

Synthese und Elektropolymerisation rigider  
Tricarbazol- und mehrfach-funktioneller Pyrrol-  
Derivate



**Dissertation**

**Zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktor der Naturwissenschaften**

**(Dr. rer. nat.)**

**eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Bergischen Universität Wuppertal**

**von**

**Jannis Aron Tent**

**geb. am 30.03.1991 in Wuppertal**

**Wuppertal, 29.09.2020**

---

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20201118-171937-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20201118-171937-2>]

DOI: 10.25926/26x4-hv80

[<https://doi.org/10.25926/26x4-hv80>]

---

Diese Arbeit wurde an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, der Bergischen Universität Wuppertal, am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie in der Arbeitsgruppe und unter Betreuung von Prof. Dr. Ullrich Scherf im Zeitraum von März 2017 bis September 2020 angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Tausch

Dissertation eingereicht am: 29.09.2020

Mündliche Prüfung: 11.11.2020

---

---

## Abstract

In the first part of this work, synthesis and electropolymerization of planar, rigidified tricarbazole derivatives is described. The *a*- and *b*-connected tricarbazolbenzene derivatives under investigation show HOMO levels at  $-5.21$  to  $-5.23$  eV and LUMO levels at  $-2.04$  to  $-2.14$  eV. Oxidative electropolymerization leads to a linear growing of smooth and freestanding, thin films. Moreover, one poly-*a*-tricarbazol-Network (**paTC**) shows occurrence of intrinsic micro porosity with a specific BET surface area of up to  $260\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

In the second part the (electro)oxidative generation of polypyrrole-based networks starting from different building blocks is described. The electropolymerized networks obtained as smooth and freestanding films of defined thickness. The films show reversible and stable doping as well as dedoping behaviour. The oxidative polymerization results in mainly mesoporous networks with specific BET surface areas of up to  $947\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  for tetra-pyrrole substituted monomers.

---

## Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit werden Synthese und anschließende Elektropolymerisation von rigiden und planaren Tricarbazol-Derivaten beschrieben. Die eingesetzten *a*- und *b*-verknüpften Tricarbazolbenzole weisen HOMO-Energieniveaus von  $-5,21$  bis  $-5,23$  eV sowie LUMO-Energieniveaus von  $-2,04$  bis  $-2,14$  eV auf. Die Elektropolymerisation der Tricarbazole führt zu stetig wachsenden, relativ glatten Polymerfilmen, die von den Elektroden als freistehender Film abgelöst werden konnten. Aus einem *a*-verknüpfte Tricarbazol (**aTC**)-Monomer konnte zudem ein intrinsisch mikroporöser Polymerfilm mit einer spezifischen BET-Oberfläche von  $260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  erhalten werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Elektro-Synthese Pyrrol-basierter Polymernetzwerke aus Monomeren mit verschiedenen Kernsegmenten durch oxidative Polykondensation („nass-chemisch“) oder durch Elektropolymerisation, untersucht. Die elektrochemisch gekuppelten Polymernetzwerke konnten als freistehende, relativ glatte Filme mit definierter Schichtdicke isoliert werden. Aus Zwei- beziehungsweise vierfach Pyrrol-substituierten Monomere konnten Netzwerke mit stabilen, reversiblen Oxidations- und Reduktionsverhalten generiert werden. Für die „nasschemisch“ hergestellten Netzwerke aus *tetra*-Pyrrol-substituierten Monomeren konnten durch Gassorptionmessungen eine Mesoporesität mit spezifischen BET-Oberflächen von  $748$  bis  $947 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  nachgewiesen werden.

---

# Inhaltsverzeichnis

1	Bedeutung von organischen leitfähigen Materialien .....	1
2	Synthese und Elektropolymerisation rigider Tricarbazol-Derivate .....	3
2.1	Einleitung .....	3
2.1.1	Carbazol-Derivate und ihre Verwendung in der Elektrotechnik .....	3
2.1.2	Poly(3,6-carbazol) in der Elektrochemie .....	5
2.1.3	Poröse Carbazolnetzwerke .....	11
2.1.4	Triazatruxen .....	14
2.2	Motivation und Zielsetzung.....	22
2.3	Ergebnisse und Diskussion.....	27
2.3.1	Synthese und elektrochemische Analyse der Triazatruxen-Derivate.....	27
2.3.2	Synthese und Elektropolymerisation planarer Tricarbazol-Derivate .....	30
2.3.3	Synthese und Elektropolymerisation Triptycen-basierter Tricarbazol-Derivate TCC und sTCC.....	45
2.3.4	Optische und physikalische Eigenschaften der Tricarbazol-Derivate .....	54
2.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	63
2.4.1	Zusammenfassung.....	63
2.4.2	Ausblick.....	65
3	Synthese und Elektropolymerisation von mehrfachfunktionellen Pyrrol-Derivaten... ..	67
3.1	Polypyrrol als leitfähiges Polymer.....	67
3.2	Motivation und Zielsetzung.....	72
3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	74
3.3.1	Synthese der Pyrrol-basierten Monomere .....	74
3.3.2	Synthese der Polypyrrolnetzwerke .....	75
3.3.3	Optische und Physikalische Eigenschaften.....	89
3.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	97

---

4	Experimenteller Teil.....	99
4.1	Allgemeine Methoden.....	99
4.1.1	Verbrauchsmaterialien.....	99
4.1.2	Geräte und Parameter.....	100
4.1.3	Elektrochemie.....	102
4.2	Tricarbazol Derivate.....	104
4.2.1	Synthese der Triazatruxen-Derivate.....	104
4.2.2	Synthese der planaren Tricarbazol-Derivate.....	106
4.2.3	Synthese der Tricarbazol-Derivate mit Triptycenkern.....	114
4.2.4	Elektrochemische Polymerisation der Tricarbazolderivate.....	122
4.3	Pyrrrol-Derivate.....	124
4.3.1	Pyrrrolmonomere.....	124
4.3.2	Synthese der Pyrrrolnetzwerke.....	126
5	Literaturverzeichnis.....	129
6	Abkürzungsverzeichnis.....	138
7	Danksagung.....	141

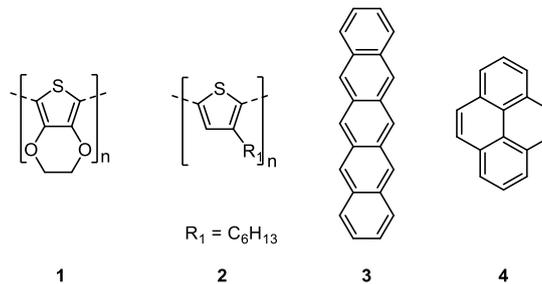
# 1 Bedeutung von organischen leitfähigen Materialien

Die elektrische Leitfähigkeit von Polyanilin (**PANI**) wurde bereits im Jahr 1862 durch *H. Letheby* entdeckt,<sup>[1]</sup> doch dauerte es bis in die späten 1960er Jahre, bis die Leitfähigkeit organischer Materialien am Beispiel von polykondensiertem Tetraiodpyrrol genauer untersucht und definiert wurde.<sup>[2]</sup> Neben der oben beschriebenen Entdeckung von organischen Polymeren wurde von *Siemons et al.* die Leitfähigkeit von kristallinem Tetracyanoquinodimethan nachgewiesen.<sup>[3]</sup> Die organischen leitfähigen Materialien können demnach grob in zwei Klassen, leitfähige Polymere und leitfähige kleine Moleküle (engl. „small molecules“), unterteilt werden.

1976 entdeckten *A. J. Heeger*, *A. MacDiarmid* und *H. Shirakawa* die Leitfähigkeit von oxidativ dotiertem Polyacetylen.<sup>[4]</sup> Die Bedeutung dieser Entdeckung wurde mit dem Nobelpreis im Jahr 2000 deutlich.<sup>[5][6]</sup> Im Vergleich zu elektronischen Bauteilen auf Basis von anorganischen Verbindungen, weisen Bauteile aus organischen Materialien potenziell ein geringeres spezifisches Gewicht sowie eine hohe mechanische Flexibilität auf, und sind kostengünstiger in ihrer Herstellung.<sup>[7,8]</sup> Zudem können organische Verbindungen aufgrund ihres kovalenten Bindungscharakters maßgeschneidert an Anwendungen angepasst werden, wodurch ein breites Einsatzgebiet resultiert.<sup>[9]</sup> So sind organische Verbindungen in Photovoltaikzellen,<sup>[7,10]</sup> Leuchtdioden (engl. „organic light emitting diodes“, OLEDs),<sup>[11]</sup> organischen Feldtransistoren<sup>[12]</sup> und vielen weiteren Anwendungen als optisch aktive Komponenten oder Halbleiter etabliert.

In *Abbildung 1* ist eine Auswahl von häufig in elektronischen Bauteilen verwendeten organischen Strukturen dargestellt. Zum einen werden Polyheteroaromaten, wie das von der Bayer AG<sup>®</sup> entwickelte PEDOT (**1**)<sup>[13,14]</sup> und P3HT (**2**)<sup>[15]</sup>, als auch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentacen (**3**)<sup>[12]</sup> und Pyren (**4**),<sup>[16]</sup> in Bauteilen der organischen Elektronik verwendet. Entscheidend dafür sind nicht nur die molekularen Eigenschaften, wie Absorption<sup>[17]</sup>, Konjugation<sup>[5,18]</sup>, Stabilität und Elektronendichte<sup>[19]</sup>, sondern auch die intermolekularen Eigenschaften wie Aggregation im Feststoff,<sup>[15,20-22]</sup> das Löslichkeitsverhalten während der Prozessierung,<sup>[15]</sup> sowie die Lage der Energieniveaus der eingesetzten Komponenten<sup>[23]</sup>. So bildet **2** im Feststoff kristalline Strukturen aus und erhöht damit die elektrische Leitfähigkeit signifikant im Vergleich

zum nicht alkylierten Polythiophen. Des Weiteren wird die Löslichkeit durch die Hexyl-Seitengruppe verbessert und vereinfacht die Prozessierung.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 1:** Auswahl an bekannten organischen Verbindungen für Elektronik-Anwendungen. PEDOT (1), P3HT (2), Pentacen (3), Pyren (4).

Am Beispiel von **2** wird ersichtlich, in wie weit eine kleine Modifikation, wie die Einführung einer Alkylkette, die Anwendungseigenschaften verändern und verbessern kann. Denn im Vergleich zu anorganischen Materialien, wie beispielsweise Silizium, war eine kontinuierliche Erhöhung der Bauelement-Effizienz nötig. So erreichen organische Photovoltaikzellen heute unter Laborbedingungen eine photovoltaische Konversionseffizienz (engl. „photovoltaic conversion efficiency“ (PCE)) von bis zu 18,22 %<sup>[24]</sup>. Kommerziell erhältliche, anorganische Photovoltaikzellen auf Basis von Silizium hingegen besitzen eine PCE von über 20 %.<sup>[25,26]</sup>

Ein großer Vorteil organischer Photovoltaikzellen auf Basis konjugierter Polymeren ist zudem, neben der Möglichkeit der Applikation in Druckverfahren,<sup>[27]</sup> auch auf flexible Substrate,<sup>[28]</sup> zum Beispiel für Displays,<sup>[29]</sup> die Möglichkeit, transparente Bauelemente fertigen zu können, wodurch alternative Anwendungsgebiete, wie Energie-generierende Fenster erschlossen werden können.<sup>[30]</sup> OLEDs haben zudem im Verhältnis zu vielen anorganischen Pendants einen geringeren Energieverbrauch, sind leuchtstärker und weisen eine höhere Farbqualität auf.<sup>[25]</sup> Organische Halbleitermaterialien auf Basis konjugierter Polymere ergänzen heute, aufgrund ihrer durch chemische Manipulation beeinflussbaren Eigenschaften, ihrer Verarbeitbarkeit zu dünnen Filmen über Druckverfahren, ihrer Transparenz, Flexibilität und ihres geringen spezifischen Gewichtes, die meist deutlich effizienteren anorganischen Materialien. Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb sowohl mit der chemischen Optimierung bestehender Molekülklassen, als auch mit der Synthese neuer Monomere und Polymere für eine mögliche Anwendung in elektronischen oder optischen Bauelementen.

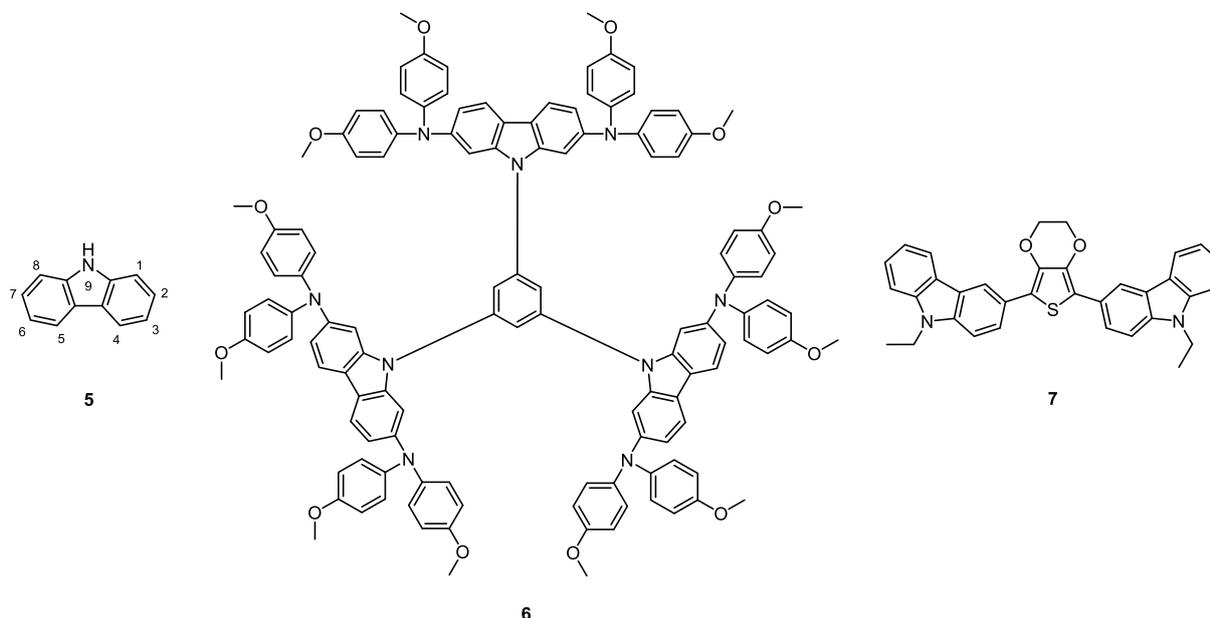
## 2 Synthese und Elektropolymerisation rigider Tricarbazol-Derivate

### 2.1 Einleitung

#### 2.1.1 Carbazol-Derivate und ihre Verwendung in der Elektrotechnik

Schon im frühen 19. Jahrhundert konnte Carbazol (**5**) (*Abbildung 2*) aus Kohle gewonnen und wenig später auch synthetisch dargestellt werden.<sup>[31-33]</sup> Seitdem wird **5**, ein Heteroaromat bestehend aus 2,3- und 4,5- dibenzosubstituiertem Pyrrol, in den verschiedensten Anwendungsgebieten eingesetzt. Beispielsweise werden *N*-substituierte Carbazol-Derivate als antibakterielle, antikarzinogene oder antipsychotische Medikamente verwendet.<sup>[34,35]</sup> Neben der Bedeutung in der Wirkstoffchemie wurde früh auch der vielversprechende Einsatz in elektronischen Bauteilen erkannt.<sup>[32,36,37]</sup>

Im Bereich der „kleinen Moleküle“ erreichte *S. D. Sung et al.* durch den Einsatz des Carbazol-Derivates **SGT-405** (**6**) (*Abbildung 2*) als Lochleiter in einer Perowskit-Solarzelle eine PCE von 14,79 %.<sup>[38]</sup>

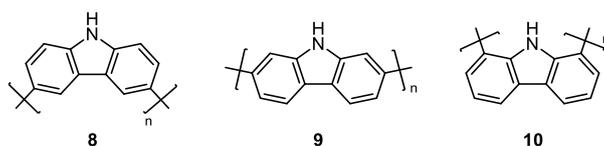


**Abbildung 2:** Carbazol (**5**) und seine Derivate **SGT-405** (**6**)<sup>[38]</sup>, **R01** (**7**)<sup>[39]</sup>.

Auch weniger komplexe Carbazol-Derivate, wie das **R01** (**7**) (*Abbildung 2*) von *J. Han et al.*, zeigen als Lochleiter ebenfalls in Perowskit-Solarzellen, einen PCE von

12,03 %.<sup>[39–41]</sup> Somit liegen die PCE-Werte nahe an der aktuellen maximalen Effizienz von 18,22 % einer organischen Photovoltaikzelle.<sup>[42]</sup>

Neben dem Einsatz als Lochleiter können einige Carbazol-Derivate, speziell Polycarbazole, auch als optisch aktive Schicht in organischen Solarzellen oder in organischen Leuchtdioden (OLEDs) verwendet werden. Dabei bewirkte die Substitution des Carbazols einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften der Produkte. Wie in *Abbildung 3* dargestellt, kann eine symmetrische Substitution des Carbazols in drei Positionen stattfinden.<sup>[43]</sup>



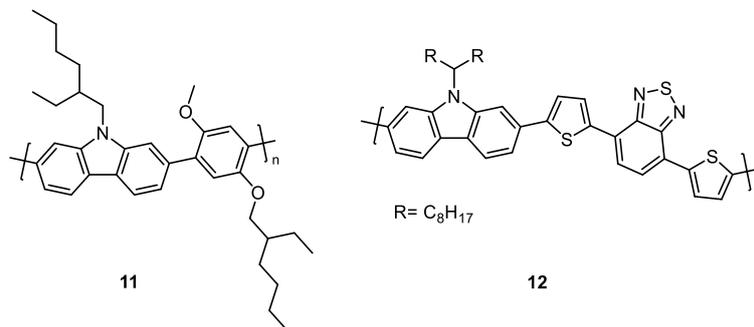
**Abbildung 3:** Die verschiedenen Polymerisationsmöglichkeiten des Carbazols, Poly(3,6-Carbazol) (**8**), Poly(2,7-Carbazol) (**9**), Poly(1,8-Carbazol) (**10**).

Die Positionen 1 und 8 des Carbazols sind je nach Funktionalisierung des Stickstoffs an Position 9 sterisch schwer zugänglich. Durch den Einsatz von „Spacern“ (Abstandshaltern) wie Alkinen konnten *Michinobu et al.* 1,8-substituierte Polycarbazole über die Sonogashira-Kreuzkupplung erhalten.<sup>[44]</sup> *Li et al.* verwendete 1,3,6,8-Tetrabromcarbazol in Verbindung mit Alkin-„Spacern“, um mittels Sonogashira-Kreuzkupplung unlösliche, poröse Polymernetzwerke aufzubauen.<sup>[45]</sup>

Vielversprechend ist auch die 2,7-Funktionalisierung, die erstmals durch *Morin et al.* 2001 veröffentlicht wurde. Dabei wurden über drei Syntheseschritte 2,7-halogenierte Carbazol-Monomere erhalten, welche formal einem rigidifizierten 4,4'-Dihalobiphenyl entsprechen und nach Kreuz- oder Homokupplung vollständig konjugierte Polymere ergeben.<sup>[46]</sup>

Poly(2,7-carbazole) wie das Poly(carbazol)-Derivat **11** (*Abbildung 4*, links), veröffentlicht durch *Morin et al.*, weisen eine gute Temperaturbeständigkeit, über chemische Modifikation einstellbare Energieniveaus, sowie eine stabile blaue Lumineszenz auf und sind somit potenziell für den Einsatz in OLEDs geeignet.<sup>[47]</sup> Auch wurden erfolgreich Donor-Akzeptor-Copolymere basierend auf 2,7-Carbazol als Donor-Komponente, wie zum Beispiel **PCDTBTs** (*Abbildung 4*, rechts), dargestellt. Dabei wurde in einer

sogenannten „bulk heterojunction“ BHJ-Photovoltaikzelle ein PCE von 4,3 % erreicht.<sup>[48,49]</sup>



**Abbildung 4:** Beispiele von Poly(2,7-carbazol)-Derivaten, **PCMEHP (11)**, **PCDTBT (12)**.<sup>[47,48]</sup>

Die 3,6-Positionen am Carbazol besitzen aufgrund ihrer *para*-Positionierung zum Stickstoff die höchste Elektronendichte und sind somit für eine elektrophile Substitution am einfachsten zugänglich.<sup>[50]</sup> Im Gegensatz zu dem Poly(2,7-carbazol) (9) ist bei Poly(3,6-carbazol) (10) die Konjugation des  $\pi$ -Systems stark begrenzt.<sup>[46]</sup>

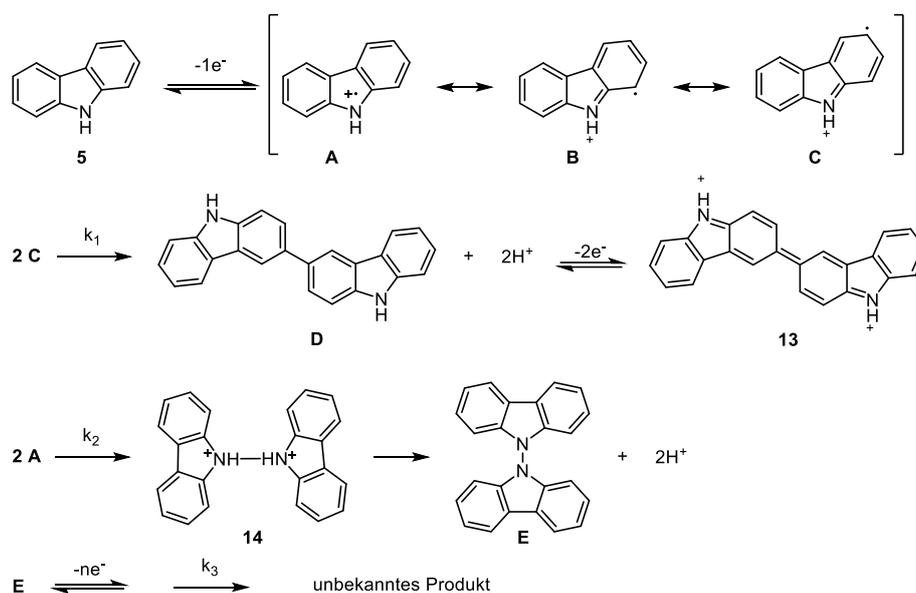
Das geringe Oxidationspotenzial von 1,16 V (vs. SCE)<sup>[51]</sup> wurde schon früh von *Ambrose et al.* im Jahr 1968 nachgewiesen.<sup>[52]</sup> Dabei wurde gezeigt, dass unter Anlegung einer Spannung aus Carbazol 3,6-gekuppelte Carbazol-Oligomere gebildet werden. Aber auch andere Funktionalisierungsmethoden, wie Halogenierung,<sup>[53,54]</sup> Formylierung<sup>[55,56]</sup> und die Oxidation durch Eisen(III)chlorid<sup>[57,58]</sup> sind möglich. Durch die einfache Funktionalisierungsmöglichkeit konnten viele 3,6-Carbazol-Derivate als günstige Lochleiter-<sup>[59]</sup> und Transistor-Materialien,<sup>[60]</sup> sowie aufgrund ihrer Lumineszenz in violett-blauen OLEDs eingesetzt werden.<sup>[58]</sup>

### 2.1.2 Poly(3,6-carbazol) in der Elektrochemie

Ihr geringes Oxidationspotenzial ermöglicht es Carbazolen, in 3,6-Position elektrochemisch zu kuppeln. *Ambrose et al.* bewiesen 1968 die selektive Kohlenstoff-Kohlenstoff Kupplung auf Basis eines ECE (Ein-Elektronentransfer/irreversible chemische Reaktion/Ein-Elektronentransfer) Mechanismus, dargestellt in *Schema 1*, zwischen 3 und 3'-Position oder 6 und 6'-Position zweier Carbazoleinheiten bei einem Potenzial von circa 1,2 V gegenüber der Standard Kalomelelektrode (engl. „versus saturated calomel electrode“, vs. SCE).<sup>[52]</sup>

Durch das Anlegen einer Spannung wird ein Elektron an die Kathode übertragen und die mesomeren Grenzstrukturen **A**, **B** und **C** des Radikalkations bilden sich aus. Aus **C** wird durch Rekombination zweier Moleküle das 3-3'-verknüpfte Dicarbazol **D** gebildet. Dieses kann über zwei reversible Be- und Entladungsvorgänge zu **13** überführt werden.

Bei höheren Spannungen von 1,8 V vs. SCE in Kombination mit einer Base wie Pyridin konnte lediglich das 9-9'-Dicarbazol **E** nachgewiesen werden. Die Bildung erfolgte über das Intermediat **14**. Ansonsten verläuft die Reaktion unter nichtbasischen Bedingungen selektiv an den 3,6-Positionen.<sup>[52]</sup>



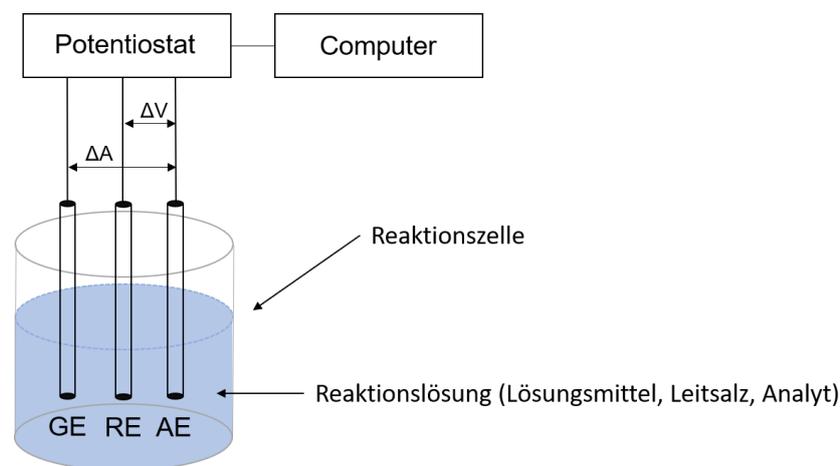
**Schema 1:** Schematische Darstellung des Mechanismus der Elektropolymerisation von Carbazol.<sup>[52]</sup>

Die Elektropolymerisation bietet im Vergleich zu den konventionellen Methoden einen signifikanten Vorteil, da sie keinen Einsatz von Bor- oder Metallorganyl-Reagenzien erfordert.<sup>[43,47,48]</sup> Zusätzlich entfällt der Einsatz von Metallkatalysatoren, wie zum Beispiel Palladium-,<sup>[45,61]</sup> Nickel-<sup>[62]</sup> oder Eisen-basiert.<sup>[58]</sup> Zudem ist es möglich, leitfähiges Material gezielt als homogenen Film auf einer Elektrode abzuscheiden, während konventionelle Methoden meist unlösliche Polymer erzeugen, die nur mit größerem Aufwand prozessierbar sind.<sup>[63]</sup>

Es gibt verschiedene Versuchsaufbauten, um Poly(3,6-carbazole) elektrochemisch zu erzeugen. Ein weitverbreitetes Konzept ist die Drei-Elektroden-Zelle (*Abbildung 5*). Dabei werden die Arbeitselektrode (AE), die Referenzelektrode (RE) und die Gegenelektrode (GE) in eine in Lösung, bestehend aus dem Leitsalz (Elektrolyt), dem Analyten und dem

organischen aprotischen Lösungsmittel getaucht. Nach dem Angelegen einer Spannung an der Arbeitselektrode wird der Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen.

Die Polymerbildungsreaktion findet hierbei an der Grenzfläche zwischen Arbeitselektrode und Elektrolytlösung statt. Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit von aprotischen Lösungsmitteln werden Elektrolyte beigesetzt, die die Leitfähigkeit erhöhen. Trotzdem ist der Widerstand der Lösung immer so hoch, dass die Istspannung an der Arbeitselektrode zu stark von der Sollspannung abweichen kann.<sup>[64]</sup>



**Abbildung 5:** Schematischer Aufbau einer Drei-Elektroden-Zelle mit Gegenelektrode (GE), Referenzelektrode (RE) und Arbeitselektrode (AE).

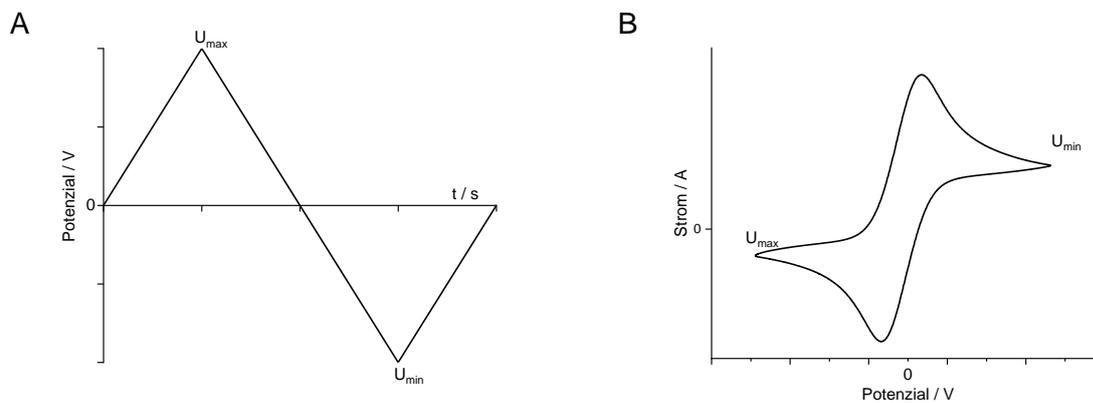
Mit einer nicht polarisierten Referenzelektrode, wie beispielsweise einer Silber- oder Kalomelektrode kann der Potentiostat durch die Spannungsmessung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode die Sollspannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode regeln. Die Messsignale werden anschließend von dem Potentiostaten erfasst und an einen Computer zur Darstellung weitergeleitet.

Für die Elektropolymerisation existieren unterschiedliche Methoden. In dieser Arbeit wurden die Polymere cyclovoltammetrisch und chronoamperometrisch dargestellt. Diese Methoden wurden aus den analytischen Messmethoden der Cyclovoltammetrie und der Chronoamperometrie abgeleitet und im Folgenden beschrieben.

Bei der Cyclovoltammetrie (*Abbildung 6*) wird die Stromstärke in Abhängigkeit des Potentials [U] innerhalb eines Potentialbereiches in den Grenzen  $U_{\min.}$  und  $U_{\max.}$  mit einer

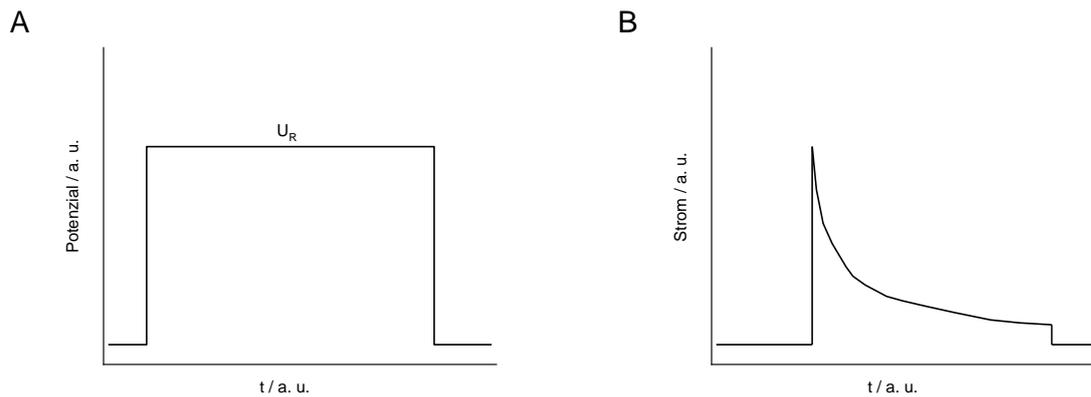
zyklisch variierenden zeitabhängigen Potenzialänderung (Vorschubspannung) gemessen.<sup>[65]</sup>

In *Abbildung 6A* ist dazu der Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit eines Zyklus dargestellt. Die eigentliche Messung wird durch die Stromstärke [A] in Abhängigkeit des Potentials in *Abbildung 6B* dargestellt. Die Cyclovoltammetrie ist zunächst eine Analysenmethode, um Elektronenprozesse in einem bestimmten Potenzialbereich zu untersuchen. Bei der Elektronenaufnahme (Stromstärke  $<0$ ) oder Elektronenabgabe (Stromstärke  $>0$ ) in einem Molekülsystem verringert oder erhöht sich bei dem jeweiligen Potenzial die Stromstärke, wie in *Abbildung 6B* anhand des Elektronentransfermechanismus (E-Mechanismus) zu erkennen ist.<sup>[64,65]</sup> Jedoch kann die Cyclovoltammetrie auch zur präparativen Elektropolymerisation genutzt werden.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der cyclovoltammetrischen Messung. **A)** Potenzial ( $U$ )-Zeit( $t$ )-Verlauf eines Zyklus, **B)** Ergebnis einer cyclovoltammetrischen Messung eines E-Mechanismus. Dargestellt: Abhängigkeit der Stromstärke ( $I$ ) gegen die Veränderung des Potentials ( $U$ ).

Eine weitere Methode der elektrochemischen Polymerisation ist die Chronoamperometrie, welche in *Abbildung 7* dargestellt ist. Dabei wird während der Polymerbildungsreaktion (*Abbildung 7A*) ein konstantes Potenzial über einen definierten Zeitraum angelegt.<sup>[66]</sup> Die Spannung  $U_R$  entspricht dem Reaktionspotential der zu kuppelnden Verbindung, welche zuvor über die Cyclovoltammetrie bestimmt wurde. Gemessen und dargestellt wird die Veränderung des Stromflusses in Abhängigkeit der Zeit, wie in *Abbildung 7B* zu erkennen ist. Dabei nimmt mit zunehmender Schichtdicke des Polymerfilms auf der Elektrode der Widerstand zu und damit der Stromfluss ab.<sup>[66]</sup>



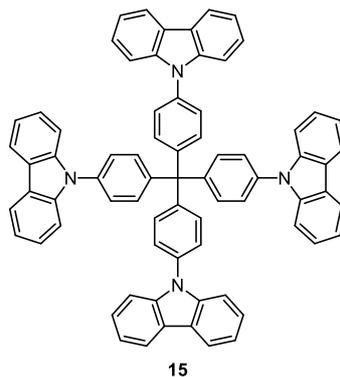
**Abbildung 7:** Schematische Darstellung chronoamperometrischer Methoden. **A)** Potenzial-Zeit-Verlauf eines chronoamperometrischen Prozesses, **B)** Stromverlauf einer chronoamperometrischen Polymerbildung: Veränderung des Stromflusses in Abhängigkeit der Zeit.

