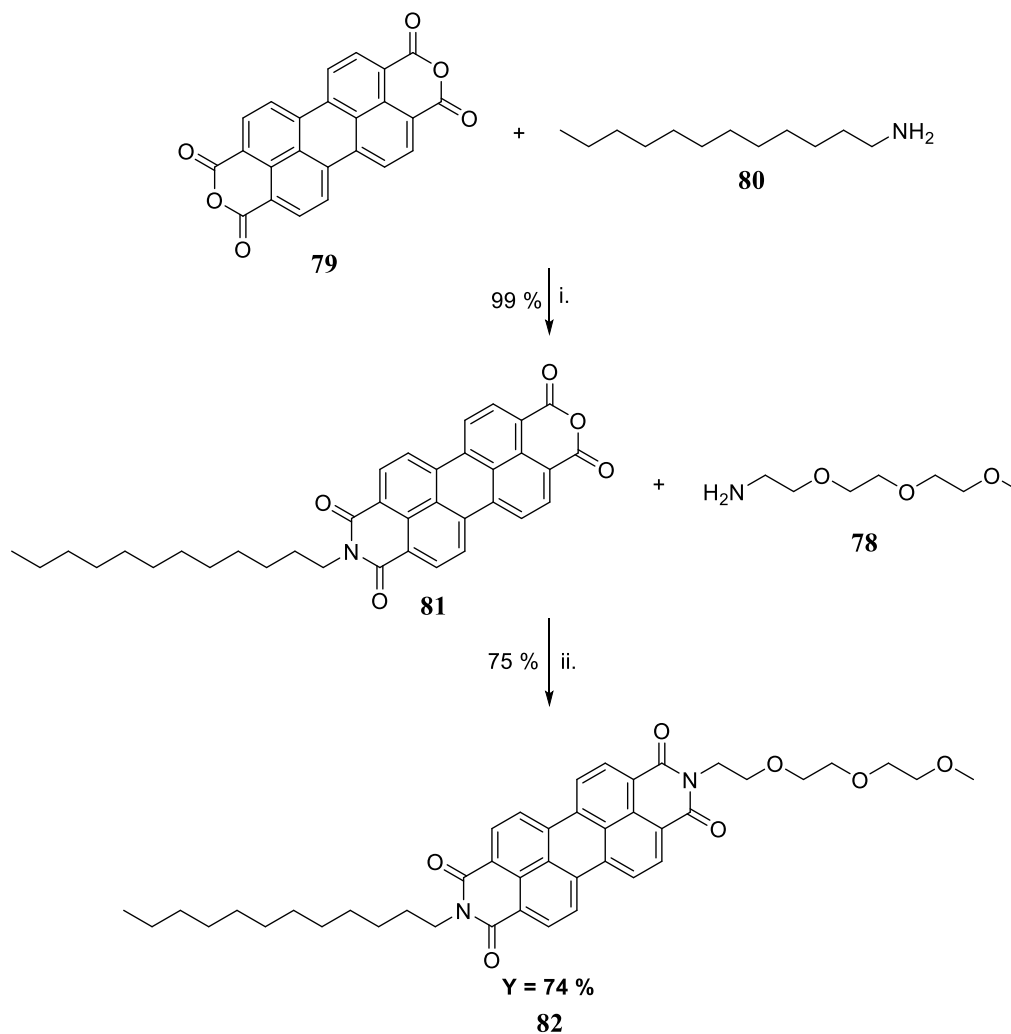


Abbildung 67: Stufenweise Synthese des amphiphilen PDIs.
i. MeOH, reflux, 5 h; ii. Zinkacetat, Imidazol, 120 °C, 16 h.

Zur ersten Einordnung der thermischen Eigenschaften des PDIs **82** wird zunächst eine DSC-Messung durchgeführt, um die Phasenübergänge zu analysieren (s. Abbildung 68).

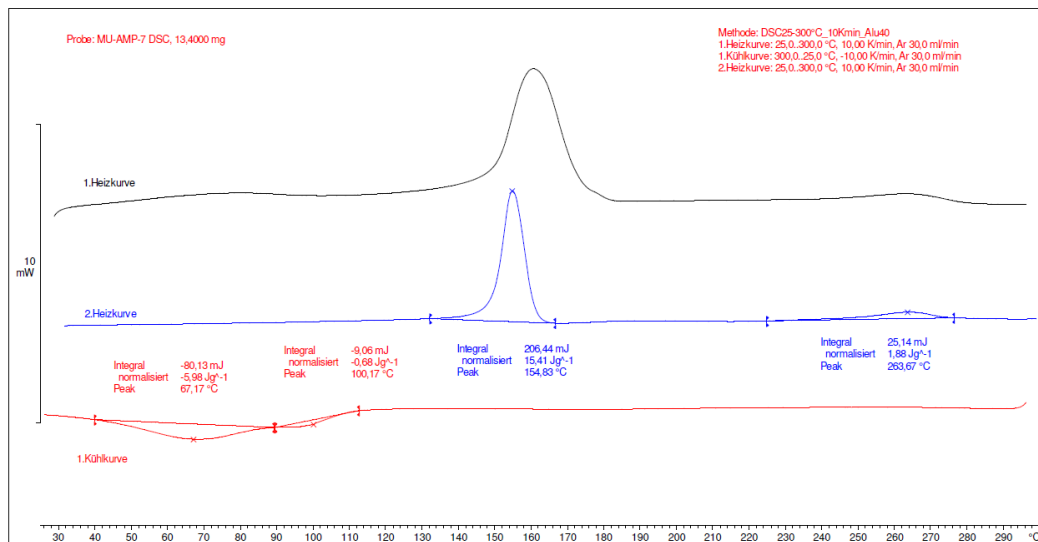


Abbildung 68: DSC-Messung des amphiphilen PDIs 82.

Wie in der DSC-Messung zu sehen ist, gibt es beim Aufheizen der Probe zwei endotherme Übergänge bei ca. 155°C und bei ca. 264°C. Bei nur einem Übergang würde das dem Schmelzen, also den Übergang von der festen zur flüssigen Phase entsprechen. Bei zwei Phasenübergängen könnte es sich um die Übergänge fest – flüssigkristallin und flüssigkristallin – flüssig (Isotropisierung) handeln. Eine solche flüssigkristalline Phase würde auf eine Selbstorganisation der Moleküle in einer supramolekularen Schichtstruktur hindeuten. Dieses mögliche Verhalten wäre gewollt und sollte durch die amphiphile Struktur gefördert werden. In der geplanten Anwendung in Solarzellen sollten durch eine solche Schichtung, welche zusätzlich durch π -stacking unterstützt wird, Akzeptor- und Donor-Schichten entstehen.

Auf Grund der Erkenntnisse aus der DSC-Analyse wurden Polarisationsmikroskop-Aufnahmen und Röntgenbeugungsdiagramme erstellt, um die Entstehung von Flüssigkristallen zu überprüfen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 gezeigt. Für die Messungen wird die Probe in Chlorbenzol gelöst, mit Drop-Casting auf einen Glasträger getropft und bei 225 °C getempert.

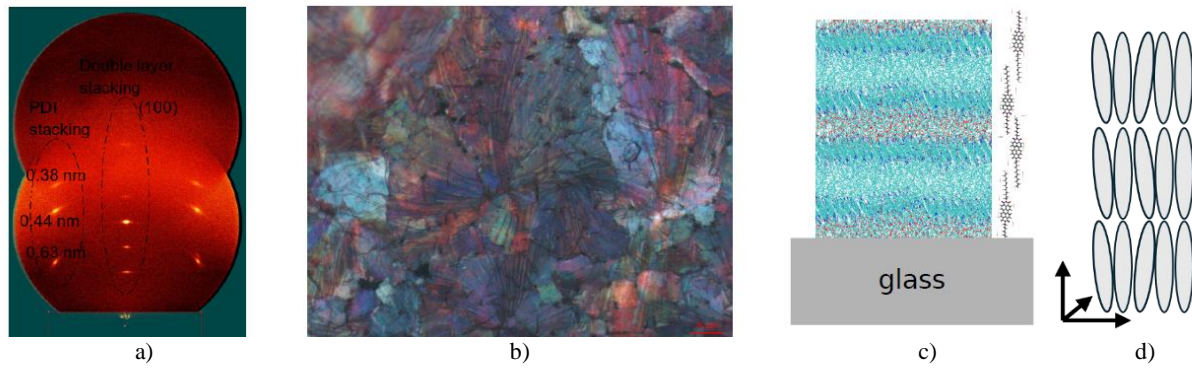


Abbildung 69: PDI 82-Analysen: a) Röntgenbeugungsdiagramm mit Flächendetektor; b) Polarisationsmikroskop-Aufnahme; c) mögliche Morphologie der supramolekularen Anordnung (alle Grafiken erstellt von Dr. Stefan Kraner); d) schematische Darstellung der Mesophase SmA.

In Abbildung 69 a) ist ein Röntgenbeugungsdiagramm mit Flächendetektor gezeigt, welches in den seitlichen Achsen das PDI-stacking und in der mittleren Achse die Ausbildung einer Doppelschicht indiziert. In b) ist eine Polarisationsmikroskop-Aufnahme zu sehen, dessen Textur auf die Bildung einer flüssig-kristallinen Phase hinweist. Es ist eine sogenannte Fächer-Struktur zu erkennen. Gemeinsam mit der Annahme der Ausbildung von lamellaren Strukturen deuten diese Beobachtungen auf eine smektische Mesophase hin, genauer eine smektische A Phase (SmA). Eine solche Phase zeichnet sich durch periodische Strukturen in ungeordneten Schichten und Moleküllängsachsen senkrecht auf der Schicht aus.^[107–110] Diese beiden Analysen führen zu der Postulierung einer Doppelschichtstruktur, die in c) zu sehen ist. Dabei sind die Moleküle senkrecht und die Doppelschichten parallel zum Substrat angeordnet. Um einen guten Ladungstransport zu ermöglichen, muss die Doppelschicht aber senkrecht und die Moleküle parallel zum Substrat stehen. Diese Anwendung könnte durch Anpassung der Substrat-Oberfläche erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Herstellung eines amphiphilen PDIs **82** erfolgreich durchgeführt wurde, das zur Ausbildung von Doppelschichten befähigt ist.

2.3.2 Synthese und Charakterisierung des amphiphilen TDIs

In diesem Abschnitt der Arbeit sollen die Syntheseveruche zu einem amphiphilen Terryendiimid (TDI) als potenzielle Donor-Einheit der Triaden-Zielstruktur beschrieben werden. Das TDI soll in dem geplanten Triaden-Molekül (wie schon gesagt), als Donor-Untereinheit agieren. Orientierend soll auch hier das Verhalten bei einer möglichen Selbstassemblierung untersucht werden.

Eine erste praktikable Synthese eines TDI-Derivats wurde 1997 publiziert, wobei diese viele aufwendige Zwischenschritte enthielt.^[111] Die ersten, optimierten Synthesen von TDI-Derivaten wurden nahezu zeitgleich von Müllen *et al.* und Würtner *et al.* veröffentlicht.^[112,113] Sie stellten erste Syntheserouten mit hohen Ausbeuten dar.

Für die Synthese des hier benötigten amphiphilen Terylens wird zunächst Verbindung **84** in einer Hunsdiecker-Reaktion des Naphthalintetracarbonsäuredianhydrids (**83**) mit Kaliumhydroxid als Base und Brom in einer Ausbeute von 71 % hergestellt. Anschließend wird über eine Imid-Bildung entweder die OEG-Seitengruppe (Verbindung **85a**, Ausbeute: 47 %) oder eine Dodecylseitengruppe (Verbindung **85b**, Ausbeute: 32 %) eingeführt. Die erfolgreiche Synthese kann durch NMR- und Masse-Analysen bestätigt werden.

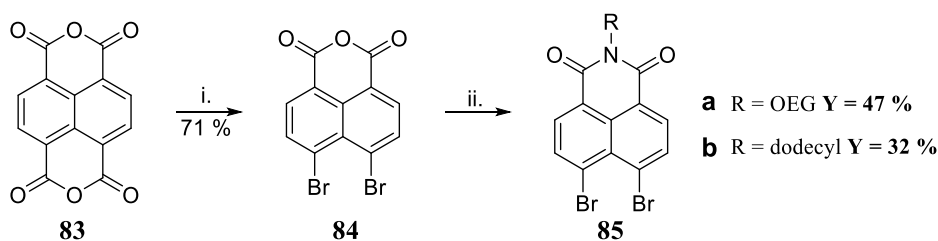


Abbildung 70: Synthese der äußeren Naphthalinimid-Bausteine der TDI-Einheit.
i. Br₂, KOH, H₂O, 85 °C, 1 h. ii. R-Amin, Propionsäure, NMP, 160 °C, 16 h.

Im nächsten Schritt wird der benötigte mittlere Naphthalin-Block mittels Miyaura-Borylierung des Dibromnaphthalins **86** mit einer Ausbeute von 78 % (**87**) hergestellt.

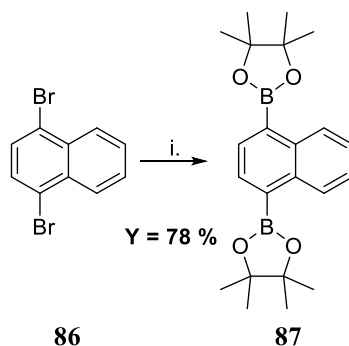


Abbildung 71: Synthese des mittleren Naphthalin-Synthons.
i. Pd(dppf)Cl₂, B₂pin₂, Kaliumacetat, 1,4-Dioxan, 90 °C, 16 h

Für die eigentliche Terrylendiimid-Herstellung werden nun die zwei verschiedenen Naphthalinimid-Blöcke **85a** und **85b** (Mischungsverhältnis 1:1) und der diborylierte Naphthalin-Block mit Pd₂(dba)₃, Tricyclohexylphosphan (PCy₃), Kaliumcarbonat, in trockenem *o*-Xylol bei 145 °C für 24 Stunden unter Rühren zur Reaktion gebracht. Die Zugabe der beiden äußeren Naphthalin-Blöcke erfolgt zeitversetzt, um die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion hin zu einem TDI mit zwei unterschiedlichen Seitenketten zu erhöhen. Bei der Zugabe des zweiten Naphthalin-Blocks färbt sich die Reaktionslösung von grün zu blau, wobei das TDI auch als Feststoff eine blaue Färbung aufweist. Bei dieser Reaktion findet zunächst an beiden Seiten des Diboronsäureesters jeweils eine Suzuki-Reaktion statt. Anschließend erfolgt die Zyklisierung über eine Heck-artige Reaktion mit Bromwasserstoffeliminierung. Durch diese Reaktionsführung kann es zur Ausbildung von drei unterschiedlichen Produkten kommen. Ein mögliches Produkt stellt das gewünschte amphiphile TDI (**88**) dar, ein weiteres eines mit zwei Alkyl-Ketten (**90**) und ein drittes ein TDI mit zwei OEG-Ketten (**89**). Im Falle der durchgeführten Reaktion kann die Bildung eines Gemisches aus allen drei Molekülen beobachtet werden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit durch die Verwendung von linearen Ketten konnte eine chromatographische Auftrennung nicht erfolgreich durchgeführt werden. Dabei ist durch die räumlich ähnlich großen Seiten-Gruppen die chromatographische Trennung zusätzlich erschwert. Mittels NMR- und Massenanalyse kann aber bestätigt werden, dass das gewünschte TDI-Derivat in der Produktmischung enthalten ist.