Die Cyclovoltammetrie ist vielseitig einsetzbar. So kann sie beispielsweise für die analytische Untersuchung von Energieniveaus oder einzelnen Elektronenübergängen verwendet werden. *Ambrose et al.* entschlüsselten mit Hilfe der Cyclovoltammetrie den Mechanismus der elektrochemischen Poly(3,6-carbazol)-Bildung.

In der präparativen Synthese von Molekülen oder Polymeren wird hierbei eine definierte Anzahl von Zyklen gefahren.<sup>[67,68]</sup> Dabei kann durch Variation des Potenzialbereiches, der Vorschubspannung sowie der Zyklenzahl Einfluss auf die gebildete Polymermenge, Filmbeschaffenheit und Polymerbildungsgeschwindigkeit genommen werden.<sup>[64]</sup>

*Gu et al.* nutzten diese Methode, um Netzwerke aus **15** (*Abbildung 8*) mit variabler Schichtdicke zu generieren.<sup>[69]</sup> Durch die direkte und einfache Beschichtung von leitfähigem und im sichtbaren Wellenlängenbereich transparenten Elektroden, wie mit ITO (Indium-Zinnoxid) beschichtetem Glas, wird eine schnelle Charakterisierung der optischen sowie elektrischen Eigenschaften von Poly(3,6-carbazol)-Derivaten ermöglicht.<sup>[70]</sup>

*Verghese et al.* konnten beispielsweise die elektrochromen Eigenschaften von elektropolymerisiertem Poly(3,6-carbazol) direkt auf einer ITO-Glasplatte untersuchen.<sup>[71]</sup> Neben der einfachen und definierten Herstellung und Analyse von Poly(3,6-carbazol) mittels Cyclovoltammetrie ist eine reversible Dotierung der gebildeten Polymere möglich. Der daraus resultierende Farbumschlag kann beispielsweise in elektrochromen Displays Anwendung finden.<sup>[72,73]</sup>



**Abbildung 8:** Ein Monomer für die Elektropolymerisation mit Tetraphenylethen-Kern, **TPTCz (15)**.<sup>[69]</sup>

Die Chronoamperometrie (*Abbildung 7*) wird häufig für die präparative Polymergenerierung genutzt. Während bei der cyclovoltammetrischen Methode die gebildete Produktmenge durch die Zyklenzahl bestimmt wird, ist bei der chronoamperometrischen Methode die Zeit der bestimmende Faktor. Beispielsweise nutzen *Mothika et al.* diese Methode, um eine solche Menge ihrer Polymernetzwerke zu generieren, um eine aussagekräftige Bestimmung der spezifischen Oberfläche vornehmen zu können.<sup>[74]</sup>

Die Elektropolymerisation von Carbazolen findet meist Anwendung in der Darstellung von 3,6-Carbazol-basierten, porösen Polymernetzwerken.<sup>[68,75,76]</sup> Ziel dabei ist es, neben interessanten elektronischen und optischen Eigenschaften, Materialien mit einer möglichst großen spezifischen Oberfläche zu generieren. Entscheidend dafür ist unter anderem die Wahl der Polymerisationsmethode. So steht die oxidative elektrochemische Kupplung von Carbazol-Monomeren in direkter Konkurrenz zur „nasschemischen“ oxidativen Netzwerkbildung mit Beispielsweise Eisen(III)chlorid. 2016 veröffentlichten *Palma-Cando et al.* einen Vergleich der spezifischen BET-Oberflächen von elektrochemisch oder „nasschemisch“ synthetisierten Polycarbazol- und Polythiophennetzwerken.<sup>[68]</sup> Die elektrochemisch synthetisierten Netzwerke wiesen dabei im Durchschnitt eine etwas kleinere, spezifische BET-Oberfläche auf. *Palma-Cando et al.* begründeten dies mit einer niedrigeren Vernetzungsdichte bei der Elektropolymerisation.<sup>[68]</sup>

### 2.1.3 Poröse Carbazolnetzwerke

Poröse Materialien eignen sich aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche für vielfältige Anwendungen wie Adsorption, Separation und Speicherung von Gasen,<sup>[77-83]</sup> Chelatisierung und Bindung von katalytisch aktiven Übergangsmetallzentren in der heterogenen Katalyse,<sup>[80,84]</sup> sowie zur Detektion verschiedener Stoffklassen in Chemosensoren.<sup>[85]</sup> Die spezifische Oberfläche von porösen Materialien wird über die Außenfläche von Hohlräumen, Poren genannt,<sup>[86]</sup> im Festkörper vergrößert. Dabei wird zwischen der extrinsischen Porosität, wobei erst Poren durch die Wechselwirkung mehrerer Komponenten entstehen, und intrinsischen Porosität, wo Poren die durch die Molekülstruktur an sich entstehen, unterschieden.<sup>[87]</sup> Nach dem Modell von Brunauer, Emmett und Teller kann über das Sorptionsverhalten eines Gases an der Oberfläche eines Materials die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) berechnet werden.<sup>[88]</sup> Poröse Materialien werden nach IUPAC über den mittleren Durchmesser der im Festkörper enthaltenen Poren klassifiziert.<sup>[89]</sup>

Generell werden alle Poren mit einem Durchmesser von <100 nm als Nanoporös klassifiziert. Die nanoporösen Materialien werden dann zusätzlich, wie in *Tabelle 1* dargestellt, mit einem Porendurchmesser von kleiner als 2 nm als mikroporös bezeichnet. Beträgt der Durchmesser mehr als 2 nm und weniger als 50 nm wird das Material als mesoporös bezeichnet. Materiale mit einem Durchmesser größer als 50 nm gelten als makroporös.<sup>[89]</sup>

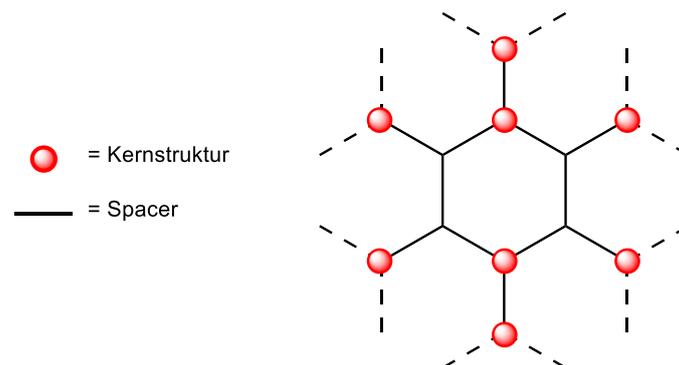
**Tabelle 1:** Porendefinition nach IUPAC.<sup>[89]</sup>

Definition nach IUPAC	Porendurchmesser [nm]
mikroporös	< 2
mesoporös	2-50
makroporös	> 50

Aufgrund des rasant wachsenden Forschungsinteresses in den vergangenen Jahren sind heute zahlreiche Substanzklassen innerhalb der porösen (Metall)organischen Materialien bekannt. Hierzu zählen metallorganische Netzwerke (MOFs, metal-organic frameworks), kovalente organische Netzwerke (COFs, covalent organic frameworks), Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIMs), hyperquerverzweigte Polymere (HCPs, hyper-cross-linked polymers), mikroporöse Polymernetzwerke (MPNs, microporous polymer

networks), konjugierte mikroporöse Polymernetzwerke (CMPs, conjugated microporous polymers) und mikroporöse organische Polymere, (MOPs).<sup>[77,90-96]</sup> Da nicht auf alle Substanzklassen detailliert eingegangen werden kann, soll im Folgenden nur auf die für diese Arbeit relevanten CMPs eingegangen werden.

Für die Bildung eines CMP müssen die eingebauten Monomere mindestens drei reaktive Positionen besitzen. Meistens werden hierzu an einer starren Kernstruktur, welche im Wesentlichen die Netzwerk- und Porenstruktur prägt, funktionelle Gruppen wie Halogene, Stannyle, Boronsäuren oder- ester implementiert und über Homo- oder Kreuzkupplungen miteinander verknüpft.<sup>[97-100]</sup> Darüber hinaus werden auch Thiophen- oder Carbazol-Substituenten verwendet und oxidativ miteinander gekuppelt.<sup>[101]</sup> Zwischen Kernstrukturen (Abbildung 9, rot) und reaktiver Gruppen können noch „Spacer“ (Abbildung 9, schwarz) eingebaut werden, welche die Abstände zwischen den reaktiven Gruppen erhöhen und somit die Porengröße beeinflussen, aber auch Einfluss auf optische oder physikalische Eigenschaften haben können.<sup>[95]</sup>



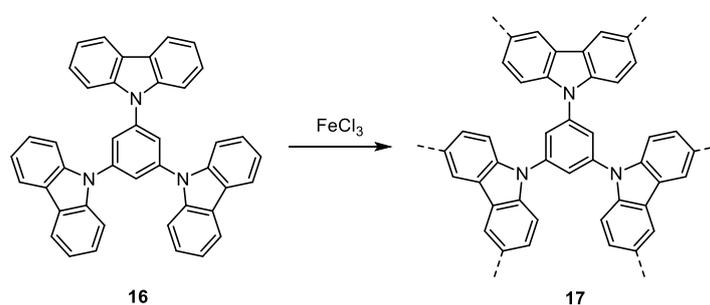
**Abbildung 9:** Schematische Darstellung eines CMPs mit dreifach funktioneller Kernstruktur (rot) verknüpft über „Spacer“-Einheiten (schwarz).

Zudem eignen sich die „Spacer“, um funktionelle Einheiten, wie beispielsweise Katalysatoren oder Schalter, in den Poren zu implementieren, wodurch beispielsweise die Porengröße über einen externen Stimulus wie Licht beeinflusst werden kann.<sup>[102,103]</sup>

Carbazol-Gruppen eignen sich für die Synthese von Polymernetzwerken, da der Carbazol-Kern unterschiedliche, zueinander orthogonale, Funktionalisierungsmethoden erlaubt. Einerseits kann über die Nukleophilie des Stickstoffs in 9-Position eine *N*-Arylierung oder Alkylierung stattfinden, andererseits können die 3- und 6-Positionen des Carbazols elektrophil substituiert oder oxidativ gekuppelt werden. *Chen et al.* kuppelte

nach *Ullmann*<sup>[104]</sup> drei Carbazole in *α*-Position mit einem 1,3,5-trisubstituiertem Benzolkern zum **TCB (16)** (*Schema 2*). Über eine anschließende Oxidation mit Eisen(III)chlorid wurde das Polycarbazolnetzwerk **CPOP-1 (17)** (*Schema 2*) gebildet.<sup>[105]</sup>

Neben den elektronischen Eigenschaften von Polycarbazolen untersuchten *Chen et al.* das Adsorptionsverhalten von kleinen Gasmolekülen im Polycarbazolnetzwerk **CPOP-1**. Dabei konnte bei einer spezifischen Oberfläche von  $> 2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  eine Speicherkapazität für Kohlenstoffdioxid von 21,2 % erreicht werden. Das Adsorptionsverhalten von **CPOP-1** erklären die Autoren mit der großen spezifischen Oberfläche sowie der hohen Elektronendichte des Polycarbazols.

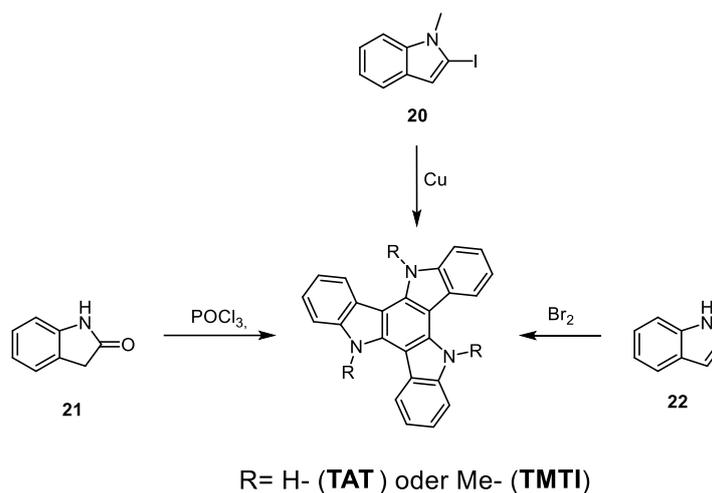


**Schema 2:** Darstellung des **CPOP-1 (17)** durch den Umsatz von **TCB (16)** und  $\text{FeCl}_3$ .<sup>[105]</sup>

Anwendung könnten solche Materialien in semipermeablen Membranen oder der Speicherung von Gasen finden.<sup>[105]</sup> Poröse Netzwerke nehmen zudem nicht nur Gasmoleküle zur Speicherung, sondern auch andere Gastmoleküle, beispielsweise aus einer Lösung oder eine Gemisch,<sup>[106]</sup> auf. Anwendung findet dies in der Sensortechnik, bei der die Gastmoleküle durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche des Netzwerkes einen detektierbaren Effekt auslösen.<sup>[68]</sup> In *Abbildung 10* sind dazu zwei Beispiele aus der Sprengstoffdetektion aufgeführt. *Palma-Cando et al.* beschichteten elektrochemisch eine Glaskohlenstoffelektrode mit **TPTCz (18)**, dargestellt in *Abbildung 10*, und erreichte eine spezifische Oberfläche von  $1106 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Durch das elektronenreiche Polymernetzwerk konnten sie mit linearen Messungen zwischen 0 und  $-1 \text{ V}$  die Reduktion von Nitrogruppen an elektronenarmen Aromaten in Lösung bei einer Konzentration von  $50 \mu\text{M}$  beobachten. Noch höhere Sensitivitäten erreichten die Autoren mit Polymer **19**-beschichteten ITO-Glaselektroden bei der Detektion von Trinitrotoluol (**TNT**) in der Gasphase. Detektiert wurde dabei anhand der Fluoreszenzlöschung nach Adsorption des elektronenarmen **TNT** an die Oberfläche des elektronenreiche Polymernetzwerkes **19**.



Grundlage dafür ist die mittlerweile einfache und günstige Zugänglichkeit der **TAT**-Derivate über eine Cyclokondensation von 2-Indolinon (**21**) mit Phosphoroxychlorid, entwickelt 1995 von *Eissenstat et al.*,<sup>[109]</sup> (*Schema 3*, links) oder eine oxidative Cyclokondensation von Indol (**22**) mit elementarem Brom, entwickelt von *Robertson et al.* im Jahr 2000 (*Schema 3*, rechts).<sup>[110]</sup>

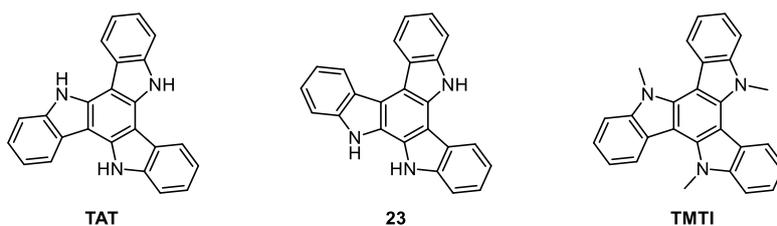


**Schema 3:** Die drei historischen Darstellungsmöglichkeiten der Triazatruxenderivate **TAT** und **TMTI**.<sup>[108-110]</sup>

Als Anwendungsgebiet zeigte beispielsweise *Shelton et al.* die selektive Lochleiter-Eigenschaft von **TAT** und **TMTI** (*Abbildung 11*). Durch den Einsatz der Triazatruxen-Derivate als Zwischenschicht zwischen Halbleiter und Elektrode konnten die PCE einer organischen Solarzelle von 1,06 auf 1,34 % verbessert werden.<sup>[111]</sup>

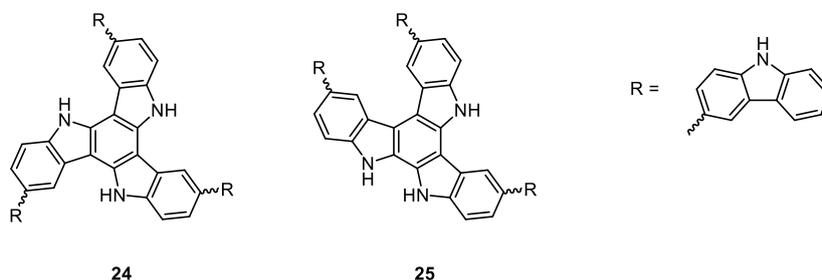
10,15-Dihydro-5-diindol-(3,2a:3',2'-c)carbazol auch Triazatruxen (**TAT**) oder Triindol (*Abbildung 11*, links) genannt, ist ein planares,  $\pi$ -konjugiertes, elektronenreiches Molekül. Formal lässt sich **TAT** als ein Tricarbazol beschrieben, bei welchem drei Carbazoleinheiten an einem zentralen Benzolring kondensiert sind.

Wie in *Abbildung 11* dargestellt, sind zwei Regioisomere, das  $C_3$ -symmetrische **TAT** und das  $C_1$ -symmetrische Isotriazatruxen (**23**) möglich. Aufgrund der Symmetrie und der daraus resultierenden Eigenschaften war und ist die Darstellung von **TAT**-Derivaten von deutlich größerem Interesse, als die Darstellung des Regioisomers **23**.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 11:** Triazatruxen (*TAT*), Isotriazatruxen (*23*), *N*-Trimethyltriindol (*TMTI*).

Reguh *et al.* untersuchten dazu die Carbazol-funktionalisierten Regioisomere **24** und **25** (Abbildung 12).<sup>[112]</sup> Dabei weist das unsymmetrische Derivat **25** eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 41 nm und ein um 0,16 V negatives Oxidationspotenzial im Vergleich zum symmetrischen Derivat **24** auf. Zudem konnte lediglich das unsymmetrische Derivat elektropolymerisiert werden. Der entscheidende Unterschied ist die Lochleitfähigkeit entsprechend der Dünnschichten, die bei dem symmetrischen Derivat um den Faktor zwei bis drei höher ist als bei dem unsymmetrischen Derivat.<sup>[112]</sup>



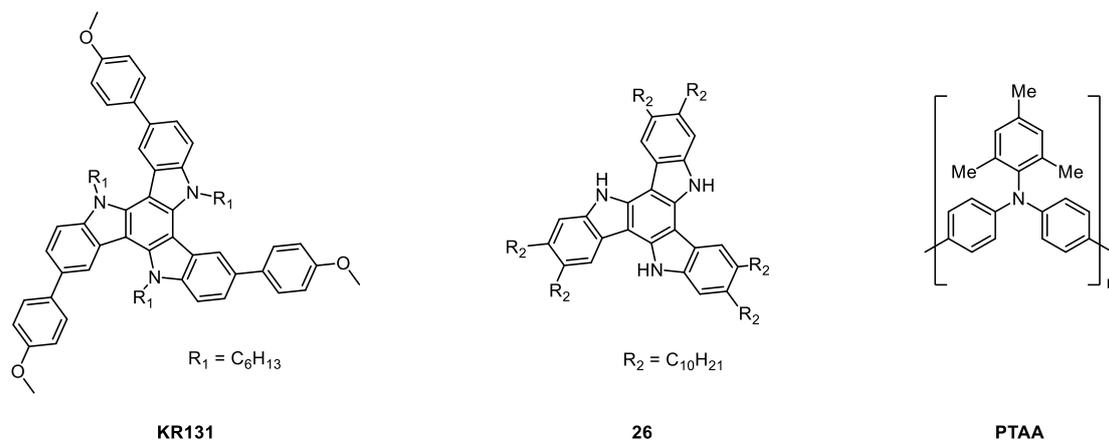
**Abbildung 12:** 3,8,13-Tri(9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)-5,10,15-triethyl-10,15-dihydro-5H-diindol-(3,2-a:30,20-c)-carbazol (**24**), 2,9,14-Tri(9-hexyl-9H-carbazol-3-yl)-5,6,11-triethyl-6,11-dihydro-5H-diindol-(2,3-a:20,30-c)-carbazol (**25**).<sup>[112]</sup>

C<sub>3</sub>-symmetrische Moleküle, im englischen auch als „star-shaped“ (sternförmig) bezeichnet, weisen häufig ausgezeichnete filmbildende Eigenschaften auf. Dies basiert auf der durch die Formanisotropie induzierten Selbstorientierung der Moleküle.<sup>[113]</sup> Zudem weisen sie im Gegensatz zu linearen oder unsymmetrischen Derivaten oftmals sowohl verbesserte Ladungs- und Energietransfer-Eigenschaften, als auch höhere thermische Stabilitäten, auf.<sup>[113,114]</sup>

Das von Gómez-Lor *et al.* erstmals beschriebene und von Talarico *et al.* ausführlich charakterisierte Derivat **26** (Abbildung 13) zeigt eine kolumnare Selbstorientierung, was

eine Ladungsbeweglichkeit von  $\mu \approx 0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  zur Folge hat und einen Einsatz als Lochleiter in organischen Photovoltaikzellen ermöglichen sollte.<sup>[113,115]</sup> Im Vergleich zum literaturbekannten, häufig als Lochleiter eingesetzten **PTAA** (Abbildung 13, rechts) mit einer Ladungsbeweglichkeit von 0,01 bis  $0,001 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  sind die beobachteten Löcherbeweglichkeits-Werte um eine Größenordnung höher.<sup>[116]</sup>

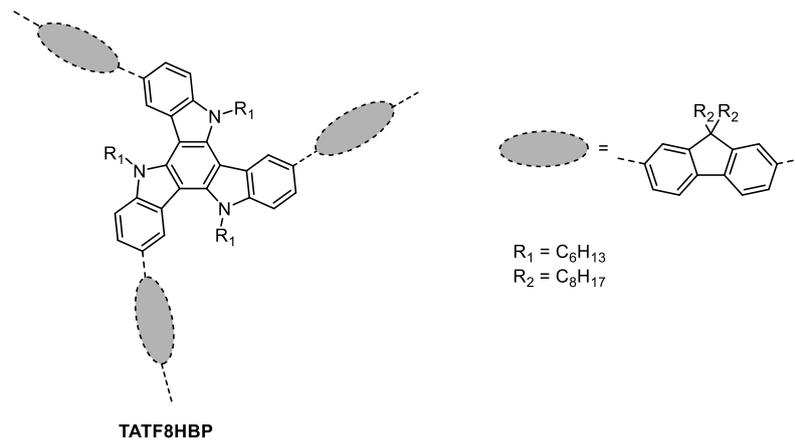
2015 erreichten *Rakstys et al.* mit dem Triazatruxen-Derivat **KR131** (Abbildung 13) als Lochleiterzwischen­schicht eine PCE von 18,3 % in einer Perowskite-Photovoltaikzelle.<sup>[117]</sup>



**Abbildung 13:** 5,10,15-Trihexyl-3,8,13-tris(4-methoxyphenyl)-10,15-dihydro-5H-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol (**KR131**), 2,3,7,8,12,13-Hexakis-(decyl)-10,15-dihydro-5H-5,10,15-triazadiinden[1,2-*a*;1',2'-*c*]fluoren (**26**), Poly(bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amin) (**PTAA**).<sup>[113,115-117]</sup>

Neben der Anwendung als „kleine Moleküle“ für Lochleiterschichten sollten **TAT**-Derivate optimal als Kernbausteine von Polymernetzwerken einsetzbar sein. Es kann aufgrund seiner Symmetrie mit geringem Aufwand dreifach funktionalisiert werden und bildet durch seine Planarität und  $C_3$ -Symmetrie nach dem Einbau in COFs im Idealfall zweidimensionale, wabenartige Strukturen aus.<sup>[118]</sup>

Über Suzuki-Miyaura-Reaktion dargestellte Polymernetzwerke von *Li et al.* zeigten ebenfalls gute Lochleiter-Eigenschaften. Dazu wurde Hexyl-**TAT** in 6,6' und 6''-Position mit 2,7-funktionalisiertem Dioctylfluoren verknüpft und **TATF8HBP** (Abbildung 14) erhalten.<sup>[119]</sup>



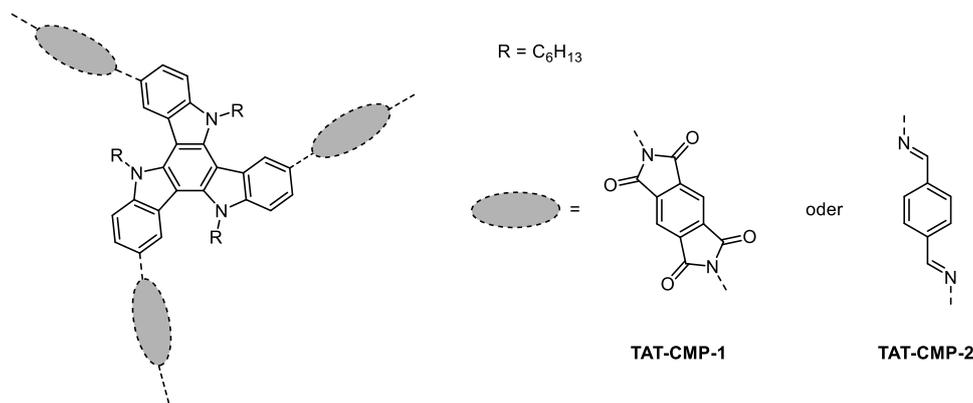
**Abbildung 14:** Struktur des kovalenten hyperquervernetztes Polymernetzwerkes **TATF8HBP**.<sup>[119]</sup>

In einer Perowskit-Photovoltaikzelle wurde mit **TATF8HBP** als Lochleiterschicht ein PCE von 11,2 % erreicht. Für das Polymernetzwerk wurde, womöglich aufgrund der hohen Dichte von Alkylketten, keine permanente Porosität beziehungsweise große spezifische Oberfläche beschrieben.<sup>[119]</sup>

Mittels Polykondensation konnten *X. Li et al.* die kovalenten mikroporösen Netzwerke **TAT-CMP-1** und **TAT-CMP-2** (Abbildung 15) synthetisieren. Dabei wurden als Kernstrukturen das Triamino-**TAT** und als „Spacer“ zwischen den C<sub>6</sub>-alkylierten **TAT**-Derivaten Pyromellitsäuredianhydrid (**TAT-CMP-1**) beziehungsweise Terephthaldehyd (**TAT-CMP-2**) verwendet.<sup>[120]</sup> Dabei wurden für Stickstoff als Sorptiv nur moderat große spezifische Oberflächen von 88 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (**TAT-CMP-1**) beziehungsweise 160 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (**TAT-CMP-2**) erhalten. Allerdings weisen die Netzwerke bei einer Ladungsdichte von 1,0 Ag<sup>-1</sup> eine spezifische Kapazität von 141 beziehungsweise 183 Fg<sup>-1</sup> auf und sind zur Ladungsspeicherung geeignet.<sup>[120]</sup>

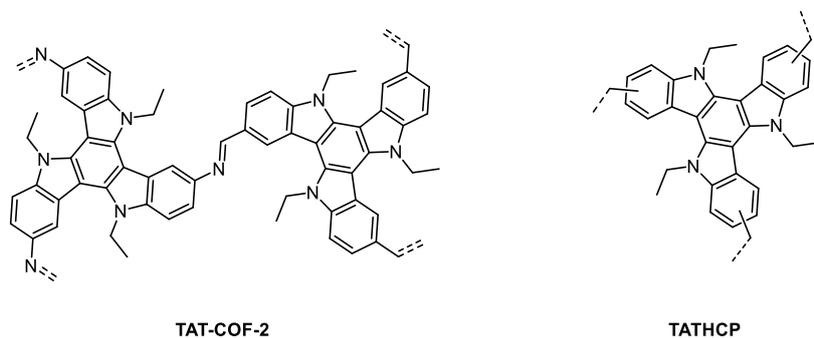
Zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche muss das freie Volumen des Polymers erhöht und somit der sterische Anspruch durch die Alkylketten an den Carbazol-Stickstoffen reduziert werden.<sup>[118]</sup> Mittels Kondensation des triaminierten und des trialdehydfunktionalisierten **TATs** synthetisierten *Xie et al.* **TAT-COF-2** (Abbildung 16).<sup>[118]</sup> Mit einer spezifischen Oberfläche von 1166 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, einem Porenvolumen von 0,62 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> und einem mittleren Porendurchmesser von 1,48 nm wird der Effekt und Einfluss der Alkylketten deutlich. Weiterhin konnte auch eine kristalline, graphenartige Anordnung der Bausteine im Polymernetzwerk anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen nachgewiesen werden.<sup>[118]</sup> Durch die große Oberfläche

eignet sich **TAT-COF-2** zudem zur Gasspeicherung. Dabei wurden Aufnahmekapazitäten für  $H_2$  von circa  $110 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  und  $CO_2$  von circa  $39 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  nachgewiesen. Zudem ist die  $CO_2$ - $N_2$  Selektivität aufgrund des hohen Stickstoffanteils in der Netzwerkstruktur gegenüber etwa sechs.



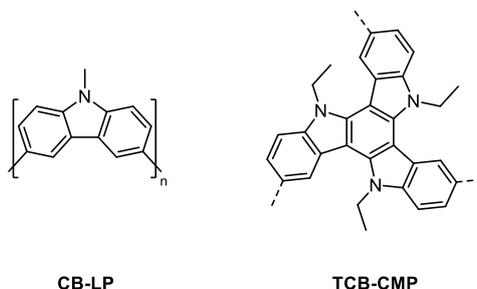
**Abbildung 15:** Kovalente mikroporöse Polymernetzwerke **TAT-CMP-1** und **TAT-CMP-2**.

Folglich können **TCT** basierte Netzwerke nicht nur in elektronischen und optischen Bereichen Anwendung finden, sondern auch in der Speicherung und Separation von Gasen.<sup>[118]</sup> *Sadak et al.* erreichten mit **TATHCP** Selektivitäten von etwa 38 für  $CO_2$  zu  $N_2$ , sowie 40 für  $CO_2$  zu  $CH_4$ .<sup>[121]</sup> Verwendet wurde ein über eine Friedel-Crafts-Alkylierung polykondensiertes **TAT**-Netzwerk mit Ethylgruppen als „Spacer“. Weiterhin wurde das Netzwerk mit Palladiumacetat beladen, wodurch das Netzwerk als heterogener Katalysator in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen verwendet werden kann.<sup>[121]</sup>



**Abbildung 16:** Strukturen der kovalenten organischen Netzwerke **TAT-COF-2** und **TATHCP**.<sup>[118,121]</sup>

Ein Polymernetzwerk, lediglich aus ethylierten **TAT**-Kernsegmenten bestehend, stellten *Liu et al.* mittels Kupplung nach Yamamoto dar. Dabei wurde das CMP **TCB-CMP** (*Abbildung 17*) gebildet.<sup>[122]</sup> Als Vergleich synthetisierten sie zudem das lineare Polycarbazol-Derivat **CB-LP**. Neben einer spezifischen BET-Oberfläche von  $1280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  wies das **TCB-CMP** vielversprechende Eigenschaften zur Detektion von Aromaten auf. Nach 20 Sekunden in Anwesenheit von Dinitrotoluol in Acetonitril bei Konzentrationen von  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  M wurde eine Fluoreszenzlöschung von bis zu 60 % beobachtet. Das lineare Analogon **CB-LP** hingegen erreichte unter den gleichen Bedingungen lediglich eine Fluoreszenzlöschung von 10 %.<sup>[122]</sup> Neben der Fluoreszenzlöschung konnte auch eine Fluoreszenzerhöhung in Anwesenheit von elektronenreichen Aromaten beobachtet werden. Toluol erhöhte die Fluoreszenz des **TCB-CMPs** nach 20 Sekunden um 135 %, bei **CB-LP** lediglich um 45 %.



**Abbildung 17:** Lineares Poly(9-methylcarbazol) (**CB-LP**) und das korrespondierende, kovalente mikroporöse Polymernetzwerk **TCB-CMP**.<sup>[122]</sup>

Somit vereint das **TCB-CMP** eine hohe Sensibilität für die Detektion von sowohl elektronenreichen als auch elektronenarmen Aromaten. Zudem zeigten *Liu et al.* mit ihren Ergebnissen deutlich eine höhere Sensibilität für verzweigte Polymernetzwerke im Vergleich zu linearen Analoga.

Zusammengefasst stellen **TAT**-Derivate unter anderem aufgrund von hoher chemischer sowie thermischer Stabilität, Planarität und damit einhergehenden Selbstorganisation, Elektronenreichtum und guten Ladungstransporteigenschaften im Festkörper eine ausgezeichnete Plattform für eine Verwendung in Ladungstransportschichten Ladungsträgerschichten unterschiedlicher elektronischer Bauteile dar. Dabei kann **TAT** sowohl als kleines Molekül als auch als Kernbaustein zur Generierung von porösen Polymernetzwerken verwendet werden. Entsprechende Polymere weisen eine hohe

Potenz für Anwendungen in der Gastrennung und in Sensoren für unterschiedliche aromatische Analyten auf.

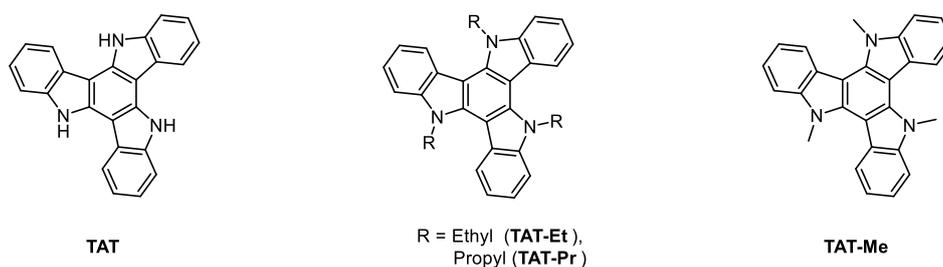
Viele dieser Eigenschaften beruhen dabei auf der hohen Elektronendichte. *Thomas et al.* wiesen als erste Arbeitsgruppe **TAT**-Radikalkation nach. Dabei ist die Ladung im mittleren Ring des polyzyklischen Systems lokalisiert und stabilisiert.<sup>[123]</sup> Die einfache, reversible und stabile Oxidation und Reduktion könnte die Grundlage für die verschiedenen elektronischen Anwendungen, zum Beispiel als Lochleiterschicht oder in Superkondensatoren bilden.<sup>[119,120]</sup>

## 2.2 Motivation und Zielsetzung

Im ersten Teil der Arbeit wird die elektrochemische Synthese von porösen Polymernetzwerken mit rigiden Tricarbazol-Derivaten als Kernstruktur untersucht. Ziel ist es, elektrochemisch freistehende, dünne, bevorzugt mikroporöse Polymerfilme zu generieren und zu charakterisieren.