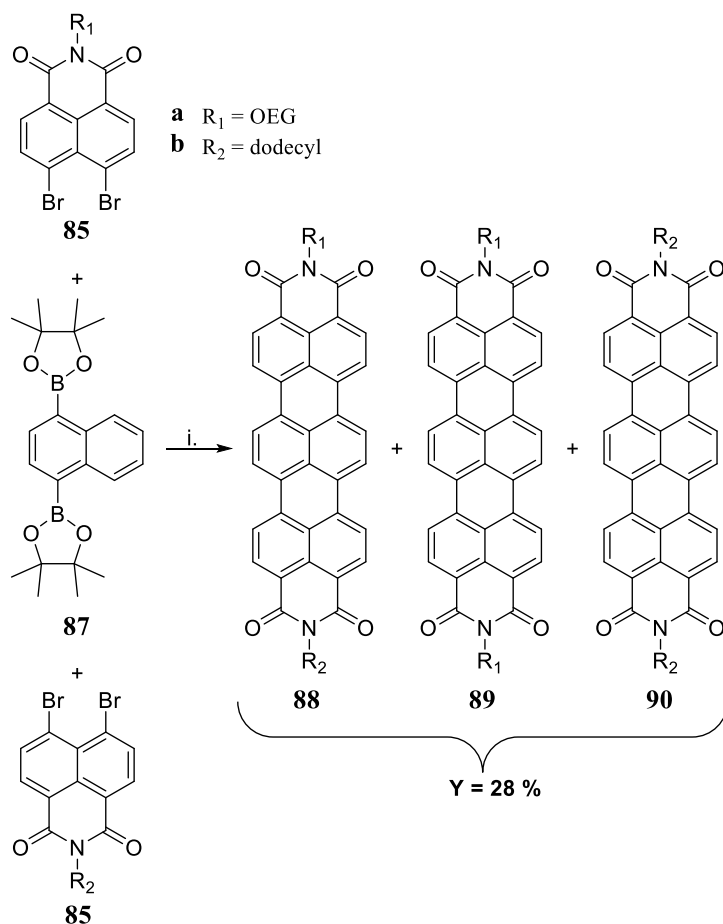


Abbildung 72: Synthese des amphiphilen TDIs **88** und die bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukte **89** und **90**. i. K_2CO_3 , $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, PCy_3 , *o*-Xylol, 145 °C, 24 h.

Um eine bessere Synthese und Trennung des Produktgemisches durchführen zu können, könnten verschiedene Parameter variiert werden. Zum einen könnte ein anderes Lösemittel verwendet werden, da dieses nachweislich einen großen Einfluss auf die Reaktion hat. Beispielsweise wurde die Reaktion auch in Chlornaphthalin durchgeführt, wobei kein Produkt isoliert werden konnte. Ein anderes Katalysator-System könnte ebenfalls ausprobiert werden, da je nach verwendetem Additiv bzw. Liganden sowohl bessere als auch schlechtere Ausbeuten resultieren könnten. Zum anderen könnte die Struktur der Seitenketten variiert werden. Da diese jedoch auf die spätere Anwendung angepasst sind, ist das nur begrenzt durchführbar. Durch verzweigte Ketten könnte die Löslichkeit verbessert werden, wodurch die Aufarbeitung vereinfacht werden würde. Allerdings könnten die verzweigten Seitenketten die Aggregation, das π -stacking und die Ausbildung einer Doppelschicht behindern, was aber den wesentlichen Teil des Anwendungskonzeptes darstellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das amphiphile TDI als Rohprodukt hergestellt werden konnte. Allerdings konnte das Molekül auf Grund der schlechten Löslichkeit bisher nicht rein isoliert werden. Eine Lösung der Probleme könnte durch eine Veränderung der Seitengruppen erzielt werden, was aber nicht voraussagbare Auswirkungen auf die Doppelschicht-Bildung bewirken kann.

2.3.3 Synthese und Charakterisierung des Spacer-Moleküls

In diesem letzten Abschnitt zu den Experimenten zur Synthese einer Donor-Spacer-Akzeptor-Triade sollen erste Experimente zur Herstellung der mittleren Spacer-Einheit beschrieben werden. Diese Einheit soll in der Triade zwischen dem Akzeptor- und Donor-Molekül eingebaut werden und diese räumlich voneinander trennen. Voraussetzung im Hinblick auf eine spätere Anwendung ist die Fähigkeit zur supramolekularen Ladungsübertragung.

Als potenzielle Spacer-Einheit werden die beiden literaturbekannten Moleküle BDOPV (**91**) und FBDOPV-2 (**92**) aufgrund ihrer guten Ladungstransport-Eigenschaften ausgewählt (s. Abbildung 73).

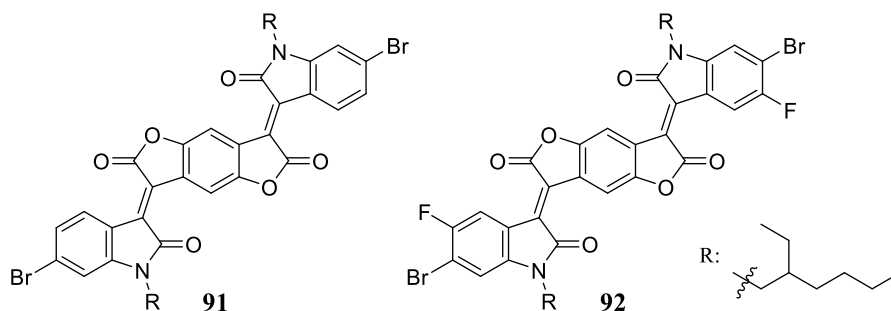


Abbildung 73: Potenzielle Spacer-Moleküle BDOPV (**91**) und FBDOPV-2 (**92**) nach Pei *et al.*^[104,114,115]

Im Folgenden soll nun auf die Synthese dieser Dibrom-substituierten Spacer-Moleküle eingegangen werden. Im Gegensatz zu 6-Bromsatin kann 5-Fluor-6-bromisatin (**95**) nicht käuflich erworben werden und wird daher über eine zweistufige Synthese aus 2-Fluor-3-bromanilin (**93**) hergestellt. Im ersten Schritt erfolgt eine durch Schwefelsäure katalysierte Kondensation mit Choralhydrat und Hydroxyaminhydrochlorid zum Zwischenprodukt **94**. Dieses wird direkt in der Zyklisierung hin zum Produkt **95** umgesetzt, wobei konzentrierte Schwefelsäure wiederum als Katalysator dient. Die beiden aufeinander folgenden Reaktionen liefern **95** mit einer Ausbeute von 21 %.

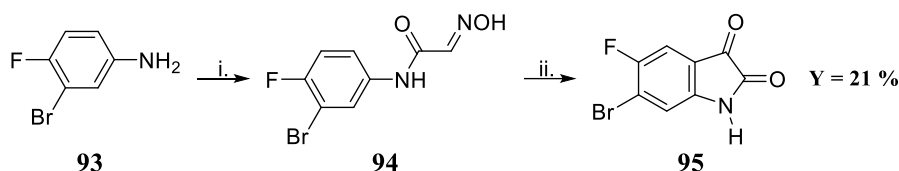


Abbildung 74: Synthese des 5-Fluor-6-bromisatins (95) aus 2-Fluor-3-bromanilin (93).
 i. Chloralhydrat, NaSO₄, H₂SO₄, Hydroxyaminhydrochlorid, H₂O, 130 °C, 30 min; ii. konz. H₂SO₄, 70 °C, 1h.

Als nächster Schritt erfolgt die Alkylierung der beiden Isatine **96**. Dafür werden diese mit dem Alkyliodid **97** mit Kaliumcarbonat in einem Gemisch aus THF und DMF umgesetzt. Die Ausbeuten betragen 51 bzw. 45 %.

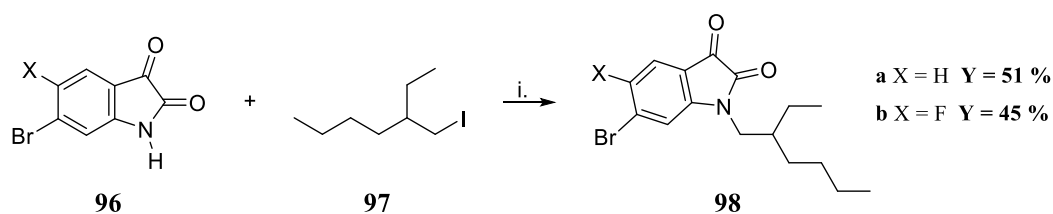


Abbildung 75: Alkylierung der zwei Amin-Derivaten **96**.
 i. K₂CO₃, THF, DMF, 50 °C, 8h.

Im nächsten Syntheseschritt soll der mittlere Molekülpart der Spacer-Einheit ausgehend von 1,4-Benzochinon (**99**) aufgebaut werden. In der ersten Reaktion erfolgt eine Kondensation mit Ammoniumhydroxid als Base mit einer Ausbeute von 21 %. In der direkt im Anschluss durchgeführten Hydrolyse entsteht die Diessigsäure **102** mit einer Ausbeute von 41 %. Die abschließende Zyklisierung erfolgt durch eine Dehydratisierung mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in einer Ausbeute von 69 %. Die Gesamtausbeute für das Dilacton **103** in drei Stufen beträgt 6 %, bezogen auf **99**. Die spektroskopischen Daten (NMR und Masse) entsprechen den Literaturwerten.

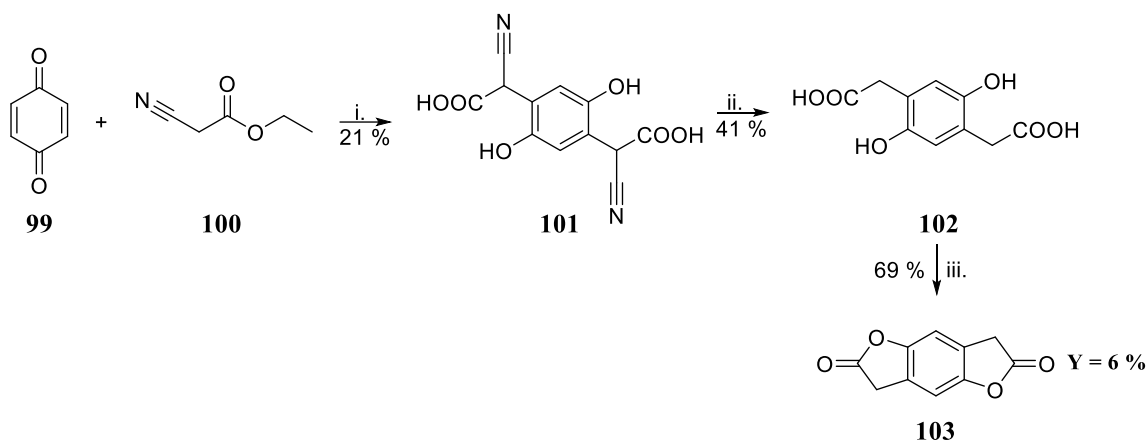


Abbildung 76: Synthese des Benzodifurans (103) aus 1,4-Benzochinon (99).
 i. NH₄OH, EtOH, H₂O, rt, 1h; ii. konz. HCl, H₂O, 110 °C, 20 h; iii. Ac₂O, Toluol, 100 °C, 5h.

Die finale Zusammensetzung der Spacer-Moleküle **91** und **92** erfolgt über eine säurekatalysierte Kondensation der Moleküle **103** und **98**. Die Ausbeute für das BDOPV (**91**) liegt bei 39 % und die Ausbeute für das FBDOPV (**92**) liegt bei 73 %.

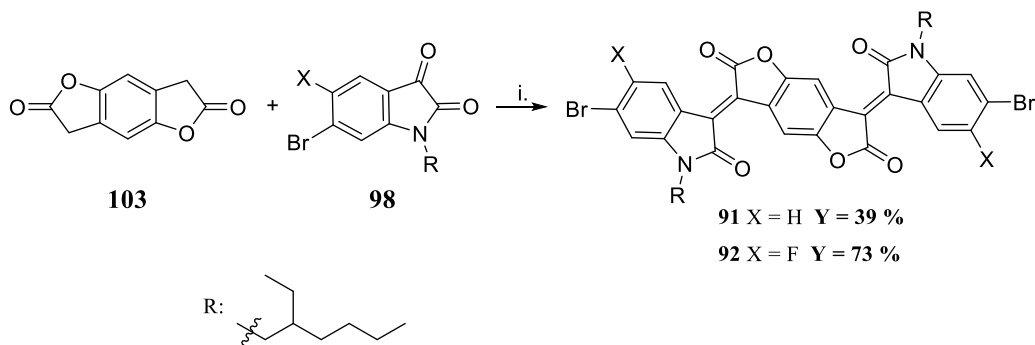


Abbildung 77: Finale Reaktion zur Synthese der Moleküle BDOPV (91) und FBDOPV-2 (92).
 i. *p*-Toluolsulfonsäure, Essigsäure, 115 °C, 17 h.

Somit konnten die potenziellen Spacer-Moleküle **91** und **92** erfolgreich hergestellt werden, weisen aber eine sehr schlechte Löslichkeit auf. Dadurch sollte die Kopplung mit den avisierten PDI- oder TDI-Derivaten schwer durchführbar sein. Eine Verbesserung der Löslichkeit könnte durch längere, verzweigte Alkyl-Substituenten am Stickstoff erreicht werden. Das könnte allerdings auf Grund des erhöhten Raumbedarfs eine Selbstassemblierung und eine dichte Packung der Schichtung behindern bzw. sogar verhindern. Die in der Literatur beschriebenen Moleküle **BDOPV** und **FBDOPV-2** verfügen über 40 Kohlenstoff-Atome in einer Seitenkette. Die für die Spacer-Moleküle **91** und **92** genutzten Seitenketten weisen nur acht Kohlenstoff-

Atome auf. Dieser Unterschied illustriert, warum die Literaturmoleküle **BDOPV** und **FBDOPV-2** leicht zu löslichen Polymeren werden konnten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die potenziellen Spacer-Synthone zugänglich sind, aber mit schlechter Löslichkeit. Die Löslichkeit könnte durch größere Seitenketten verbessert werden.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel der Arbeit wurde gezeigt, dass sowohl ein amphiphiles PDI (**82**), als auch ein amphiphiles TDI (**89**) als Rohprodukt, sowie zwei potenzielle Spacer-Bausteine (**91** und **92**) hergestellt werden können.

Für das PDI wurde von Perylentetracarbonsäuredianhydrid ausgegangen, welches in zwei Schritten in das gewünschte PDI mit einer Alkyl- und einer OEG-Seitenkette überführt werden konnte. In den daran durchgeführten Analysen konnte beobachtet werden, dass es bei erhöhter Temperatur zu Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase kommt. Dies lässt eine Selbstassemblierung unter Bildung einer Doppelschicht vermuten.

Für den TDI-Baustein konnte auf eine literaturbekannte Synthese mit Anpassung für das Zielmolekül zurückgegriffen werden. Hier wurde das amphiphile TDI aus drei verschiedenen Naphthalin-Blöcken mittels Suzuki-Reaktion, und anschließender Heck-artigen Reaktion hergestellt. Das erhaltene Produktgemisch konnte auf Grund der schlechten Löslichkeit der Rohprodukte und sehr ähnlichen R_f -Werten nicht aufgetrennt werden.

Der potenzielle Spacer-Baustein wurde ebenfalls nach literaturbekannten Synthesen erfolgreich hergestellt. Allerdings wiesen die Spacer-Moleküle auf Grund der verwendeten, kurzen N-Alkylketten (2-Ethylhexyl) eine geringe Löslichkeit auf.

Vor dem geplanten Zusammenbau der Bausteine zu einer Triade müsste in allen Teilmolekülen die Löslichkeit erhöht werden, z.B. durch die Verwendung größerer, verzweigter Alkyl-Seitenketten. Durch diese Anpassung könnte allerdings die Selbstassemblierung der Triadenmoleküle behindert werden. Dies sollte in einer schrittweisen Veränderung der Seitenketten erfolgen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Methode

3.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen ABCR GmbH, VWR, Sigma-Aldrich Co., TCI Deutschland GmbH, Grüssing GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG, Fisher Scientific, ChemPur und ChemSolute erworben und ohne weitere Aufreinigung genutzt.

3.1.2 Trocknung von Lösungsmittel

Es wurden ausschließlich kommerziell erhältliche, absolute und trockene Lösungsmittel verwendet.

3.1.3 Entgasen von Wasser als Lösungsmittel

Für Polymerisationsreaktionen nach Suzuki wurde das verwendete Wasser über einen Gasaustausch (Argon gegen Sauerstoff) entgast.

3.1.4 Arbeiten unter Schutzgas

Bei feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Reaktionen wurde unter Argon-Atmosphäre gearbeitet.

3.1.5 Dünnschichtchromatographie (DC)

Mittels DC wurden Reaktionskontrollen auf Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SILG/UV254 der Firma Macherey-Nagel durchgeführt (Schichtdicke 0,2 mm). Die Auswertung wurde mit Hilfe einer UV-Lampe bei 254 nm und 366 nm sowie üblicher Anfärbe-reagenzien ausgeführt.

3.1.6 Säulenchromatographie

Für die Aufreinigung von Verbindungen mittels manueller Säulenchromatographie wurde Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 63-200 μm) der Firma Merck oder Kieselgel 60 A (Korngröße 35 – 70 μm) der Firma Acros Organics, sowie neutrales Aluminiumoxid verwendet. Bei der Benutzung einer maschinellen Säulenchromatographie wurde das Flash-Chromatographie-System der Firma Grace (Modell Reveleris-X2) genutzt.

3.2 Geräte und Parameter

3.2.1 NMR-Spektren

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Avance 400 MHz- bzw. Avance III 600 MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker unter Einsatz deuterierter Lösungsmittel aufgenommen. In der Auswertung wurde die chemische Verschiebung in ppm sowie die Kopplungskonstante J in Hz bestimmt. Hierzu wurde als Referenz das ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels verwendet. Bei der Zuordnung der Spinmultiplizitäten wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet), dq (Dublett von Quartett). Die jeweiligen Lösungsmittel und Messtemperaturen sind in den Reaktionensvorschriften angegeben. Für schwer lösliche Verbindungen wurden nur die $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben.

3.2.2 Massenspektrometrie

GC-MS: Die Bestimmung der Massen mittels GC-MS erfolgte unter Einsatz eines Shimadzu GC 17A QP 5050- oder Agilent 5975-Massendetektors in Kombination mit einer FS-OV1-CB-0,25-GC-Säule.

APCI: Zur Determinierung der Massen mit Hilfe der APCI wurde ein Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltronik unter Zuhilfenahme einer APCI-Quelle mit Corona-Entladungsnadel genutzt.

LC-MS: In Analogie zur Bestimmung der Massen mittels APCI wurde ein Massenspektrometer micrOTOF der Firma Bruker Daltronik verwendet.

3.2.3 Gelpermeationschromatographie

Die Molmassenverteilungen der Polymere wurden mittels GPC an einem Agilent SECurity GPC System mit einem Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) und einem Brechungsindex-Detektor (G1362A) bestimmt. Der Säulensatz bestand aus 2 PSS SDV Linear S-Säulen (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 µm), sowie einer PSS SDV-Vorsäule (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 µm) bei Raumtemperatur mit Chloroform als Eluenten verwendet. Die verwendete Flussrate betrug hierbei 1 ml/min und die molaren Massen wurden auf Polystyrol als interner Standard kalibriert.

3.2.4 IR-Spektroskopie

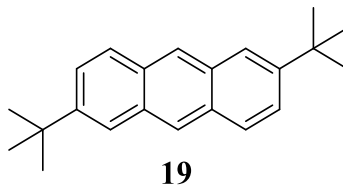
Die Messung der IR-Spektren wurden an einem FT/IR-4200 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Jasco aufgenommen. Die Intensitäten der Banden wurden unter Zuhilfenahme der folgenden Deskriptoren beschrieben: s (stark), w (schach), br (breit).

3.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco aufgenommen. Absolute Maxima wurden mit $\lambda_{\text{max.Abs.}}$ gekennzeichnet, während Schultern in Klammer gesetzt wurden.

3.3 Synthese der Anthracen-basierten Monomere

3.3.1 2,6-Di-*tert*-butylanthracen^[49]



Anthracen (10,0 g, 56,1 mmol, 1 Äquiv.), *tert*-Butanol (16 mL, 168,3 mmol, 3 Äquiv.) und Trifluoressigsäure (70 mL) wurden 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wurde der schwarzen Rohmischung festes Natriumhydrogencarbonat (10 g) zugegeben. Anschließend wurden Wasser (150 mL) und Hexan (150 mL) hinzugegeben. Die organische Phase wurde separiert und DCM hinzugefügt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wurde aus DCM/Hexan umkristallisiert. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Die Ausbeute betrug 41 % (**19**, 6,64 g).

Molekulare Formel: C₂₂H₂₆. **Molekulare Masse:** 290,45 g mol⁻¹.

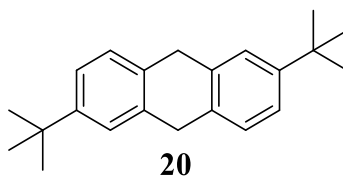
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,32 (s, 2H), 7,93 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7,86 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7,55 (dd, *J* = 8.9, 1.9 Hz, 2H), 1,45 (s, 18H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 130,6, 127,9, 125,5, 124,9, 122,4, 35,1, 31,15.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 291,2107; gefunden m/z [M+H]⁺ 291,2111.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[49]

3.3.2 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen^[46]



Ein frisch geschnittenes Stück Natrium (1,15 g, 50 mmol, 2,5 Äquiv.) wurde zu einer Lösung aus 2,6-Di-*tert*-butylanthracen **19** (5,81 g, 20 mmol, 1 Äquiv.) in trockenem THF (100 mL) gegeben. *tert*-Butanol (3,706 g, 50 mmol, 2,5 Äquiv.) wurde in trockenem THF (10 mL) gelöst und zu der Suspension hinzugegeben. Die Mischung wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, während beobachtet werden konnte, wie die Suspension zu einer klaren Lösung wurde. Das nicht reagierte Natrium und feste Nebenprodukte wurden vorsichtig abfiltriert und in MTBE (200 mL) gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 x 200 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt als gelblicher Feststoff (**20**, 93 %, 5,46 g) erhalten.

Molekulare Formel: C₂₂H₂₈. **Molekulare Masse:** 292,47 g mol⁻¹.

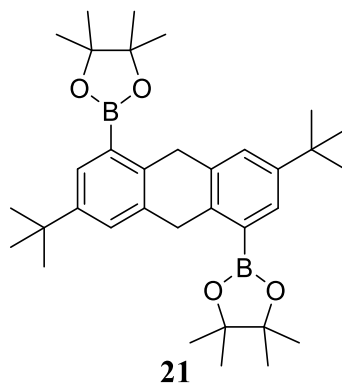
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,48 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7,41 – 7,36 (m, 4H), 4,08 (s, 4H), 1,49 (s, 18H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 149,1, 136,6, 134,1, 127,2, 124,5, 123,1, 36,2, 34,5, 31,7.

MS (APCI): calc. für m/z [M]⁺ 292,2186; gefunden m/z [M]⁺ 291,2186.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[46]

3.3.3 1,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,7-di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen^[46]



[Ir(COD)OMe]₂ (102 mg, 0.03 mmol, 0,03 Äquiv.), 3,4,7,8-Tetramethylphenanthrolin (72,7 mg, 0,3 mmol, 0,06 Äquiv.) und ein kleine Menge an Bis(pinakolato)diboran (255 mg, 1,01 mmol, 0,2 Äquiv.) wurden in THF (5 mL) gelöst und stark gerührt, bis die Lösung braunrot gefärbt war. Die Katalysator-Lösung wurde dann zu einer Mischung aus 2,6-Di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen **20** (1.50 g, 5,13 mmol, 1 Äquiv.) und B₂pin₂ (4,30 g, 17,95 mmol, 3,5 Äquiv.) in ein Mikrowellengefäß gegeben. Die Reaktion wurde für 48 Stunden bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mit Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus DCM/Methanol umkristallisiert und ein farbloses Produkt (**21**, 62 %, 1,73 g) erhalten.

Molekulare Formel: C₃₄H₅₀B₂O₄. **Molekulare Masse:** 544,39 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,69 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7,38 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 4,23 (s, 4H), 1,40 (s, 24H), 1,34 (s, 18H).

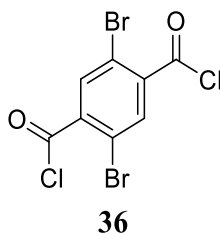
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 147,5, 140,9, 137,4, 130,3, 127,6, 83,4, 35,8, 34,3, 31,5, 25,0.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 545,3968; gefunden m/z [M+H]⁺ 545,3976.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[46]

3.4 Synthese der Phenylen-basierten Diketon-Monomere

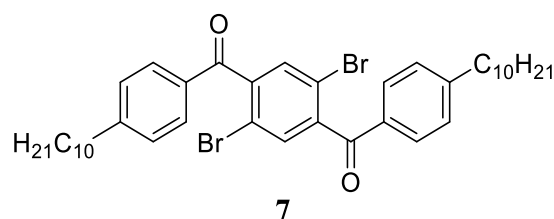
3.4.1 2,5-Dibromterephthalsäuredichlorid^[27]



Thionylchlorid (1,4 mL, 19,0 mmol, 6,15 Äquiv.) wurde unter Argon zu 2,5-Dibromterephthalsäure (1,00 g, 3,09 mmol, 1 Äquiv.) gegeben und nach Zugabe einer katalytischen Menge von trockenem DMF für 2 Stunden unter Reflux gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der zurückgebliebene, gelbliche Feststoff direkt für die anschließende Umsetzung genutzt.

Molekulare Formel: C₈H₂Br₂Cl₂O₂. **Molekulare Masse:** 360,81 g mol⁻¹.

3.4.2 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol^[27]



Zu 2,5-Dibromterephthalsäuredichlorid **37** (5,00 g, 13,9 mmol, 1 Äquiv.) und Aluminiumchlorid (4,43 g, 33,3 mmol, 2,4 Äquiv.) wurde trockenes DCM (30 mL) gegeben. Decylbenzol (14,1 mL, 55,4 mmol, 4 Äquiv.) wurde in trockenen DCM (20 mL) gelöst und der Reaktionslösung langsam bei 0 °C hinzuge tropft. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurden Wasser (20 mL) und wässrige 2 M HCl-Lösung hinzugegeben und dann mit DCM (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach einer Umkristallisation aus Ethanol wurden farblose Plättchen (**7**, 65 %, 6,5 g) erhalten.

Molekulare Formel: C₄₀H₅₂Br₂O₂. **Molekulare Masse:** 722,23 g mol⁻¹.

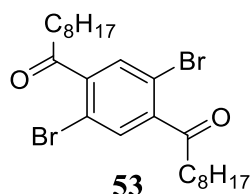
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,76 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H), 7,58 (s, 2H), 7,32 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H), 2,70 (t, 4H), 1,66 (q, *J* = 7,4 Hz, 4H), 1,40 – 1,19 (m, 28H), 0,87 (t, 6H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 193,4, 150,6, 143,4, 132,9, 130,5, 129,0, 118,4, 36,2, 31,9, 31,0, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 22,7, 14,1.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 723,2407; gefunden m/z [M+H]⁺ 723,2393.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[27]

3.4.3 1,4-Bis(octylcarbonyl)-2,5-dibrombenzol^[116]



Zu einer THF-Lösung (10 mL) des 2,5-Dibromterephthalsäuredichlorid **37** (1,11 g, 3,09 mmol, 1 Äquiv.) wurde Tributylphosphin (1,69 mL, 6,79 mmol, 2.2 Äquiv.) bei -10 °C in einem Aceton-Eis-Bad unter Argon-Atmosphäre hinzugegeben und für 20 Minuten gerührt. Anschließend wurde Octylmagnesiumbromid in Diethylether (3,1 mL, 6,18 mmol, 2 M, 2 Äquiv.) mit einer Spritze schnell hinzugegeben und für 10 Minuten unter fortlaufender Kühlung gerührt. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von wässriger verdünnter HCl (2 M, 10 mL) beendet und das Reaktionsgemisch in verdünnte HCl (100 mL) gegeben. Es wurde mit DCM (3 x 200 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit verdünnter, wässriger NaHCO₃-Lösung und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und anschließend filtriert. Dann wurde das Lösemittel entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - EtOAc: 98:2) aufgereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (**53**, 17 %, 276 mg).

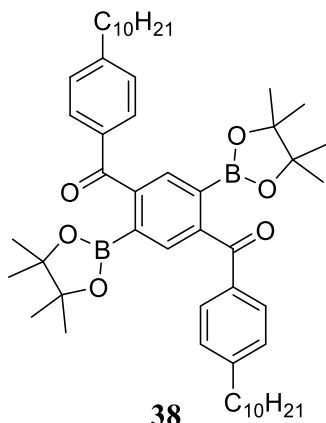
Molekulare Formel: C₂₄H₃₆Br₂O₂. **Molekulare Masse:** 514,11 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,53 (s, 2H), 2,88 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H), 1,70 (q, *J* = 7,4 Hz, 4H), 1,43 – 1,21 (m, 20H), 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 144,3, 132,9, 94,2, 73,5, 57,6, 42,7, 31,8, 29,3, 29,1, 23,9, 22,6, 14,1.

MS (ESI): calc. für *m/z* [M+Na]⁺ 537,0974; gefunden *m/z* [M+Na]⁺ 537,0984.

3.4.4 1,4-Bis(4-decylbenzoyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol^[117]



1,4-Bis(4-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **7** (5,0 g, 6,9 mmol, 1 Äquiv.), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (5,26 g, 20,7 mmol, 3 Äquiv.), [1,1' Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichlorpalladium(II) (252 mg, 345 μ mol, 0,05 Äquiv.) und Kaliumacetat (3,05 g, 31,1 mmol, 4,5 Äquiv.) wurden unter Argon-Atmosphäre in trockenem 1,4-Dioxan (50 mL) über Nacht bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernung des Lösemittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - EtOAc: 95:5) aufgereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (**38**, 74 %, 4,2 g) erhalten.

Molekulare Formel: C₅₂H₇₆B₂O₆. **Molekulare Masse:** 818,79 g mol⁻¹.

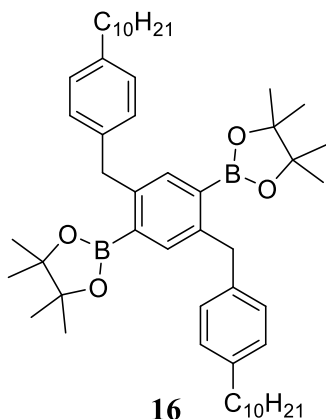
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,88 (s, 2H), 7,71 (d, J = 8,3 Hz, 4H), 7,24 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 2,66 (t, J = 7,6 Hz, 4H) 1,61 (p, J = 7,2 Hz, 4H), 1,42 – 1,20 (m, 28H), 1,09 (s, 24H), 0,87 (t, 6H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 197,9, 148,7, 145,7, 135,8, 133,4, 130,3, 128,4, 84,2, 50,3, 32,6, 31,9, 31,3, 29,6, 29,5, 29,3, 29,2, 24,4, 22,7, 14,1.

MS (ESI): calc. für m/z [M+Na]⁺ 841,5720; gefunden m/z [M+Na]⁺ 841,5734.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[38]

3.4.5 1,4-Bis(4-decylbenzyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol^[118]



1,4-Bis(4-decylbenzoyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol **38** (2,0 g, 244 mmol, 1 Äquiv.), Aluminiumchlorid (1,63 g, 12,2 mmol, 5 Äquiv.) und Natriumborhydrid (924 mg, 24,4 mmol, 10 Äquiv.) wurden in THF (20 mL) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde im Eisbad langsam Wasser hinzugegeben und die organische Phase mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösemittel entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:EtOAc = 95:5) mit der Ausbeute von 35 % (**16**, 680 mg) erhalten.

Molekulare Formel: C₅₂H₈₀B₂O₄. **Molekulare Masse:** 790,62 g mol⁻¹.

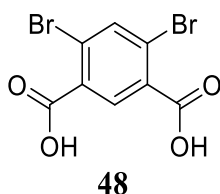
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,61 (s, 2H), 7,21 – 6,77 (m, 8H), 4,24 (s, 4H), 2,51 (t, 4H), 2,08 – 1,39 (m, 4H), 1,38 – 1,22 (m, 28H), 1,19 (s, 24H), 0,87 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 143,7, 140,2, 139,7, 137,7, 128,6, 128,0, 83,4, 40,2, 35,5, 31,9, 31,7, 29,6, 29,6, 29,5, 29,3, 29,3, 24,7, 22,7, 14,1.

MS (ESI): calc. für *m/z* [M+Na]⁺ 813,6135; gefunden *m/z* [M+Na]⁺ 813,6162.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[38]

3.4.6 2,4-Dibromisophthalsäure^[32]



Kaliumpermanganat (60,0 g, 380 mmol, 20 Äquiv.) wurde in sechs Portionen zu einer Lösung aus 1,5-Dibrom-2,4-dimethylbenzol **47** (5,00 g, 18,9 mmol, 1 Äquiv.) in Pyridin (340 mL) und Wasser (100 mL) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht unter Reflux gerührt. Die Reaktionsmischung wurde heiß über ein Celite-Pad gefiltert, um das überflüssige Kaliumpermanganat zu entfernen. Das Filtrat wurde zweimal mit Ethylacetat gewaschen und anschließend wurde die wässrige Phase mit wässriger, 2 M HCl-Lösung angesäuert. Der Feststoff in der wässrigen Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Kaliumhydroxid (2,85 g, 51,4 mmol, 2,7 Äquiv.) wurde zu einer Suspension des Feststoffs in Wasser (150 mL) gegeben und auf 90 °C erwärmt. Dann wurde nochmals Kaliumpermanganat (9,3 g, 58,8 mmol, 3 Äquiv.) zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das nicht reagierte Kaliumpermanganat mit Methanol reduziert. Anschließend wird die Mischung heiß über ein Celite-Pad gefiltert. Das Filtrat wurde mit wässriger, 2 M HCl-Lösung angesäuert und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄, filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein weißer Feststoff (**48**, 3,20 g, 52 %) erhalten.