Die Motivation dazu leitet sich von den Resultaten zum, in *Kapitel 2.1.4* vorgestellten, **TAT** ab, welches aufgrund seiner chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften gut als Kernstruktur in porösen Netzwerken eingesetzt werden kann. Synthetisch dargestellt wurden die **TAT**-Netzwerke unter anderem in Kupplungen nach Yamamoto,<sup>[122]</sup> oxidativer Kupplung mit Eisen(III)chlorid,<sup>[121]</sup> Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen,<sup>[119]</sup> Schiff-Base-Reaktionen<sup>[118]</sup> oder in anderen, metallkatalysierten Reaktionen.<sup>[120]</sup> Auch aufgrund der hohen Atomökonomie und durch die Möglichkeit einer direkten Prozessierung ist eine elektrochemische Erzeugung entsprechender Polymernetzwerke zu dünnen Schichten interessant (siehe *Ambrose et al.*).<sup>[52]</sup> *Reguh et al.* beschrieben bereits die elektrochemische Polymerisation von unsymmetrischem **20** (*Abbildung 12*). Aufgrund der schon aufgeführten Vorzüge des symmetrischen **TATs** scheinen aber vor allem Netzwerke auf Basis C<sub>3</sub>-symmetrischer Kernstrukturen vielversprechende.<sup>[112]</sup>

In dieser Arbeit sollen das unsubstituierte **TAT**, sowie alkylierte **TAT**-Derivate **TAT-Me**, **TAT-Et**, **TAT-Pr** (*Abbildung 18*) auf ihre Verwendbarkeit als Monomere für eine elektrochemische Netzwerkbildung untersucht werden.



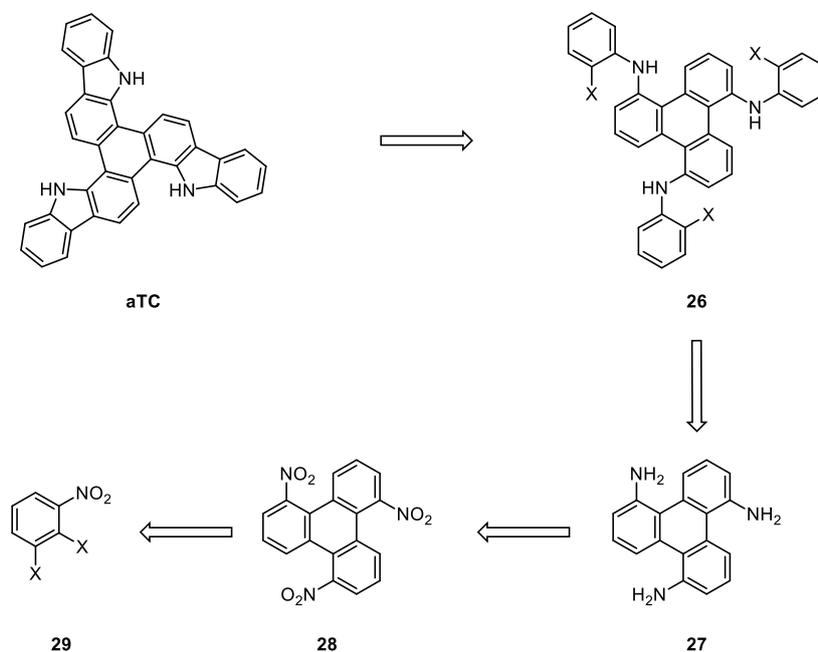
**Abbildung 18:** Darstellung der verschiedenen **TAT**-Derivate.

Durch die Beeinflussung der Löslichkeit über eine *N*-Alkylierung wird sich eine Veränderung der Filmbildungseigenschaften beziehungsweise der Filmmorphologie erhofft.



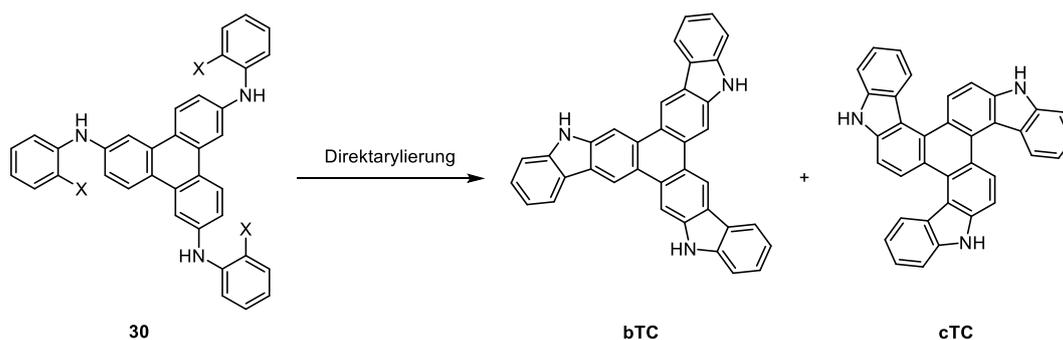
untersucht werden. Das Synthesekonzept wird jetzt exemplarisch für **aTC** erarbeitet und diskutiert. *Schema 4* stellt dazu die retrosynthetischen Überlegungen dar. Eine frühe Etablierung der C<sub>3</sub>-Symmetrie ist hierbei sinnvoll, um einen simultanen Aufbau der Seitengruppen zu ermöglichen.

Carbazole werden häufig über eine palladiumkatalysierte Direktarylierung dargestellt,<sup>[125,126]</sup> sodass **aTC** aus dem phenylsubstituierten Triamin **26** erhalten werden kann. Die sekundären Amine können auf das primäre Amin **27** und dieses wiederum auf die Trinitro-Stufe **28** zurückgeführt werden. Ausgangspunkt für **aTC** ist ein symmetrisch substituiertes Triphenylen, welches als ein zyklisches Trimer des zweifach halogenierten Nitrobenzols **29** aufgefasst werden kann.



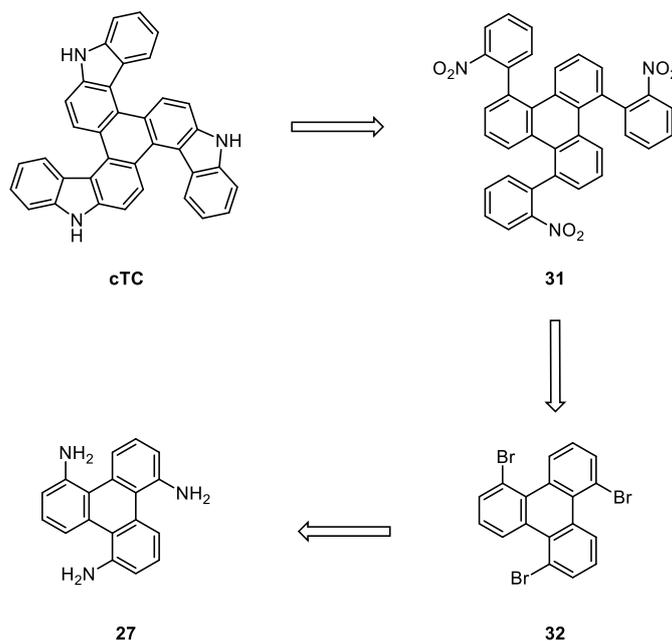
**Schema 4:** Retrosynthetische Darstellung der Tricarbazole am Beispiel des **aTCs** ( $X = \text{Halogen}$ ).

Bei der Übertragung des Synthesekonzeptes auf die beiden anderen Tricarbazole, ist anzumerken, dass die Bildung der Tricarbazol-Derivate **bTC** und **cTC** über dasselbe symmetrisch substituierte Triamin (**30**) erfolgt (*Schema 5*). Durch unterschiedliche Zyklisierungspositionen können beide Derivate gebildet werden. Aufgrund von sterischen und elektronischen Effekten wird wahrscheinlich aber die Bildung des **bTCs** bevorzugt sein, sodass ein alternatives Synthesekonzept für **cTC** erarbeitet werden muss.



**Schema 5:** Schematische Darstellung der Direktarylierung von **30** und der beiden Tricarbazole **bTC** und **cTC** ( $X = \text{Halogen}$ ).

In *Schema 6* ist dazu die retrosynthetische Betrachtung der **cTC**-Synthese abgebildet. Dabei wird das Carbazol nicht über ein substituiertes Amin, sondern nach *Cadogan et al.* über das Trinitro-Derivat **31** dargestellt,<sup>[127]</sup> welches wiederum aus dem Tribromid **32** mittels einer Kreuzkupplungs-Reaktion hergestellt werden kann. Das Amin **27** (*Schema 4*) kann hierbei als Vorstufe zum Tribromid **32** verwendet werden, indem es über eine Sandmeyer-Reaktion in das Tribromid umgesetzt wird.

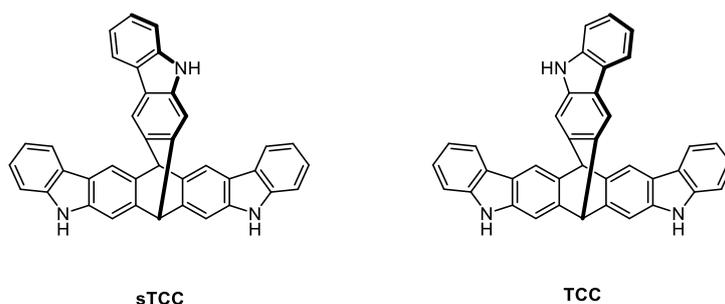


**Schema 6:** Retrosynthetische Darstellung des **cTCs**.

Die Tricarbazol-Derivate werden nach der synthetischen Darstellung anhand von NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, UV/Vis-Photolumineszenzspektroskopie und Cyclovoltammetrie charakterisiert.

In dieser Arbeit soll der Fokus jedoch vor allem auf elektrochemisch generierte Netzwerke, ausgehend von den genannten TC-Bausteinen, gelegt werden. Genauer betrachtet werden soll vor allem die Filmbildung während der Polymerisation mittels Quarzkristall-Mikrowaage (engl. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM) und Cyclovoltammetrie. Die generierten Polymerfilme werden als Elektrodenbeschichtung erhalten, wodurch eine direkte Analyse der Stabilität und des Dotierungsverhaltens mittels Cyclovoltammetrie möglich wird. Nach der präparativen Polymergenerierung werden die Filme auf ihre optoelektronischen Eigenschaften, wie Photolumineszenz und die Lage der Energieniveaus sowie ihre physikalischen Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche und Porosität, untersucht. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Oberflächencharakterisierung mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie, um die Oberflächengüte und die Oberflächentextur der Netzwerke zu bestimmen.

Zusätzlich sollen die Triptycyl-basierte Tricarbazol-Derivate 7,13,15,21-Tetrahydro-5H-7,15-(4,3)-epicarbazolbenz-[1,2-b:4,5-b']-dicarbazol (**sTCC**) und 7,13,15,21-Tetrahydro-5H-7,15-3,4-epicarbazolbenz-[1,2-b:4,5-b']-dicarbazol (**TCC**) (Schema 7) synthetisiert werden. Die Darstellung der Moleküle ist auf ein Patent von *Buchwald et al.* zurückzuführen.<sup>[128]</sup> Die Nomenklatur wird von *Buchwald et al.* für das nicht C<sub>3</sub>-symmetrische **TCC** übernommen. Im Falle des symmetrischen Derivates wird zusätzlich das Präfix **s** für „symmetrisch“ verwendet.



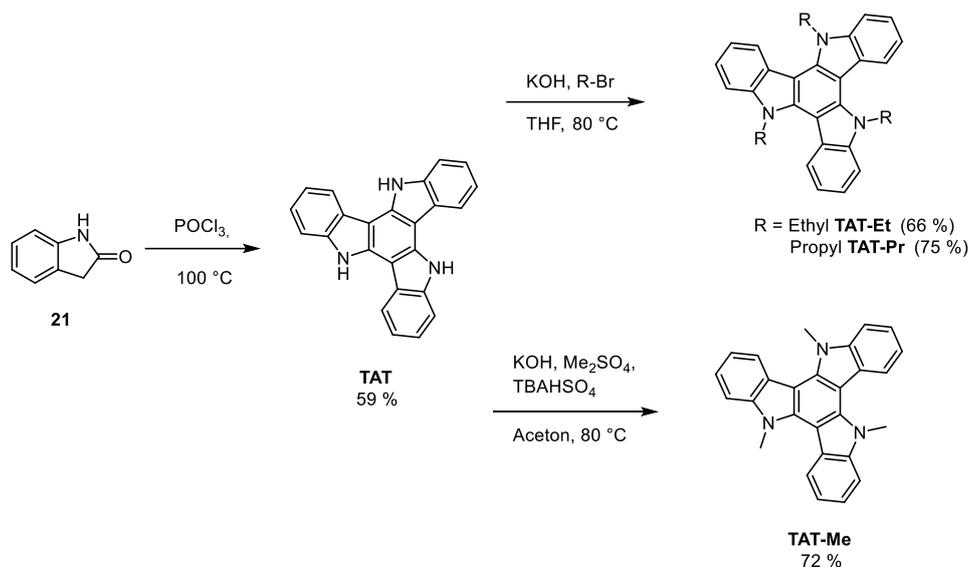
**Schema 7:** 7,13,15,21-Tetrahydro-5H-7,15-(4,3)-epicarbazolbenz-1,2-b:4,5-b'-dicarbazol (**sTCC**), 7,13,15,21-Tetrahydro-5H-7,15-3,4-epicarbazolbenz-1,2-b:4,5-b'-dicarbazol (**TCC**).

Auch die Tricarbazol-Derivate **TCC** und **sTCC** sollen anschließend elektrochemisch untersucht und polymerisiert werden. Die erhaltenen Filme werden ebenfalls auf ihre optischen, elektronischen und weiteren physikalischen Eigenschaften untersucht und diese mit denen der Filmen aus der Polymerisation der planaren Tricarbazol-Derivate verglichen.

## 2.3 Ergebnisse und Diskussion

### 2.3.1 Synthese und elektrochemische Analyse der Triazatruxen-Derivate

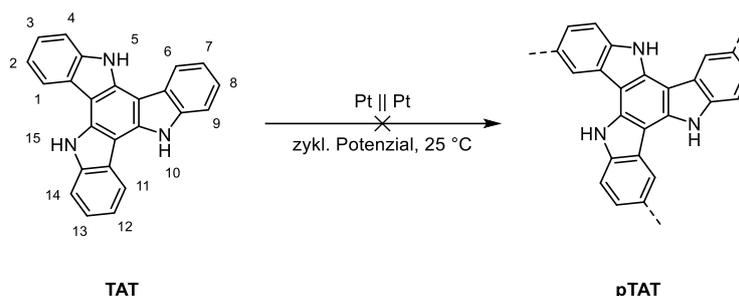
Für die Synthese von **TAT**-basierten, elektrochemisch aufgebauten Polymernetzwerken müssen zunächst das **TAT** und seine Derivate synthetisiert werden. Dazu ist in *Schema 8* die Synthese ausgehend von 2-Indolinon (**21**), also nach *Eissenstat et al.*,<sup>[109]</sup> beschrieben.



*Schema 8: Synthese der Triazatruxen-Derivate.*

Verbindung **21** wurde entsprechend der Literatur<sup>[117]</sup> durch Zykl Kondensation zum Triazatruxen (**TAT**) umgesetzt. Dabei wird die Ketofunktionalität mittels Phosphorylchlorid bei 100 °C chloriert, welche nachfolgend nukleophil mit zwei weiteren Molekülen **21** zum Trimer umgesetzt wird. Die Produktbildung erfolgt über eine intramolekulare Zyklisierung, bei der **TAT** in einer Ausbeute von 59 % erhalten wurde. Der Erfolg der Reaktion wurde anhand der literaturbekannten NMR-Spektren bestätigt.<sup>[117]</sup> Die anschließenden Alkylierungen erfolgte über die Deprotonierung der sekundären Amine, sodass sich diese in einer nukleophilen Substitution mit den Alkylreagenzien funktionalisieren lassen. Auch hier wird der Erfolg der Reaktionen über den Vergleich mittels Literatur bestätigt.<sup>[59,111,122]</sup>

Im Folgenden wird die Elektropolymerisation von **TAT** beschrieben (*Schema 9*). Als Lösungsmittel wurden Acetonitril, Dichlormethan, Propylencarbonat und Chloroform, sowie Acetonitril/Dichlormethan-Gemische bei unterschiedlichen Vorschubspannungen von 0,2 bis 0,01 Vs<sup>-1</sup> verwendet.

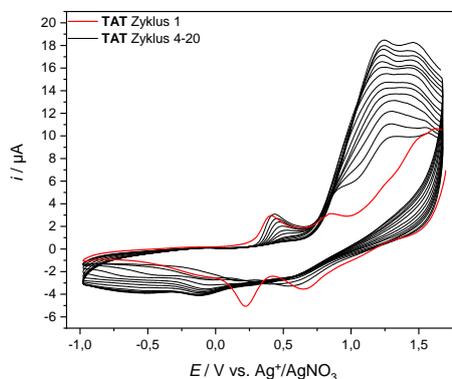


**Schema 9:** Schematische Darstellung der Elektropolymerisation von Triazatruxen (**TAT**) zum Triazatruxennetzwerk (**pTAT**).

Im Verlauf der Experimente wurde die Reaktionsschicht an der Elektrode durch die entstehenden geladenen **TAT**-Derivate stets blau gefärbt, jedoch konnte keine Filmbildung beobachtet werden. Unterschieden werden konnte dabei zwischen den akylierten Derivaten und dem **TAT**. Bei **TAT-Me**, **TAT-Et** und **TAT-Pr** bildete sich an der reaktiven Grenzschicht ein blauer Schleier um die Elektrode, der mit fortschreitender Reaktionsdauer die Reaktionslösung blau färbte.

**TAT** hingegen bildete nur Lokal eine Färbung aus, die mit steigender Zyklenzahl eine dunklere blaue Färbung annahm. Ein erstes Ergebnis konnte mit der Erweiterung des Arbeitsfensters in den reduktiven Bereich erzielt werden, wie in *Abbildung 20* dargestellt ist. Durch die Erweiterung des Arbeitsbereiches bis  $-1$  V wurde ein blauer Feststoff an der Elektrode abgeschieden. Im Cylovoltammogramm ist die charakteristische, jedoch inkonstante Zunahme des Stromflusses mit steigender Zyklenzahl zu erkennen.<sup>[76]</sup> Unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel (*Abbildung 20*) ist im ersten Zyklus ein E-Mechanismus (Elektronentransfermechanismus) mit einem Oxidationsspitzenstrom bei  $0,4$  V, mit dem dazugehörigen Reduktionsspitzenstrom bei  $0,22$  V, zu erkennen, welcher aber mit zunehmender Zyklenzahl abnimmt. Des Weiteren sind Oxidationsspitzenströme bei ungefähr  $0,8$  und  $1,6$  V zu erkennen, sowie ein Reduktionsspitzenstrom bei ungefähr  $0,7$  V. Ein gleichmäßiger Anstieg des Stromflusses ist erst ab dem vierten Zyklus erkennbar, sodass lediglich die Zyklen 1, 4–20 in *Abbildung 20* dargestellt sind. Mit steigender Zyklenzahl bilden sich ein Doppelsignal bei  $1,22$  und  $1,47$  V, sowie die Reduktionssignale bei  $-0,1$  und  $-0,5$  V aus. Da der entstandene Feststoff keinen stabilen Film ausbildete und lediglich als nicht isolierbares Pulver gewonnen wurde, wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet. Vermutlich

werden geladene Oligomere oder Agglomerate an der Elektrode abgeschieden, was die blaue Färbung erklären würde.



**Abbildung 20:** Cyclovoltammogramm von **TAT**. Analytische Messzelle mit Pt-Scheibenelektrode,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,5 \text{ V}$ ;  $0,2 \text{ Vs}^{-1}$ .

*Lai et al.* wiesen **TAT**-Derivaten elektrochrome Eigenschaften nach, die sich in einer blauen Färbung im geladenen Zustand zeigten.<sup>[129]</sup> Nach wenigen Stunden entfärbt sich der abgeschiedene Feststoff wieder.

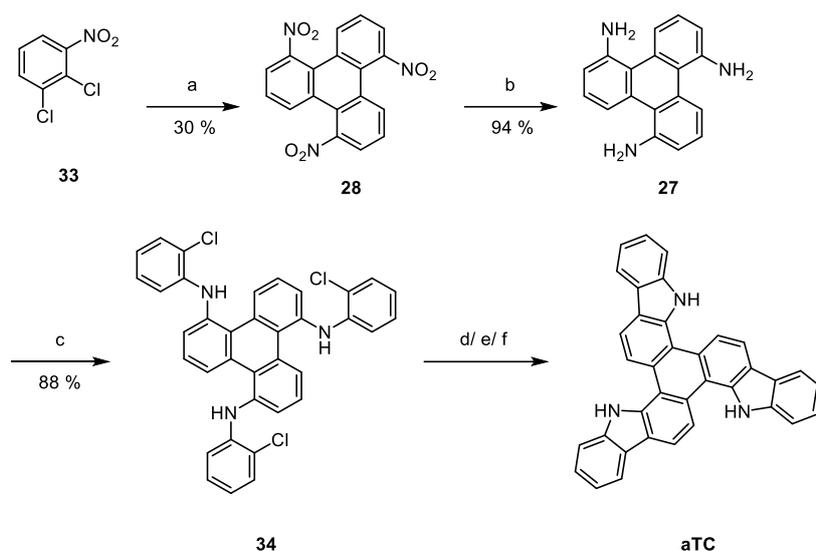
Zusammengefasst war es nicht möglich **TAT** oder seine Derivate elektrochemisch zu einem Polymernetzwerk in Form eines Films umzusetzen. Auch durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel(gemische), variabler Vorschubspannungen oder die Anwendung der Chronoamperometrie bei verschiedenen Potenzialen konnten kein Polymerfilm erhalten werden.

Diese Beobachtungen unterstützen bereits beschriebene Befunde aus der Literatur. Beispielsweise wird die Stabilisierung von Radikalen und positiven Ladungen im C<sub>3</sub>-symmetrische Triazatruxen-System untersucht.<sup>[123]</sup> Im konjugierten System ist die Elektronendichte vorwiegend im zentralen Benzolring des **TAT** lokalisiert. Dazu wird eine Delokalisation der Ladung über die Amin-Gruppe am zentralen Benzolring angenommen.<sup>[123]</sup> Für den Mechanismus der elektrochemischen Polymerisation von Carbazolen ist es jedoch wichtig, dass die Ladung in Position 2, 7 oder 12 stabilisiert ist (*Schema 9*) wird, um eine Kupplung zu einem **TAT**-Dimer eingehen zu können.

## 2.3.2 Synthese und Elektropolymerisation planarer Tricarbazol-Derivate

### a-Tricarbazol

Nach der Untersuchung der TAT-Derivate wird nun für weitere Elektropolymerisations-Experimente von rigiden Tricarbazol-Derivaten zunächst die Darstellung des planaren Derivates **aTC** beschrieben. Dazu ist in *Schema 10* die lineare Syntheseroute zur Herstellung des 5*H*,12*H*,19*H*-Benz-[1,2-*a*:3,4-*a'*:5,6-*a''*]-tricarbazols (**aTC**), ausgehend von 2,3-Dichlornitrobenzol (**33**), abgebildet.



**Schema 10:** Synthese des **aTCs**: **a)** Cu, DMF, 200 °C, 12 h; **b)** H<sub>2</sub>, Pd/C, EA:EtOH (10:1); **c)** *t*-BuONa, 1-Brom-2-chlorbenzol, DavePhos-Katalysator, 1,4-Dioxan, 125 °C, 18 h; **d)** PivOH, **K3**, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMAc, 110 °C, 16 h; **e)** K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, 1,4-Dioxan, 100 °C, 72 h (5 %); **f)** DBU, Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, *o*-Xylen, 140 °C, 18 h (53 %).

**33** wurde kommerziell erworben und nach Arbeiten von *Li et al.*<sup>[130]</sup> in einer Reaktion nach Ullmann umgesetzt.<sup>[131]</sup> Mechanistisch insertiert im Überschuss eingesetztes Kupfer bei Temperaturen über 180 °C in die Kohlenstoff-Chlor-Bindung. Das intermediäre Kupferorganyl trimerisiert unter Abspaltung von Kupferdichlorid in einer intramolekularen Zyklisierung zum Trinitrotriphenylen **28**, welches mit einer Ausbeute von 30 % erhalten wurde. Der Erfolg der Synthese kann durch den Abgleich mit literaturbekannten NMR-Spektren bestätigt werden.<sup>[130]</sup> Als Nebenprodukt bildet sich unter anderem das Regioisomer 1,2,9-Trinitrotriphenylen, welches durch Umkristallisation weitestgehend abgetrennt werden kann. Kleinere Verunreinigungen können spätestens im dritten Syntheseschritt mittels Säulenchromatographie entfernt werden.

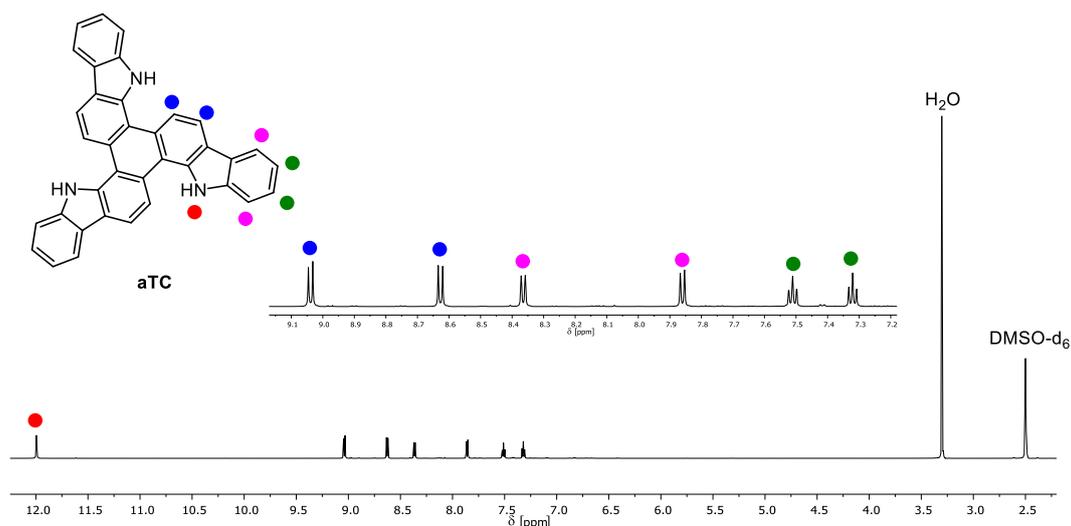
**28** wurde anschließend zum Triamin **27** mit einer Ausbeute von 94 % hydriert,<sup>[131]</sup> was im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch das entstandene Singulett der primären Aminogruppe bei 5,31 ppm und durch Literaturwerte bestätigt werden kann.<sup>[130]</sup>

Im folgenden Schritt wird über eine Buchwald-Hartwig Kreuzkupplung <sup>[132]</sup> **27** mit 1-Brom-2-chlorbenzol umgesetzt. Hierbei ermöglicht die unterschiedliche Reaktivität der Halogensubstituenten eine selektive Reaktion in Position 1, wobei eine Weiterreaktion des gebildeten sekundärenamins durch das verwendete Katalysatorsystem erschwert wird,<sup>[133]</sup> sodass **34** in Ausbeuten von 88 % erhalten werden konnte. Durch die NMR-Spektren und mittels Massenspektrometrie kann der Erfolg der Reaktion bestätigt werden.

Im letzten Syntheseschritt erfolgt die Bildung des **aTCs** über eine dreifache, intramolekulare Direktarylierung. Zunächst wurden Reaktionsbedingungen von *Buchwald et al.*<sup>[128]</sup> genutzt, bei der ein Tricarbazol um einen Triptycenkern aufgebaut wurde (Kapitel 2.3.3). Dazu wurde zunächst das Katalysatorsystem Tricyclohexylphosphan-Bruno-Palladium(0) (**K3**) synthetisiert.<sup>[134]</sup> Dieser Katalysator führte in Kombination mit Dimethylacetamid, Pivalinsäure und Kaliumcarbonat nicht zum gewünschten Produkt.

Alternativ wurde eine Variante verwendet, bei der vier Carbazolgruppen mittels intramolekularer Direktarylierung unter Verwendung von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) als Katalysator an einen planaren Perylen-Kern gebunden wurden. Nach einer Auftrennung mittels präparativer Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) konnte **aTC** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 5 % isoliert werden.<sup>[126]</sup>

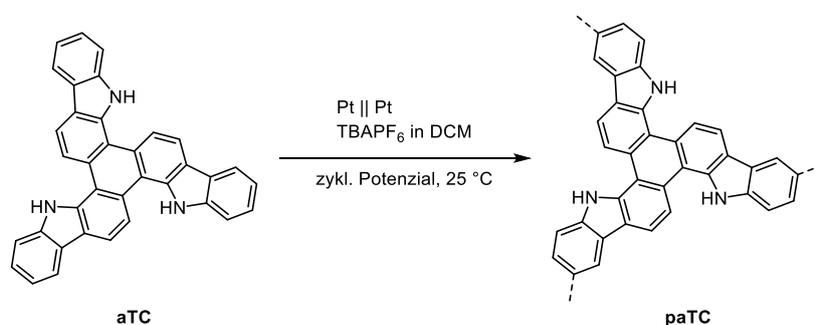
Zur Optimierung der Ausbeute wird Palladiumacetat in Verbindung mit dem Liganden Tri-*tert*-butylphosphan bei 140 °C verwendet.<sup>[125]</sup> Im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionsbedingungen wurde nun ein sterisch weniger anspruchsvolles Ligandensystem bei höheren Temperaturen verwendet, wodurch **aTC** in einer Ausbeute von 53 % erhalten wurde. Das **aTC** konnte hier über eine säulenchromatographische Aufreinigung mit anschließender Umkristallisation aus Acetonitril aufgereinigt werden. Die intramolekulare Carbazolbildung konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden (*Abbildung 21*).



**Abbildung 21:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **aTC** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Raumtemperatur.

Aufgrund der  $\text{C}_3$ -Symmetrie ist die Signallage der einzelnen Carbazol-Wasserstoffe in jeder Einheit identisch. Auffällig ist, das für Carbazol charakteristische, stark tieffeldverschobene, Signal des aciden Aminprotons bei 11,99 ppm.<sup>[135]</sup> Die beiden Dubletts bei 9,04 und 8,63 ppm sind den Protonen des Triphenylens und die vier weiteren Signale sind den äußeren Benzolringen der Carbazole zuzuordnen.

Im Folgendem wird **aTC** als Monomer elektrochemisch zum Polymernetzwerk **paTC** umgesetzt (*Schema 11*).

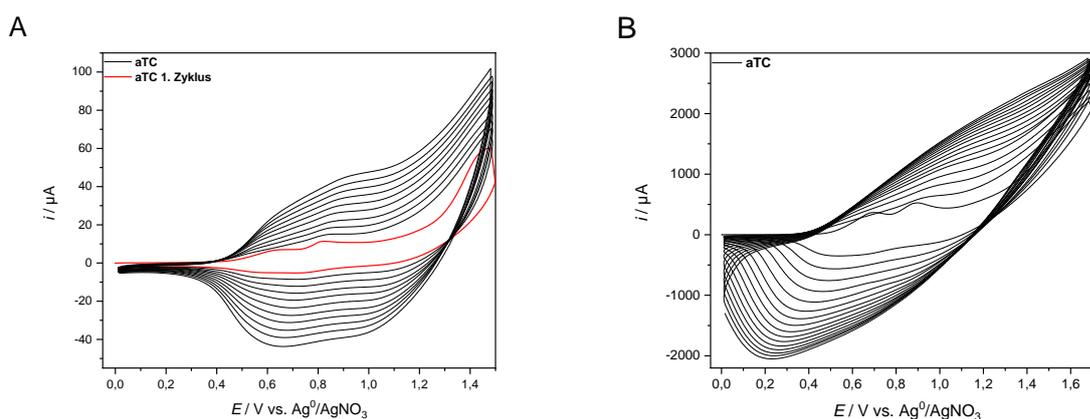


**Schema 11:** Oxidative elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **aTC** in  $\text{DCM}$  unter zyklischen Potenzialbedingungen.

In *Abbildung 22* ist die cyclovoltammetrische, oxidative Generierung der Polymerfilme dargestellt. Zur Analyse des Filmwachstums werden sowohl Messungen in einer analytischen Messzelle (*Abbildung 22A*) als auch durch EQCM (*Abbildung 23C, D*) mit Platin als Elektrodenmaterial durchgeführt. Die Herstellung Mikrometer-dicker Filme des **aTC**-Polymernetzwerks erfolgte an einer ITO-Glaselektrode (*Abbildung 22B*).

Zunächst wurde das Filmwachstum in einer analytischen Messzelle auf einer Platinscheibenelektrode untersucht (*Abbildung 23A*). Der optimale Arbeitsbereich für das Filmwachstum wurde von 0 bis 1,5 V ermittelt. Im ersten Zyklus weist das **aTC** zwei Oxidationsspitzenströme bei 0,63 und 0,82 V auf. Bei Potenzialen um 1,45 V führt die Oxidation einer chemischen Reaktion. Im Vergleich zum herkömmlichen Carbazol mit einem Oxidationspotenzial von 1,16 V vs. SCE<sup>[51]</sup> weist **aTC** unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors von SCE zu  $\text{Ag}^+/\text{AgNO}_3$  (-343 mV)<sup>[136]</sup> ein etwas niedrigeres Oxidationspotenzial von 1,11 V auf. Im reduktiven Bereich sind die Signalgegenpaare zu den Oxidationsspitzenströmen als Reduktionsspitzenströme bei 0,74 und 0,56 V zu beobachten, wodurch auf zwei vorgelagerte Stufen mit E-Mechanismus geschlossen werden kann.<sup>[64]</sup>

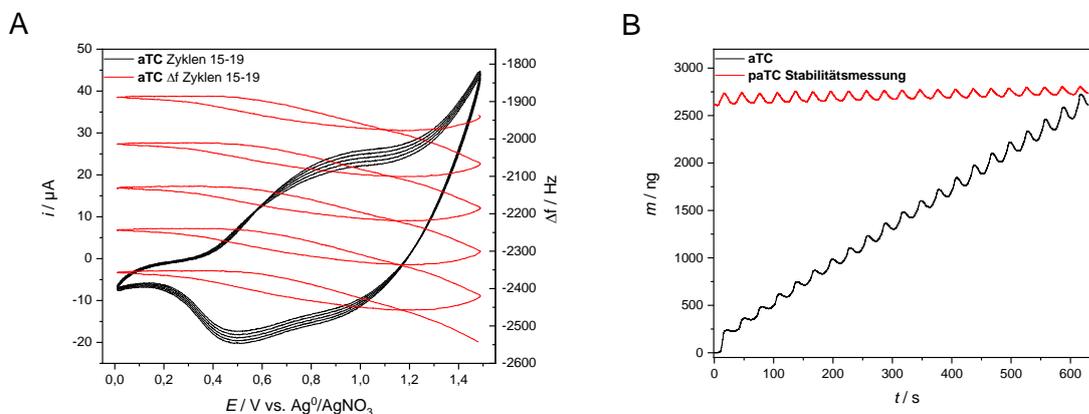
Die Zunahme der Stromstärke in Abhängigkeit der Zyklenzahl ist ein Indiz für das Abscheiden eines leitfähigen Films auf der Elektrode.<sup>[68]</sup> Ab dem zweiten Zyklus repräsentiert das Cyclovoltammogramm sowohl die Signale des Monomers als auch des Polymerfilms auf der Elektrode, sodass eine Überlagerung der Signale stattfindet.<sup>[137]</sup> Im zehnten Zyklus ist ein breiter, oxidativer Spitzenstrom bei 0,91 V und zwei reduktive Signale bei 0,97 V und 0,65 V zu erkennen. Für die Analyse der physikalischen und optischen Eigenschaften des gebildeten **paTC**-Netzwerkes wurden ITO-Glaselektroden elektrochemisch beschichtet. Aufgrund der gegenüber der analytischen Zelle geänderten Zellbeschaffenheit wurde ein Arbeitsbereich von 0–1,7 V verwendet (*Abbildung 22B*).



**Abbildung 22:** Elektropolymerisation des **aTCs**. **A)** Analytische Messzelle mit Pt-Scheibenelektrode,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ , 0–1,5 V,  $0,1 \text{ V}^{-1}$ . **B)** ITO-Elektrode,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ , 0–1,7 V,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

Im Vergleich zur Platinelektrode sind die Oxidationssignale zu höheren Potentialen und die Reduktionsmaximal geringfügig zu niedrigeren Potentialen verschoben. Mit steigender Zyklenzahl wurde ein braungelber Film auf der Elektrode sichtbar, der nach Bedarf mit Acetonitril abgelöst werden konnte.

Das Filmwachstum wurde mittels EQCM charakterisiert. In *Abbildung 23A* ist das Cylovoltammogramm repräsentativ für die die Zyklen 15–19 abgebildet, und die Änderung der Schwingungsfrequenz des Quarzkristalls, hervorgerufen durch die direkte Massezunahme, dargestellt. Auffällig sind die Frequenzüberlappungen während der einzelnen Zyklen, die wahrscheinlich auf die Be- und Entladung und die Ein- und Ausdiffusion ionischer-Spezies zurückzuführen sind. Dieser Effekt wird zudem auch in der Massezunahme (*Abbildung 23B*) deutlich, durch die mit steigender Zyklenzahl, ausgeprägteren Oszillationen. Aus der Massezunahme ist ebenfalls zu entnehmen, dass über 20 Zyklen, ein Film mit einer Masse von circa 2,6  $\mu\text{g}$  auf einer Fläche von 0,165  $\text{cm}^2$  generiert wurde. Damit wächst der Film je Zyklus linear um etwa 130 ng. Grundlage für die Berechnung ist die Sauerbrey-Gleichung in Lösung, mit einem Umrechnungs-Faktor von 1,068  $\text{ng}/\text{Hz}$ .<sup>[138]</sup>

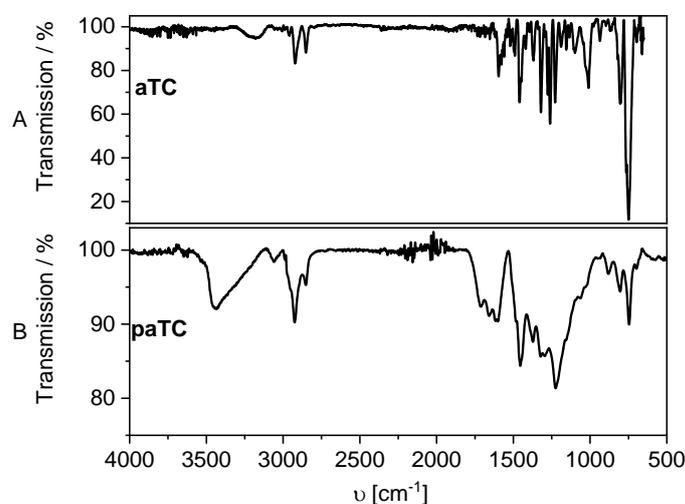


**Abbildung 23:** Elektrochemische Analyse des Filmwachstums von **aTC**. **A)** EQCM-Messung,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,5 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,5 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

Die Bestimmung der Stabilität der Polymerfilm (*Abbildung 23B*, rot) erfolgte mit einer mit **paTC** beschichteten Platinquartzkristall-Elektrode in einer monomerfreien Lösung. Zunächst ist ein leichter Massenanstieg zu verzeichnen, der auf verbleibende Monomerreste zurückzuführen ist. Nach wenigen Zyklen ist eine konstante Masse über

20 Zyklen zu beobachten, sodass auf einen be- und entladungsstabilen Film geschlossen werden kann.

Mittels IR-Spektroskopie kann der Erfolg der Netzwirkbildung zum **paTC** gezeigt werden (*Abbildung 24*). Durch die elektrochemische Vernetzung des **aTCs** bleibt die charakteristische NH-Streckschwingung bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  für das sekundäre Amin erhalten. Auch die aromatischen C-H-Streckschwingungen im Bereich von  $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  sind im Polymernetzwerk zu erkennen. Durch die Elektropolymerisation ist eine generelle Verbreiterung der Signale zu erkennen.

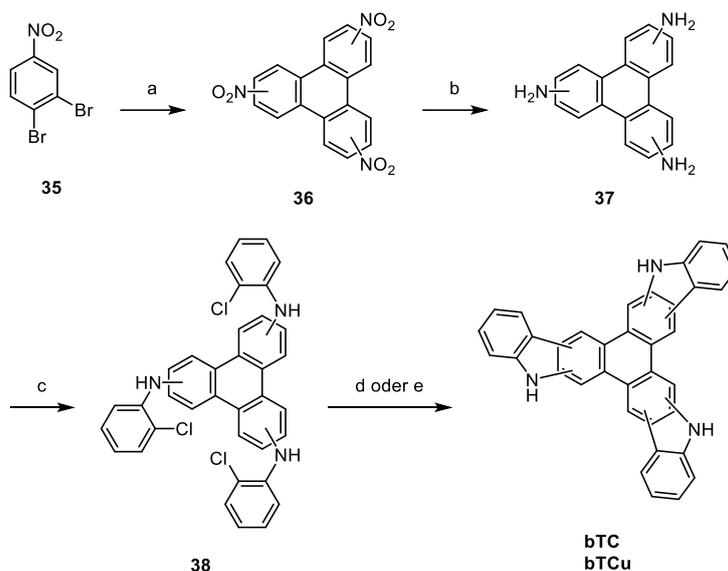


**Abbildung 24:** IR-Spektren: **A)** **aTC**-Monomers, **B)** **paTC** (elektrochemisch generierter Polymerfilm).

### b-Tricarbazol-Derivate

Eine zweite Klasse der planaren Tricarbazole mit Triphenylen-Kern sind *b*-seitig verknüpfte Derivate wie das symmetrische  $5H,12H,19H$ -[Benz-1,2-*b*:3,4-*b'*:5,6-*b''*]-tricarbazol (**bTC**) und das unsymmetrische  $5H,8H,15H$ -[Benz-1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]-tricarbazol (**bTCu**). Isoliert und dargestellt wurden diese (*Schema 12*) über eine vierstufige Synthese ausgehend von 1,2-Dibrom-4-nitrobenzol (**34**). Im Gegensatz zur Synthese des **aTCs** ist die Reaktivität des 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol nicht ausreichend. Stattdessen ist das dibromierte Derivat **35** verwendet worden. Ferner verlaufen die Synthesebedingungen analog zu der Synthese des **aTCs** (*Schema 10*).

**35** wurde mittels Ullmann-Reaktion zum Trinitrotriphenylen-Derivat umgesetzt. Als Produkt wurde eine Mischung aus dem C<sub>3</sub>-symmetrischen Trinitro-Derivat und dessen Regioisomer **36** in einer Gesamtausbeute von 16 % erhalten. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen konnte lediglich eine massenspektrometrische Analyse durchgeführt werden, die eine erfolgreiche Synthese bestätigt. Im nächsten Schritt wurden die Nitro-Gruppen mit Wasserstoff zum Amin **37** in einer Ausbeute von 97 % reduziert. Die gemessene Molekülmasse beträgt 273,1357 m/z (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>) und bestätigt den Erfolg der Synthese.



**Schema 12:** Synthese des **bTCs**. **a)** Cu, DMF, 200 °C, 12 h (16 %); **b)** H<sub>2</sub>, Pd/C, EA:EtOH (10:1) (97 %); **c)** *t*-BuONa, 1-Brom-2-chlorbenzol, DavePhos-Katalysator, 1,4-Dioxan, 125 °C, 18 h (29 %); **d)** PivOH, **K3**, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMAc, 110 °C, 16 h; (**bTC**: <1 %) **e)** DBU, Pd(OAc)<sub>2</sub>, P(*t*-Bu)<sub>3</sub>, *o*-Xylen, 140 °C, 18 h (**bTC**: 5 %, **bTCu**: 32 %).

Danach wurde das Isomerengemisch aus den beiden Amin-Derivaten **37** über eine C-N-Kreuzkupplung<sup>[128]</sup> zum Produkt **38** umgesetzt. Der erhaltene farblose Feststoff mit einer Ausbeute von 29 % wurde anschließend NMR spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. In *Abbildung 25* ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Gemisches der Regioisomere **38a** und **38b** dargestellt. Über die Integrale der Aminprotonen (*Abbildung 25*, roter und blauer Pfeil) kann das Stoffmengenverhältnis der Regioisomere bestimmt werden. Es ist zu erkennen, dass das unsymmetrische Derivat **38b** in einem Stoffmengenverhältnis von 91:9 das bevorzugt gebildete Produkt ist. Die Regioisomere werden bereits während der Ullmann-Reaktion im ersten Syntheseschritt gebildet. Alternativ wurde eine Grignard-Metathese (GRIM-Reaktion) zur Bildung der

Nitroverbindung **36** (Schema 12) versucht, Produkte konnten jedoch dabei nicht isoliert werden.

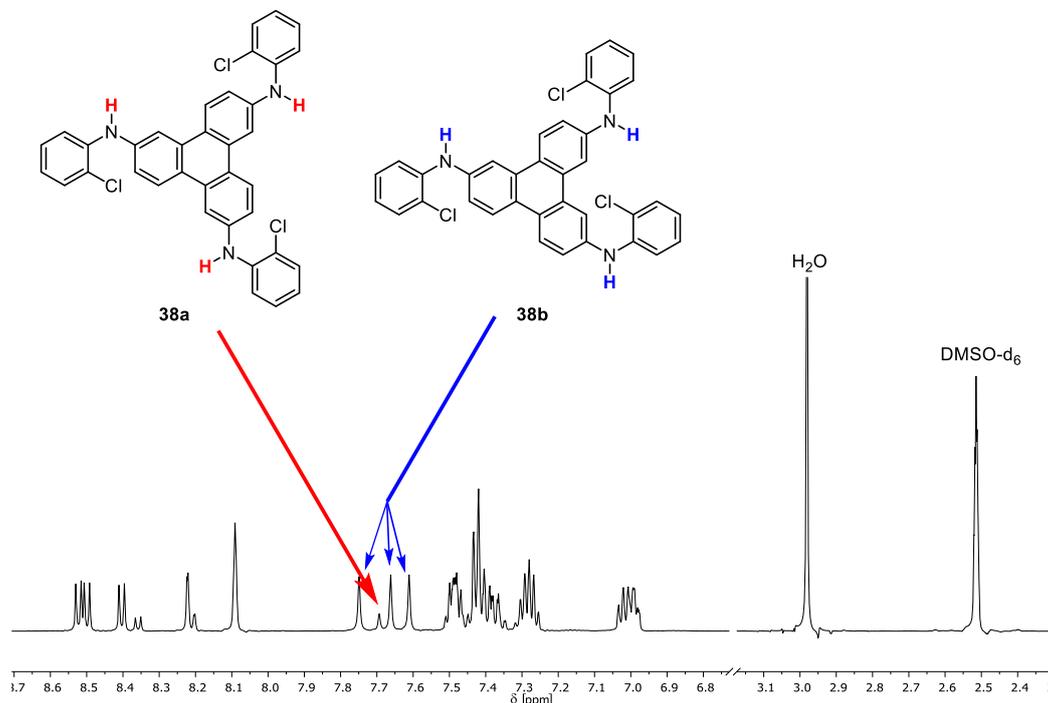
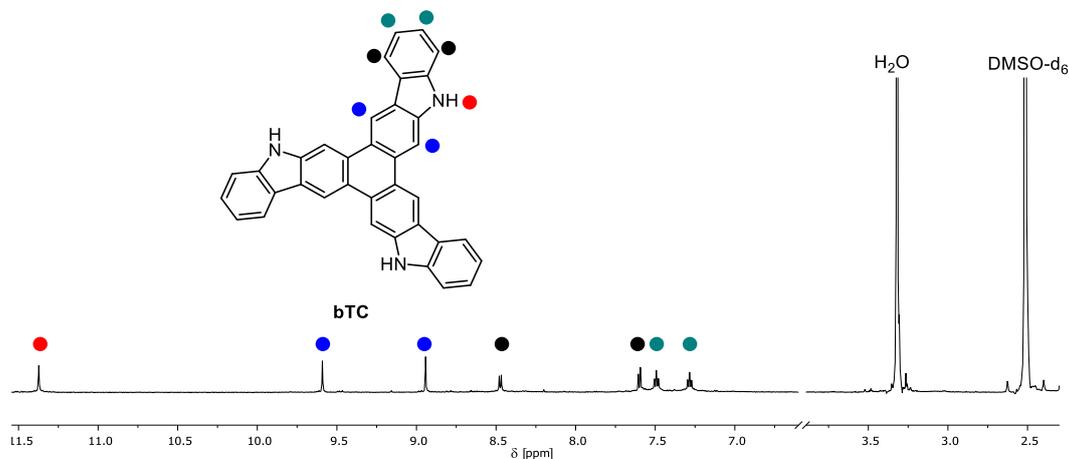


Abbildung 25:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von dem **38a+b** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Raumtemperatur.

Im abschließenden Syntheseschritt wird das Regioisomeren-Gemisch analog zum **aTC**, mit dem Tricyclohexylphosphan-Bruno-Palladium(0)-Katalysator umgesetzt.<sup>[128]</sup> Das verwendete Ligandensystem soll eine Direktarylierung an der *b*-Seite begünstigen und eine mögliche Bildung *c*-verknüpfter Derivate erschweren.<sup>[139]</sup> Nach erfolgter Aufreinigung mit einer präparativen HPLC wurde **bTC** in einer Ausbeute von < 1 % erhalten. Zur Syntheseoptimierung wurde zusätzlich die Reaktionsbedingungen mit Palladiumacetat als Katalysator angewandt.<sup>[125]</sup> Nach einer Aufreinigung anhand von präparativer HPLC wurde **bTC** als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 5 % und **bTCu** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 32 % erhalten. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte eine Übereinstimmung mit den erwarteten Signallagen (Abbildung 26 und Abbildung 27).

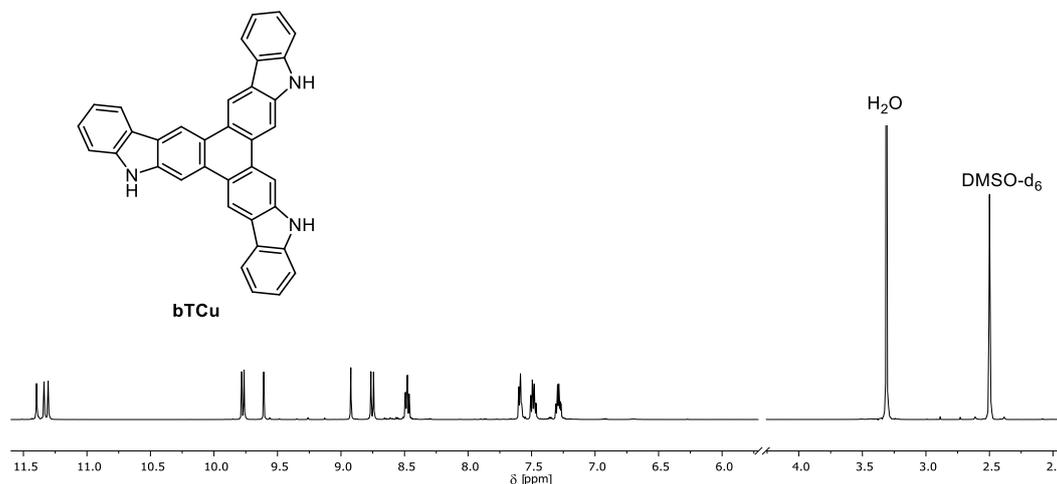
Wie bei der Charakterisierung des **aTCs** beschrieben, sind auf Grundlage der  $\text{C}_3$ -Symmetrie die Signale der Carbazol-Wasserstoffe der einzelnen Segmente im **bTC** in Abbildung 26 identisch. Signifikant ist das Signal des Protons am sekundären Amin bei 11,36 ppm. Die beiden Singulets bei 9,58 und 8,93 ppm können den beiden Protonen am

Triphenyl-Kern zugeordnet werden. Die vier weiteren Signale werden den Protonen der terminalen Benzolringe der Carbazolgruppen zugeordnet.



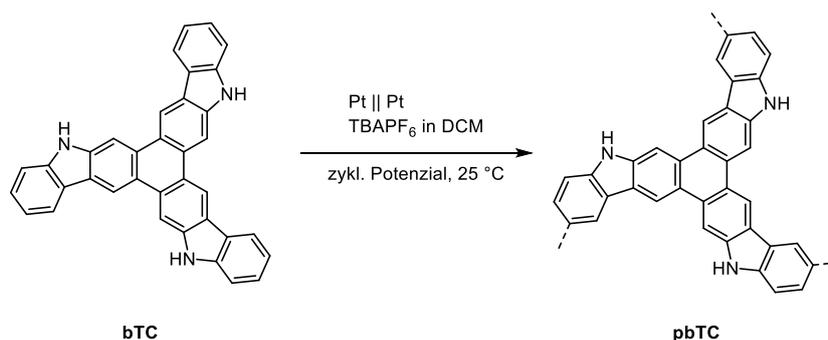
**Abbildung 26:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **bTC** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Raumtemperatur.

**bTCu** (Abbildung 27) weist im Gegensatz zu **aTC** und **bTC** keine  $\text{C}_3$ -Symmetrie auf, sodass die Signale der Carbazol-Wasserstoffe verschieden sind. Im direkten Vergleich zum **bTC** (Abbildung 26) ist jedes Signal mit leichten Verschiebungen in dreifacher Anzahl zu erkennen. Folglich sind die drei Signale bei 11,40, 11,34 und 11,31 ppm den Protonen am sekundären Amin zuzuordnen. Zusammengefasst kann die erfolgreiche Synthese und Aufreinigung der *b*-verknüpften Derivate **bTC** und **bTCu** bestätigt werden.



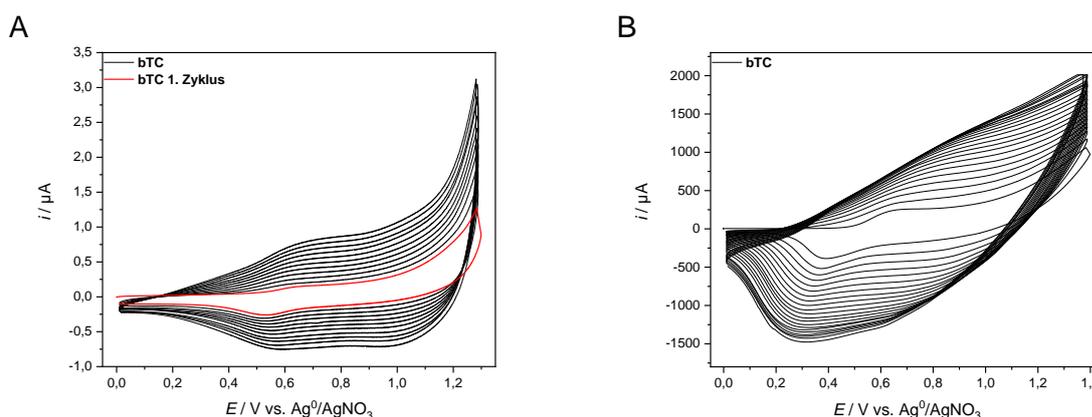
**Abbildung 27:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **bTCu** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Raumtemperatur.

Die Elektropolymerisation des **bTCs** erfolgte cyclovoltammetrisch in Dichlormethan (Schema 13).



**Schema 13:** Oxidative elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **bTCs** in DCM unter zyklischen Potenzialbedingungen.

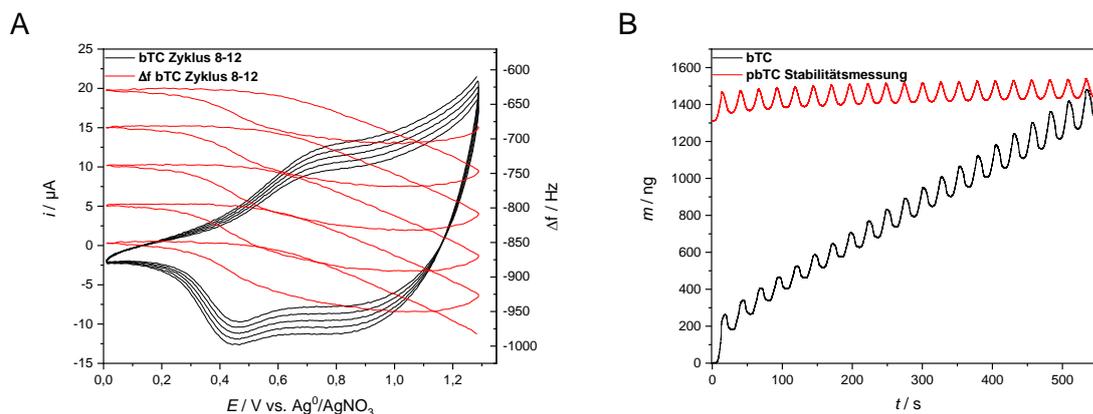
Der optimale Arbeitsbereich für ein konstantes Filmwachstum auf der Platinscheibenelektrode befindet sich zwischen 0 und 1,3 V (Abbildung 28A). Im Cyclovoltammogramm ist eine vorgelagerte Stufe mit EC-Mechanismus (Elektronenübertragung-chemische Reaktion-Mechanismus)<sup>[64]</sup> für die oxidative Elektronenübertragung bei 0,64 V und den reduktiven Rücktransfer bei 0,54 V zu erkennen. Die elektrochemische irreversible Reaktion, die Kupplung der Carbazole, erfolgt bei einem Potenzial von circa 1,30 V und weist damit ein etwas geringeres Oxidationspotenzial im Vergleich zu **aTC** auf. Mit steigender Zyklenzahl ist auch hier eine Zunahme der Stromstärke zu erkennen, welcher auf das Abscheiden eines leitfähigen Filmes auf der Arbeitselektrode hindeutet.<sup>[68]</sup> Für die Analyse der optischen und physikalischen Eigenschaften des Polymerfilms wurden ITO-Glaselektroden mit **pbTC** beschichtet.



**Abbildung 28:** Elektropolymerisation des **bTCs**. **A)** Analytische Messzelle mit Pt-Scheibenelektrode,  $c = 0,5 \text{ mM}$  in Dichlormethan, TBAPF<sub>6</sub>, 0–1,3 V, 0,1 Vs<sup>-1</sup>. **B)** ITO-Elektrode,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan, TBAPF<sub>6</sub>, 0–1,4 V, 0,1 Vs<sup>-1</sup>.

Die elektrochemische Polymerisation erfolgte dabei in einem Potentialbereich zwischen 0 bis 1,4 V. Nach 20 Zyklen bildete sich dabei eine maximale Stromstärke aus. Folglich sollte hier die Filmleitfähigkeit den Ladungstransport soweit begrenzen, dass das Filmwachstum zum Erliegen kommt.

Das gleichmäßige Wachstum des Polymernetzwerkes wird durch die EQCM-Messung bestätigt (*Abbildung 29B*). Wie beim **aTC** werden immer ausgeprägtere Signalspitzen mit der Zunahme der Masse beobachtet. Dies deutet auf Be- und Entladungsprozesse durch Ionen (Dotierung/Dedotierung) hin. In *Abbildung 29A* kann zudem an den exemplarisch dargestellten Zyklen 8–12 das Potenzial zum Masseaufbau an der Quarzelektrode ermittelt werden. Dabei nimmt die Masse nach der ersten Elektronenübertragung bei 0,64 V bis zur Messgrenze von 1,3 V zu. Nach 20 Zyklen wird ein Film mit einer Masse von etwa 1,3  $\mu\text{g}$  erhalten. Folglich wächst der Film pro Zyklus um ungefähr 67 ng. Die Stabilitätsmessung des **pbTC**s ergab nach wenigen Zyklen eine konstante Masse und einen be- und entladungsstabilen Film auf der Platin-Elektrode (*Abbildung 29B, rot*).



**Abbildung 29:** Elektrochemische Analyse des Filmwachstums von **bTC**. **A)** EQCM-Messung,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 0,11 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

Die erfolgreiche Darstellung von **bTC** und seines Polymernetzwerkes kann anhand der IR-Spektren gezeigt werden (*Abbildung 30*). Die IR-Spektrum zeigt im Vergleich zwischen **bTC** und **pbTC** eine Verbreiterung und Intensivierung der Streckschwingungsbande des sekundären Amins bei  $3300 \text{ cm}^{-1}$  (*Abbildung 30*). Auch die aromatische Schwingungsbanden bei  $3000 \text{ cm}^{-1}$  sowie die übrigen Banden sind im Polymernetzwerk verbreitert.

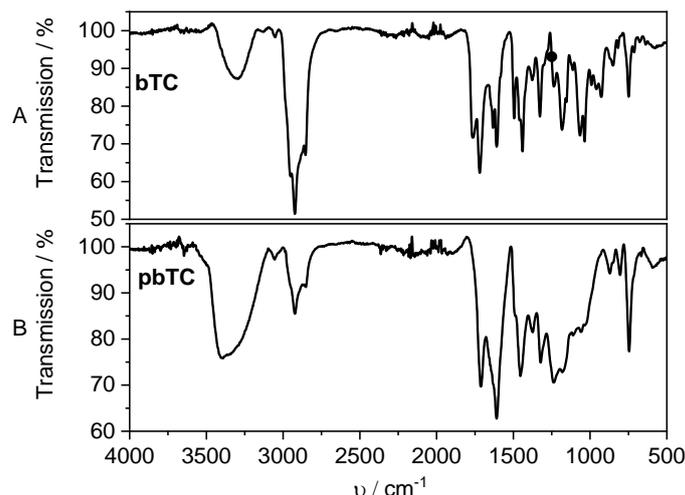
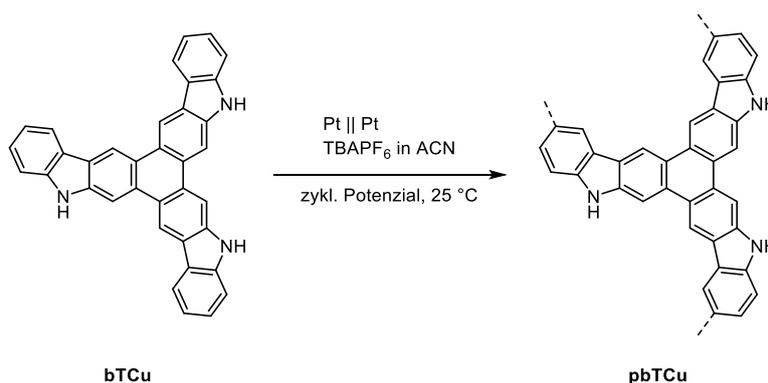


Abbildung 30: IR-Messung: A) **bTC**-Monomer, B) **pbTC** (elektrochemisch generierter Polymerfilm).

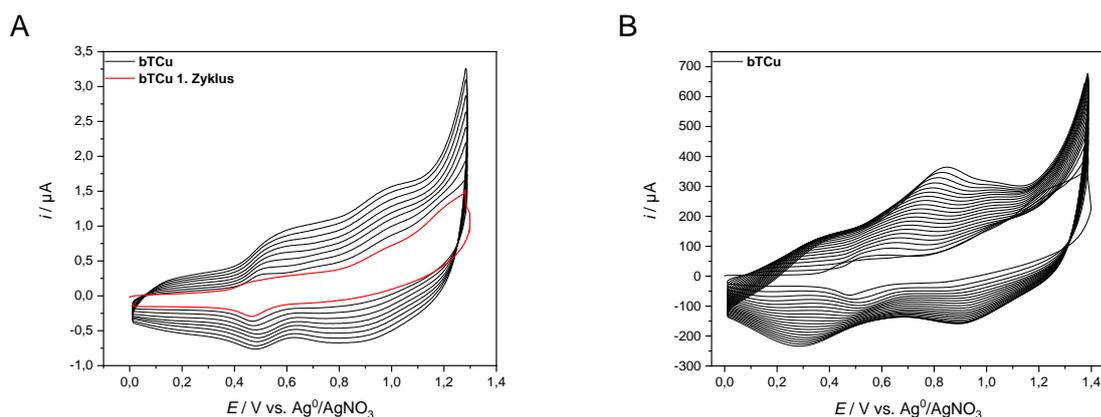
**bTCu** wurde cyclovoltammetrisch zum Polymernetzwerk **pbTCu** elektropolymerisiert (Schema 14).



Schema 14: Oxidative elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **bTCu** in ACN unter zyklischen Potenzialbedingungen.

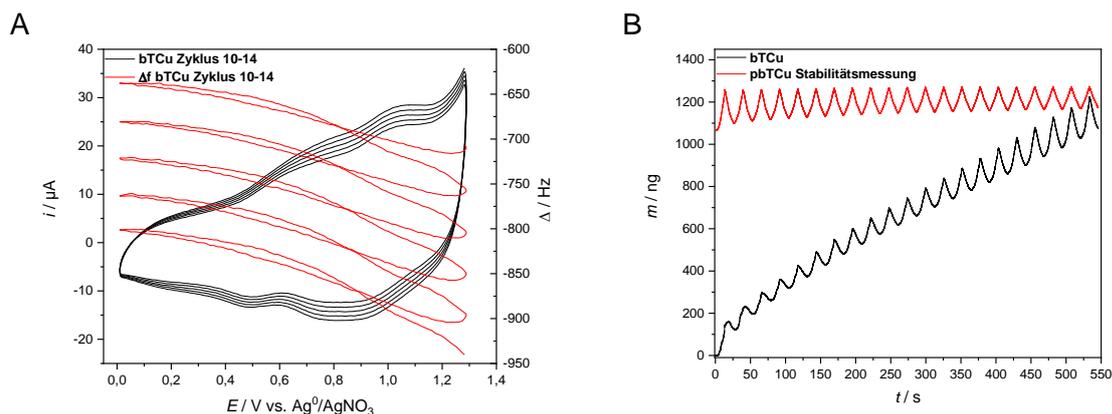
Die optimale Filmbildung bei der Kupplung der **bTCu**-Monomere wurde im Potenzialbereich von 0 bis 1,3 V an einer Platin-Scheibenelektrode ermittelt (Abbildung 31A, Abbildung 32A, B). Im niedrigen Potenzialbereich deutet die analytische Messung auf einen vorgelagerten reversiblen Elektronentransfer nach einem E-Mechanismus mit einem Oxidationsspitzenstrom bei 0,5 V und dem entsprechenden Reduktionsspitzenstrom bei 0,45 V hin. Bei 1 und 1,24 V sind zwei weitere Oxidationsspitzenströme ohne dazugehörige Reduktionssignale zu beobachten, was auf den Ablauf einer oder mehrerer chemischer Reaktionen deutet. **bTCu** weist keine  $C_3$ -Symmetrie auf, sodass für die drei verschiedenen Carbazolfunktionalitäten des

Moleküls vermutlich drei verschiedene, aber sehr ähnliche Reaktionspotenziale, die sich überlagern, beobachtet werden.<sup>[64,112]</sup> Mit fortlaufender Zyklenzahl ist eine konstante Zunahme der Stromstärke (zunehmende Oxidations- und Reduktionsspitzenströme) zu notieren, was das Abscheiden einer leitfähigen Film auf der Elektrode bestätigt.<sup>[68]</sup> Für die Analyse der optischen und physikalischen Eigenschaften des Polymerfilms wurden ITO-Glasträger mit **pbTCu** beschichtet. Die elektrochemische Polymerisation erfolgte dabei in einem Arbeitsbereich zwischen 0 und 1,4 V (*Abbildung 31*).



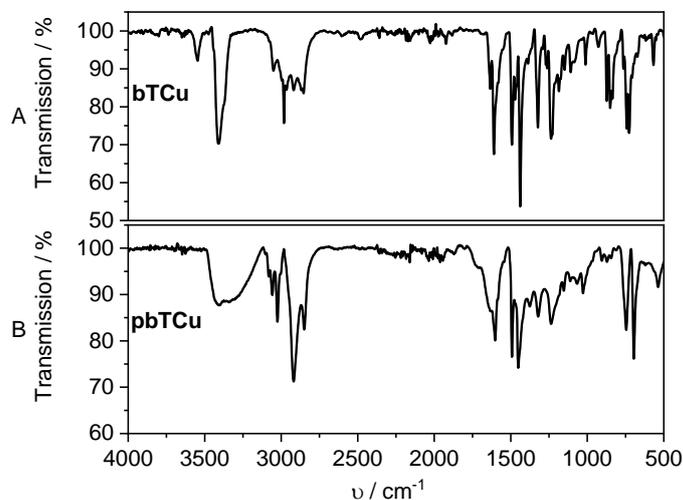
**Abbildung 31:** Elektropolymerisation des **bTCu**s. **A)** Analytische Messzelle mit Pt-Scheibenelektrode,  $c = 0,1\text{mM}$  in Acetonitril,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3\text{ V}$ ,  $0,1\text{ Vs}^{-1}$ . **B)** ITO-Glaselektrode,  $c = 0,1\text{ mM}$  in Acetonitril,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,4\text{ V}$ ,  $0,1\text{ Vs}^{-1}$ .