Molekulare Formel: C₈H₄Br₂O₄. **Molekulare Masse:** 321,85 g mol⁻¹.

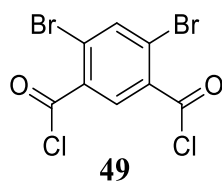
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 13,73 (br, 2H), 8,13 (d, *J* = 12,3 Hz, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 165,9, 138,5, 132,6, 132,4, 123,7.

MS (ESI): calc. für m/z [M-H]⁻ 320,8404; gefunden m/z [M-H]⁻ 320,8408.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[32]

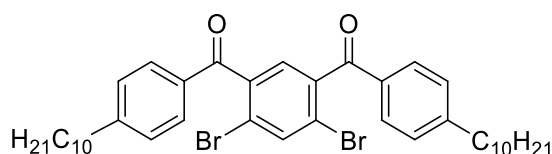
3.4.7 2,4-Dibromisophthalsäuredichlorid^[32]



Thionylchlorid (1,4 mL, 19,0 mmol, 6,15 Äquiv.) wurde unter Argon zu 2,4-Dibromisophthalsäure **48** (1,00 g, 3,09 mmol, 1 Äquiv.) gegeben und nach Zugabe einer katalytischen Menge von trockenem DMF für 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der zurückgebliebene, gelbliche Feststoff direkt für die anschließende Friedel-Crafts-Acylierung genutzt.

Molekulare Formel: C₈H₂Br₂Cl₂O₂. **Molekulare Masse:** 357,78 g mol⁻¹.

3.4.8 1,5-Bis(4-decylbenzoyl)-2,4-dibrombenzol^[32]



32

Zu 2,4-Dibromisophthalsäuredichlorid **49** (1,11 g, 3,08 mmol, 1 Äquiv.) und Aluminiumchlorid (984 mg, 7,38 mmol, 2,4 Äquiv.) wurde trockenes DCM (8 mL) gegeben. Decylbenzol (2,4 mL, 9,23 mmol, 3 Äquiv.) wurde in trockenen DCM (4,5 mL) gelöst und der Reaktionslösung langsam bei 0 °C hinzuge tropft. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurden Wasser (20 mL) und wässrige, 2 M HCl-Lösung (20 mL) hinzugegeben und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein gelbliches Öl (**32**, 1,4 g, 64 %) erhalten.

Molekulare Formel: C₄₀H₅₂Br₂O₂. **Molekulare Masse:** 722,23 g mol⁻¹.

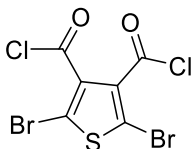
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 8,24 (s, 2H), 7,70 (d, J = 8,3 Hz, 4H), 7,38 (d, J = 8,5 Hz, 4H), 2,65 (t, J = 7,6 Hz, 4H), 1,58 (q, J = 7,5, 6,8 Hz, 4H), 1,41 – 1,13 (m, 28H), 0,84 (t, 6H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 193,8, 150,4, 140,0, 137,1, 133,1, 130,4, 128,9, 128,7, 121,5, 36,2, 31,9, 31,0, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,3, 22,7, 14,1.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 723,2407; gefunden m/z [M+H]⁺ 723,2407.

3.5 Synthese der Thiophen-basierten Monomere

3.5.1 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonyldichlorid^[119]

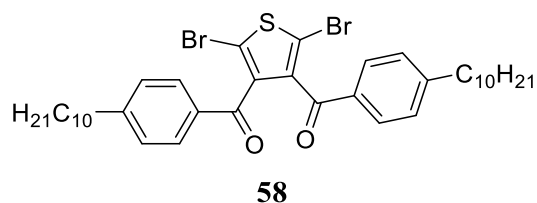


57

Thionylchlorid (2,5 mL, 34,2 mmol, 22,6 Äquiv.) wurde unter Argon zu 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonyldichlorid **56** (500 mg, 1,52 mmol, 1 Äquiv.) gegeben und nach Zugabe einer katalytischen Menge von trockenem DMF für 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der zurückgebliebene gelbliche Feststoff direkt für die anschließenden Friedel-Crafts-Acylierung genutzt.

Molekulare Formel: C₆Br₂Cl₂O₂S. **Molekulare Masse:** 363,74 g mol⁻¹.

3.5.2 2,5-Dibrom-3,4-bis(4-decylbenzoyl)thiophen^[32]



Zu 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonyldichlorid **57** (556 mg, 1,52 mmol, 1 Äquiv.) und Aluminiumchlorid (485 mg, 3,64 mmol, 2,4 Äquiv.) wurde trockenes DCM (3,6 mL) gegeben. Decylbenzol (1,2 mL, 4,55 mmol, 3 Äquiv.) wurde in trockenem DCM (2,1 mL) gelöst und langsam bei 0 °C hinzugegeben. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurden Wasser (10 mL) und wässrige, 2 M HCl-Lösung (10 mL) hinzugegeben und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:DCM = 80:20) mit der Ausbeute von 36 % (**58**, 349 mg) erhalten.

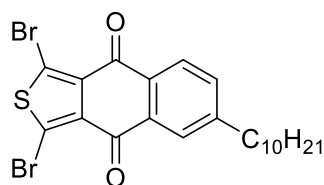
Molekulare Formel: C₃₈H₅₀Br₂O₂S. **Molekulare Masse:** 728,19 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,63 (d, *J* = 8,0 Hz, 4H), 7,20 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H), 2,66 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H), 1,67 – 1,59 (m, 4H), 1,44 – 1,24 (m, 28H), 0,91 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H).

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 729;1971 gefunden m/z [M+H]⁺ 729,1963.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[32]

3.5.3 1,3-Dibrom-6-decyl-naphtho[2,3-c]thiophen-4,9-dion^[55]



59

Zu 2,5-Dibromthiophen-3,4-dicarbonsäuredichlorid **57** (556 mg, 1,52 mmol, 1 Äquiv.) und Aluminiumchlorid (485 mg, 3,64 mmol, 2,4 Äquiv.) wurde trockenes DCM (3,6 mL) gegeben. Decylbenzol (1,2 mL, 4,55 mmol, 3 Äquiv.) wurde in trockenem DCM (2,1 mL) gelöst und der Reaktionslösung langsam bei 0 °C hinzuge tropft. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurden Wasser (10 mL) und wässrige, 2 M HCl-Lösung (10 mL) hinzugegeben und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan - DCM: 80:20) mit der Ausbeute von 29 % (**59**, 224 mg) erhalten.

Molekulare Formel: C₂₂H₂₄Br₂O₂S. **Molekulare Masse:** 509,99 g mol⁻¹.

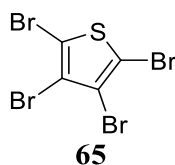
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,21 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 8,10 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H), 7,60 (dd, *J* = 8,0, 1,8 Hz, 1H), 2,77 (t, 2H), 1,68 (q, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,40 – 1,13 (m, 14H), 0,87 (t, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 177,9, 177,5, 150,6, 134,7, 134,4, 133,0, 132,4, 127,8, 127,2, 120,8, 120,6, 36,1, 31,9, 30,8, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 22,7, 14,1.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 510,9937; gefunden m/z [M+H]⁺ 510,9941.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[55]

3.5.4 Tetrabromthiophen^[120]



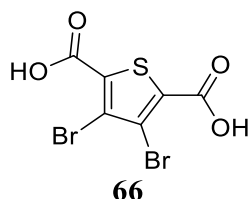
Zu Thiophen **64** (5,00 mL, 63,0 mmol, 1 Äquiv.) in Chloroform (2 mL) wurde Brom (12,0 mL, 233 mmol, 3,7 Äquiv.) in Chloroform (4 mL) bei 0 °C langsam über 45 Minuten unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und nochmals Brom (2 mL) hinzugefügt. Es wurde für 3 Stunden unter Rückfluss gerührt, bevor eine gesättigte NaOH-Lösung hinzugegeben wurde und über Nacht unter Rückfluss gerührt wurde. Das Lösemittel und das überschüssige Brom wurden im Vakuum entfernt und das braune Rohprodukt erhalten. Dieses wurde mittels kaltem Ethylacetat zu grauen Kristallen gewaschen (**65**, 8,6 g, 34 %).

Molekulare Formel: C₄Br₄S. **Molekulare Masse:** 395,65 g mol⁻¹.

MS (APCI): calc. für m/z [M]⁺ 395,6449; gefunden m/z [M]⁺ 395,6449.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[120]

3.5.5 3,4-Dibromthiophen-2,5-dicarbonsäure^[120]



Tetrabromthiophen **65** (2,00 g, 5,00 mmol, 1 Äquiv.) und THF (6,5 mL) wurden bei 0 °C unter Argon-Atmosphäre gerührt, während *n*-Butyllithium (9,38 mL, 15,01 mmol, 2,5 M in Hexan, 3 Äquiv.) über eine Zeit von 30 Minuten langsam hinzugegeben wurde. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch in einen Rundkolben mit großem stöchiometrischem Überschuss an Trockeneis gegeben und auf Raumtemperatur auftauen lassen. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben und mit Hilfe von wässriger, verdünnter HCl (2 M) die freie Säure ausgefällt. Die rohe Säure wurde aufgereinigt, indem sie in verdünnter, wässriger NaOH-Lösung gelöst wurde. Die resultierende Lösung wurde mit Aktivkohle versetzt und die flüssige Phase mit Schwefelsäure wieder angesäuert, sodass das Produkt als grauer Feststoff isoliert werden konnte (**66**, 1,20 g, 76 %).

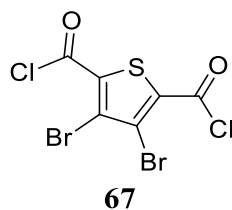
Molekulare Formel: C₆H₂Br₂O₄S. **Molekulare Masse:** 395,65 g mol⁻¹.

¹H-NMR Die Aufnahme eines geeigneten ¹H-NMR-Spektrums von **66** war nicht möglich.

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 160,4, 133,1, 120,5.

MS Die Durchführung einer geeigneten Massenspektrometrie von **66** war auf Grund der schlechten Löslichkeit nicht möglich.

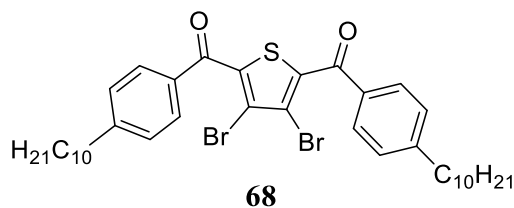
3.5.6 3,4-Dibromthiophen-2,5-dicarbon säuredichlorid^[119]



Thionylchlorid (2,5 mL, 34,2 mmol, 22,6 Äquiv.) wurde unter Argon zu 3,4-Dibromthiophen-2,5-dicarbon säure **67** (500 mg, 1,52 mmol, 1 Äquiv.) gegeben und nach Zugabe einer katalytischen Menge von trockenem DMF für 2 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der zurückgebliebene gelbliche Feststoff direkt für die anschließenden Friedel-Crafts-Acylierung genutzt.

Molekulare Formel: C₆Br₂Cl₂O₂S. **Molekulare Masse:** 363,74 g mol⁻¹.

3.5.7 2,5-Bis(4-decylbenzoyl)-3,4-dibromthiophen



Zu 3,4-Dibromthiophen-2,5-dicarbon säuredichlorid **67** (556 mg, 1,52 mmol, 1 Äquiv.) und Aluminiumchlorid (808 mg, 6,06 mmol, 4 Äquiv.) wurde trockenes DCM (3,8 mL) gegeben. Decylbenzol (1,93 mL, 7,58 mmol, 5 Äquiv.) wurde langsam bei 0 °C hinzuge tropft. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurden Wasser (10 mL) und wässrige 2 M HCl-Lösung (10 mL) hinzugegeben und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach einer Umkristallisation aus Ethanol wurde ein gelber Feststoff (**68**, 500 mg, 45 %) erhalten.

Molekulare Formel: C₃₈H₅₀Br₂O₂S. **Molekulare Masse:** 728,19 g mol⁻¹.

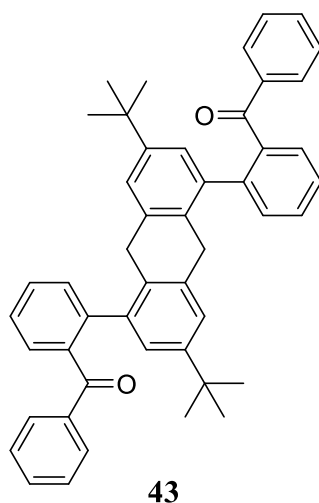
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,81 (d, J = 8,3 Hz, 4H), 7,31 (d, J = 8,3 Hz, 4H), 2,69 (t, 4H), 1,64 (q, J = 7,2 Hz, 4H), 1,36 – 1,15 (m, 28H), 0,87 (t, 6H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 187,0, 150,2, 139,0, 133,8, 130,3, 128,8, 118,6, 36,2, 31,9, 31,0, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,3, 22,7, 14,1.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 729,1971; gefunden m/z [M+H]⁺ 729,1966.

3.6 Synthese der Modellverbindungen

3.6.1 Precursor der Modellverbindung^[46]



1,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,7-di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen **21** (800 mg, 1,47 mmol, 1 Äquiv.), 2-Brombenzophenon (821 mg, 3,53 mmol, 2,4 Äquiv.), Pd₂(dba)₃ (69 mg, 75 μmol, 5 mol%), ^tBu₃PHBF₄ (68 mg, 235 μmol, 16 mol%) und Kaliumcarbonat (406 mg, 2,94 mmol, 2 Äquiv.) wurden in einem 20 mL Mikrowellengefäß vorgelegt. Entgastes Wasser (2,4 mL) und trockenes THF (9,5 mL) wurden hinzugegeben und die Lösung über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurden DCM und Wasser hinzugegeben. Die organische Phase wurde mit wässriger, verdünnter HCl (2M) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:EtOAc = 90:10) gereinigt und das Produkt als gelber Feststoff isoliert (**43**, 598 mg, 62 %).

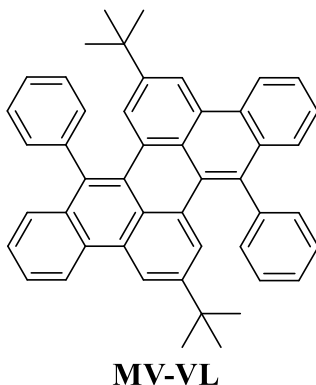
Molekulare Formel: C₄₈H₄₄O₂. **Molekulare Masse:** 652,33 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,67 – 7,58 (m, 4H), 7,56 – 7,50 (m, 2H), 7,48 – 7,44 (m, 2H), 7,43 – 7,37 (m, 2H), 7,37 – 7,32 (m, 2H), 7,25 – 7,21 (m, 1H), 7,17 – 7,13 (m, 1H), 7,04 (t, J = 7,8 Hz, 2H), 6,96 – 6,87 (m, 6H), 3,68 – 3,44 (m, 4H), 1,13 (d, J = 11,1 Hz, 18H).

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 199,0, 148,0, 140,9, 140,3, 137,5, 137,1, 132,7, 132,2, 132,0, 130,9, 130,0, 129,3, 128,9, 127,9, 127,3, 125,7, 125,5, 123,8, 34,6, 34,3, 31,3.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 653,3414; gefunden m/z [M+H]⁺ 653,3409.

3.6.2 Verleiterung der Modellverbindung^[37]



Eine Lösung des Precursors der Modellverbindung **43** (400 mg, 613 μmol , 1 Äquiv.) und Kalium-*tert*-butanolat (687 mg, 6,13 mmol, 10 Äquiv.) in DMF (80 mL) wurden unter Argon-Atmosphäre bei 80 °C für einen Tag gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser hinzugegeben und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:DCM = 80:20) gereinigt und das Produkt als gelber Feststoff isoliert (**MV-VL**, 279 mg, 74 %).