Die Massezunahme des Polymerfilms wurde mit der EQCM untersucht. Dabei wurde eine konstante Massezunahme bis zu  $1,08\text{ }\mu\text{g}$  bei einer Elektrodenfläche von  $0,165\text{ cm}^2$  über 20 Zyklen beobachtet (*Abbildung 32B*), was einer Massezunahme von etwa  $54\text{ ng}$  pro Zyklus entspricht. Mit steigender Zyklenzahl sind auch hier ausgeprägte Masseoszillationen, während der Zyklen, zu beobachten, was auf die reversible Dotierung und Dedotierung des Systems hinweist. Die EQCM-Messung in *Abbildung 32A* zeigt eine Frequenzänderung und damit Massezunahme des Films ab circa  $0,55\text{ V}$ . Die Stabilitätsmessung des **pbTCu**-Films (*Abbildung 31B, rot*) ergab nach wenigen Zyklen eine konstante Masse und einen be- und entladungstabilen Film auf der Platin-Elektrode (über 20 Zyklen).



**Abbildung 32:** Elektrochemische Analyse des Filmwachstums von **bTCu**. **A)** EQCM-Messung,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Acetonitril,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Acetonitril,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

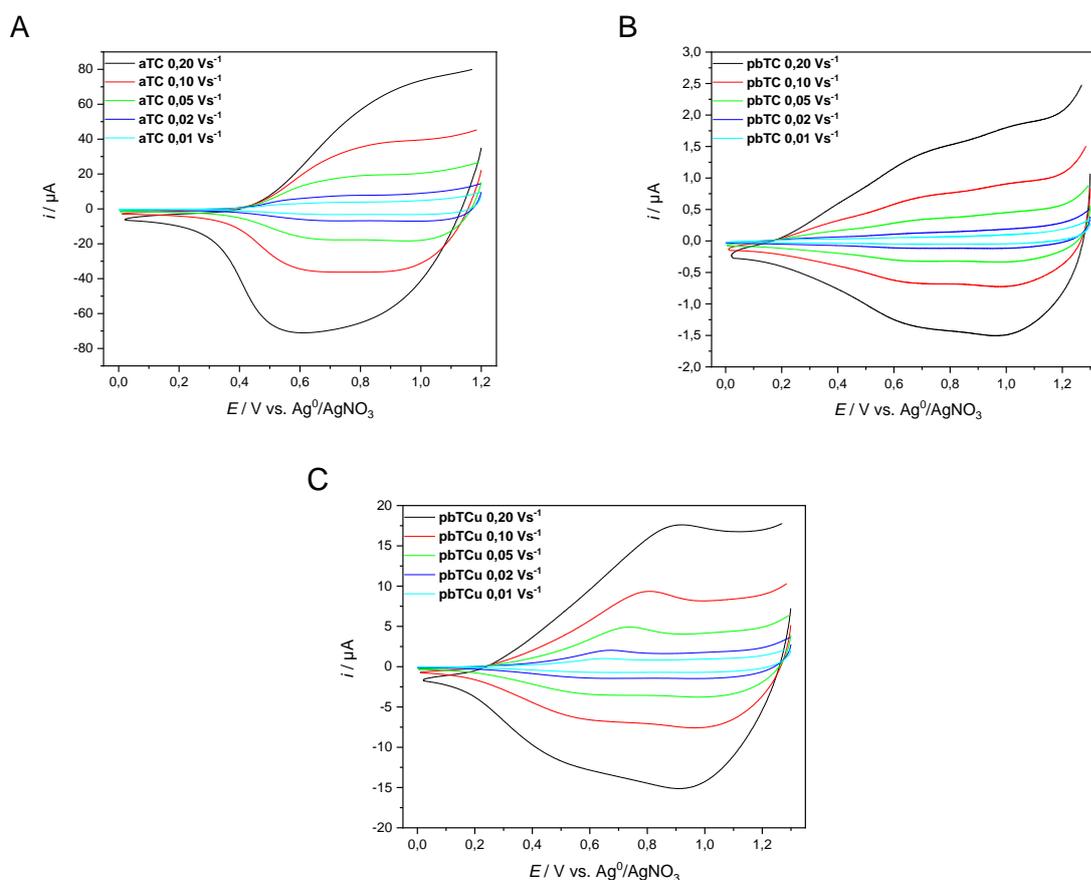
Anhand von IR-Spektroskopie kann der Erfolg der Netzwerkbildung zum **pbTCu** gezeigt werden (Abbildung 33). Durch die elektrochemische Netzwerkbildung werden die meisten Signale des **bTCu-Films** nur in der Form verändert. Beispielsweise zeigen die NH-Streckschwingungen der sekundären Amine bei  $3545$  und  $3410 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zwischen dem Monomer **bTC** und dem Netzwerk **pbTC** eine deutliche Verbreiterung.



**Abbildung 33:** IR-Messung: **A)** **bTCu**-Monomers, **B)** **pbTCu** elektrochemisch generierter Polymerfilm.

In der folgenden **Abbildung 34** wird das Oxidations- und Reduktionsverhalten der Polymerfilme **paTC**, **pbTC** und **pbTCu** bei verschiedenen Vorschubspannungen untersucht. Dazu wurde zunächst die Platin-Scheibenelektrode mit den jeweiligen Filmen unter den zuvor dargestellten Bedingungen beschichtet und anschließend in

monomerfreier Lösung mit TBAPF<sub>6</sub> als Elektrolyt vermessen. Die Signale der Polymernetzwerke weisen eine zur Vorschubspannung proportionale Intensität auf. Dies weist darauf hin, dass der Stromfluss nicht diffusionsabhängig ist.<sup>[137]</sup> Die Signale der Polymerfilme belegen einen E-Mechanismus der Beladung beziehungsweise Entladung, da deutlich verbreiterte Oxidations- und Reduktionsspitzenstrompaare von ähnlicher Intensität zu erkennen sind. Außerdem sind die Integrale der oxidativen und reduktiven Bereiche etwa gleich groß, was auf eine reine Be- und Entladung der Filme ohne weitere chemische Reaktionen hindeutet.



**Abbildung 34:** Cyclovoltammetrische Untersuchung der Polymerfilme an der Platin-Scheibenelektrode mit TBAPF<sub>6</sub> bei verschiedenen Vorschubspannungen. **A:** *paTC*, **B:** *pbTC*, **C:** *pbTCu*.

Zusammengefasst konnten die drei Tricarbazol-Derivate, **aTC**, **bTC** und **bTCu** elektrochemisch zu Polymernetzwerken oxidativ gekuppelt werden. Die resultierenden Polymernetzwerke zeigen ein reversibles und nicht diffusionsabhängiges Oxidations- und Reduktionsverhalten und lassen sich direkt auf transparente, leitfähige Materialien wie ITO prozessieren. Dabei weisen die *b*-verknüpften Tricarbazol-Derivate ein etwas geringeres Oxidationspotenzial im Vergleich zu dem *a*-verknüpften Tricarbazol auf.

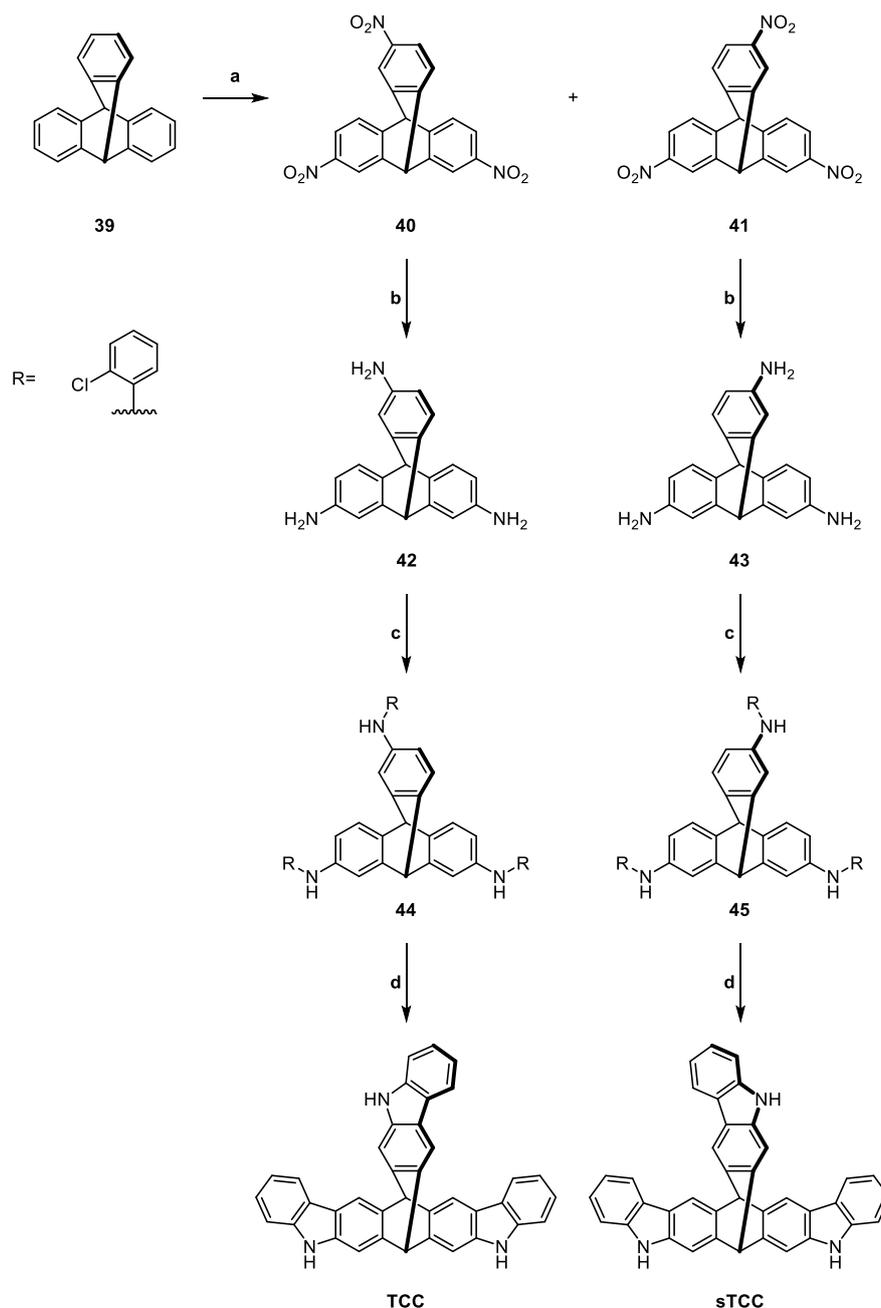
### 2.3.3 Synthese und Elektropolymerisation Triptycen-basierter Tricarbazol-Derivate TCC und sTCC

Neben den planaren Tricarbazol-Derivaten wurden auch nichtplanare, Triptycen-basierte Tricarbazol-Derivate, bei denen die Carbazoleinheiten über die *b*-Seite verknüpft sind, auf ihre Eignung zur elektrochemischen Netzwerkbildung untersucht. Die Synthese von 7,13,15,21-Tetrahydro-5*H*-7,15-3,4-epicarbazolbenz-[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dicarbazol (**TCC**) und 7,13,15,21-Tetrahydro-5*H*-7,15-(4,3)-epicarbazolbenz-[1,2-*b*:4,5-*b'*]-dicarbazol (**sTCC**) erfolgte nach *Buchwald et al.*<sup>[128]</sup> Zu beachten ist, dass bei diesen Monomeren die Ebenen der Carbazol- $\pi$ -Elektronensysteme orthogonal zur Molekülebene ausgerichtet sind.

Dabei wird das  $C_3$ -symmetrische Tricarbazol **sTCC** und dessen  $C_s$ -symmetrisches Regioisomer **TCC** in zwei parallelen, linearen Syntheserouten erhalten. Die Synthese ist in *Schema 15* ausgehend von Triptycen beschrieben. Im ersten Syntheseschritt wird das Triptycen **39** mit Salpetersäure nitriert. Durch eine säulenchromatographische Aufreinigung werden die beiden Regioisomere 2,6,14-Trinitrotriptycen (**40**) und 2,7,14-Trinitrotriptycen (**41**) getrennt. Dabei wurde **40** in einer Ausbeute von 70 % und **41** in einer Ausbeute von 20 % erhalten. Der Erfolg der Synthese kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt werden. Die beiden Regioisomeren werden anschließend parallel, das heißt unter den gleichen Reaktionsbedingungen, weiter umgesetzt (*Schema 15*). Die Nitrogruppen wurden nun mit Wasserstoff bei 2,3 bar zum Amin reduziert und die Produkte anhand ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert.

Im nächsten Syntheseschritt werden die Amine **42** und **43** mittels Kreuzkupplung mit 1-Brom-2-chlorbenzol zu den sekundären Aminen **44** und **45** umgesetzt. Auch hier wurde der DavePhos-Bruno-Palladium-G3-Katalysator verwendet, der eine Folgereaktion zu tertiären-Aminen sterisch hindert.<sup>[139]</sup> Durch die Tieffeldverschiebung der Amin-Signale und die zusätzlichen Signale im aromatischen Bereich kann die erfolgreiche Synthese mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrometrie bestätigt werden.

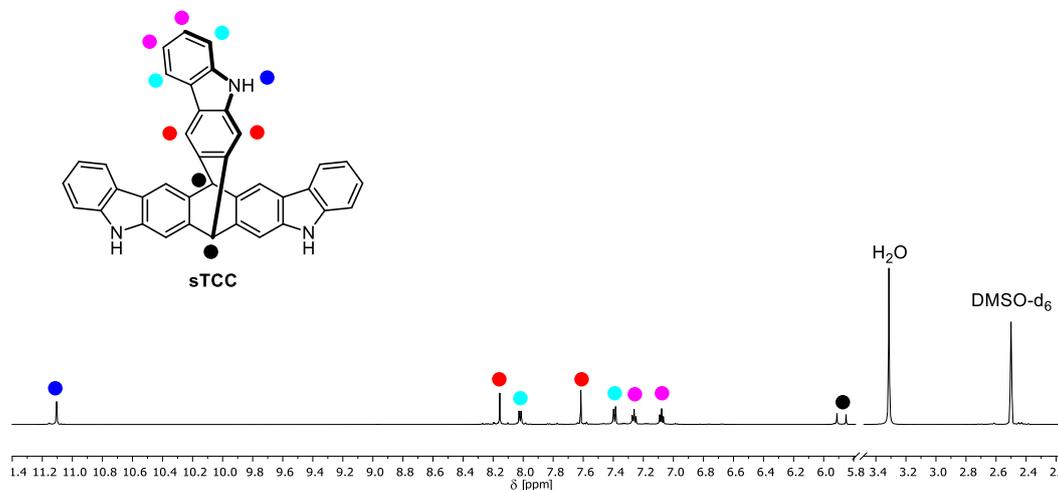
Abschließend werden, wie schon zuvor beschrieben, unter Verwendung von **K3** die Tricarbazol-Derivate **TCC** und **sTCC** durch dreifachen Ringschluss über eine Direktarylierung erhalten.<sup>[128]</sup> **sTCC** wird als grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 23 % erhalten und **TCC** wurde als grauer Feststoff in einer Ausbeute von 48 % erhalten.



**Schema 15:** Synthese des **TCCs** und **sTCCs**. **a)** 70 %ige  $\text{HNO}_3$ , 80 °C (**40** 70 %, **41** 20 %); **b)**  $\text{H}_2$ , Pd/C, EA:EtOH (10:1) (**42** 88 %, **43** 99 %); **c)** *t*-BuONa, 1-Brom-2-chlorbenzol, DavePhos-Katalysator, 1,4-Dioxan, 125 °C, 18 h (**44** 49 %, **45** 89 %); **d)** PivOH, **K3**,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMAc, 110 °C, 16 h (**TCC** 48 %, **sTCC** 23 %).

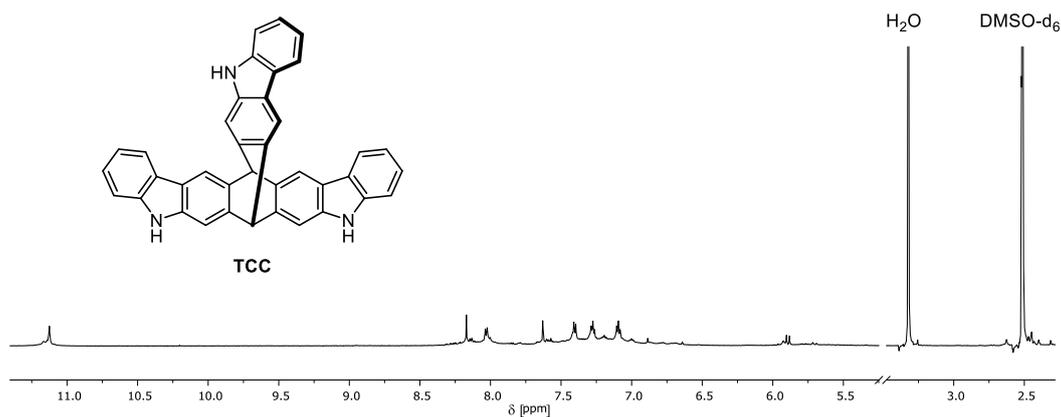
Wie auch bei den symmetrischen Tricarbazol-Derivaten **aTC** und **bTC** sind die Signale der chemisch äquivalenten Carbazolfunktionalitäten am **sTCC** (Abbildung 35) aufgrund der  $\text{C}_3$ -Symmetrie identisch. Charakteristisch ist das tieffeldverschobene Signal des sekundären Amins bei 11,10 ppm. Die beiden Signale der Protonen am tertiären Kohlenstoffatom bei 5,91 und 5,85 ppm sind charakteristisch für den Triptycenkern. Die

Singulett bei 8,16 und 7,62 ppm können den Protonen am Aromaten des Triptycenkerns zugeordnet werden. Die vier weiteren Signale sind den terminalen Benzolringen der Carbazol-Gruppen zuzuordnen (*Abbildung 35*).



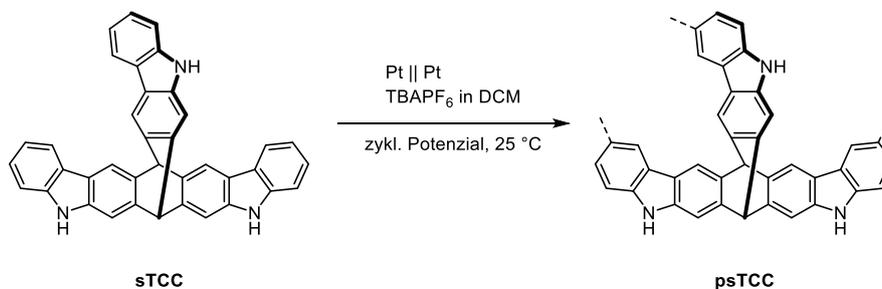
**Abbildung 35:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **sTCC** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Raumtemperatur.

Auch hier ist deutlich das Signal der Protonen an den sekundären Aminen bei 11,13 ppm zu erkennen (*Abbildung 36*). Die Signale des **TCC** weisen in etwa dieselben Verschiebungen wie das **sTCC** auf. Eine Ausnahme und damit auch die Bestätigung für die erfolgreiche Synthese sind die Signale der Protonen am Triptycen-Kern die in einen geringeren Bereich der chemischen Verschiebung beobachtet werden, im Vergleich zu **sTCC**. Im Gegensatz zum vorherigen Tricarbazol-Derivat weist das **TCC** eine Verbreiterung der Signale auf. Durch die  $C_s$ -Symmetrie müsste, wie bei den Vorstufen, jedes Signal in zwei kleinere Signale mit einem Integralverhältnis von eins zu zwei aufspalten. Diese Signale liegen wahrscheinlich überlagert vor. Anzumerken ist auch die schlechte Löslichkeit dieses Monomers, was eine schwierige Aufreinigung bedingt, die auch in der Literatur beschrieben ist.<sup>[128]</sup> Erst in einem Folgeschritt, der Phenyl-Substitution der sekundären Amin-Stickstoffe, konnte **TCC** mittels Säulenchromatographie in der Literatur aufgereinigt werden.<sup>[128]</sup> Um aber in dieser Arbeit einen direkten Vergleich zwischen den verschiedenen Tricarbazol-Derivaten durchführen zu können, wurden alle Tricarbazol-Derivate als sekundäre Amine verwendet, und die Anwesenheit möglicher Verunreinigungen von **TCC** in Kauf genommen.



**Abbildung 36:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **TCC** in  $\text{DMSO-d}_6$  bei Raumtemperatur.

Das **sTCC** wird cyclovoltammetrisch zu dem Polymernetzwerk **psTCC** elektropolymerisiert (*Schema 16*).

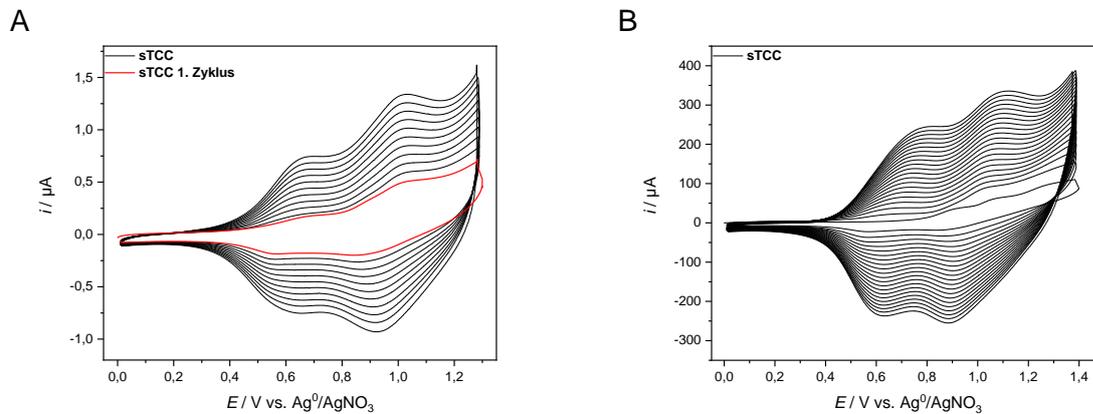


**Schema 16:** Oxidative elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **sTCC** in DCM unter zyklischen Potenzialbedingungen.

Mittels Cyclovoltammetrie konnte ein Arbeitsbereich von 0 bis 1,3 V für das **sTCC** an der Platin-Scheibenelektrode ermittelt werden (*Abbildung 37A*). Aus der analytischen Messung sind zwei vorgelagerte Elektronentransfers nach einem E-Mechanismus mit Oxidationsspitzenströmen bei 0,69 und 1,01 V und Reduktionsspitzenströmen bei etwa 0,55 und 0,86 V zu erkennen. Bei ungefähr 1,3 V findet die irreversible chemische Reaktion statt.

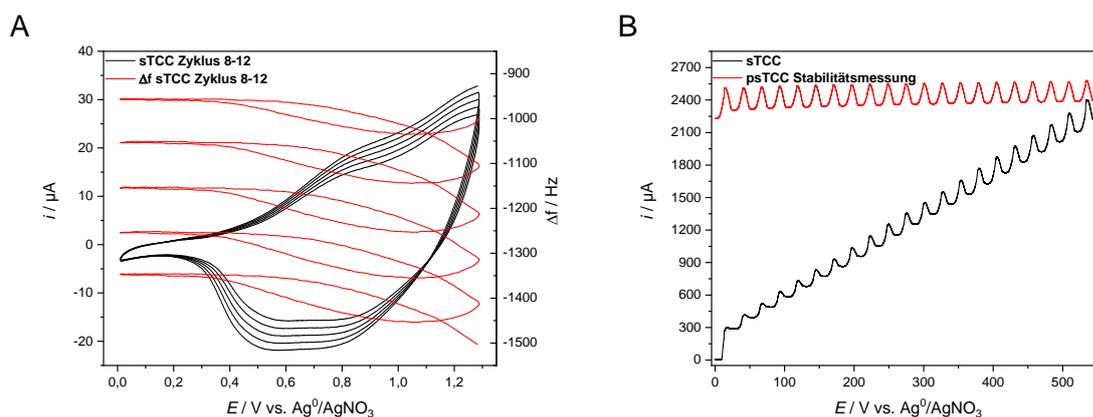
Mit fortlaufender Zyklenzahl ist eine konstante Zunahme der Stromstärke mit ausgeprägteren Oxidations- und Reduktionsspitzenströmen zu beobachten, was auf das Abscheiden eines leitfähigen Materials auf der Elektrode hindeutet.<sup>[68]</sup> Für die Analyse der optischen und physikalischen Eigenschaften des Polymerfilms wurden auch hier ITO-Glasträger mit **psTCC** beschichtet. Die Elektropolymerisation erfolgte nach der

Anpassung an die präparative Abscheidung in dem erweiterten Arbeitsbereich von 0 und 1,4 V (Abbildung 37B).



**Abbildung 37:** Elektrochemische Polymerisation des *sTCC*. **A)** Analytische Messzelle mit Platin-Scheibenelektrode,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** ITO-Glaselektrode,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,4 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

Die Film-Masse nimmt, wie in *Abbildung 38B* aus der EQCM-Messung zu erkennen, konstant mit der Zyklenzahl zu. Wie auch schon zuvor gezeigt wurde, wird mit zunehmender Masse eine ausgeprägteres Masseoszillation innerhalb des Zyklus beobachtet. Über 20 Zyklen kann ein Film an der Elektrodenoberfläche ( $0,165 \text{ cm}^2$ ) mit einer Masse von etwa  $2,2 \mu\text{g}$  dargestellt werden, was einer Massezunahme von ungefähr  $110 \text{ ng}$  pro Zyklus entspricht (*Abbildung 37B*).

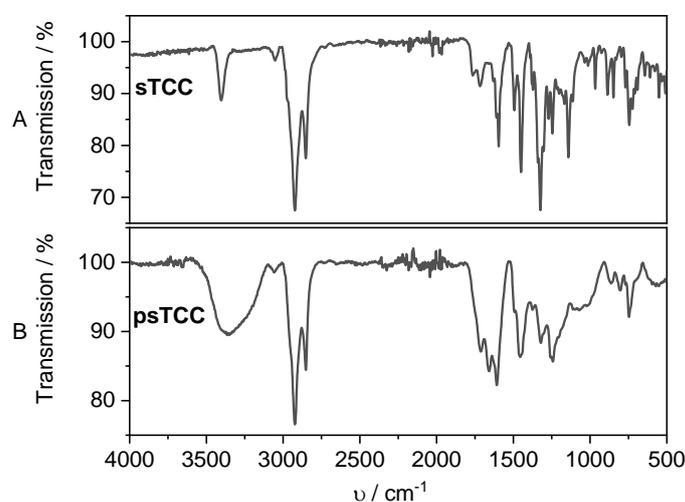


**Abbildung 38:** Elektrochemische Analyse des Filmwachstums von *sTCC*. **A)** EQCM-Messung,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

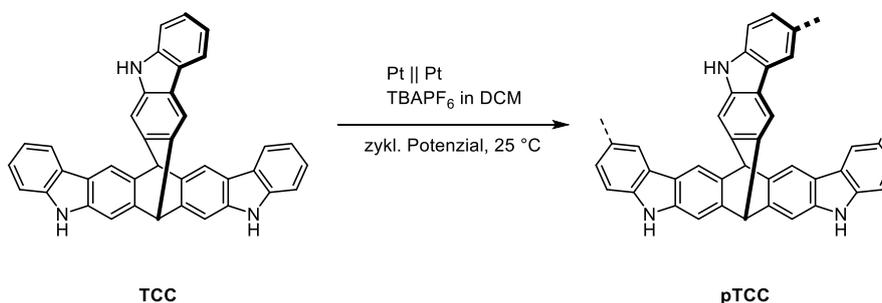
Anhand der dargestellten Frequenzänderung und des Stroms in Abhängigkeit vom Potenzial, siehe *Abbildung 37A*, kann als Beginn der Massezunahme ein Potenzial von

circa 0,60 V festgestellt werden. Die monomerfreie Messung des **psTCC**-Films (*Abbildung 37B*, rot) zeigt in der EQCM einen massestabilen Film über 20 Be- und Entladungszyklen.

In *Abbildung 39* sind die IR-Spektren von Monomer **sTCC** und des **psTCC**-Films dargestellt. Nach elektrochemisch gebildeten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung bleiben die Signal-Gruppen des **sTCC**-Monomers im Vergleich zum Polymernetzwerk **psTCC** im IR-Spektrum weitestgehend erhalten. Durch die Regidifizierung im Netzwerk tritt eine Verbreiterung der NH-Streckschwingung der sekundären Amin-Gruppen im Bereich von  $3300\text{ cm}^{-1}$  sowie der Signale im „Fingerprint“ Bereich auf. (*Abbildung 39*).



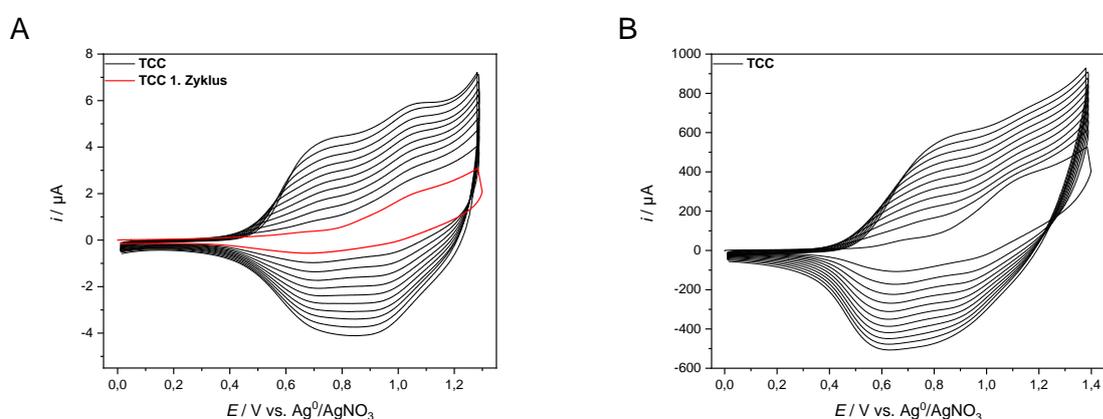
**Abbildung 39:** IR-Messung: **A)** **sTCC**-Monomer, **B)** **psTCC** (elektrochemisch generierter Polymerfilm).



**Schema 17:** Oxidative elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **TCC** in DCM unter zyklischem Potenzialbedingungen.

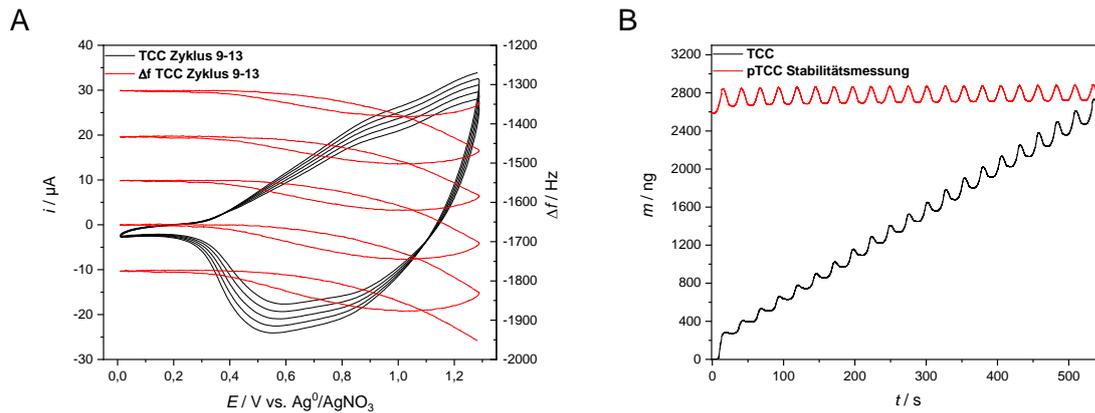
Die Elektropolymerisation von **TCC** zu **psTCC** erfolgte cyclovoltammetrisch in Dichlormethan und mit  $\text{TBAPF}_6$  als Leitsalz (*Schema 17*).

Der Potentialbereich für die Elektropolymerisation von **TCC** wurde auf 0 bis 1,3 V eingestellt. Der analytischen Messung in *Abbildung 40A* kann keine genaue Mechanismenabfolge zugeordnet werden. Die  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls führt wahrscheinlich zu einer Überlagerung mehrere Prozesse.<sup>[64]</sup> Es konnten ein breiter Oxidationsspitzenstrom bei 1,09 V und Reduktionsspitzenströme bei 0,67 und 0,98 V beobachtet werden. Mit steigender Zyklenzahl nahm die Stromstärke zu, ein Indiz für das Abscheiden eines leitfähigen Films auf der Elektrode.<sup>[68]</sup> Die präparative Elektropolymerisation auf dem ITO-Glaselektrode (*Abbildung 40B*) mit **pTCC** erfolgte in einem erweiterten Potenzialbereich von 0 bis 1,4 V.



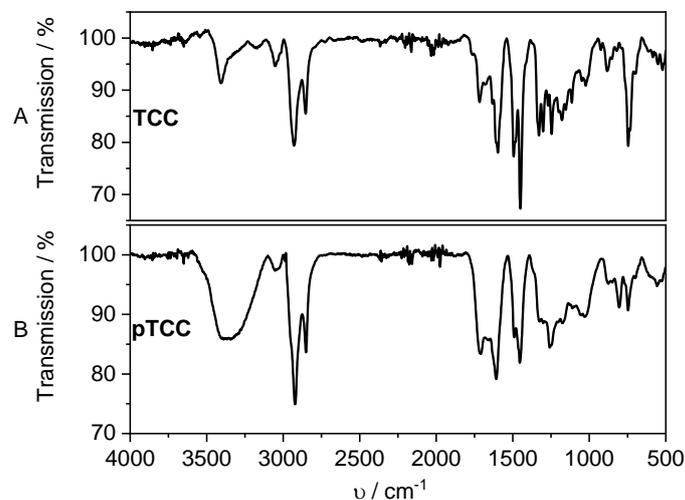
**Abbildung 40:** Elektrochemische Polymerisation des **TCC**. **A)** Analytische Messzelle mit Platin-Scheibenelektrode,  $c = 0,5 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0\text{--}1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** ITO-Glaselektrode,  $c = 0,5 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0\text{--}1,4 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

Mittels EQCM-Messung (*Abbildung 41B*) kann eine lineare Massezunahme über 20 Zyklen beobachtet werden. Mit wachsender Masse ist auch eine Zunahme der Masseoszillation während eines Zyklus zu beobachten. Über 20 Zyklen wurde auf der Elektrodenfläche ( $0,165 \text{ cm}^2$ ) eine Polymermasse von ungefähr  $2,5 \mu\text{g}$  auf der Elektrode abgeschieden, somit wächst der Film um etwa  $130 \text{ ng}$  pro Zyklus. Aus der *Abbildung 41A* ist eine Massenzunahme ab einem Potenzial von circa  $0,63 \text{ V}$  zu beobachten. Die Stabilität des Polymerfilms über 20 Be- und Entladungszyklen anhand der EQCM-Messung in monomerfreier Lösung deutlich (*Abbildung 41B*, rot).



**Abbildung 41:** Elektrochemische Analyse des Filmwachstums von **TCC**. **A)** EQCM-Messung,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 0,1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $0-1,3 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

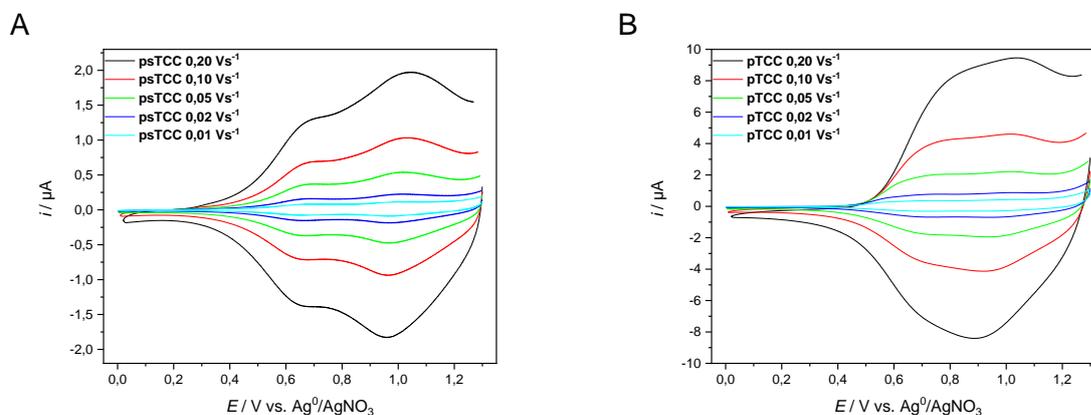
Wie auch bei den zuvor beschriebenen Netzwerken, kann die Kupplung zum **pTCC** mittels IR-Spektroskopie bestätigt werden. Dazu sind in *Abbildung 42* die IR-Spektren des **TCC**-Monomers und des **pTCC**-Films abgebildet. Die Signale für **pTCC** sind im Vergleich zu denen des **TCC**-Monomers bei ähnlicher Signallage zu finden, die Signale sind jedoch verbreitert.



**Abbildung 42:** IR-Messung: **A)** **TCC**-Monomers, **B)** **pTCC** (elektrochemisch generierter Polymerfilm).

Bei Stabilitätsuntersuchungen (*Abbildung 43*) weisen beide Polymerfilme (**psTCC** und **pTCC**) eine zu der Vorschubspannung proportionalen Signalintensität auf. Damit ist die Stromstärke an der beschichteten Elektrode nicht diffusionsabhängig und die Polymerfilme gelten als ausreichend elektrisch leitend.<sup>[137]</sup> **psTCC** zeigt zwei

E-Transferstufen mit Oxidationsspitzenströmen bei 0,69 und 1,03 V und Reduktionsspitzenströmen bei 0,64 und 0,96 V, **pTCC** hingegen eine Überlagerung mehrerer Elektronentransfers mit zwei Oxidationsspitzenströmen bei 0,77 und 1,03 V sowie den zugehörige Reduktionsspitzenströmen bei 0,70 und 0,94 V.<sup>[64]</sup>

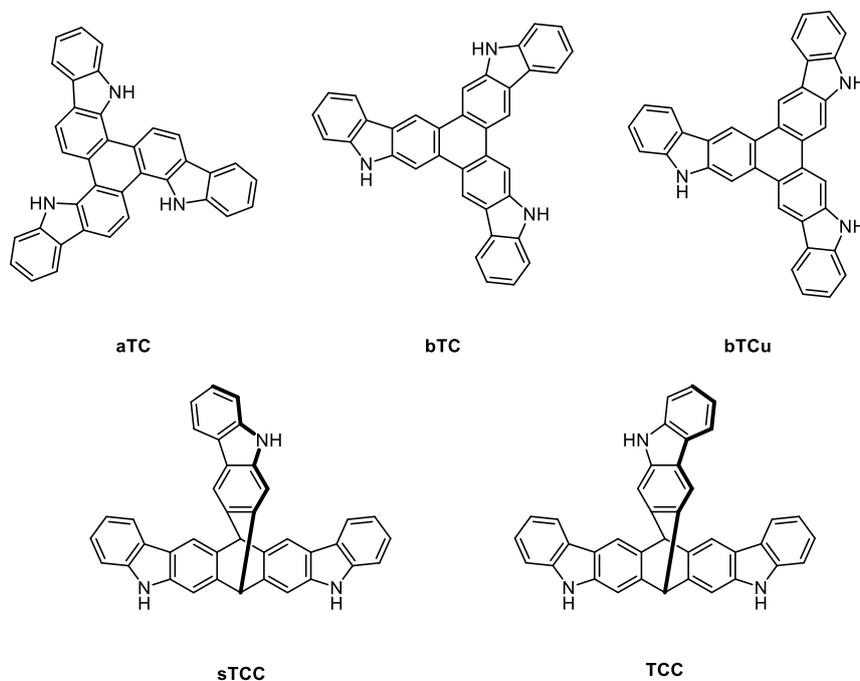


**Abbildung 43:** Cyclovoltammetrische Untersuchung der Polymerfilme an der Platin-Scheibenelektrode mit  $\text{TBAPF}_6$  bei verschiedenen Vorschubspannungen. A: **psTCC**, B: **pTCC**.

Zusammengefasst konnten die beiden Triptycyn-basierten Tricarbazole **stCC** und **TCC** synthetisch dargestellt und elektrochemisch polymerisiert werden. Die resultierenden Polymernetzwerke weisen ein reversibles Redoxverhalten auf und können direkt auf leitfähige Substrate wie ITO-beschichtetes Glas prozessiert werden.

### 2.3.4 Optische und physikalische Eigenschaften der Tricarbazol-Derivate

Anhand der ersten Zyklen der Cyclovoltammogramme kann das Oxidationsverhalten der einzelnen Monomeren untersucht und miteinander verglichen werden. Für eine bessere Orientierung sind dazu in *Abbildung 44* die Strukturen der Tricarbazol-Derivate gesammelt abgebildet.

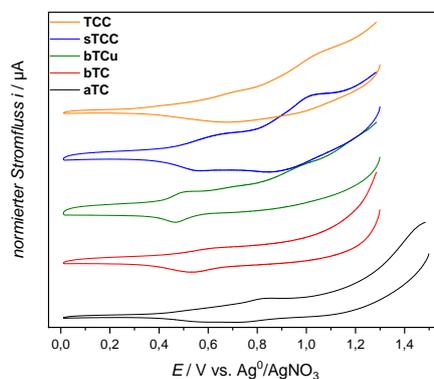


**Abbildung 44:** Zusammenstellung der erhaltenen Tricarbazol-Derivate.

Für einen direkten Vergleich der Monomere sind in *Abbildung 45* die jeweils ersten Zyklen der potentiometrischen Messungen abgebildet. Die Potenzialbereiche der Messungen an den Tricarbazol-Derivaten liegen zwischen 0 und 1,3 V, mit Ausnahme von **aTC** (*Abbildung 45*, schwarz) mit einem Arbeitsbereich von 0 bis 1,5 V, **aTC** weist ein weiteres Signal bei 1,45 V auf.

Eine mögliche Begründung ist die unterschiedliche Verknüpfung der Carbazole-Einheiten an den *a*- beziehungsweise *b*-Seiten. Bei der *a*-Verknüpfung befindet sich eine der sekundären Aminogruppen in *ortho*-Position und bei der *b*-Verknüpfung in *para*-Position zu den *para*-Terphenyl-Einheiten als Segmente mit der ausgedehntesten Konjugation. Die *para*-Position könnte durch die *p*-Orbitale der Aminogruppe mehr elektronische Konjugation im System erlauben und somit das Oxidationspotential absenken.

Das unsymmetrische **bTCu** (*Abbildung 45*, grün) weist das geringste Oxidationspotenzial auf und unterstützt damit die Beobachtungen von *Reguh et al.*, die bei unsymmetrischen **TAT**-Derivaten niedrigere Oxidationspotentiale beobachteten.<sup>[112]</sup> Die beiden Triptycenderivate (**sTCC** und **TCC**) zeigen die höchsten Oxidationspotenziale. Grund dafür ist wahrscheinlich der vollständige Konjugationbruch durch die aliphatischen,  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome im Zentrum der Moleküle. Dadurch wird die elektronische Wechselwirkung der Carbazole minimiert und das Oxidationspotenzial nähert sich dem Potenzial von unsubstituiertem Carbazol an.<sup>[51]</sup> Der beobachtete Trend von *Reguh et al.* ist demnach auf nicht konjugierte Systeme anscheinend nicht anwendbar, da das  $C_3$ -symmetrische **sTCC** einen niedrigeren Oxidationsspitzenstrom aufweist als das **TCC**.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 45:** Cyclovoltammogramme (jeweils erster Zyklus) der Tricarbazol-Derivate. Die Plots sind in ihrer absoluten Lage entlang der y-Achse versetzt dargestellt.

Aus dem energetisch niedrigsten „onset“ (Schnittpunkt zwischen der Wendetangente des Signals und der Geraden die parallel zur X-Achse durch  $y = 0$  verläuft ( $E_{ox}^{onset}$ )) des ersten Oxidationssignals kann das HOMO-Energieniveau ( $E_{HOMO}$ ) gegen Ferrocen/Ferrocenium als Standard ( $E_{Fc/Fc^+}^{onset}$ ) nach *Gleichung (1)* bestimmt werden.<sup>[140]</sup> Das LUMO-Energieniveau ( $E_{LUMO}$ ) lässt sich aus dem „onset“ ( $E_{red}^{onset}$ ) des niedrigsten Reduktionssignals gegen Ferrocen/Ferrocenium nach *Gleichung (2)* bestimmen. Aufgrund der hohen Bandlücken, die außerhalb des Messbereiches der Cyclovoltammetrie liegen, wurden die LUMO-Energieniveaus jedoch aus der Differenz von  $E_{HOMO}$  und der optisch bestimmten Bandlücke errechnet.

$$E_{HOMO}[\text{eV}] = -\left(E_{ox}^{onset} - E_{Fc/Fc^+}^{onset}\right) - 4,80 \text{ eV} \quad (1)$$

$$E_{LUMO}[\text{eV}] = -\left(E_{red}^{onset} - E_{Fc/Fc^+}^{onset}\right) - 4,80 \text{ eV} \quad (2)$$

Die Bandlücke wird aus dem „onset“ des energetisch niedrigsten Signals des Absorptionsspektrums ( $\lambda$ ) im Festkörper mittels Gleichung (3) und unter Berücksichtigung einer mittleren Excitonen-Bindungsenergie von circa 0,3 eV berechnet.

$$E_g^{opt.}[\text{eV}] = \left(\frac{h \cdot c}{\lambda}\right) + 0,3 \text{ eV} \quad (3)$$

Die kalkulierten Energieniveaus sind in *Tabelle 2* aufgelistet. Bei den Polymeren weist **pTCC** das niedrigste Energieniveau für das HOMO mit -5,38 eV und das **pbTCu** das höchste mit -5,06 eV auf (*Tabelle 2*). Alle HOMO-Energieniveaus der Tricarbazol-Monomere und -Polymere finden sich im Bereich zwischen -5,21 und -5,24 eV.

**Tabelle 2:** Energieniveaus der Tricarbazol-Derivate.

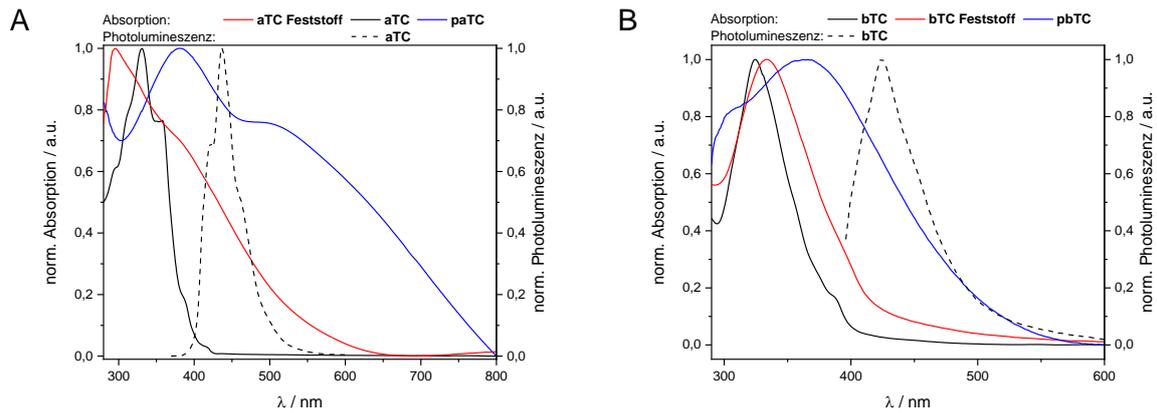
	$E_{HOMO}^{el.} [\text{eV}]$	$E_{LUMO}^{opt.} [\text{eV}]$	$E_g^{opt.} [\text{eV}]$
<b>aTC</b>	-5,23	-2,14	3,09
<b>paTC</b>	-5,21	-3,36	(1,85)
<b>bTC</b>	-5,23	-2,04	3,19
<b>pbTC</b>	-5,29	-2,51	2,78
<b>bTCu</b>	-5,22	-2,10	3,12
<b>pbTCu</b>	-5,06	-2,00	3,06
<b>sTCC</b>	-5,23	-1,63	3,60
<b>psTCC</b>	-5,22	-2,09	3,13
<b>TCC</b>	-5,24	-1,63	3,61
<b>pTCC</b>	-5,38	-2,00	3,38

Durch die Elektropolymerisation kann generell eine Erniedrigung der Bandlücken, verglichen mit den Monomeren, beobachtet werden. Die Bandlücke des **aTCs** weicht deutlich von den anderen Werten ab, wobei die Bande im UV/VIS-Absorptionsspektrum

aber wahrscheinlich auf eine Dotierung des Polymernetzwerkes zurückzuführen ist. Diese Bandlücke ist deshalb in *Tabelle 2* in Klammern gelistet. Die Bandlücken der Tricarbazol-Monomere mit Triphenyl-Kern weisen Bandlücken im Bereich von 3,09 bis 3,12 eV auf. Die Triptycen-basierten Tricarbazol-Monomere zeigen größere Bandlücken von 3,60 / 3,61 eV. Grund dafür die fehlende elektronische Konjugation der Carbazol-Einheiten.<sup>[141]</sup>

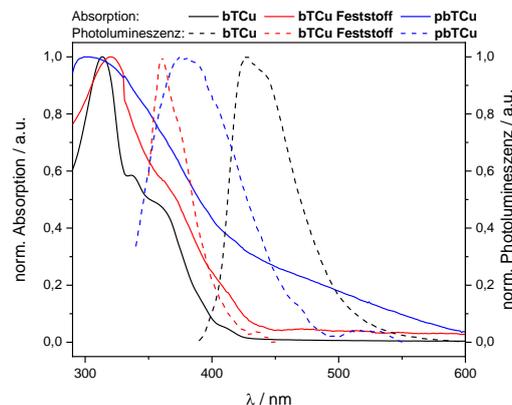
Im Folgendem werden die Absorptions- und Photolumineszenz (PL)-Spektren der Tricarbazol-Monomere und -Polymere diskutiert. Das Lösungs-Absorptionsspektrum von **aTC** (*Abbildung 46A*) weist ein Maximum bei 331 nm sowie Nebenmaxima und Schultern bei 359, 389 und 417 nm auf. Das PL-Spektrum (schwarz gestrichelt) weist ein Maximum bei 435 nm und eine Schulter bei 420 nm auf, bei einer Spiegelsymmetrie zwischen Absorptions- und PL-Spektrum. Dies deutet auf eine rigide Struktur hin, was durch die geringe Stokesverschiebung von 3 nm unterstützt wird.<sup>[142]</sup> Als Feststoff (rot) weist **aTC** eine breite Absorption mit einem Maximum bei 296 nm auf, welches im Vergleich zur Messung in Chloroform um 35 nm hypsochrom verschoben ist. Der **paTC**-Film (blau) weist ein breites, bathochrom um 50 nm zum **aTC** verschobenes Absorptionssignal mit einem Maximum bei 381 nm und einer Schulter bei 499 nm auf. Sowohl für **aTC** im Feststoff, als auch **paTC** konnte keine Photolumineszenz nachgewiesen werden. Das breite Absorptionsspektrum ist möglicherweise auf eine Dotierung des Netzwerkes zurückzuführen.<sup>[143,144]</sup>

Das Adsorptions- und Emissionsverhalten von **bTC** (*Abbildung 46B*) zeigt sich ähnlich dem des **aTCs**. In Chloroform (schwarz) ist ein Maximum bei 324 nm mit einer Schulter bei 387 nm zuerkennen. Das PL-Spektrum (schwarz gestrichelt) ist spiegelbildähnlich zum Absorptionsspektrum und weist ein Maximum bei 424 nm mit einer Schulter bei 411 nm auf. Dies deutet ebenfalls auf die rigide planare Struktur des **bTCs** hin.<sup>[142]</sup> Die Stokes-Verschiebung beträgt 24 nm und ist damit größer als die des **aTC**-Monomers. Das Absorptionsmaximum im Feststoff (rot) ist bathochrom auf 335 nm verschoben. Nach der Elektropolymerisation des **bTC** zum **pbTC** weist das Absorptionssignal (blau) eine bathochrome Verschiebung zu einem breiten Maximum bei 366 nm auf. Auch für **bTC** im Feststoff und das **pbTC** konnte keine Photolumineszenz nachgewiesen werden.



**Abbildung 46:** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren **A) aTC** in Chloroform (schwarz), **paTC** auf ITO-Glas (blau), **aTC** auf Quarzglas (rot), **B) bTC** in Chloroform (schwarz), **pbTC** auf ITO-Glas (blau), **bTC** auf Quarzglas (rot).

**bTCu** (Abbildung 47C) weist in Chloroform-Lösung ein Absorptionsmaximum (schwarz) bei 312 nm mit Nebenmaxima und Schultern bei 336, 357 und 407 nm auf. Das nicht Spiegelbild-symmetrische PL-Spektrum (schwarz gestrichelt) zeigt ein Maximum bei 427 nm mit einer Schulter bei 442 nm, wodurch sich eine Stokes-Verschiebung von 20 nm ergibt. Absorption im Feststoff (rot) und in Lösung (schwarz) ähneln sich in ihrer Form. Das elektropolymerisierte **pbTCu** (blau) zeigt eine breite Absorptionsbande bei 302 nm auf, welche, im Kontrast zu **paTC** und **pbTC**, hypsochrom zum Monomer verschoben ist.



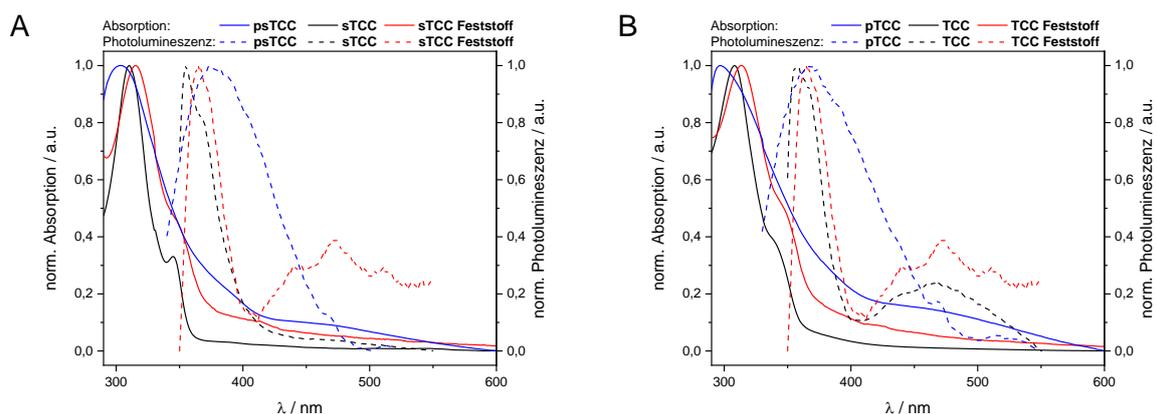
**Abbildung 47:** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von **bTCu** in Chloroform (schwarz), **pbTCu** auf ITO-Glas (blau), **bTCu** auf Quarzglas (rot).

Im Gegensatz zu den Polymeren aus den symmetrischen Monomer-Derivaten konnte für **bTCu** eine Photolumineszenz, sowohl im Feststoff (rot gestrichelt, scharfes Signal bei 360 nm mit Schultern bei 373 und 436 nm), als auch für den Polymerfilm (blau gestrichelt, Maximum bei 376 nm mit Schultern bei 388 nm), nachgewiesen werden.

Die Triptycen-basierten Monomere **sTCC** und **TCC** weisen ein ähnliches Absorptions- und Emissionsverhalten auf (*Abbildung 48*). Die Absorptionsmaxima in Chloroform (schwarz) zeigen für **sTCC** einen Peak bei 310 nm mit Schulter bei 345 nm und für **TCC** einen Peak bei 309 nm mit Schulter bei 340 nm. **sTCC** und **TCC** weisen ein charakteristisches Photolumineszenzspektrum (schwarz gestrichelt) mit Maxima bei 355 nm beziehungsweise 366 nm (Schultern bei 369 nm beziehungsweise 366 nm) auf. Jedoch ist beim **TCC** zusätzlich eine Serie von Lumineszenz-Banden mit einem Maximum bei 474 nm mit Schultern bei 443 und 512 nm zu erkennen, deren Ursprung noch zu klären ist.

Im Feststoff sind Absorption (rot) und Emission (rot gestrichelt) leicht bathochrom verschoben und verbreitert, im Vergleich zu den Messungen. In Absorption weist **sTCC** als Feststoff ein Maximum bei 316 nm (Schulter bei 346 nm) und **TCC** ein Maximum bei 313 nm (Schulter bei 347 nm) auf. Die Photolumineszenzmaxima (365 nm) sind für beide Derivate identisch. Im Feststoff weisen sowohl **sTCC** als auch **TCC** eine zusätzliche Serie von Lumineszenz-Banden im Bereich von 412 bis 512 nm auf. Phosphoreszenz, als mögliche Quelle dieser Effekte, wird in laufenden Experimenten untersucht.

Durch die elektrochemische Polymerisation der beiden Monomere **sTCC** und **TCC** werden die Absorptionsmaxima (blau) hypsochrom zu 303 nm (**psTCC**) beziehungsweise 297 nm (**pTCC**) verschoben. Die Photolumineszenzbanden (blau gestrichelt) verschieben sich bathochrom nach 374 nm (**psTCC**, Schultern bei 388 und 469 nm) beziehungsweise 369 nm (**pTCC**, Schultern bei 392 und 470 nm).



**Abbildung 48:** Normierte Absorptions- und Emissionsspektren **A) sTCC** in Chloroform (schwarz), **psTCC** auf ITO-Glas (blau), **sTCC** auf Quarzglas (rot), **B) TCC** in Chloroform (schwarz), **pTCC** auf ITO-Glas (blau), **TCC** auf Quarzglas (rot).

Im Gegensatz zu den planaren Derivaten hat die verschiedene Symmetrie keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Derivate **sTCC** und **TCC**. Dies sollte an der fehlenden Konjugation in diesen Verbindungen liegen. Damit sind die Carbazole elektronisch entkoppelt und die Symmetrie spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Für eine Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit wurden rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Polymerfilme erstellt (*Abbildung 49*). Die aus den Messungen errechnete Rauigkeit und die gemessenen Schichtdicken werden in *Tabelle 3* aufgelistet.

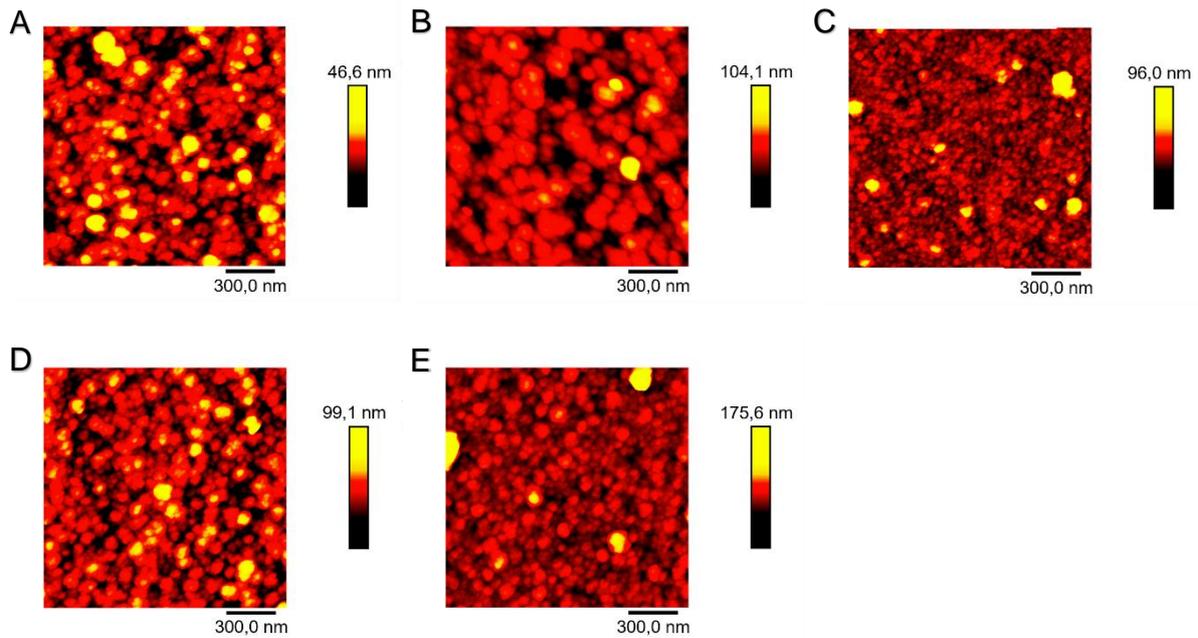
Die Oberflächen der Tricarbazolnetzwerke weisen, wie in *Abbildung 49* zu erkennen, die typische Morphologie von elektrochemisch generierten Polymernetzwerken auf. Die Struktur kann auf unabhängig voneinander erzeugte Polymerkeime und deren sphärisches Wachstum zurückgeführt werden. Mit steigender Zyklenzahl wachsen diese dann ineinander, parallel zur Generierung neuer Polymerisationskeime.<sup>[145]</sup>

Die Oberflächen der Tricarbazolnetzwerke, **paTC**, **pbTC** und **pbTCu** mit Triphenylen-Kern-Segment weisen Rauigkeiten von 3,9–8,0 nm auf, bei Schichtdicken zwischen 58 und 90 nm. Die Triptycen-basierten Tricarbazolnetzwerke weisen eine leicht erhöhte Rauigkeit von 11,4 bis 14,2 nm auf, bei Schichtdicken zwischen 46 und 126 nm.

**Tabelle 3:** Oberflächenparameter der Polymerfilme (aus AFM-Aufnahmen, Bedingungen siehe Kapitel 4.1.2).

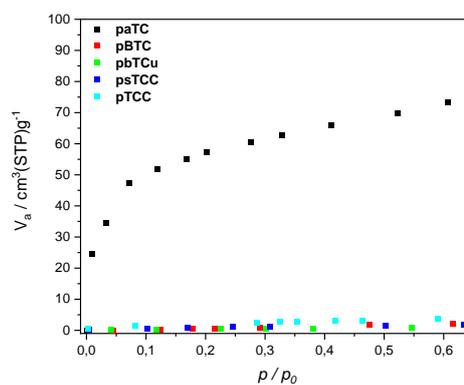
	Rauigkeit [nm]	Schichtdicke [nm]
<b>paTC</b>	5,8	67–75
<b>pbTC</b>	3,9	58–63
<b>pbTCu</b>	8,0	60–90
<b>psTCC</b>	11,4	46–60
<b>pTCC</b>	14,2	92–126

Somit wird durch die räumliche Struktur der Monomere in einem gewissen Grad die Oberflächengüte beeinflusst, dabei bilden die planaren Monomere **aTC**, **bTC** und **bTCu** etwas weniger raue Beschichtungen aus.



**Abbildung 49:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Poly-Carbazol-Netzwerke. A) *paTC*, B) *pbTC*, C) *bTCu*, D) *psTCC*, E) *pTCC*.

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Gasadsorptionsmessungen zur Porosität der Filme (*Abbildung 50*) diskutiert. Dabei wurden Sorptions/Desorptionsisothermen aufgenommen und nach der IUPAC Nomenklatur klassifiziert. Die spezifischen Oberflächen wurden nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) berechnet.

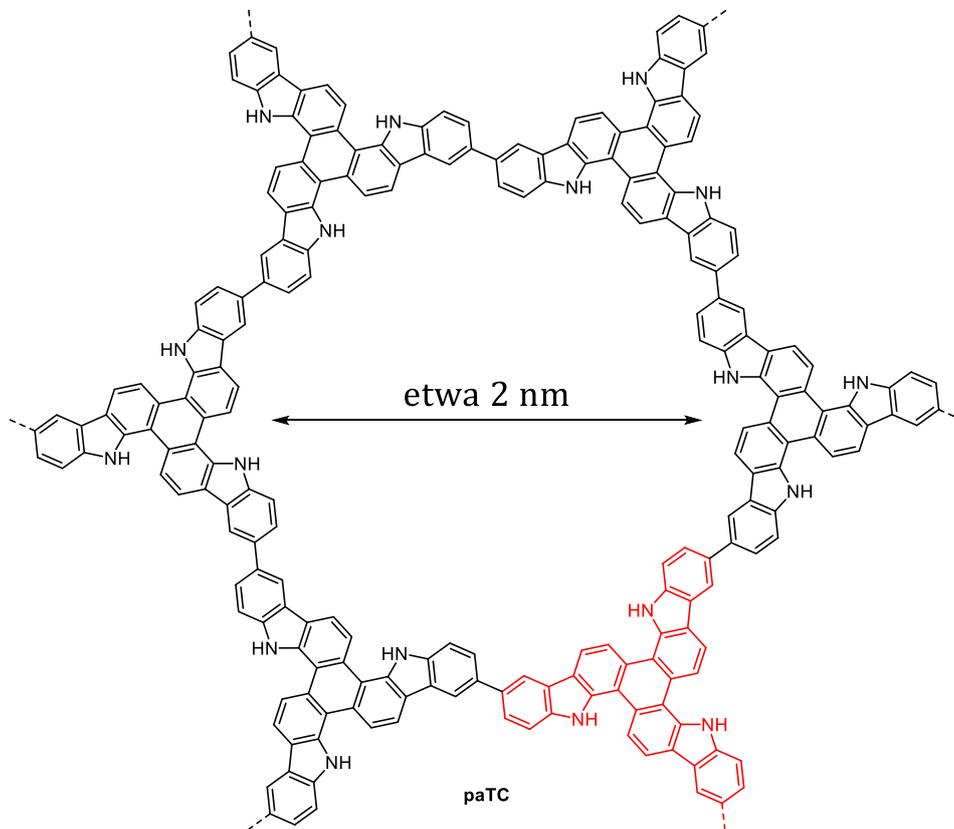


**Abbildung 50:** Gasadsorptionsisothermen der Polypyrrolnetzwerke. Sorptiv: Krypton. *aTC* (schwarz), *pbTC* (rot), *pbTCu* (grün), *psTCC* (blau), *pTCC* (türkis).

Die Isotherme des *paTC* ähnelt einer Typ I-Isotherme nach IUPAC<sup>[146,147]</sup> und weist auf eine mikroporöse Struktur hin. Nach Brunauer-Emmett-Teller<sup>[88]</sup> wurde eine spezifische Oberfläche von 260 m<sup>2</sup>/g ermittelt (*Abbildung 50*). Bei den *b*-verknüpften Tricarbazolnetzwerken konnte keine Porosität nachgewiesen werden.

Mittels NLDFT-Kalkulation (nonlocal density functional theory) wurde ein mittlerer Porendurchmesser von 1,8 nm ermittelt.<sup>[148]</sup> Dieser Wert liegt in der Nähe des Wertes einer „idealen“ Pore eines zyklischen Hexamers (*Abbildung 51*). Damit kann **paTC** als mikroporöses Netzwerk klassifiziert werden.

Die „ideale“ Pore wird von sechs **aTC**-Einheiten in einem planaren hexagonalen Makrozyklus ausgebildet (*Abbildung 51*). Das ist natürlich nur eine idealisierte Struktur, deren Signaturen noch nachzuweisen wären, beispielsweise in Röntgen-Streuexperimenten. Während der elektrochemischen Netzwerkbildung werden mit Sicherheit aber auch Defekte erzeugt, die zum Beispiel den Wert der bestimmten  $S_{\text{BET}}$ -Oberfläche absenken.



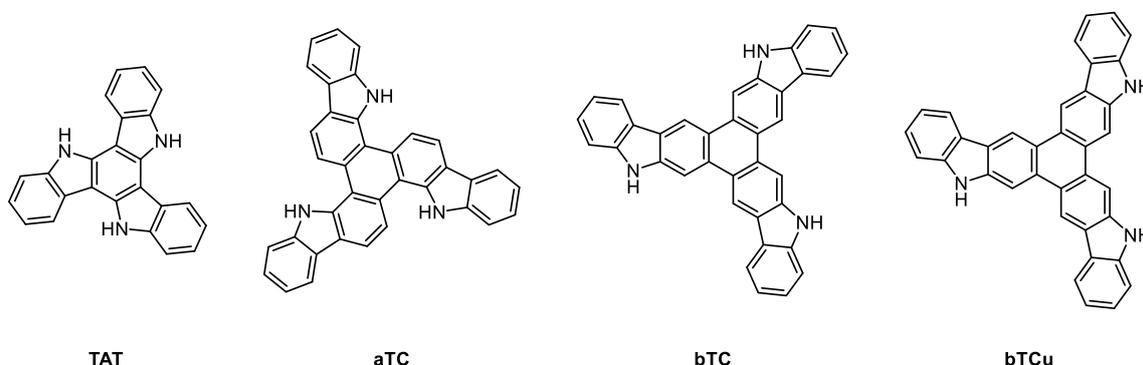
**Abbildung 51:** Postulierte „ideale“ Pore in **paTC**.