Molekulare Formel: $\text{C}_{48}\text{H}_{40}$. **Molekulare Masse:** $616,31 \text{ g mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,73 – 8,67 (m, 2H), 8,49 (d, $J = 1,8 \text{ Hz}$, 2H), 7,73 – 7,69 (m, 2H), 7,66 – 7,62 (m, 2H), 7,62 – 7,56 (m, 2H), 7,53 – 7,37 (m, 12H), 1,10 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$ Die Aufnahme eines geeigneten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **MV-VL** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

MS (APCI): calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 617,3203; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 617,3204.

UV/Vis Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 432

PL (λ_{exc} . [nm] =): Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 472

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[47]

3.7 Polymer-Synthese

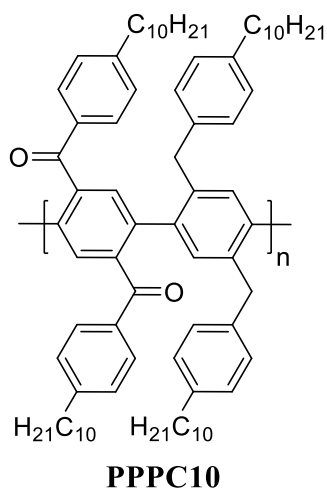
3.7.1 Allgemeine Vorschrift der Polymer-Precursor-Synthese^[121,27]

Monomer 1 (1 Äquiv.), Monomer 2 (1 Äquiv.), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,05 Äquiv.), Aliquat 336 (0,05 Äquiv) und Kaliumcarbonat (5 Äquiv.) wurden in einem 20 mL Mikrowellengefäß vorgelegt. Entgastes Wasser (3 mL) und trockenes Toluol (6 mL) wurden hinzugegeben und die Lösung für 3 Tage bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde das Produktgemisch mit Chloroform (100 mL) und Wasser (100 mL) versetzt. Die organische Phase wurde mit verdünnter, wässriger HCl (2M) gewaschen und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Nach dem Einengen wurde das Polymer in kaltes Methanol ausgefällt und abfiltriert. Der Feststoff wurde mit MeOH, Aceton und Chloroform in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert, wobei nur die Chloroform-Fraktion erneut ausgefällt und weiter untersucht wurde.

3.7.2 Allgemeine Vorschrift der Polymer-Verleiterung^[37]

Eine Lösung des Polymer-Precursors (1 Äquiv.) und Kalium-*tert*-butanolat (10 Äquiv.) in DMF (20 mL) wurde unter Argon-Atmosphäre bei 80°C für einen Tag gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (50 mL) hinzugegeben und mit Chloroform (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit wässriger, gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Polymer wurde in kaltes Methanol ausgefällt und getrocknet.

3.7.3 PPC10



Nach der Allgemeinen Vorschrift 3.7.1 wurde 1,4-Bis(4-decylbenzyl)-2,5-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol **16** (250 mg, 316 μmol) und 1,4-Bis(4-decylbenzoyl)-2,5-dibrombenzol **7** (229 mg, 316 μmol) als Monomere eingesetzt. **PPC10** wurde als grauer Feststoff (Chloroform-Fraktion: 44 %, 159 mg) erhalten.

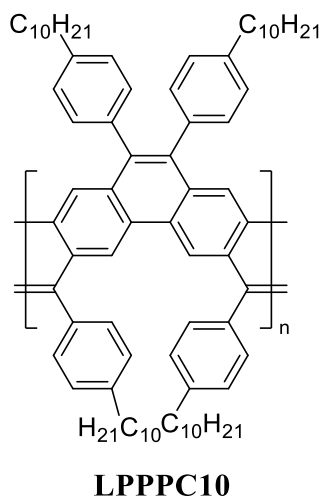
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,69 – 7,12 (m, 4H), 7,07 – 6,91 (m, 6H), 6,85 – 6,70 (m, 6H), 6,68 – 6,48 (m, 4H), 3,90 – 3,39 (m, 4H), 2,60 – 2,37 (m, 8H), 1,70 – 1,47 (m, 8H), 1,38 – 1,13 (m, 56H), 0,98 – 0,77 (m, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 140,3, 131,6, 130,0, 128,9, 128,3, 123,4, 123,3, 120,6, 99,9, 36,2, 35,8, 32,1, 32,1, 31,3, 31,1, 29,8, 29,8, 29,8, 29,7, 29,7, 29,5, 22,8, 14,2.

GPC (CHCl_3): $M_n = 5.500$ g/mol, $M_w = 6.300$ g/mol, PDI = 1,14, $n = 5$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920, 2851, 1660, 1603, 1511, 1465, 1415, 1271, 1237, 1180, 1148, 1019, 938, 892, 849, 759, 720.

3.7.4 LPPPC10



Nach der Allgemeinen Vorschrift 43.7.2 wurde **PPPC10** (100 mg, 88,4 μ mol) und Kalium-*tert*-butanolat (99,1 mg, 884 mmol) eingesetzt. **LPPPC10** wurde als gelber Feststoff (45 %, 45 mg) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,75 – 8,65 (m), 7,20 – 6,62 (m), 2,77 – 2,31 (m), 1,72 – 1,44 (m), 1,44 – 0,98 (m), 0,98 – 0,56 (m).

¹³C-NMR Die Aufnahme eines geeigneten ¹³C-NMR-Spektrums von **LPPPC10** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

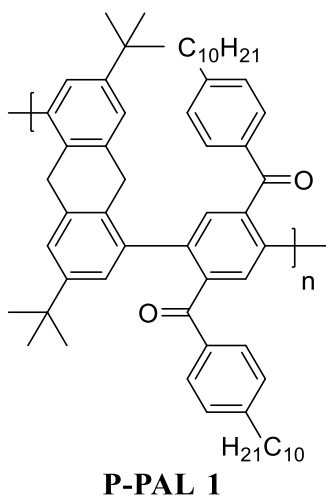
UV/Vis Chloroform Fraktion: (CHCl₃) λ_{max} . [nm] = 406.

PL (λ_{exc} . [nm] = 350): Chloroform Fraktion: (CHCl₃) λ_{max} . [nm] = 475.

GPC (CHCl₃): M_n = 6.400 g/mol, M_w = 49.900 g/mol, PDI = 7,78, n = 6

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2920, 2851, 2360, 1605, 1510, 1457, 1220, 1021, 891, 773.

3.7.5 P-PAL 1



Nach der Allgemeinen Vorschrift 3.7.1 wurde 1,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,7-di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen **21** (250 mg, 459 μmol) und 1,4-Bis(4'-decylbenzoyl)-2,5-dibromobenzol **7** (333 mg, 459 μmol) als Monomere eingesetzt. **P-PAL 1** wurde als grauer Feststoff (Chloroform-Fraktion: 48 %, 193 mg) erhalten.

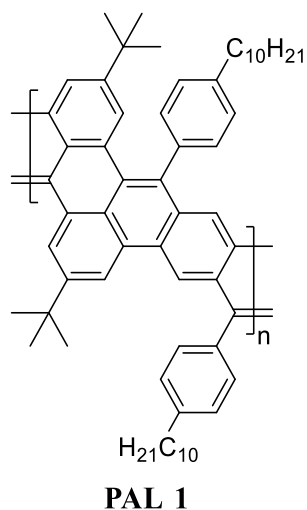
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,63 – 7,40 (m, 6H), 7,15 – 6,82 (m, 8H), 3,78 (s, 4H), 2,44 (s, 4H), 1,61 – 1,38 (m, 4H), 1,32 – 1,17 (m, 28H), 1,18 – 1,06 (m, 18H), 0,85 (t, $J = 6,6$ Hz, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 200,2, 151,3, 144,6, 142,3, 140,3, 139,8, 138,6, 135,2, 133,4, 132,8, 131,3, 128,5, 127,3, 123,6, 39,0, 37,8, 37,3, 35,0, 34,6, 34,4, 33,9, 32,7, 32,7, 32,5, 32,4, 25,8, 17,1.

GPC (CHCl_3): $M_n = 12.000$ g/mol, $M_w = 17.400$ g/mol, PDI = 1,46, $n = 14$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925, 2853, 1665, 1604, 1571, 1460, 1415, 1375, 1307, 1274, 1236, 1178, 1148, 942, 881, 864, 849, 768, 729, 694, 664.

3.7.6 PAL 1



Nach der Allgemeinen Vorschrift 43.7.2 wurde **P-PAL 1** (100 mg, 113 μmol) und Kalium-*tert*-butanolat (127 mg, 1.13 mmol) eingesetzt. **PAL 1** wurde als roter Feststoff (64 %, 64 mg) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8,93 (s), 8,22 (s), 8,04 (s), 7,64 – 7,42 (m), 2,78 (s), 1,81 (s), 1,59 – 1,34 (m), 1,34 – 1,20 (m), 1,17 – 1,02 (m), 0,98 – 0,83 (m).

$^{13}\text{C-NMR}$ Die Aufnahme eines geeigneten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **PAL 1** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

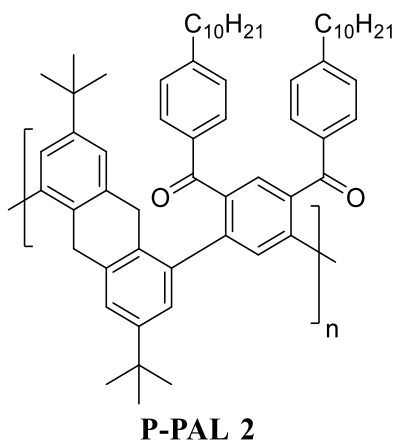
UV/Vis Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 549.

PL (λ_{exc} . [nm] = 510): Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 570.

GPC (CHCl_3): M_n = 11.900 g/mol, M_w = 19.900 g/mol, PDI = 1,68, n = 14

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952, 2923, 2853, 1605, 1505, 1460, 1413, 1361, 1261, 1098, 1022, 874, 815, 726, 621, 472.

3.7.7 P-PAL 2



Nach der Allgemeinen Vorschrift 3.7.1 wurde 1,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,7-di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen **21** (250 mg, 459 μmol) und 1,5-Bis(4-decylbenzoyl)-2,4-dibrombenzol **32** (333 mg, 459 μmol) als Monomere eingesetzt. **P-PAL 2** wurde als gelber Feststoff (Chloroform-Fraktion: 50 %, 205 mg) erhalten.

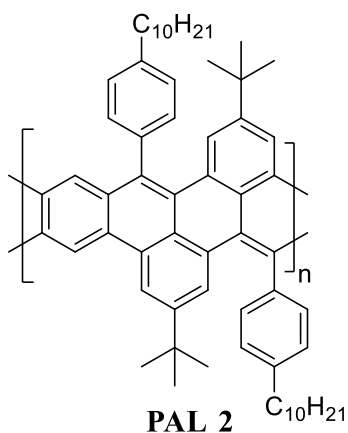
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,86 – 7,23 (m, 6H), 7,21 – 6,58 (m, 8H), 3,75 (m, 4H), 2,45 (m, 4H), 1,62 – 0,89 (m, 53H), 0,84 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 197,0, 148,6, 142,4, 137,2, 135,4, 132,2, 129,9, 128,2, 125,6, 124,2, 120,6, 36,0, 34,4, 32,0, 31,4, 30,9, 29,7, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 22,8, 14,2

GPC (CHCl_3): $M_n = 12.500$ g/mol, $M_w = 19.800$ g/mol, PDI = 1,58, $n = 14$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924, 2852, 1662, 1604, 1572, 1459, 1414, 1362, 1308, 1258, 1176, 919.

3.7.8 PAL 2



Nach der Allgemeinen Vorschrift 43.7.2 wurde **P-PAL 2** (100 mg, 113 μ mol) und Kalium-*tert*-butanolat (127 mg, 1.13 mmol) eingesetzt. **PAL 2** wurde als roter Feststoff (51 %, 51 mg) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8,77 (s), 8,10 (s), 7,79 (s), 7,31 – 7,05 (m), 2,66 (s), 1,78 – 1,58 (m), 1,56 – 1,02 (m), 0,95 – 0,75 (m).

$^{13}\text{C-NMR}$ Die Aufnahme eines geeigneten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **PAL 2** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

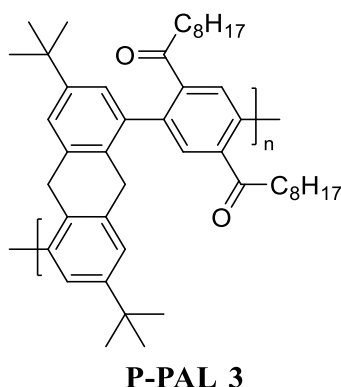
UV/Vis Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 489.

PL (λ_{exc} . [nm] = 380): Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 513.

GPC (CHCl_3): M_n = 11.000 g/mol, M_w = 37.800 g/mol, PDI = 3,44, n = 14

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2952, 2922, 2851, 1667, 1604, 1509, 1463, 1411, 1362, 1254, 1220, 1116, 1094, 870, 772, 720.

3.7.9 P-PAL 3



Nach der Allgemeinen Vorschrift 3.7.1 wurde 1,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,7-di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen **21** (250 mg, 459 μmol) und 1,4-Bis(octylcarbonyl)-2,5-dibromobenzol **53** (237 mg, 459 μmol) als Monomere eingesetzt. **P-PAL 3** wurde als gelber Feststoff (Chloroform-Fraktion: 28 %, 82 mg) erhalten.

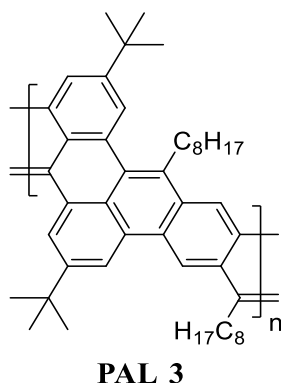
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,64 – 7,48 (m, 2H), 7,41 – 7,02 (m, 4H), 4,18 – 3,54 (m, 4H), 2,50 – 1,91 (m, 4H), 1,67 – 0,87 (m, 52H), 0,90 – 0,44 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ Die Aufnahme eines geeigneten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **P-PAL 3** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

GPC (CHCl_3): $M_n = 11.600$ g/mol, $M_w = 21.500$ g/mol, PDI = 1,85, $n = 18$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2924, 2854, 2361, 1658, 1457, 1363, 1220, 773.

3.7.10 PAL 3



Nach der Allgemeinen Vorschrift 43.7.2 wurde **P-PAL 3** (50 mg, 77 μmol) und Kalium-*tert*-butanolat (87 mg, 0.77 mmol) eingesetzt. **PAL 3** wurde als roter Feststoff (76 %, 36 mg) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 2,29 – 2,20 (m), 1,84 – 1,40 (m), 1,38 – 1,00 (m), 0,99 – 0,63 (m).

$^{13}\text{C-NMR}$ Die Aufnahme eines geeigneten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **PAL 3** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

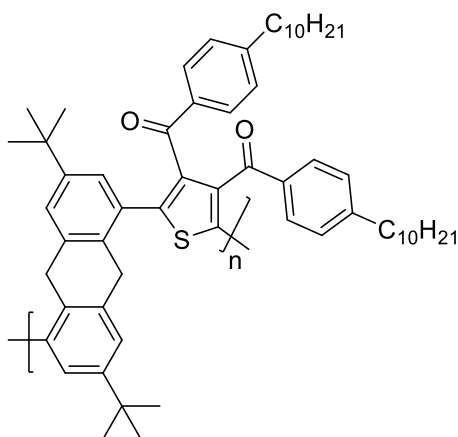
UV/Vis Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} [nm] = 463.

PL (λ_{exc} [nm] = 440): Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} [nm] = 551.

GPC (CHCl_3): M_n = 6.700 g/mol, M_w = 11.200 g/mol, PDI = 1,67, n = 11

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2921, 2851, 2361, 1683, 1602, 1458, 1362, 1220, 1107, 771.

3.7.11 P-PATL 1



P-PATL 1

Nach der Allgemeinen Vorschrift 3.7.1 wurden 1,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,7-di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen **21** (125 mg, 230 μmol) und 2,5-Dibrom-3,4-bis(4-decylbenzoyl)thiophen **58** (168 mg, 230 μmol) als Monomere eingesetzt. **P-PATL 1** wurde als gelber Feststoff (Chloroform-Fraktion: 28 %, 60 mg) erhalten.