## 2.4 Zusammenfassung und Ausblick

### 2.4.1 Zusammenfassung

Für die Untersuchung der Elektropolymerisation von planaren Tricarbazol-Derivaten wurden erfolgreich **TAT** (Abbildung 52), sowie die alkylierten Derivate **TAT-Me**, **TAT-Et**, **TAT-Pr** dargestellt. Hinweise aus der Literatur, dass **TAT** nicht zu einem Film elektropolymerisiert werden kann, konnten experimentell bestätigt werden.

Durch die Erweiterung des Benzolkerns zu einem Triphenylen-Kern konnten die planaren Tricarbazol-Derivate **aTC**, **bTC** und **bTCu** erfolgreich dargestellt werden. **aTC**, **bTC** und **bTCu** weisen HOMO-Energieniveaus im Bereich von  $-5,21$  bis  $-5,23$  eV und LUMO-Energieniveaus im Bereich von  $-2,04$  bis  $-2,14$  eV auf. Die optischen Eigenschaften in Lösung zeigen relativ schmale Absorptionsbanden mit Maxima im Bereich von 312 bis 313 nm und Photolumineszenzmaxima im Bereich von 424 bis 435 nm. Die Elektropolymerisation ergab glatte, freistehende und stabile Polymerfilme. Die Leitfähigkeit der Filme ist soweit ausreichend, dass die Elektropolymerisation nicht diffusionsabhängig ist.



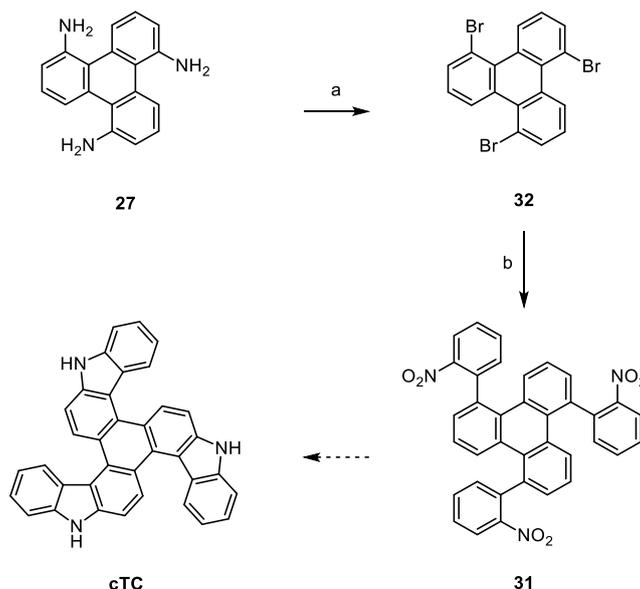
**Abbildung 52:** Dargestellte Tricarbazol-Derivate **TAT**, **aTC**, **bTC**, **bTCu**.

**paTC**, **pbTC** und **pbTCu** weisen HOMO-Energieniveaus im Bereich von  $-5,21$  bis  $-5,29$  eV, LUMO-Energieniveaus von  $-2,00$  bis  $-3,36$  eV auf und besitzen Bandlücken im Bereich von 2,78 bis 3,06 eV die geringer als die der korrespondierenden Monomere sind. Die Polymernetzwerke aus den symmetrischen Tricarbazol-Derivaten zeigen in den Absorptionsspektren eine bathochrome Verschiebung der Maxima zu 366 nm (**paTC**) und 388 nm (**pbTC**) im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren. Für **paTC** und **pbTC** konnte keine Photolumineszenz beobachtet werden. Das Netzwerk aus dem



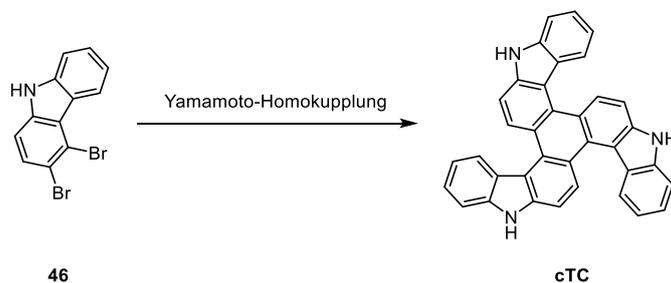
## 2.4.2 Ausblick

Die Synthese des **cTC**-Monomers konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Die in der Motivation (*Kapitel 2.2*) dargestellte Synthese konnte ab dem dritten Schritt (zu **31**) nicht weitergeführt werden (*Schema 18*). Die Trinitro-Verbindung konnte nur anhand von Massenspektrometrie nachgewiesen werden, da **31** für die NMR-Spektroskopie nicht ausreichend löslich ist.



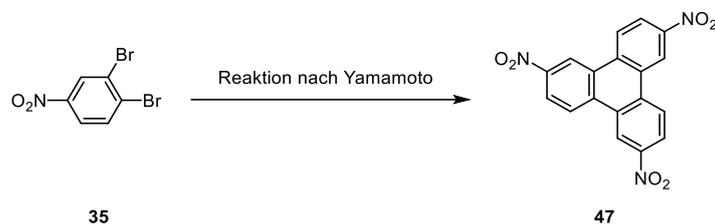
**Schema 18:** Synthesefortschritte zu **cTC**. **a)** 1. HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 0 °C; 2. HBr, H<sub>2</sub>O, CuBr, 80 °C. **b)** Pd(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2-Nitrophenylboronsäurepinacolester, THF, H<sub>2</sub>O.

Möglicherweise funktioniert der abschließende Schritt mit einer Reaktion nach Cardogan ebenfalls aufgrund der geringen Löslichkeit nicht. Alternativ könnte die Synthese über das Dibromid **46** versucht werden (Yamamoto-Kupplung).



**Schema 19:** Alternative Synthesemethode von **cTC**.

Das Zielprodukt könnte dabei über eine Reaktion nach Yamamoto realisiert werden.<sup>[149]</sup> Außerdem könnte diese Reaktion auch zur Verbesserung der Selektivität bei der **bTC**-Synthese Anwendung finden (*Schema 20*).<sup>[149]</sup>



**Schema 20:** Alternative Synthese zur Bildung des Trinitro-Derivates 47.

Neben der Syntheseoptimierung ist die Charakterisierung elektrochemischer Filmbildung weiterer planarer Tricarbazole interessant. So konnten *N*-alkylierte Tricarbazol-Derivate, ähnlich den **TAT**-Derivaten **TAT-Me**, **TAT-Et** und **TAT-Pr**, synthetisiert und in der Polymerbildung untersucht werden.

Als Vergleich könnten auch „konventionell“ mittels Eisen(III)chlorid, oxidativ gekuppelte Tricarbazolnetzwerke synthetisiert und in Bezug auf Morphologie und Porosität untersucht werden. Denn nach *Palma-Cando et al.*<sup>[76]</sup> weisen nasschemisch hergestellte Carbazolnetzwerke meist einen höheren Vernetzungsgrad als ihre elektropolymerisierten Pendants auf.

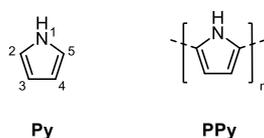
Aufgrund der Lage ihrer Energieniveaus könnten Polymernetzwerke aus planaren Tricarbazol-Derivaten eine Anwendung als Lochleiterschicht in Perowskit-Photovoltaikzellen finden.<sup>[150]</sup> Dazu könnten (dotierte und undotierte) Filme aus elektrochemisch generierten Netzwerken, oder auch unvernetzte Monomerfilme, eingesetzt werden.

### 3 Synthese und Elektropolymerisation von mehrfachfunktionellen Pyrrol-Derivaten

#### 3.1 Polypyrrol als leitfähiges Polymer

Angili *et al.* synthetisierten 1912 erstmals Polypyrrol. 50 Jahre später wurden die elektronischen Eigenschaften von dotiertem Polypyrrol (**PPy**) beschrieben.<sup>[2,151,152]</sup> Mittlerweile ist **PPy** eines der meist genutzten, organischen, leitfähigen Polymere in unserer Zeit. Im Zeitraum zwischen 1990 und 2005 wurden allein im Journal *Electrochimica Acta* mehr als 300 Artikel über die Anwendung und Eigenschaften von Polypyrrol veröffentlicht.<sup>[152]</sup> Aufbauend auf dem interessanten Redoxverhalten und der einfachen Prozessierung<sup>[153]</sup> kann **PPy** zu Nanodrähten mit einer Leitfähigkeit von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ <sup>[154]</sup> oder zu Ionenaustauscher-Materialien verarbeitet werden.<sup>[155,156]</sup> Zudem werden bei verschiedenen Dotierungsgraden elektrochrome Eigenschaften beobachtet.<sup>[157]</sup> Zusätzlich besitzt **PPy** (*Abbildung 54*) aufgrund seines elektronenreichen Charakters gute Adsorptionseigenschaften gegenüber Gasen,<sup>[158]</sup> Proteinen<sup>[159]</sup> und DNS-Molekülen.<sup>[160]</sup>

Ähnlich wie Poly(3,6-carbazol) lässt sich **PPy** über eine oxidative Homokupplung in den 2- und 5-Positionen darstellen, wozu beispielsweise Eisen(III)chlorid verwendet werden kann.<sup>[145,161]</sup> Eine weitere, weitverbreitete Variante ist die elektrochemische, oxidative Polymerisation.<sup>[162]</sup> Die C-C-Kupplung bei dieser Oxidation zweier Pyrrole (**Py**) findet in *ortho*-Position zum Stickstoff, also in 2 und 2'-Position, statt (*Abbildung 54*).



**Abbildung 54:** Pyrrol(**Py**) und Polypyrrol (**PPy**).<sup>[152]</sup>

**PPy** ist nicht toxisch oder biologisch aktiv<sup>[159,160]</sup> und eignet sich deshalb optimal für die Anwendung als Biosensor.<sup>[163]</sup> Beispielsweise konnten Enzyme, wie die Glucosehydrogenase, in Kombination mit Redox-Cofaktoren, wie Pyrrolochinolinchinon, in **PPy** durch Rotationsbeschichtung (engl. „spin coating“) eingebettet und immobilisiert und für die Glucose-Detektion eingesetzt werden. In einem Spannungsbereich zwischen

0 und 0,3 V vs. Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup> konnte ein Stromfluss in Anwesenheit von Glucose beobachtet werden.<sup>[164]</sup>

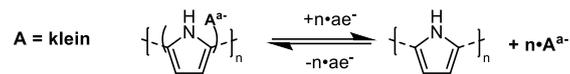
Durch die Einbindung des Enzyms in die Polypyrrol-Matrix wird der direkte Kontakt zur Metallelektrode verhindert, sodass keine Denaturierung durch eine Metall-Enzymwechselwirkung stattfinden kann. Das Polypyrrol dient damit sowohl als leitfähige Verbindung zur Elektrode als auch zur Immobilisierung der Sensorkomponente.<sup>[164]</sup> Zusätzlich zu dem Einbinden von Enzymen ist es möglich, ssDNS<sup>[165]</sup> oder Proteine als Sensor in eine Polymermatrix einzubetten.<sup>[166]</sup>

Neben dem Einsatz in der Sensorik ist Polypyrrol eines der vielversprechendsten Materialien für die Entwicklung von Superkondensatoren, welche sich durch eine schnelle Aufnahme und Abgabe von Ladung auszeichnen. Im Gegensatz zu Akkumulatoren bei denen die Spannungsabgabe unabhängig vom Ladungszustand konstant ist, ist die Spannungsabgabe von Superkondensatoren proportional zu der gespeicherten Ladungsmenge.<sup>[167]</sup>

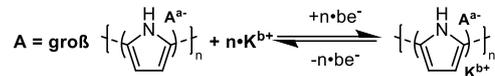
**PPy** wird unter anderem als Elektrodenmaterial in elektrochemischen, sogenannten „pseudo“-Kondensatoren verwendet. Im Gegensatz zu konventionellen Kondensatorelektroden wird hier zur Ladungsspeicherung nicht der Elektrolyt in das Elektrodenmaterial in Form einer Helmholtz-Doppelschicht<sup>[168]</sup> eingelagert, sondern die Beladung und Entladung der Elektroden unterliegen einer Redoxreaktion zwischen dem Elektrolyten und dem Elektrodenmaterial.<sup>[169]</sup>

In *Schema 21* ist dies schematisch an einem idealisierten Be- und Entladungsprozess dargestellt. Die Größe der Anionen (A<sup>a-</sup>) und Kationen (K<sup>b+</sup>), die als Dotanten fungieren, haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Be- und Entladung des Systems. Wird ein kleines Anion, wie Chlorid, Nitrat oder Perchlorat (*Schema 21A*) verwendet, sind diese maßgeblich für den Be- und Entladezyklus verantwortlich. Werden große Anionen, wie Polystyrolsulfonat verwendet, bestimmt das Kation maßgeblich die Be- und Entladeeigenschaften, wie es in *Schema 21B* dargestellt ist. Damit kann **PPy** sowohl als Kathode als auch als Anode eingesetzt werden.<sup>[156,170]</sup> Im Vergleich zu anderen leitfähigen Polymeren erreichen **PPy**-Derivate Dotierungsgrade und Leitfähigkeiten, die zu den höchsten literaturbekanntesten zählen und können am variabelsten mit einer großen Anzahl verschiedener Dotanten verwendet werden.<sup>[171]</sup>

**A) Geschwindigkeit ist anionenabhängig.**



**B) Geschwindigkeit ist kationabhängig.**



**Schema 21:** Lade- und Entladezyklus einer „pseudo“-Kondensatorelektrode auf Basis von Polypyrrol. **A)** Bei kleinen Anionen ist deren Beladung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. **B)** Bei großen Anionen ist die Beladung durch das Kation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.<sup>[169]</sup>

Zur besseren Einordnung ist die spezifische Kapazität von nicht modifiziertem **PPy** auf Aktivkohle im Vergleich zu anderen leitfähigen Polymeren in *Tabelle 4* abgebildet.

*Tabelle 4* zeigt, dass **PPy/AK** bei Verwendung von 0,5 M **Py** und 0,5 M  $\beta$ -**NSS** (Naphtalinsulfonsäure) als Elektrolyt moderat hohe spezifischen Kapazitäten erreicht.<sup>[172]</sup> Jedoch sind Systeme unterschiedlicher Elektrolyte und Lösungsmittel aufgrund unterschiedlicher Ionengrößen und Leitfähigkeiten schwer zu vergleichen.<sup>[173]</sup>

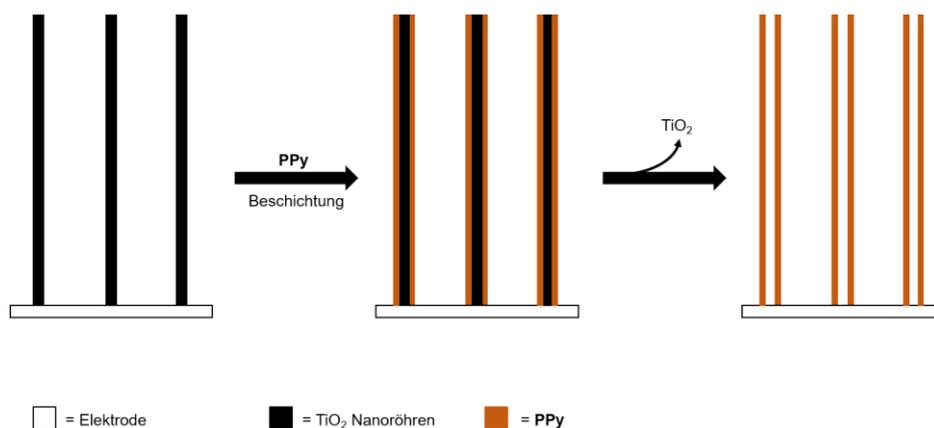
**Tabelle 4:** Spezifische Kapazitäten literaturbekannter Elektrodenmaterialien.<sup>[173]</sup> (AK = Aktivkohle,  $\beta$ -NSS = Naphtalinsulfonsäure, PC = Propylencarbonat)

Elektrodenmaterial	Elektrolyt	Spannung [V]	Spez. Kapazität [Fg <sup>-1</sup> ]
AK	1 M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> , PC	1,5	40
Graphit	1 M Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> , PC	3,0	12
Poly(3-methylthiophen)/MnO <sub>2</sub>	1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	381
<b>PPy/AK</b>	0,5 M Py, 0,5 M $\beta$ -NSS	0,9	345
PANI/MnO <sub>2</sub>	0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	715
PANI/AK	6 M KOH	0,9	588

Neben einer schnellen Be- und Entladung und der möglichst hohen spezifischen Kapazität eines Superkondensators muss für eine kommerzielle Nutzung auch eine lange Nutzungsdauer gewährleistet sein. Ein Problem dabei ist jedoch das Schwellverhalten von **PPy** während des Dotierungsprozesses.<sup>[174]</sup> Mit der Aufnahme und Einlagerung von Ionen in die Polymerstruktur wird eine Volumenzunahme beobachtet, wohingegen bei der

Abgabe von Ionen wiederum ein Rückgang des Polymervolumens beobachtet wird. Diese kontinuierliche Volumenveränderung beeinflusst im zeitlichen Verlauf die Leistungsfähigkeit des Materials.<sup>[174]</sup>

*Wang et al.* zeigten, dass kleinere Ionen in Kombination mit **PPy** eine höhere Zyklen-Lebensdauer ergaben, als es bei großen Ionen der Fall ist. Als Grund nennen sie das kleinere Schwellvolumen, welches eine geringe Auswirkung auf die Polymermorphologie haben sollte.<sup>[175]</sup> Je nach Zugänglichkeit der Pyrroleinheiten läuft der Dotierungsprozess lokal zentriert und nicht in der gesamten Polymerstruktur homogen ab.<sup>[176]</sup> Die daraus resultierende unregelmäßige Verformung kann zur Kontaktunterbrechung zwischen Metallelektrode und Elektrodenmaterial führen.<sup>[174]</sup> Auch kann das Schwellen mögliche Poren in der Struktur verschließen und somit nicht dotierbare Bereiche in der Polymerstruktur schaffen.<sup>[169]</sup> Im Grunde hängt die Leistungsfähigkeit eines **PPy**-basierten Kondensators von der Aufnahmefähigkeit und der Integrität der Polypyrrolstruktur ab. Um diese zu stärken, ist der Einsatz von möglichst gleichmäßigen porösen Strukturen ein Lösungsansatz. *Du et al.* beispielsweise beschichteten Titandioxid Nanoröhren mit **PPy**, wie in *Schema 22* zu erkennen ist. Anschließend entfernten sie die Nanoröhren chemisch und erhielten ein extrinsisch poröses **PPy**-Netzwerk mit einer Ladungsdichte von  $2,5 \text{ Ag}^{-1}$  und einer spezifischen Kapazität von  $23 \text{ Fg}^{-1}$ , wobei nach 1000 Zyklen die Kapazität auf 67 % des Ausgangswertes gesunken ist.<sup>[177]</sup>



*Schema 22: Bildung eines extrinsischen Polypyrrolnetzwerkes mittels TiO<sub>2</sub>-Nanoröhren.*<sup>[177]</sup>

Eine effektivere Möglichkeit ist die Beschichtung von Kohlenstoffnanoröhren, wie es *Chen et al.* publizierten.<sup>[178]</sup> Dabei polymerisierten sie auf Kohlenstoffnanoröhren mit einem Durchmesser von 70 nm eine Schicht aus **PPy** unter Verwendung von

Ammoniumpersulfat als Oxidationsmittel. Anschließend wurden durch Karbonisierung bei 900 °C die Nanoröhren mit dem Stickstoff aus dem **PPy** dotiert. Die erhaltene dotierten Nanofasern besitzen eine spezifische Kapazität von 202 Fg<sup>-1</sup> und eine Ladungsdichte von 1 Ag<sup>-1</sup>. Nach 3000 Zyklen ist die spezifische Kapazität lediglich auf 97 % des Ausgangswertes gesunken. Unter Verwendung von einer strukturgebenden Matrix, wie es hier der Fall ist, lässt sich die Lebensdauer, aber zu Lasten der Ladungsdichte, verlängern.<sup>[178]</sup>

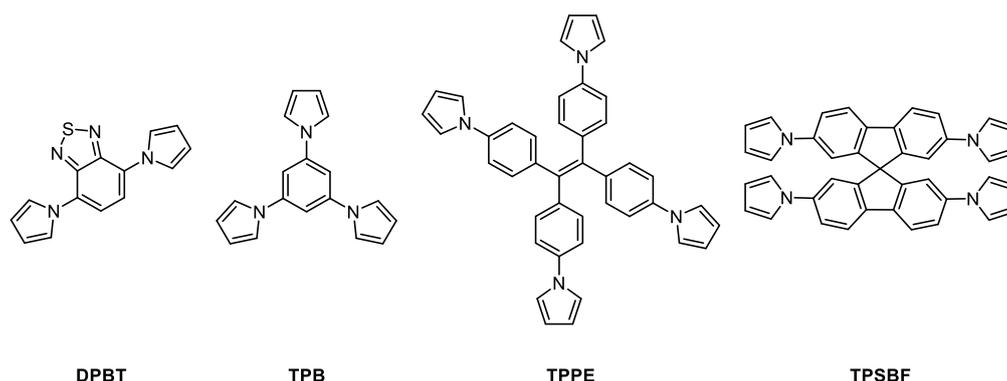
Mittlerweile wurde eine große Anzahl verschiedener Matrizen, wie SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel,<sup>[179]</sup> Graphenoxid,<sup>[180]</sup> oder Cellulosegel<sup>[181]</sup> in den Prozessierungsmethoden verwendet, um die Lebensdauer und die Kapazität von **PPy**-basierten Superkondensatoren zu verbessern. Im Fokus lag dabei stets eine möglichst hohe spezifische Oberfläche der Komposite, um eine Kontaktmaximierung zwischen Elektrolyten und **Py** sowie eine lange Beständigkeit der Be- und Entladezyklen zu gewährleisten.<sup>[169]</sup>

### 3.2 Motivation und Zielsetzung

Das zweite Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Implementierung von Polypyrrol-Bausteinen in Polymernetzwerke mit Hilfe von strukturgebenden Kerneinheiten.

Polypyrrol ist ein bedeutendes Elektrodenmaterial für die Entwicklung von Superkondensatoren, erfordert jedoch für lange Lebensdauern und hohe spezifische Kapazitäten oftmals aufwendige Prozessierungsmethoden.<sup>[177,178]</sup> Meist werden Strukturgeber, wie beispielsweise Kohlenstofffasern, als Grundgerüst für die Polypyrrol-basierten Komposite verwendet, um ein Netzwerk mit extrinsischer Porosität zu erhalten. Anstelle externer Konformitätsbildner sollen in dieser Arbeit, strukturgebende Kernmoleküle mit Pyrrol-Substituenten versehen und anschließend mittels Oxidation konventionell und elektrochemisch zu einem Polymernetzwerk umgesetzt werden. Ziel ist es, mikroporöse Netzwerke mit einer einheitlichen Porenverteilung und hohe spezifischer Oberfläche zu erhalten.<sup>[178]</sup>

In *Abbildung 55* sind die vier verschiedenen Pyrrol-Monomere dieser Arbeit abgebildet. Die vier verschiedenen Derivate können auf 2-, 3- oder 4-fach halogenierte Kernsegmente zurückgeführt werden. Die Kupplung zwischen Pyrrol und Kernsegment kann über eine C-N-Kreuzkupplungsreaktion aufgebaut werden. Vielversprechen ist der speziell für die C-N-Kupplung von sekundären Aminen entwickelte RuPhos-Palladiumkatalysator.<sup>[133]</sup>



**Abbildung 55:** Abbildung der Pyrrol-Derivate: 4,7-Di(1H-pyrrol-1-yl)benz[c][1,2,5]thiadiazole (DPBT), 1,3,5-Tri(1H-pyrrol-1-yl)benzol (TPB), 1,1,2,2-Tetra(4-(1H-pyrrol-1-yl)phenylethen (TPPE), 2,2',7,7'-Tetra(1-pyrrol-1-yl)-9,9'-spirobifluoren (TPSBF).

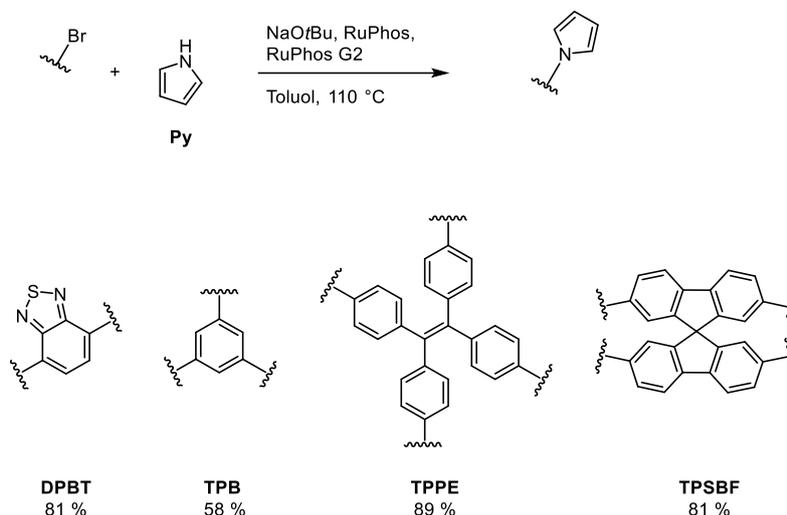
Pyrrrol kann konventionell und elektrochemisch in den 2- und 5-Position gekuppelt werden, sodass je Pyrroleinheit der Monomere zwei Verknüpfungspunkte geschaffen werden.

Die verschiedenen Polypyrrol-Netzwerke sollen dabei sowohl elektrochemisch als auch konventionell („nasschemisch“) mit Eisen(III)chlorid dargestellt werden. Anhand von Gassorptionmessungen und AFM-Aufnahmen sollen beiden Methoden verglichen und eine mögliche Anwendung in Kondensatoren diskutiert werden.

### 3.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.3.1 Synthese der Pyrrol-basierten Monomere

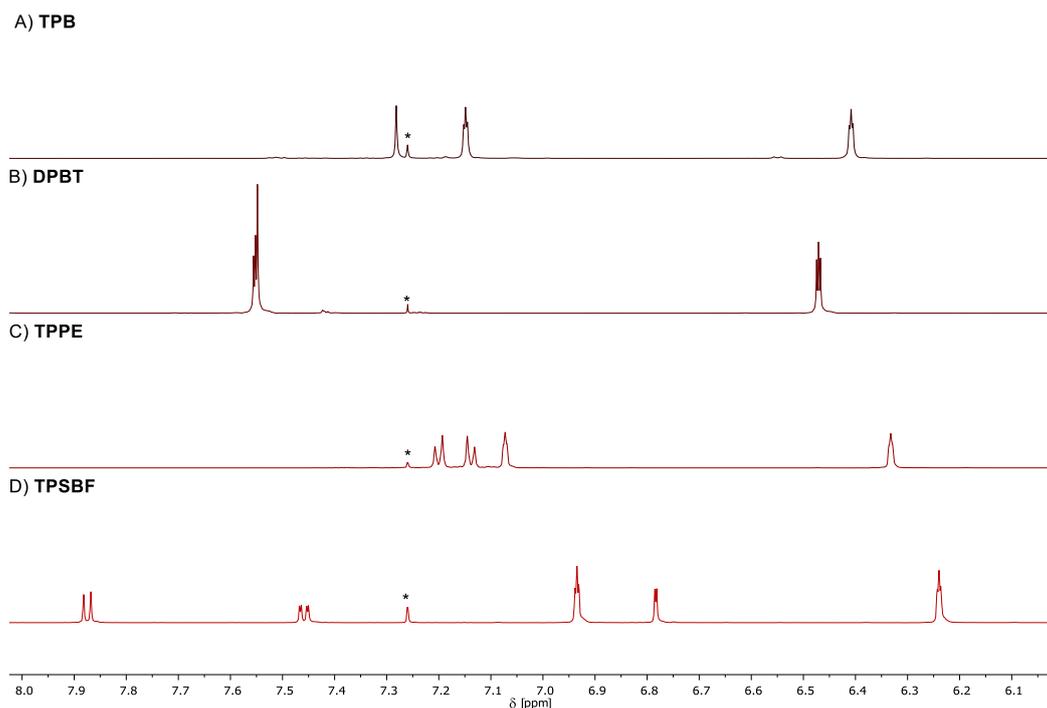
Die Synthese der verschiedenen Pyrrol-Derivate ist eine Einstufen-Synthese. Dazu ist in *Schema 23* die Synthese für verschiedenen Kernsegmente abgebildet.



**Schema 23:** Synthese der Pyrrol-Derivate.

Als C-N-Kupplungsmethode von halogenierten Arenen werden, besonders bei Herstellung von porösen Materialien, unter anderem Ullmann-Reaktionen bei hohen Temperaturen verwendet.<sup>[75,76]</sup> Aufgrund einer möglichen Autopolymerisation von Pyrrol bei hohen Temperaturen und das im Überschuss verwendete Kupfer wurden die Pyrrol-Monomere jedoch über eine Buchwald-Hartwig Kupplung<sup>[132]</sup> dargestellt. Der speziell für die Kupplung von sekundären Aminen entwickelte RuPhos-Palladium(0)-Katalysator minimiert dabei die Bildung möglicher Nebenprodukte.<sup>[139,182,183]</sup>

1,3,5-Tribrombenzol wurde kommerziell beschafft. Die drei weiteren halogenierten Kernsegmente wurden im Arbeitskreis Scherf zur Verfügung gestellt. Die Pyrrol-Monomere wurden in Ausbeuten zwischen 58 und 89 % erhalten. Der Erfolg der Reaktionen ist unter anderem <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (*Abbildung 56*) nachgewiesen worden. In der NMR-spektroskopischen Analyse zeigen die Spektren der Pyrrol-Monomere die zu erwartenden Signale (*Abbildung 56*).



**Abbildung 56:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Pyrrol-Derivate, A) *TPB*, B) *DPBT*, C) *TPPE*, D) *TPSBF*, in Chloroform- $d_1$ (\*) bei Raumtemperatur.

Eine Gemeinsamkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren vier pyrrolhaltigen Monomere (Abbildung 56A-D) sind die zwei für Pyrrol charakteristischen Triplets im Bereich von 6,2 bis 7,6 ppm. Die weiteren Signale der Spektren können den jeweiligen Wasserstoffen der Kernfragmente zugeordnet werden.

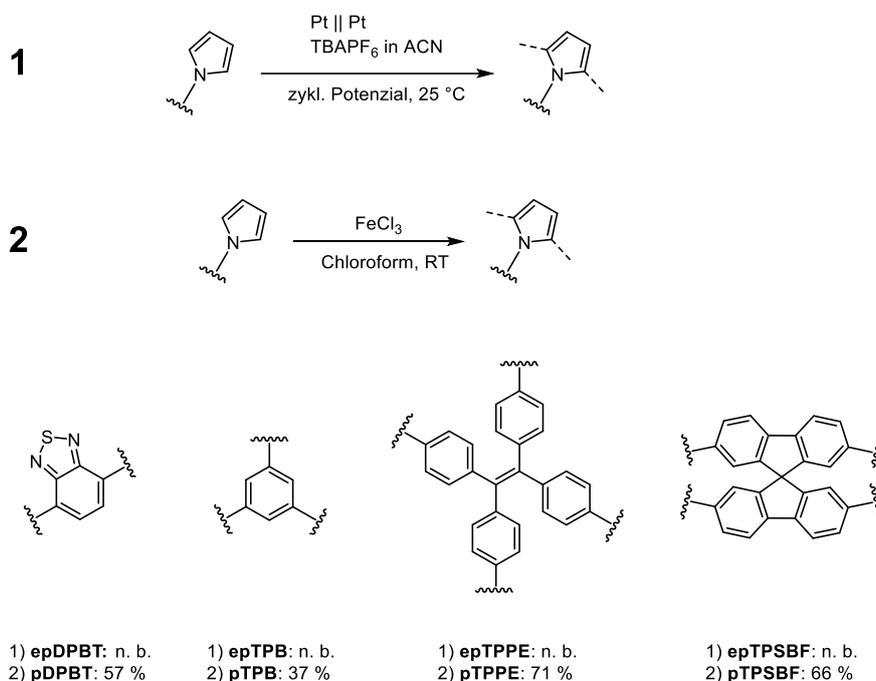
### 3.3.2 Synthese der Polypyrrolnetzwerke

Für die Synthese von Pyrrol-basierten Polymernetzwerken werden in dieser Arbeit zwei Methoden angewandt und miteinander verglichen. Zum einen sollen die pyrrolhaltigen Monomere elektrochemisch und zum anderen konventionell („nasschemisch“) mit Eisen(III)chlorid, jeweils oxidativ zu den Polymernetzwerken umgesetzt werden (Schema 24).

Zunächst wurden die elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen Monomere bestimmt, um den elektrochemischen Arbeitsbereich zu ermitteln. Es stellte sich heraus, dass für ein gleichmäßiges Filmwachstum eine Entladung des Systems nach jedem Zyklus notwendig ist.

Die elektrochemische Kupplung erfolgte cyclovoltammetrisch auf einer Platinelektrode (*Schema 24*) und präparative auf einer ITO-Glaselektrode. Alle vier Monomere bildeten dabei bräunliche Filme aus, die freistehend von der Elektrode abgelöst werden konnten. Eine chronoamperometrische Filmbildung wurde zunächst auch untersucht, aber aufgrund der unregelmäßigen Morphologie der Filme auf der ITO-Glaselektrode nicht weiterverfolgt.

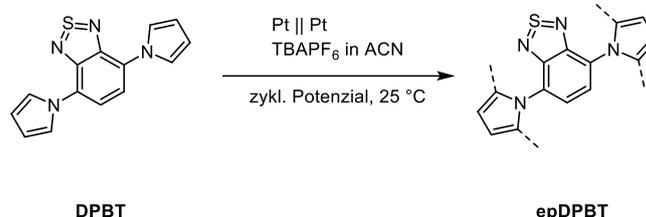
Alternativ zu der elektrochemischen Netzwerkbildung wurden die Monomere „konventionell“ über eine oxidative Polykondensation mit Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel in Chloroform zu einem Polymernetzwerk umgesetzt (*Schema 24*). Die dabei entstandenen Polymere wurden als unlösliches, bräunliches Pulver in Ausbeuten zwischen 37 und 71 % erhalten.