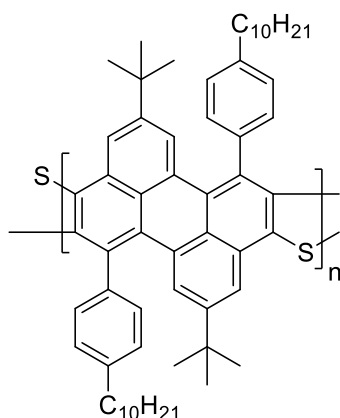
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,53 (m, 4H), 7,20 (m, 4H), 6,88 (m, 4H), 3,82 (s, 4H), 2,56 – 2,38 (m, 4H), 1,59 – 1,43 (m, 4H), 1,39 – 1,09 (m, 46H), 0,89 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 192,2, 149,1, 148,5, 144,8, 140,7, 137,3, 135,6, 133,1, 130,2, 129,7, 128,0, 126,6, 120,6, 36,0, 34,8, 34,5, 32,1, 32,0, 31,5, 31,1, 30,9, 29,9, 29,8, 29,7, 29,6, 29,6, 29,4, 29,3, 22,8, 14,2.

GPC (CHCl_3): $M_n = 15.700$ g/mol, $M_w = 19.700$ g/mol, PDI = 1,25, $n = 18$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2824, 2852, 2361, 1653, 1605, 1457, 1362, 1220, 1175, 771.

3.7.12 PATL 1



PATL 1

Nach der Allgemeinen Vorschrift 43.7.2 wurde **P-PATL 1** (30 mg, 34 μmol) und Kalium-*tert*-butanolat (38 mg, 0.34 mmol) eingesetzt. **PATL 1** wurde als roter Feststoff (10 %, 3 mg) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,98 – 6,61 (m), 3,06 – 2,19 (m), 1,82 – 1,08 (m), 1,08 – 0,91 (m), 0,91 – 0,69 (m).

$^{13}\text{C-NMR}$ Die Aufnahme eines geeigneten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **PATL 1** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

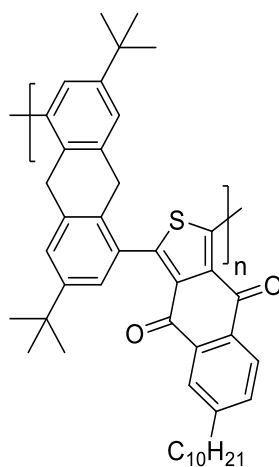
UV/Vis Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 459.

PL (λ_{exc} . [nm] = 380): Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 521.

GPC (CHCl_3): M_n = 7.900 g/mol, M_w = 13.300 g/mol, PDI = 1,69, n = 10

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922, 2850, 2360, 1654, 1457, 1220, 771.

3.7.13 P-PATL 2



P-PATL 2

Nach der Allgemeinen Vorschrift 3.7.1 wurden 1,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3,7-di-*tert*-butyl-9,10-dihydroanthracen **21** (125 mg, 230 μ mol) und 1,3-Dibrom-6-decylnaphtho[2,3-c]thiophen-4,9-dion **59** (118 mg, 230 μ mol) als Monomere eingesetzt. **P-PATL 2** wurde als gelber Feststoff (Chloroform-Fraktion: 65 %, 101 mg) erhalten.

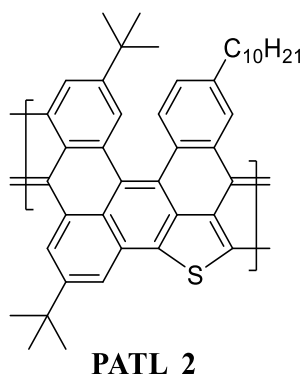
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,22 – 8,05 (m, 2H), 7,65 – 7,57 (m, 1H), 7,48 – 7,31 (m, 4H), 4,30 – 4,01 (m, 4H), 3,01 – 2,52 (m, 2H), 1,88 – 1,65 (m, 2H), 1,65 – 1,09 (m, 32H), 0,99 – 0,86 (m, 3H).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 180,4, 180,1, 151,4, 150,3, 149,1, 136,8, 135,7, 134,3, 133,7, 130,6, 120,6, 36,4, 34,7, 32,1, 31,7, 31,7, 31,3, 30,9, 29,7, 29,7, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5, 29,4, 22,8, 14,2.

GPC (CHCl₃): M_n = 9.600 g/mol, M_w = 13.400 g/mol, PDI = 1,40, n = 15

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2924, 2852, 2360, 1671, 1457, 1220, 771.

3.7.14 PATL 2



Nach der Allgemeinen Vorschrift 43.7.2 wurde **P-PATL 2** (50 mg, 77 μmol) und Kalium-*tert*-butanolat (83 mg, 0.77 mmol) eingesetzt. **PATL 2** wurde als roter Feststoff (79 %, 39 mg) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8,56 – 8,48 (m), 8,16 – 7,98 (m), 7,93 – 7,84 (m), 7,62 – 7,52 (m), 2,75 (s), 1,76 – 1,06 (m), 0,98 – 0,82 (m).

$^{13}\text{C-NMR}$ Die Aufnahme eines geeigneten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von **PATL 2** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

UV/Vis Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 262.

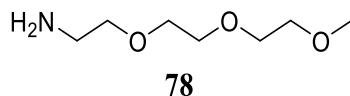
PL (λ_{exc} . [nm] = 380): Chloroform Fraktion: (CHCl_3) λ_{max} . [nm] = 446.

GPC (CHCl_3): M_n = 9.500 g/mol, M_w = 15.400 g/mol, PDI = 1,62, n = 16

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2922, 2852, 2361, 1671, 1599, 1458, 1364, 1220, 771.

3.8 Synthese der Perylen-Derivate

3.8.1 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanamin^[122]



Triethylenglycolmonomethylether **76** (10,00 g, 9,6 mL, 60,9 mmol, 1 Äquiv.) und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (17,42 g, 91,35 mmol, 1,5 Äquiv.) wurden in trockenem THF (150 mL) gelöst und auf 0 °C unter Argon-Atmosphäre gekühlt. Triethylamin (10,78 g, 14,9 mL, 106,6 mmol, 1,75 Äquiv.) wurde tropfenweise über einen Tropftrichter hinzugegeben und für 10 Stunden gerührt. Zu dieser Mischung wurde Natriumhydrogencarbonat (7,32 g, 87,1 mmol, 1,43 Äquiv.) in Wasser (100mL), gefolgt von Natriumazid (6,93 g, 106,6 mmol, 1,75 Äquiv.) gegeben. Anschließend wurde das THF per Destillation entfernt und danach über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit wässriger, gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das so erhaltene farblose Öl wurde ohne Analyse oder weitere Aufreinigung direkt wiedereingesetzt.

Das Öl (11,00 g, 58,13 mmol, 1 Äquiv.) und Triphenylphosphin (22,87 g, 87,2 mmol, 1,5 Äquiv.) wurden in trockenem THF (250 mL) gelöst und für 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde Wasser (50 mL) hinzugegeben und weitere 8 Stunden unter Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wurde entfernt und Wasser (100 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde mit Toluol (3 x 70 mL) gewaschen und die wässrige Phase am Rotationsverdampfer eingeengt. Als Produkt wurde ein farbloses Öl mit einer Gesamtausbeute von 42 % erhalten.

Molekulare Formel: C₇H₁₇NO₃. **Molekulare Masse:** 163,22 g mol⁻¹.

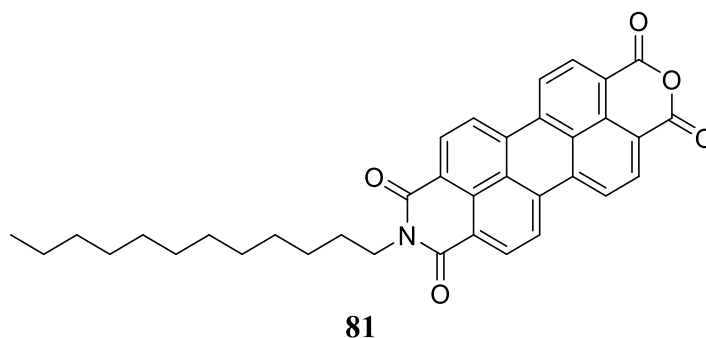
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3,67 – 3,59 (m, 6H), 3,55 – 3,52 (m, 2H), 3,51 – 3,49 (m, 2H), 3,36 (s, 3H), 2,86 (t, J = 5,2 Hz, 2H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 73,2, 71,9, 70,6, 70,5, 70,2, 59,0, 41,7.

MS (ESI): calc. für m/z [M+H]⁺ 164,1281 ; gefunden m/z [M+H]⁺ 164,1281.

Alle analytischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[122]

3.8.2 N-dodecyl-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid^[123]



Perylentetracarbonsäuredianhydrid **79** (400 mg, 1,02 mmol, 1 Äquiv.) und Dodecylamin **80** (1,89 mL, 8,16 mmol, 8 Äquiv.) wurden zu Methanol (50 mL) gegeben und 5 Stunden bei Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde wässrige, konzentrierte HCl (20 mL) hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der rote Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol und Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff bei 60 °C im Vakuum getrocknet (**81**, 571 mg, 99 %).

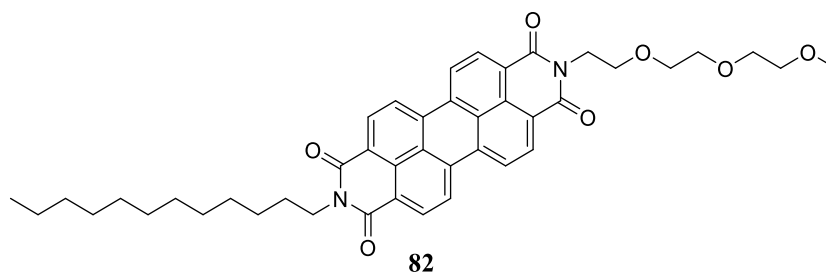
Molekulare Formel: C₃₆H₃₃NO₅. **Molekulare Masse:** 559,24 g mol⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 10,15 – 9,78 (m, 6H), 5,65 – 5,27 (m, 2H), 3,17 – 3,04 (m, 2H), 2,84 – 2,54 (m, 20H), 2,21 (t, J = 6,8 Hz, 3H).

¹³C-NMR Die Aufnahme eines geeigneten ¹³C-NMR-Spektrums von **81** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 560,2431; gefunden m/z [M+H]⁺ 560,2438.

3.8.3 N-Dodecyl-N'(triethylglycol)-perylentetracarbonsäurediimid ^[123,124]



81 (200 mg, 357 μmol , 1 Äquiv.), 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanamin **78** (350 mg, 2,14 mmol, 6 Äquiv.), Imidazol (3 g) und Zinkacetat in katalytischer Menge wurden unter Argon in ein Mikrowellengefäß gegeben und bei 120°C über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit wässriger 2 M HCl-Lösung angesäuert und anschließend das Produkt abfiltriert. Das Produkt wurde nach einer Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: DCM:MeOH = 95:5) mit einer Ausbeute von 75 % (**82**, 189 mg) erhalten.

Molekulare Formel: $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_7$. **Molekulare Masse:** 704,35 g mol^{-1} .

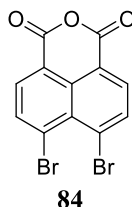
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 8,76 – 8,60 (m, 4H), 8,58 – 8,46 (m, 4H), 4,50 (td, $J = 6,0, 2,9$ Hz, 2H), 4,27 – 4,18 (m, 2H), 3,90 (td, $J = 6,1, 2,7$ Hz, 2H), 3,82 – 3,73 (m, 2H), 3,73 – 3,65 (m, 2H), 3,65 – 3,58 (m, 2H), 3,54 – 3,46 (m, 2H), 3,35 (d, $J = 0,9$ Hz, 3H), 1,80 (m, 2H), 1,54 – 1,44 (m, 2H), 1,44 – 1,38 (m, 2H), 1,38 – 1,22 (m, 14H), 0,90 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 163,4, 163,3, 134,6, 131,5, 131,4, 126,6, 123,5, 123,2, 123,1, 72,2, 70,8, 70,7, 70,7, 68,2, 58,9, 32,1, 29,8, 29,8, 29,8, 29,6, 29,5, 28,4, 27,4, 22,8, 14,2.

MS (APCI): calc. für m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 705,3534; gefunden m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ 705,3527.

3.9 Synthese der Terrylendiimid-Derivate

3.9.1 4,5-Dibrom-1,8-naphthalanhydrid^[112]



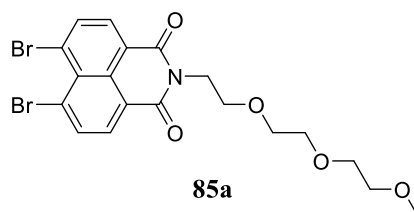
Zu einer Suspension aus 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäureanhydrid **83** (5,00 g, 18,6 mmol, 1 Äquiv.) und Wasser (175 mL) wurde KOH (5,23 g, 93,2 mmol, 5 Äquiv.) hinzugegeben und auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde Br₂ (2,4 mL, 26,6 mmol, 2,5 Äquiv.) zur heißen Lösung hinzugegeben und für eine Stunde weiter gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde wässrige, konzentrierte HCl hinzugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser und Methanol gewaschen. Es wurde ein bräunlich, farbloser Feststoff **84** (4,73 g, 71 %) erhalten.

Molekulare Formel: C₁₂H₄Br₂O₃. **Molekulare Masse:** 353,85 g mol⁻¹.

Es wurden keine NMR-Spektren auf Grund der schlechten Löslichkeit aufgenommen.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 354,8600; gefunden m/z [M+H]⁺ 354,8611.

3.9.2 *N*-(2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyl)-4,5-dibrom-1,8-naphthalimid^[112]



Zu einer Lösung aus 4,5-Dibrom-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid **84** (500 mg, 1,4 mmol, 1 Äquiv.) in NMP (3 mL) und Propionsäure (3 mL) wurde 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanamin **78** (920 mg, 5,6 mmol, 4 Äquiv.) hinzugegeben und bei 160 °C für 24 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in Wasser geschüttet, filtriert und mit Wasser und Methanol gewaschen. Das Produkt wurde nach einer Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:Ethylacetat = 7:3) mit einer Ausbeute von 47 % (**85a**, 330 mg) erhalten.

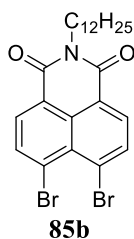
Molekulare Formel: C₁₉H₁₉Br₂NO₅. **Molekulare Masse:** 498,96 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,30 (dd, J = 74,7, 8,0 Hz, 4H), 4,40 (t, J = 6,0 Hz, 2H), 3,81 (t, J = 6,0 Hz, 2H), 3,71 – 3,65 (m, 2H), 3,64 – 3,59 (m, 2H), 3,59 – 3,55 (m, 2H), 3,47 – 3,41 (m, 2H), 3,32 (s, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 163,2, 136,2, 131,5, 131,3, 128,2, 127,8, 123,1, 83,1, 71,9, 70,6, 70,5, 70,2, 67,7, 59,0, 39,4, 24,9, 24,6.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 499,9703; gefunden m/z [M+H]⁺ 499,9702.

3.9.3 *N*-(Dodecyl)-4,5-dibrom-1,8-naphthalimid^[112]



Zu einer Lösung aus 4,5-Dibrom-1,8-naphthalindicarbonsäureanhydrid **84** (1,00 g, 2,8 mmol, 1 Äquiv.) in NMP (6 mL) und Propionsäure (6 mL) wurde Dodecylamin **80** (3,2 mL, 11,2 mmol, 4 Äquiv.) hinzugegeben und bei 160 °C für 24 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung in Wasser geschüttet, filtriert und mit Wasser und Methanol gewaschen. Das Produkt wurde nach einer Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:DCM = 7:3) mit einer Ausbeute von 32 % (**85b**, 470 mg) erhalten.

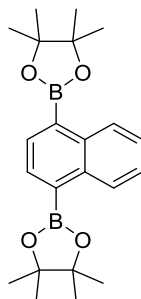
Molekulare Formel: C₂₄H₂₉Br₂NO₂. **Molekulare Masse:** 521,06 g mol⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,31 (dd, J = 115,2, 7,9 Hz, 4H), 4,14 (t, 2H), 1,71 (p, J = 7,6 Hz, 2H), 1,44 – 1,37 (m, 2H), 1,37 – 1,32 (m, 2H), 1,31 – 1,21 (m, 14H), 0,88 (t, J = 7,0 Hz, 3H).

¹³C-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 163,2, 136,2, 131,5, 131,3, 128,1, 127,8, 123,2, 40,8, 31,9, 29,6, 29,6, 29,6, 29,5, 29,3, 28,0, 27,1, 22,7, 14,1.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 522,0638; gefunden m/z [M+H]⁺ 522,0636.

3.9.4 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthalin^[117]



87

1,4-Dibromnaphthalin **86** (4,00 g, 13,99 mmol, 1 Äquiv.), 4,4,4',4',5,5,5',5'- Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (10,66 g, 41,96 mmol, 3 Äquiv.), [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichlorpalladium(II) (511 mg, 699 μ mol, 0,05 Äquiv.) und Kaliumacetat (6,12 g, 62,9 mmol, 4,5 Äquiv.) wurden unter Argon-Atmosphäre in trockenem 1,4-Dioxan (100 mL) über Nacht bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösemittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:EtOAc = 9:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff (**87**, 78 %, 4,21 g) erhalten.

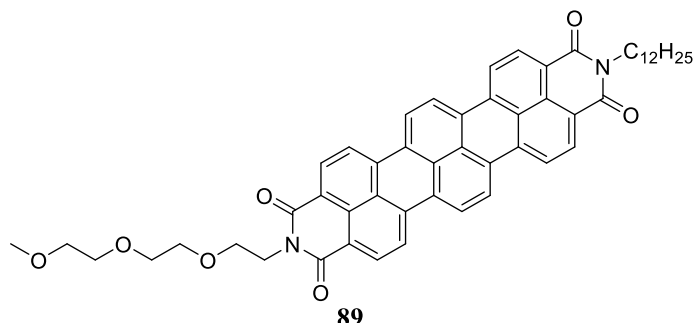
Molekulare Formel: C₂₂H₃₀B₂O₄. **Molekulare Masse:** 380,23 g mol⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,74 (dd, J = 6,4, 3,4 Hz, 2H), 8,02 (s, 2H), 7,51 (dd, J = 6,4, 3,4 Hz, 2H), 1,43 (s, 24H).

¹³C-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 136,6, 134,3, 128,6, 125,8, 83,8, 83,5, 25,0, 25,0.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 381,2403; gefunden m/z [M+H]⁺ 381,2410.

3.9.5 N-(2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl)-N'-dodecyl-terrylen-3,4,11,12-tetracarboxdiimid^[112]



Eine Mischung aus 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthalin **87** (100 mg, 263 μmol , 1 Äquiv.), N-(Dodecyl)-4,5-Dibrom-1,8-naphthalimid **85b** (160 mg, 305 μmol , 1,16 Äquiv.), Pd₂(dba)₃ (48 mg, 53 μmol , 0,2 Äquiv.), Kaliumcarbonat (436 mg, 3,16 mmol, 12 Äquiv.) und Tricyclohexylphosphin (59 mg, 210 μmol , 0,8 Äquiv.) wurde in trockenem o-Xylol (12 mL) für 45 min bei 145 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus N-(2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyl)-4,5-dibrom-1,8-naphthalimid **85a** (153 mg, 305 μmol , 1,16 Äquiv.) in trockenem o-Xylol (8 mL) hinzuge tropft und für weitere 24 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch aus Methanol gefällt, filtriert und in DCM gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: DCM:Methanol = 19:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als blauer Feststoff **89** (28 %, 60 mg) erhalten. Es wurde allerdings nicht rein isoliert.

Molekulare Formel: C₅₃H₅₂N₂O₇. **Molekulare Masse:** 828,38 g mol⁻¹.

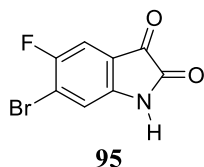
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,34 – 7,60 (m, 12H), 4,41 – 3,29 (m, 17H), 1,77 – 0,89 (m, 23H).

Die Aufnahme eines geeigneten ¹³C-NMR-Spektrums von **89** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 829,3847; gefunden m/z [M+H]⁺ 829,3854.

3.10 Synthese der potenziellen Spacer-Einheit

3.10.1 5-Fluor-6-Bromisatin^[114]



Zu einer Lösung aus Chloralhydrat (1,91 g, 11,6 mmol, 1.1 Äquiv.) in Wasser (30 mL) wurde Natriumsulfat (20,0 g, 141 mmol, 13.4 Äquiv.), 2-Fluor-3-bromanilin (2,0 g, 10,5 mmol, 1 Äquiv.), verdünnte Schwefelsäure (1 M, 10 mL) und Hydroxylaminhydrochlorid (1,3 mL, 31,6 mmol, 3 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 130 °C erhitzt und für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 80 °C abgekühlt und filtriert, um das feste Produkt zu isolieren. Das Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten und direkt ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

Konzentrierte Schwefelsäure (20 mL) wurde bei 50 °C gerührt, während der gelbe Feststoff portionsweise hinzugegeben wurde. Anschließend wurde das Gemisch bei 70 °C für 1 Stunde gerührt, um danach in Eiswasser geschüttet zu werden. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert. Sowohl der Niederschlag als auch das Extrakt wurden kombiniert und mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:EtOAc = 8:2) aufgereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff (**95**, 21 %, 0,53 g) erhalten.

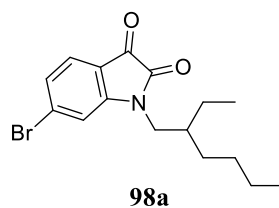
Molekulare Formel: C₈H₃BrFNO₂. **Molekulare Masse:** 242,93 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 11,12 (s, 1H), 7,59 (d, J = 7,0 Hz, 1H), 7,19 (d, J = 5,3 Hz, 1H).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 181,7 (d, J = 2,4 Hz), 158,7, 154,5 (d, J = 240,0 Hz), 148,3 (d, J = 1,9 Hz), 124,3 (d, J = 24,9 Hz), 117,1, 112,1 (d, J = 6,8 Hz), 106,5 (d, J = 24,3 Hz).

MS (APCI): calc. für m/z [M-H]⁺ 241,9258; gefunden m/z [M-H]⁺ 241,9252.

3.10.2 1-(2-Ethylhexyl)-6-bromisatin^[104]



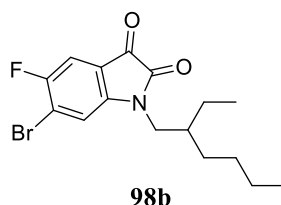
Zu einer Lösung von 3-(Iodmethyl)heptan (2,1 g, 8,85 mmol, 1 Äquiv.) in einer Mischung aus THF (80 mL) und DMF (86 mL) wurde 6-Bromisatin (2,0 g, 8,85 mmol, 1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (2,45 g, 17,7 mmol, 2 Äquiv.) gegeben. Die Mischung wurde für 8 Stunden bei 50 °C gerührt und anschließend wurde die Lösemittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform (250 mL) gelöst, mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösemittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:DCM = 1:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff (**98a**, 51 %, 1,54 g) erhalten.

Molekulare Formel: C₁₆H₂₀BrNO₂. **Molekulare Masse:** 337,07 g mol⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,46 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,28 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 7,03 (d, J = 1,5 Hz, 1H), 3,76 – 3,44 (m, 2H), 1,79 (q, J = 6,0 Hz, 1H), 1,45 – 1,18 (m, 8H), 1,04 – 0,79 (m, 6H).

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 338,0750; gefunden m/z [M+H]⁺ 338,0751.

3.10.3 1-(2-Ethylhexyl)-5-fluor-6-bromisatin^[104]



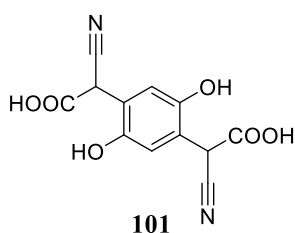
Zu einer Lösung von 3-(Iodmethyl)heptan (490 mg, 2,05 mmol, 1 Äquiv.) in einer Mischung aus THF (20 mL) und DMF (20 mL) wurde 5-Fluor-6-bromisatin (500 mg, 2,05 mmol, 1 Äquiv.) und Kaliumcarbonat (560 mg, 4,1 mmol, 2 Äquiv.) gegeben. Die Mischung wurde für 8 Stunden bei 50 °C gerührt und anschließend wurde die Lösemittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform (75 mL) gelöst, mit Wasser und gesättigter, wässrige NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösemittels wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:DCM = 1:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als oranger Feststoff (**98b**, 45 %, 330 mg) erhalten.

Molekulare Formel: C₁₆H₁₉BrFNO₂. **Molekulare Masse:** 355,06 g mol⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,035 (d, J = 6,3 Hz, 1H), 7,06 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 3,59 (dd, J = 7,5, 3,6 Hz, 2H), 1,79 (p, J = 6,7 Hz, 1H), 1,47 – 1,19 (m, 8H), 1,04 – 0,79 (m, 6H).

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 356,0656; gefunden m/z [M+H]⁺ 356,0663.

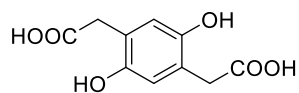
3.10.4 2,2'-(2,5-Dihydroxyl-1,4-phenylen)bis(2-cyanessigsäure)^[125]



In einem Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern wurde Cyanessigsäureethylester (8,0 mL, 75,0 mmol, 0,8 Äquiv.) in Ethanol (30 mL) vorgelegt, und konzentriertes Ammoniakwasser (7,2 mL) hinzugegeben. Gleichzeitig wurde weiterer Cyanessigsäureethylester (12,0 mL, 112,8 mmol, 1,2 Äquiv.) und 1,4-Benzochinon (7,6 mL, 92,5 mmol, 1 Äquiv.) in Ethanol (100 mL) hinzugegeben und für 30 Minuten bei 40 °C gerührt wurde. Diese Lösung wurde in einen der beiden Tropftrichter überführt und in den zweiten Tropftrichter Ammoniakwasser (25 mL) in Wasser (40 mL) gegeben. Während des Rührens wurde das Tropfen gestartet, wobei die Tropfgeschwindigkeit für beide Trichter gleich eingestellt wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung für eine Stunde gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde mit Ethanol gewaschen, bis das Filtrat farblos war. Das Produkt wurde als dunkellila Feststoff (**101**, 21 %, 5,4 g) erhalten. Der Feststoff wurde direkt in der anschließenden Hydrolyse genutzt.

Molekulare Formel: C₁₂H₈N₂O₆. **Molekulare Masse:** 276,04 g mol⁻¹.

3.10.5 2,2'-(2,5-Dihydroxy-1,4-phenylen)diessigsäure^[125]



102

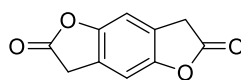
Eine Suspension aus 2,2'-(2,5-Dihydroxyl-1,4-phenylen)bis(2-cyanessigsäure) (5,40 g, 19,57 mmol, 1 Äquiv.) in wässriger, konzentrierter Salzsäure (34 mL) und Wasser (34 mL) wurde für 20 Stunden bei 110 °C gerührt. Zu der heißen Reaktionsmischung wurde Wasser (30 mL) und Aktivkohle (3 g) gegeben, 5 weitere Minuten gerührt und anschließend schnell mit Vakuum filtriert. Das Filtrat wurde gekühlt und das Produkt als weißer kristalliner Feststoff (**102**, 41 %, 1,80 g) isoliert.

Molekulare Formel: C₁₀H₁₀O₆. **Molekulare Masse:** 226,05 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ [ppm] = 12,03 (s, 2H), 8,64 (s, 2H), 6,55 (s, 2H), 3,36 (s, 4H).

MS (ESI): calc. für m/z [M+Na]⁺ 249,0370; gefunden m/z [M+Na]⁺ 249,0371.

3.10.6 3,7-dihydrobenzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-dion^[125]



103

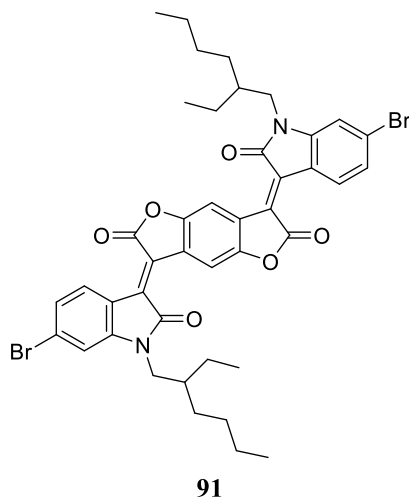
Zu einer Suspension von 2,2'-(2,5-Dihydroxy-1,4-phenylen)diessigsäure (1,34 g, 5,94 mmol, 1 Äquiv.) in trockenem Toluol (70 mL) wurde Essigsäureanhydrid (13,5 mL, 142,5 mmol, 24 Äquiv.) gegeben. Das Gemisch wurde 5 Stunden bei 100 °C gerührt und dann das Lösemittel destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Chloroform) aufgereinigt und aus Toluol umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form farbloser Kristalle (**103**, 69 %, 0,78 g) erhalten.

Molekulare Formel: C₁₀H₆O₄. **Molekulare Masse:** 190,03 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,07 (s, 2H), 3,78 (s, 4H).

MS (APCI): calc. für m/z [M]⁺ 190,0261; gefunden m/z [M]⁺ 190,065.

3.10.7 BDOPV^[115]



Zu einer Lösung von 1-(2-Ethylhexyl)-6-bromisatin (670 mg, 1,98 mmol, 2,4 Äquiv.) in Essigsäure (50 mL) wurde 3,7-Dihydrobenzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-dion (157 mg, 826 mmol, 1 Äquiv.) und *p*-Toluolsulfonsäure (44 mg, 231 mmol, 0,28 Äquiv.) unter Argon-Atmosphäre gegeben. Das Gemisch wurde bei 115 °C für 17 Stunden gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Feststoff wurde mit Essigsäure und Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:DCM = 1:1) aufgereinigt und das Produkt als dunkler Feststoff (**91**, 39 %, 0,27 g) erhalten.

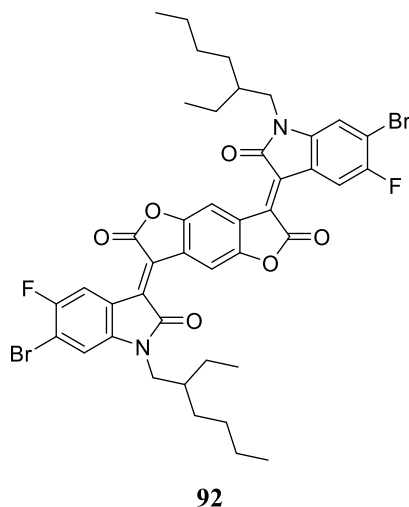
Molekulare Formel: C₄₂H₄₂Br₂N₂O₆. **Molekulare Masse:** 828,14 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 9,10 (s, 2H), 8,94 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,21 (dd, J = 8,6, 1,8 Hz, 2H), 6,94 (d, J = 1,8 Hz, 2H), 3,72 – 3,59 (m, 4H), 1,90 – 1,78 (m, 2H), 1,46 – 1,22 (m, 16H), 1,01 – 0,84 (m, 12H).

Die Aufnahme eines geeigneten ¹³C-NMR-Spektrums von **91** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 829,1482; gefunden m/z [M+H]⁺ 829,1426.

3.10.8 FBDOPV-2^[115]



Zu einer Lösung von 1-(2-Ethylhexyl)-5-fluor-6-bromisatin (328 mg, 0,92 mmol, 2,4 Äquiv.) in Essigsäure (22 mL) wurde 3,7-Dihydrobenzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-dion (73 mg, 0,38 mmol, 1 Äquiv.) und *p*-Toluolsulfonsäure (20 mg, 0,1 mmol, 0,28 Äquiv.) unter Argon-Atmosphäre gegeben. Das Gemisch wurde bei 115 °C für 17 Stunden gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Feststoff wurde mit Essigsäure und Methanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan:DCM = 1:1) aufgereinigt und das Produkt als dunkler Feststoff (**92**, 73 %, 0,24 g) erhalten.

Molekulare Formel: C₄₂H₄₀Br₂F₂N₂O₆. **Molekulare Masse:** 864,12 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 9,13 (s, 2H), 8,96 (d, J = 10,3 Hz, 2H), 6,93 (d, J = 5,6 Hz, 2H), 3,83 – 3,44 (m, 4H), 1,92 – 1,67 (m, 2H), 1,46 – 1,17 (m, 16H), 1,12 – 0,71 (m, 12H).

Die Aufnahme eines geeigneten ¹³C-NMR-Spektrums von **92** mit einem akzeptablen Signal-zu-Rausch-Verhältnis war auf Grund der Limitierung der Löslichkeit nicht möglich.

MS (APCI): calc. für m/z [M+H]⁺ 865,1294; gefunden m/z [M+H]⁺ 865,1283.

4 Anhang

4.1 Abkürzungsverzeichnis

4.1.1 Allgemein

Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
APCI	<i>atmospheric-pressure chemical ionization</i>
Äquiv.	Äquivalent/e
b	breit
BHJ	<i>bulk heterojunction</i>
bzw.	beziehungsweise
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
ca.	circa
calc.	<i>calculated</i>
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
EL	Elektronenstoßionisation
Em.	Emission
<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
exc.	<i>excitation</i>
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Planksches Wirkungsquantum
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
Kap.	Kapitel

LUMO	<i>lowest occupied molecular orbital</i>
m	Multipllett, medium
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
max.	maximal/Maximum
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
norm.	normiert
opt.	<i>opical</i>
quart	Quartett
qunit	Quintett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TOF	<i>time of flight</i>
UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich
WE	Wiederholungseinheit
z.B.	Zum Beispiel

4.1.2 Einheiten

%	Prozent
°C	Grad Celsius
μmol	Micromol
a.u.	arbitrary unit
cm	Zentimeter
d	Tage
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin
L	Liter
m	Meter
M	Molar
mbar	Millibar
meV	Millielektronenvolt
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
mol%	Molprozent
nm	Nanometer
ppm	<i>parts per million</i>

S	Siemens
t_r	Retentionszeit
V	Volt

4.1.3 Formelzeichen

$\delta^{+/-}$	positiver/negativer Pol
e^-	Elektron
E_g^{opt}	optische Bandlücke
$^\circ$	Grad
h^+	positives Loch (Defektelektron)
I_{SC}	Kurzschlussstrom
J	Kopplungskonstante
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
ν	Frequenz
PDI	Polydispersitätsindex
P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
V_{OC}	Leerlaufspannung
λ	Wellenlänge
$\lambda_{exc.}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{max. Abs./Em.}$	(absolutes)Absorptions-/Emmissionsmaximum

4.1.4 Verbindungen

DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran

4.2 Literaturverzeichnis

- [1] W. V. Metanovski, R. E. Bareiss, J. Kahovec, K. L. Loening, L. Shi, V. P. Shibaev, *Pure Appl. Chem* **1993**, *65*, 1561.
- [2] A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282.
- [3] M. Yamaguchi, *Ladder Polymers. Synthesis, Properties, Applications, and Perspectives*, 1. Aufl., Wiley-VCH GmbH, Weinheim, **2023**.
- [4] C.-F. Ng, H.-F. Chow, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2349.
- [5] H. Staudinger, H. A. Bruson, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 97.
- [6] W. de Winter, *J. Macromol. Sci., Part C* **1966**, *1*, 329.
- [7] U. Scherf, K. Müllen in *Advances in Polymer Science, Vol. 123* (Hrsg.: L. Angiolini), Springer, Berlin, Heidelberg, **1995**, S. 1–40.
- [8] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853.
- [9] J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503.
- [10] Z. Cao, M. Leng, Y. Cao, X. Gu, L. Fang, *J. Polym. Sci.* **2022**, *60*, 298.
- [11] R. L. van Deusen, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* **1966**, *4*, 211.
- [12] Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 14101.
- [13] K. Wilbourn, R. W. Murray, *Macromolecules* **1988**, *21*, 89.
- [14] O.-K. Kim, *J. Polym. Sci. B, Polym. Lett. Ed.* **1985**, *23*, 137.
- [15] U. Scherf, K. Muellen, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3546.
- [16] S. A. Patil, U. Scherf, A. Kadashchuk, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 609.
- [17] K.-J. Kass, M. Forster, U. Scherf, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7947.
- [18] M. B. Goldfinger, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7895.
- [19] J. M. Tour, J. J. S. Lamba, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4935.
- [20] C. Y. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8783.
- [21] J. Lee, B. B. Rajeeva, T. Yuan, Z.-H. Guo, Y.-H. Lin, M. Al-Hashimi, Y. Zheng, L. Fang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 881.
- [22] J. Lee, A. J. Kalin, C. Wang, J. T. Early, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1603.
- [23] A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616.
- [24] J. D. WATSON, F. H. CRICK, *Nature* **1953**, *171*, 737.
- [25] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102.

- [26] T. Ikai, T. Yoshida, K. Shinohara, T. Taniguchi, Y. Wada, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4696.
- [27] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- [28] U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1127.
- [29] Helfer, A., Scherf, U., *GIT Labor Fachz.* **2015**, *59*, 20.
- [30] K.-J. Kass, M. Forster, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7816.
- [31] K. Müllen, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.* **2023**, *224*, 2200337.
- [32] U. Scherf, K. Müllen, *Polymer* **1992**, *33*, 2443.
- [33] M. Forster, K. O. Annan, U. Scherf, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3159.
- [34] K. Chmil, U. Scherf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 217.
- [35] K. Chmil, U. Scherf, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 208.
- [36] F. Galbrecht, T. W. Bünnagel, U. Scherf, T. Farrell, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 387.
- [37] Y. Chen, N. Zhang, L. Ye, J. Chen, X. Sun, X. Zhang, M. Yan, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 48046.
- [38] D. Wetterling, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2021**.
- [39] J. Lee, H. Li, A. J. Kalin, T. Yuan, C. Wang, T. Olson, H. Li, L. Fang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13727.
- [40] J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 244.
- [41] S. Tasch, A. Niko, G. Leising, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1090.
- [42] R. Hildner, U. Lemmer, U. Scherf, J. Köhler, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 213.
- [43] Y. Wu, J. Zhang, Z. Fei, Z. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7192.
- [44] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf, R. F. Mahrt, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 247.
- [45] F. Scafirimuto, D. Urbonas, U. Scherf, R. F. Mahrt, T. Stöferle, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 85.
- [46] G. Zhang, F. Rominger, U. Zschieschang, H. Klauk, M. Mastalerz, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 14840.
- [47] X. Yang, M. Hoffmann, F. Rominger, T. Kirschbaum, A. Dreuw, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10650.
- [48] X. Yang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7941.

- [49] J.-F. Lee, Y.-C. Chen, J.-T. Lin, C.-C. Wu, C.-Y. Chen, C.-A. Dai, C.-Y. Chao, H.-L. Chen, W.-B. Liao, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1696.
- [50] P. P. Fu, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2407.
- [51] X. Yang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7270.
- [52] M. T. Unruh, U. Scherf, H. Bahmann, A. C. B. Rodrigues, C. Cunha, J. S. Seixas de Melo, J. Schedlbauer, J. M. Lupton, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 16208.
- [53] F. C. Spano, C. Silva, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 477.
- [54] N. J. Hestand, F. C. Spano, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7069.
- [55] M. Forster, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2000**.
- [56] K.-J. Kass, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2018**.
- [57] B. D. Rose, P. J. Santa Maria, A. G. Fix, C. L. Vonnegut, L. N. Zakharov, S. R. Parkin, M. M. Haley, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2122.
- [58] N. Nagahora, T. Kushida, K. Shioji, K. Okuma, *Organometallics* **2019**, *38*, 1800.
- [59] B. Wang, J. Shao, T. Xu, L. Chen, J. Zhao, Y. Shao, H.-L. Zhang, X. Shao, *Chem. - Asian J.* **2014**, *9*, 3307.
- [60] E. Preis, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1105.
- [61] W. W. Anderson, Y. G. Chai, *Energy Convers.* **1976**, *15*, 85.
- [62] Russell S. Ohl, US Patent, US2402662A, **1941**.
- [63] S. Sharma, K. K. Jain, A. Sharma, *Mater. Sci. Appl.* **2015**, *06*, 1145.
- [64] M. H. Shubbak, *Renew. Sust. Energy Rev.* **2019**, *115*, 109383.
- [65] L. Schmidt-Mende, A. Fakharuddin, S. Kraner, *Organic and hybrid solar cells. An introduction*, 2. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2022**.
- [66] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A. W. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics* **2020**, *28*, 3.
- [67] "Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart", zu finden unter <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>, **2023**.
- [68] "Champion Photovoltaic Module Efficiency Chart", zu finden unter <https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>, **2023**.
- [69] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688.
- [70] M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4647.
- [71] R. D. Kennedy, A. L. Ayzner, D. D. Wanger, C. T. Day, M. Halim, S. I. Khan, S. H. Tolbert, B. J. Schwartz, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17290.

- [72] J. Hou, X. Guo in *Green Energy and Technology* (Hrsg.: W. C. H. Choy), Springer, London, Heidelberg, **2013**, S. 17–42.
- [73] W. C. H. Choy (Hrsg.) *Green Energy and Technology*, Springer, London, Heidelberg, **2013**.
- [74] P. Robaeyns, F. Bonaccorso, E. Bourgeois, J. D'Haen, W. Dierckx, W. Dexters, D. Spoltore, J. Drijkoningen, J. Liesenborgs, A. Lombardo, A. C. Ferrari, F. van Reeth, K. Haenen, J. V. Manca, M. Nesladek, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 83306.
- [75] N. C. Cates, R. Gysel, Z. Beiley, C. E. Miller, M. F. Toney, M. Heeney, I. McCulloch, M. D. McGehee, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4153.
- [76] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11585.
- [77] Z. Jia, S. Qin, L. Meng, Q. Ma, I. Angunawela, J. Zhang, X. Li, Y. He, W. Lai, N. Li, H. Ade, C. J. Brabec, Y. Li, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1.
- [78] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 579.
- [79] N. Koch, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1438.
- [80] H. Kang, W. Lee, J. Oh, T. Kim, C. Lee, B. J. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2424.
- [81] B. Kippelen, J.-L. Brédas, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251.
- [82] M. Mühlhous, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2019**.
- [83] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323.
- [84] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, L. Ding, *Chin. Sci. Bull.* **2020**, *65*, 272.
- [85] J. Yao, B. Qiu, Z.-G. Zhang, L. Xue, R. Wang, C. Zhang, S. Chen, Q. Zhou, C. Sun, C. Yang, M. Xiao, L. Meng, Y. Li, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2726.
- [86] Y. Lin, Y. Firdaus, M. I. Nugraha, F. Liu, S. Karuthedath, A.-H. Emwas, W. Zhang, A. Seitkhan, M. Neophytou, H. Faber, E. Yengel, I. McCulloch, L. Tsetseris, F. Laquai, T. D. Anthopoulos, *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1903419.
- [87] X. Du, T. Heumueller, W. Gruber, O. Almora, A. Classen, J. Qu, F. He, T. Unruh, N. Li, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1908305.

- [88] M. Ghasemi, N. Balar, Z. Peng, H. Hu, Y. Qin, T. Kim, J. J. Rech, M. Bidwell, W. Mask, I. McCulloch, W. You, A. Amassian, C. Risko, B. T. O'Connor, H. Ade, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 525.
- [89] Y. Li, T. Li, Y. Lin, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2907.
- [90] M. Azzouzi, J. Yan, T. Kirchartz, K. Liu, J. Wang, H. Wu, J. Nelson, *Phys. Rev. X* **2018**, *8*.
- [91] T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500123.
- [92] M. Panhans, S. Hutsch, J. Benduhn, K. S. Schellhammer, V. C. Nikolis, T. Vangerven, K. Vandewal, F. Ortman, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1488.
- [93] J. L. Logsdon, P. E. Hartnett, J. N. Nelson, M. A. Harris, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 33493.
- [94] K. Nakano, K. Suzuki, Y. Chen, K. Tajima, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 29529.
- [95] A. K. Manna, D. Balamurugan, M. S. Cheung, B. D. Dunietz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1231.
- [96] G. Sforazzini, E. Orentas, A. Bolag, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12082.
- [97] X. Gao, Z. Zhao, *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 947.
- [98] S. Kraner, G. Prampolini, G. Cuniberti, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17088.
- [99] X. Zhang, Z. Chen, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886.
- [100] M. Ogasawara, X. Lin, H. Kurata, H. Ouchi, M. Yamauchi, T. Ohba, T. Kajitani, T. Fukushima, M. Numata, R. Nogami, B. Adhikari, S. Yagai, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 171.
- [101] S. Chen, P. Slattum, C. Wang, L. Zang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11967.
- [102] S. Kraner, L. Schmidt-Mende, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2022**, *244*, 111798.
- [103] C. Liu, Z. Liu, H. T. Lemke, H. N. Tsao, R. C. Naber, Y. Li, K. Banger, K. Müllen, M. M. Nielsen, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2120.
- [104] T. Lei, J.-H. Dou, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12168.
- [105] K. Zhou, H. Dong, H.-L. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22448.
- [106] S. Kraner, L. Schmidt-Mende, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2022**, *244*, 111798.
- [107] H. Stegemeyer, H. Behret, *Liquid Crystals*, Steinkopff, Heidelberg, **1994**.

- [108] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, Springer US, Boston, MA, **1975**.
- [109] V. I. Goldanskii, F. P. Schäfer, J. P. Toennies, G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1988**.
- [110] C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8828.
- [111] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. de Feyter, F. C. de Schryver, K. Müllen, *Chem. - Eur. J.* **1997**, *3*, 219.
- [112] D. Uersfeld, S. Stappert, C. Li, K. Müllen, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 4184.
- [113] K. Shoyama, M. Mahl, S. Seifert, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5339.
- [114] T. Lei, J.-H. Dou, Z.-J. Ma, C.-H. Yao, C.-J. Liu, J.-Y. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20025.
- [115] T. Lei, X. Xia, J.-Y. Wang, C.-J. Liu, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2135.
- [116] H. Maeda, J. Okamoto, H. Ohmori, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5381.
- [117] X. Yin, X. Liu, Y. Peng, W. Zeng, C. Zhong, G. Xie, L. Wang, J. Fang, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1806125.
- [118] A. Ono, N. Suzuki, J. Kamimura, *Synthesis* **1987**, *1987*, 736.
- [119] K. Ma, T. Zhang, P. Wan, B. Xu, P. Zhou, C. An, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 12950.
- [120] Đ. T. Tùng, Đ. T. Tuân, N. Rasool, A. Villinger, H. Reinke, C. Fischer, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1595.
- [121] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [122] H. Kim, Y. J. Kang, E. S. Jeong, S. Kang, K. T. Kim, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1194.
- [123] Y. Ye, Y. Zheng, C. Ji, J. Shen, M. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4534.
- [124] Z. Xue, S. Chen, Y. Xue, O. A. Watson, L. Zang, *Langmuir* **2019**, *35*, 12009.
- [125] P. Singla, N. van Steerteghem, N. Kaur, A. Z. Ashar, P. Kaur, K. Clays, K. S. Narayan, K. Singh, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 697.

4.3 Publikationen

M. T. Unruh, U. Scherf, H. Bahmann, A. C. B. Rodrigues, C. Cunha, J. S. Seixas de Melo, J. Schedlbauer, J. M. Lupton, *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 16208.

“Unexpectedly flexible graphene nanoribbons with a polyacene ladder skeleton”

M. T. Unruh, G. Wen, M. Bonn, S. Osella, H. I. Wang, U. Scherf, *Macromolecules* **2024**, 57, 13, 6390.

“Two regioisomeric ladder polymers with a fully conjugated or cross-conjugated polyacene-type skeleton”

4.4 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die herzliche und sehr spontane Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die stetige Unterstützung, die fachlichen Ratschläge und die Freiheit bei der Umsetzung von neuen Ideen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei *Prof. Dr. Michael W. Tausch* für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Sybille Allard danke ich für die Unterstützung im Triaden-Projekt, die Hilfsbereitschaft und Diskussionen bei Fragstellungen und das akribische Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Michael Forster danke ich für die fachliche und administrative Unterstützung.

Bei *Anke Helfer* und *Sylwia Adamczyk* bedanke ich mich für die Durchführung unterschiedlichster Analysen meiner Polymer- und PDI-Proben.

Ein herzlicher Dank gilt *Kerstin Müller* für all die Hilfe bei organisatorischen Fragestellungen und die netten Gespräche über alles Mögliche.

Christin Barron möchte ich für die vielen inspirierenden Diskussionen fachlicher und persönlicher Natur und das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Ein weiterer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Scherfs, im Besonderen *Dr. Dario Wetterling, Dr. Markus Mühlinghaus, Dr. Patrick Klein, Dr. Isabell Pfaffe, Dr. Jannis Tent, Dr. Robin Ammenhäuser, Yazhou Xu, Tobias Herkenrath, Felix Niebisch, Hauke Jötten, Petros Georgianos, Till Jessewitsch, Timon Léon* und *Paulo Barradas* für die schöne gemeinsame Zeit und die vielen großartigen Momente.

Abschließend möchte ich mich bei *meiner Frau Martina, meiner Familie* und *meinen Freunden* bedanken für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums bis hin zur Promotion. Ohne Euch wäre das alles nicht möglich gewesen!