**Schema 24:** Synthese der Pyrrol-basierten Netzwerke. **1)** Oxidative Elektropolymerisation (Ausbeutenberechnung nicht möglich), **2)** konventionelle oxidative Polykondensation.

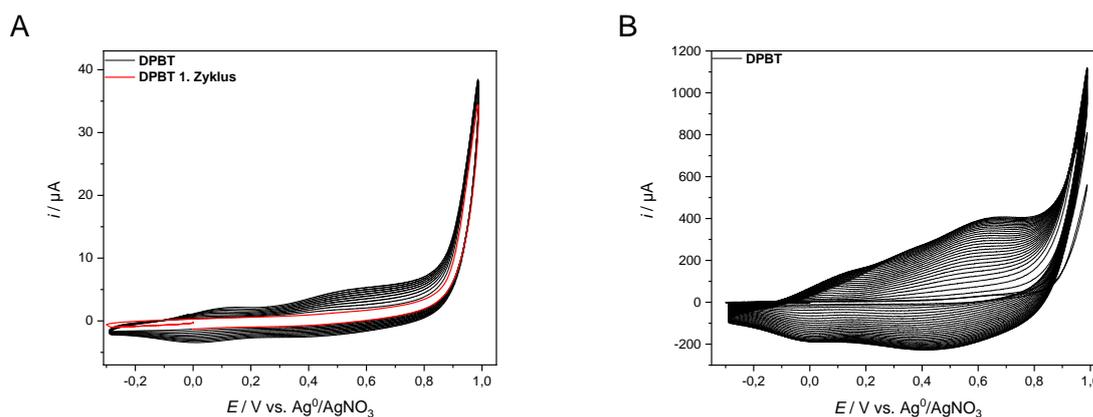
## Poly-di(pyrrol-1-yl)benzthiadiazole (pDPBT)

Zunächst konnte das zweifach **PPy**-substituierte **DPBT** an einer Platin-Scheibenelektrode in Acetonitril mit TBAPF<sub>6</sub> als Elektrolyt erfolgreich zum **epDPBT** umgesetzt werden (Schema 25)



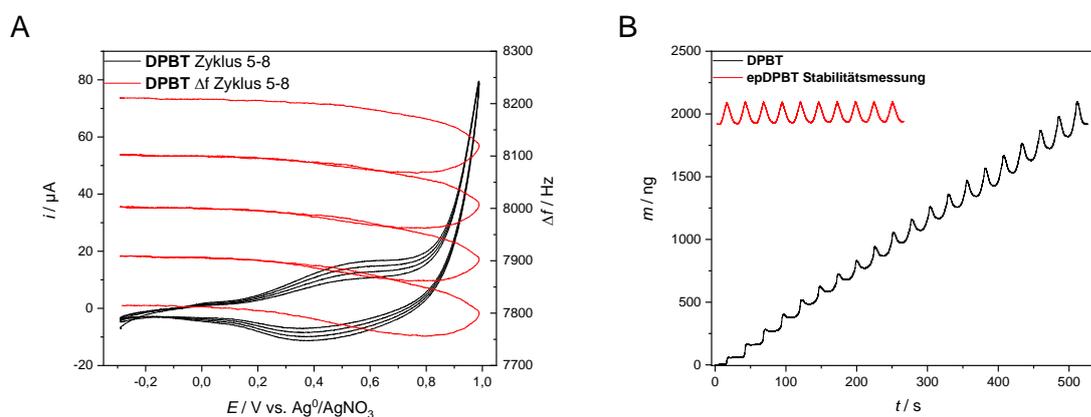
**Schema 25:** Oxidative, elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **DPBT** in ACN unter zyklischem Potenzialbedingungen.

Die Elektropolymerisation des **DPBTs** findet im Potentialbereich von  $-0,3$  bis  $1$  V statt. Die analytische Messung an der Platin-Scheibenelektrode (Abbildung 57A) bildete für den ersten Zyklus keinen Oxidationsspitzenstrom aus. Mit fortlaufender Zyklenzahl bildeten sich zudem zwei Oxidations- und Reduktionsspitzenstrompaare bei  $0,12$  und  $0$  V, sowie  $0,6$  und  $0,42$  V aus, welche auf zwei Schritte mit E-Mechanismen hindeuten. In der präparativen Filmbildung (Abbildung 57B) wurden die gleichen Parameter verwendet, wie bei den cyclovoltametrischen Messungen an den Platinelektroden. Auch hier bilden sich mit fortlaufender Zyklenzahl zwei Schritte mit E-Mechanismen aus.



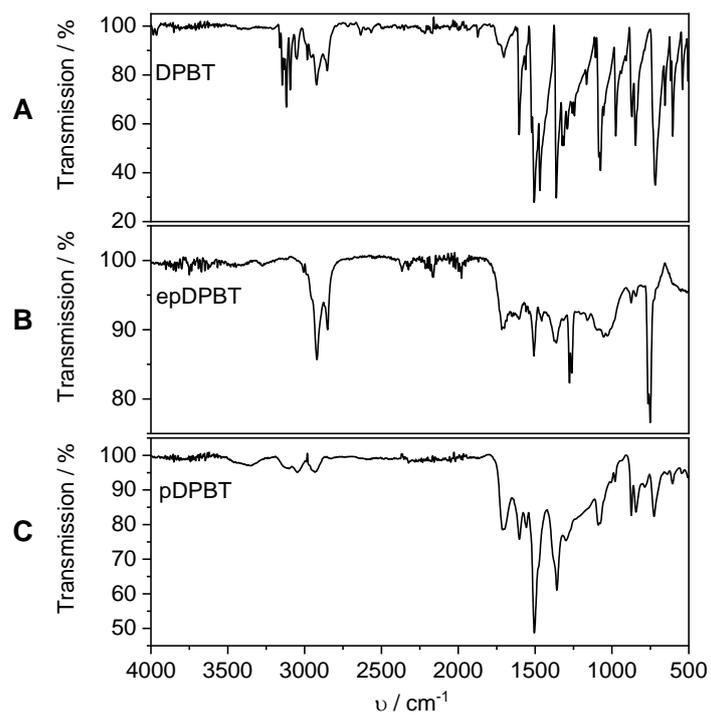
**Abbildung 57:** Elektropolymerisation des **DPBTs**. **A)** Analytische Messzelle mit Pt-Scheibenelektrode,  $c = 1$  mM in Acetonitril, TBAPF<sub>6</sub>,  $-0,3$ – $1$  V,  $0,1$  Vs<sup>-1</sup>. **B)** ITO-Elektrode,  $c = 1$  mM in Acetonitril, TBAPF<sub>6</sub>,  $-0,3$ – $1$  V,  $0,1$  Vs<sup>-1</sup>.

Die EQCM-Messung (*Abbildung 58B*) zeigt, wie auch bei **TBP** zuvor, einen linearen Masseanstieg des Films, mit proportional zur Zyklenzahl zunehmenden Masseoszillation. Aus der gravimetrischen Messung (*Abbildung 58A*) kann entnommen werden, dass der Masseaufbau ab einem Oxidationspotenzial von 0,3 V beginnt. Die EQCM-Messung eines **epDPBT**-Films in monomerfreier Lösung (*Abbildung 58B*, rot) weist ab dem ersten Zyklus eine Massestabilität des Filmes an der Platinelektrode über zehn Be- und Entladungszyklen auf.



**Abbildung 58:** Elektrochemische Analyse des Filmwachstums von **DPBT**. **A)** EQCM-Messung,  $c = 1 \text{ mM}$  in Acetonitril,  $TBAPF_6$ ,  $-0,3-1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 1 \text{ mM}$  in Acetonitril,  $TBAPF_6$ ,  $-0,3-1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

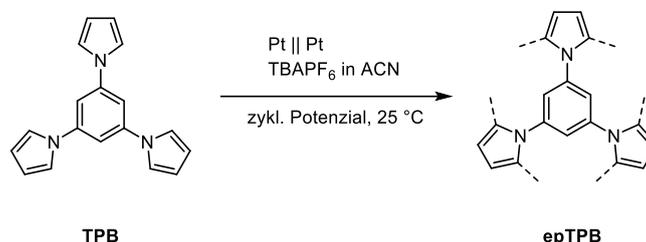
Im Folgenden werden die IR-Spektren des Monomers und der Polymernetzwerke diskutiert (*Abbildung 59*). In *Abbildung 59B* weist ein **epDPBT**-Film die markanten Schwingungsbanden des Polypyrrols bei  $2920 \text{ cm}^{-1}$  auf, welche vermutlich von der Benzothiadiazol-Gruppe herrührender Banden überlagern.<sup>[184]</sup> Zudem weisen beide Polymere eine Verbreiterung der Signale im „Fingerprint“-Bereiches auf. **pDPBT** (*Abbildung 59C*) zeigt außerdem eine Verbreiterung der Signale im Bereich zwischen  $2900-3400 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Ergebnisse weisen hier auf mögliche Strukturunterschiede hin, die durch die unterschiedlichen Polymerisationsmethoden hervorgerufen werden.



**Abbildung 59:** IR-Spektrum: A) *DPBT*-Monomer, B) *epDPBT* elektrochemisch generierter Polymerfilm, C) *pDPBT*, konventionell dargestelltes Polymer.

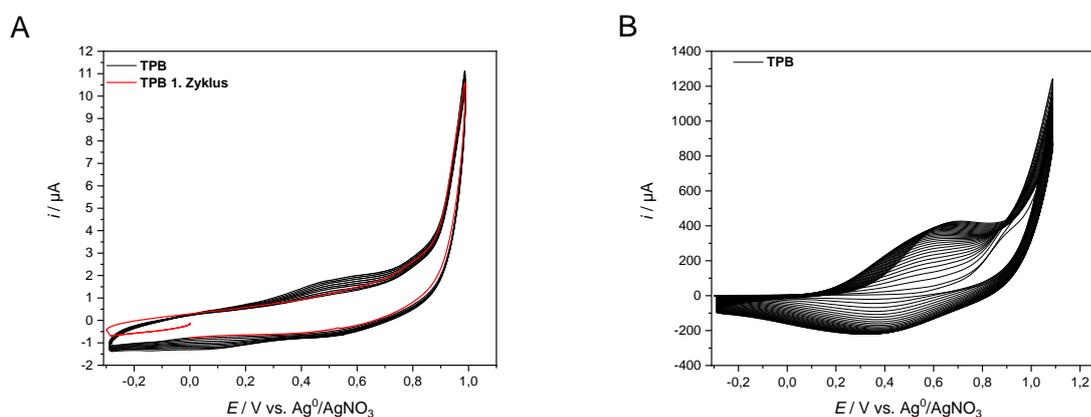
### Poly-tri(pyrrol-1-yl)benzol (pTPB)

Die Elektropolymerisation des dreifach **Py**-substituierten **TPB** zum **epTPB** erfolgte in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Elektrolyt. (Schema 26).



**Schema 26:** Oxidative, elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **TPB** in ACN unter zyklischem Potenzialbedingungen.

Das optimale Arbeitsfenster für die Netzwerkbildung des **epTPB** wurde für die Platinscheibenelektroden zwischen  $-0,3$  und  $1$  V ermittelt (Abbildung 60 A). Im ersten Zyklus deutet sich ein Oxidationsspitzenstrom bei  $0,52$  V mit einem Reduktionsspitzenstrom bei  $0,34$  V an. Die Oxidationsströme bei etwa  $1$  V zeigen den Ablauf einer chemischen Reaktion. Mit steigender Zyklenzahl ist eine Zunahme des Stromflusses, ein Zeichen für das Abscheiden von leitfähigem Material auf der Elektrode und eine zunehmende Ausprägung des Oxidationssignals um  $0,53$  V zu beobachten.<sup>[68]</sup> Zusätzlich wird ein Reduktionsspitzenstrom-Peak bei etwa  $0,05$  V ausgebildet.



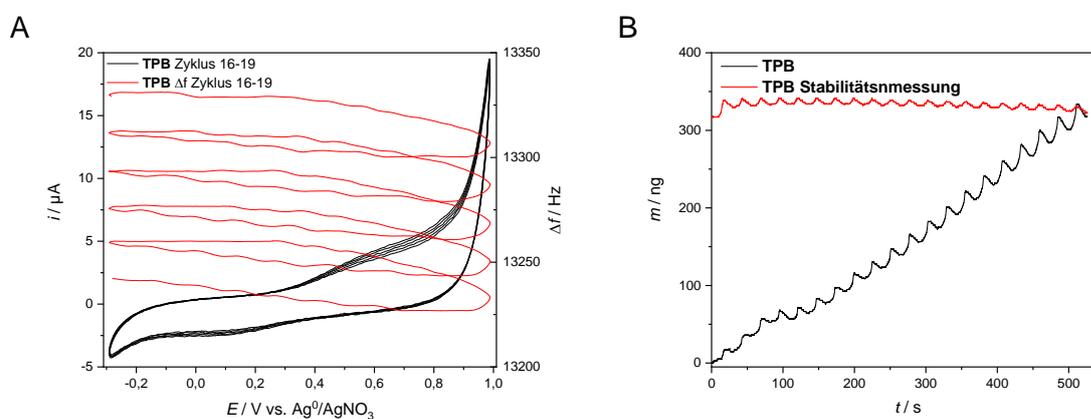
**Abbildung 60:** Elektropolymerisation des **TPBs**. **A)** Analytische Messzelle mit Pt-Scheibenelektrode,  $c = 1$  mM in Acetonitril,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3$ – $1$  V,  $0,1$   $\text{Vs}^{-1}$ . **B)** ITO-Glaselektrode,  $c = 15$  mM in Acetonitril,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3$ – $1,1$  V,  $0,1$   $\text{Vs}^{-1}$ .

Die präparative Filmbildung wurde auf einer ITO-Glaselektrode durchgeführt (Abbildung 60B). Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Arbeitselektroden, (zum Beispiel bezüglich Überpotenziale) wurde der Arbeitsbereich an der Elektrode auf

–0,3 bis 1,1 V erweitert. Im Gegensatz zur analytischen Messung prägt sich mit steigender Zyklenzahl der breite Peak für den reduktiven Spitzenstrom bei 0,35 V aus. Zudem ist eine zunehmende Ausprägung des Oxidationsspitzenstroms bei 0,71 V zu erkennen. Anders als bei der analytischen Messung nimmt die Stromstärke nicht stetig zu, sondern konvergiert zu einem Grenzwert.

In der EQCM-Messung ist ab dem vierten Zyklus ein linearer Masseanstieg bis zu einer Masse von 317 ng zu beobachten (*Abbildung 61B*, schwarz). Auffällig sind zudem ausgeprägte Masseoszillationen in den einzelnen Zyklen, was auf ein ausgeprägtes Be- und Entladen (Dotieren/ Dedotieren) des Netzwerkes zurückzuführen ist. Zur genaueren Betrachtung ist in *Abbildung 61A* die Frequenzänderung des Quarzkristalls in Abhängigkeit vom Potentials zusammen mit den zugehörigen Cyclovoltammogrammen, beispielhaft für Zyklus 16-19, abgebildet. Dabei ist ein Masseaufbau ab einem Potenzial von circa 0,3 V, an der Frequenzänderung zu erkennen.

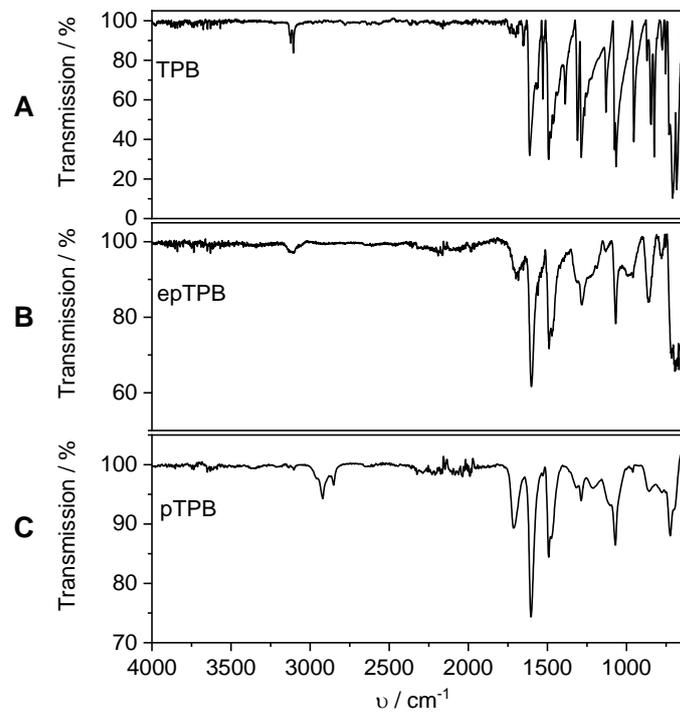
In *Abbildung 61 B* (blau) ist der Massenverlauf für einen **epTPB**-Film in monomerfreier Lösung über 20 Zyklen auf der Platinquartzkristall-Elektrode dargestellt. Dabei nimmt die Masse nach einer moderaten Zunahme im ersten Zyklus über die 20 Zyklen langsam ab und deutet auf elektrochemische Instabilität des Films hin.



**Abbildung 61:** Elektrochemische Analyse des Filmwachstums von **TPB**. **A)** EQCM-Messung,  $c = 1 \text{ mM}$  in Acetonitril,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3-1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 1 \text{ mM}$  in Acetonitril,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3-1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

Die gebildeten Polymernetzwerke wurden zudem mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Im „Fingerprint“-Bereich ist nach der Polymerisation sowohl für den elektrochemisch erzeugten Film als auch für das „konventionell“ hergestellte Polymerpulver eine Verbreiterung der Signale zu erkennen. Auch bei **pTPB** ist

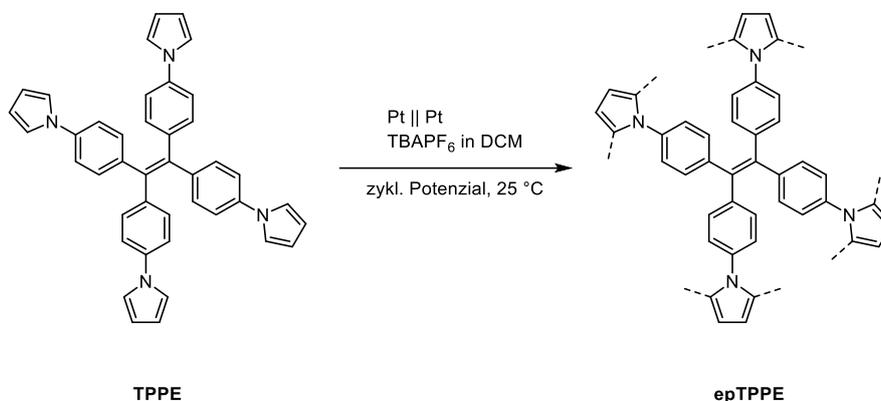
insbesondere eine Verbreiterung der CH-Streckschwingungen, die charakteristisch für **PPy** ist,<sup>[184]</sup> im Vergleich zum Monomer zu erkennen. **epTPB** zeigt für die CH-Streckschwingung nur schwach ausgeprägte Signale. Diese Unterschiede in den IR-Spektren zwischen den beiden Polymernetzwerken weist unter anderem auf mögliche strukturelle Unterschiede hin, beispielsweise des Vernetzungsgrades.



**Abbildung 62:** IR-Spektrum: **A)** *TPB*-Monomer, **B)** *epTPB* elektrochemisch generierter Polymerfilm, **C)** *pTPB*, konventionell dargestelltes Polymer.

### Poly-tetra(-pyrrol-1-yl)phenylethen (pTPPE)

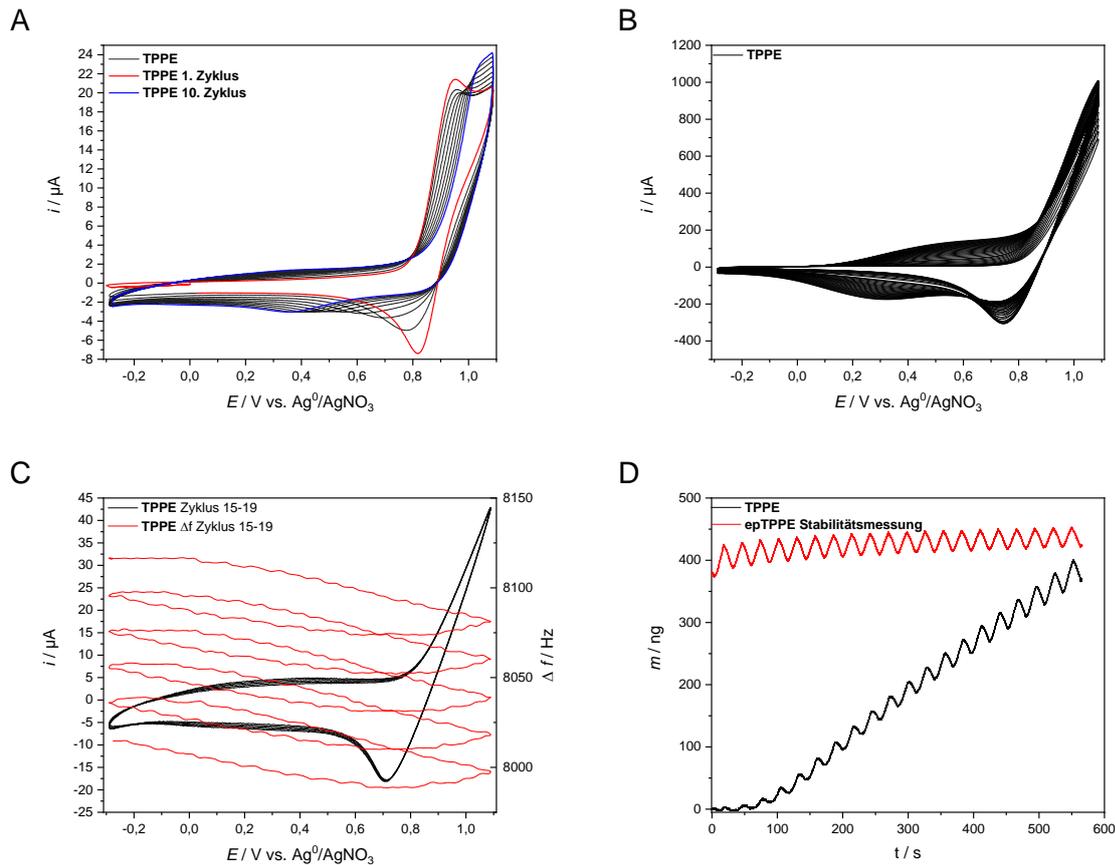
Das tertärfunktionelle Monomer **TPPE** wurde elektrochemisch in Dichlormethan zu dem Polymernetzwerk **epTPPE** umgesetzt (Schema 27).



**Schema 27:** Oxidative, elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **TPPE** in ACN unter zyklischem Potenzialbedingungen.

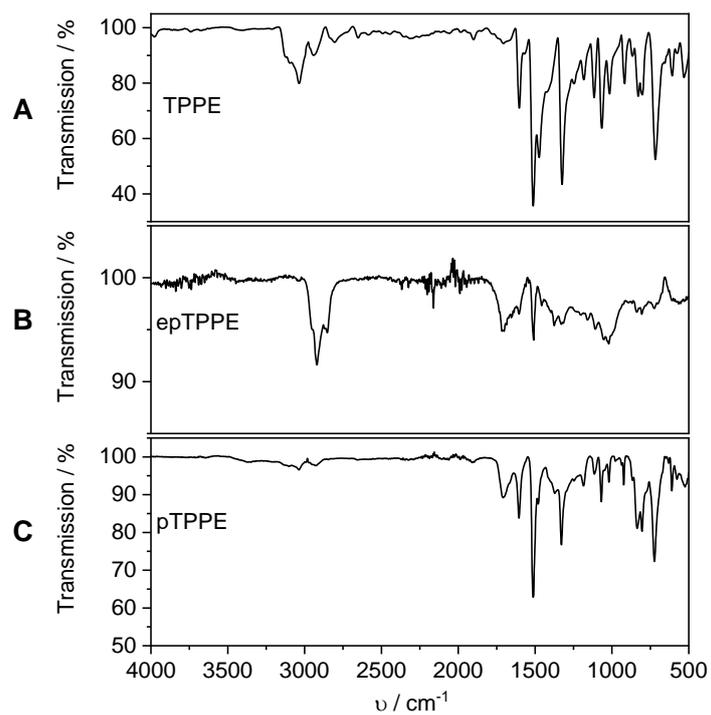
Filmbildung für das **TPPE**-Monomer wurde an der Platinscheibenelektrode im Bereich von  $-0,3$  bis  $1,1$  V beobachtet (Abbildung 63A). Im ersten Zyklus (rot) ist dabei ein stark ausgeprägter Oxidationsspitzenstrom bei  $0,95$  V und der dazugehörige Reduktionsspitzenstrom bei  $0,82$  V zu erkennen, welche bis zum zehnten Zyklus (blau) in der Intensität abnehmen. Stattdessen baut sich ein Oxidationsspitzenstrom-Peak bei circa  $1$  V mit dem Reduktionssignal bei etwa  $0,37$  V auf. Für die präparative Filmbildung auf der ITO-Glaselektrode (Abbildung 63 B) konnte identische Arbeitsfenster im Bereich zwischen  $-0,3$  bis  $1,1$  V ermittelt werden, wie auch in der analytischen Zelle benutzt. Im Gegensatz zur analytischen Messung ist das Oxidationsspitzenignal bei circa  $0,95$  V hier nicht zu beobachten.

Aus der gravimetrischen Messung (Abbildung 63D, schwarz) wird deutlich, dass erst ab dem vierten Zyklus ein kontinuierlich wachsender Film auf der Elektrode abgeschieden wird. Auch beim **TPPE** werden mit steigender Zyklenzahl stärker ausgeprägte Massenoszillationen während der einzelnen Zyklen beobachtet. Im Gegensatz zu den vorher vermessenen Pyrrol-Monomeren ist in der gravimetrischen Messung (Abbildung 63C) ein Massezunahme des Films schon ab einem Potential von etwa  $0$  V zu erkennen. Eine vollständige Massestabilität des **epTPPE** Films (Abbildung 63D, rot) stellt sich erst nach circa 12 Zyklen ein, wie an der leichten Massezunahme bei der Vermessung der Filme in monomerfreier Lösung zu sehen ist.



**Abbildung 63:** Elektropolymerisation des **TPPEs**. **A)** Analytische Messzelle mit Pt-Scheibenelektrode,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3-1,1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** ITO-Glaselektrode,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3-1,1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **C)** EQCM-Messung,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3-1,1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **D)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3-1,1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

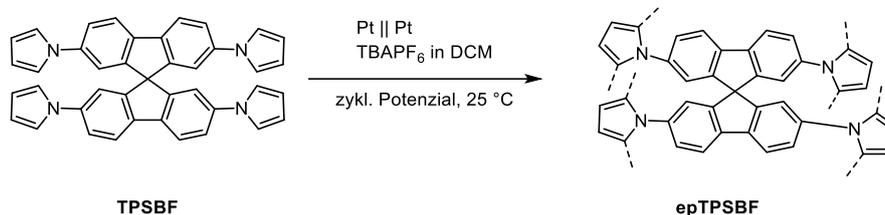
Nach der Elektropolymerisation zeigt ein **epTPPE**-Film im IR-Spektrum (*Abbildung 64*), wie auch das **epDPBT** zuvor, markante für **PPy** charakteristische CH-Streckschwingungsbanden bei  $3102$ ,  $3037$  und  $2927 \text{ cm}^{-1}$  von hoher Intensität. „Konventionell“ hergestelltes **pTPPE** hingegen zeigt im gleichen Bereich breite Signale geringer Intensität. Im „Fingerprint“-Bereich weist ein **epTPPE**-Film eine Verbreiterung der Banden im Verhältnis zum Monomer auf. Auch hier weisen die IR-Spektren der Polymernetzwerke **pTPPE** und **epTPPE** auf eine unterschiedliche Struktur der Netzwerke hin. Grund dafür könnte beispielsweise ein unterschiedlicher Vernetzungsgrad sein.



**Abbildung 64:** IR-Spektrum: **A)** TPPE-Monomer, **B)** epTPPE elektrochemisch generierter Polymerfilm, **C)** pTPPE, konventionell dargestelltes Polymer.

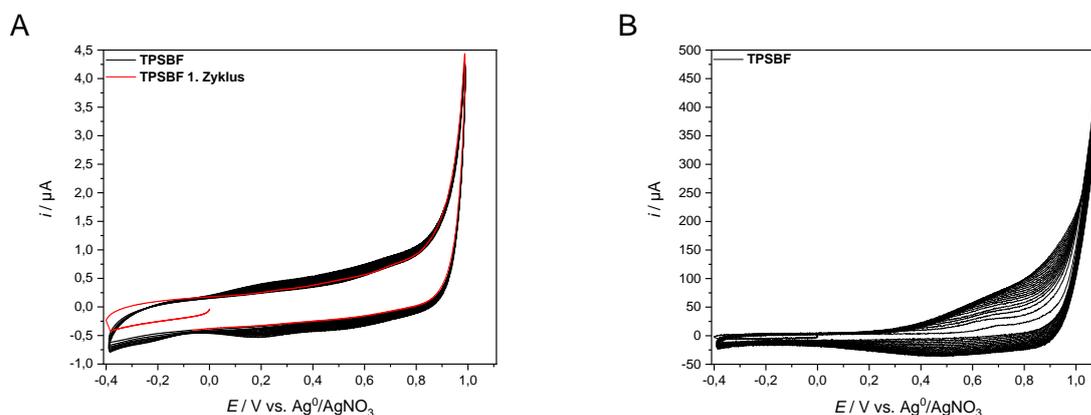
### Poly-2,2',7,7'-tetra(1H-pyrrol-1-yl)-9,9'-spirobifluoren (epTPSBF)

Zuletzt wurde das vierfach funktionalisierte Pyrrol-Monomer **TPSBF** elektrochemisch zum **epTPSBF** gekuppelt (Schema 28).



**Schema 28:** Oxidative elektrochemische Kupplungsreaktion des Monomers **TPSBF** in DCM unter zyklischem Potenzialbedingungen.

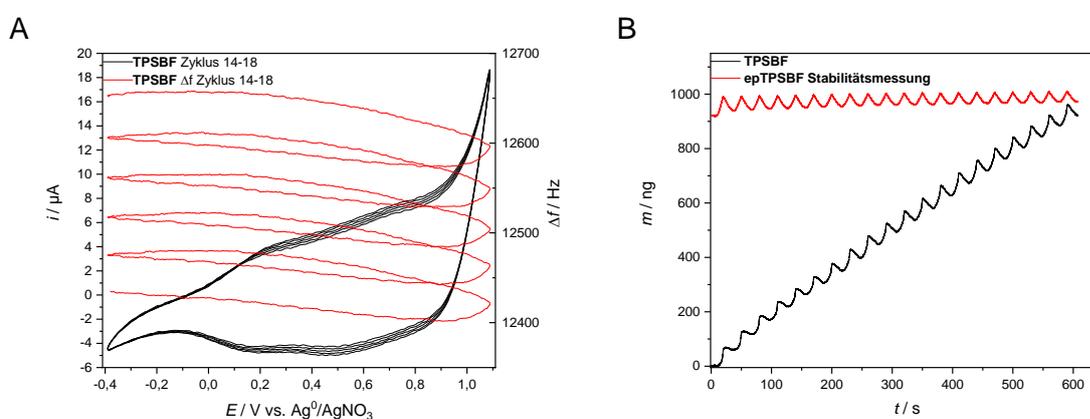
Für das Spirobifluoren-Derivat wurde ein Arbeitsbereich zwischen  $-0,4$  bis  $1,0$  V ermittelt (Abbildung 65A). **TPSBF** bildet erst mit steigender Zyklenzahl einen breiten Oxidations- und Reduktionspitzenstrom bei  $0,21$  und  $0,22$  V aus. Zudem ist eine Stromflusszunahme zur Arbeitsbereichsgrenze von  $1$  V zu erkennen. Das breite Oxidation- und Reduktionssignalpaar spricht für eine Überlagerung mehrerer Elektronentransferprozesse, die im Netzwerk stattfinden.<sup>[64]</sup> **TPSBF** bildet mit zunehmender Zyklenzahl einen Film zunehmender Dicke aus, was durch die Zunahme des Stromflusses mit steigender Zyklenzahl deutlich wird.<sup>[68]</sup>



**Abbildung 65:** Elektropolymerisation des **TPSBFs**. **A)** Analytische Messzelle mit Pt-Scheibenelektrode,  $c = 1$  mM in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3$ – $1$  V,  $0,1$   $\text{Vs}^{-1}$ . **B)** ITO-Glaselektrode,  $c = 15$  mM in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3$ – $1,1$  V,  $0,1$   $\text{Vs}^{-1}$ .

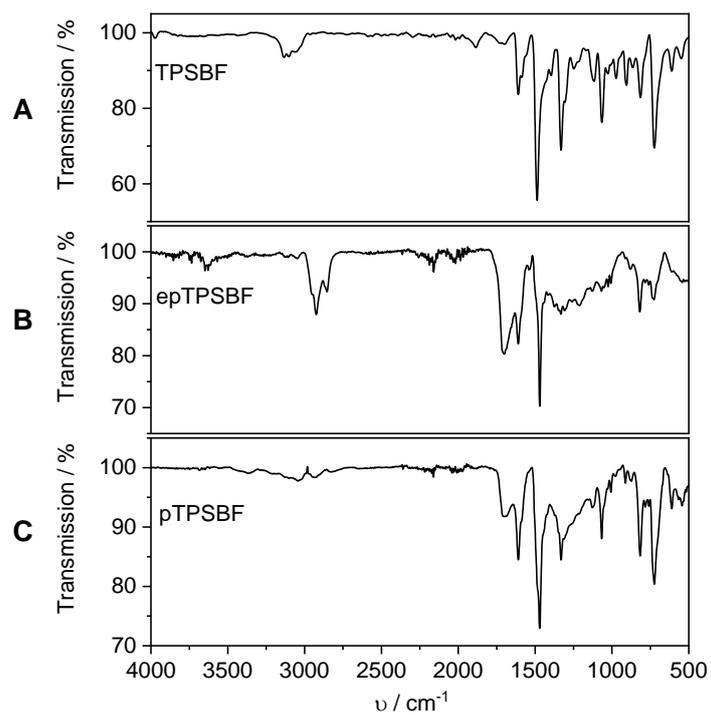
Bei der präparative Filmbildung (*Abbildung 65B*) auf der ITO-Elektrode zeigt sich ein schwach ausgeprägter Oxidationsspitzenstrom bei etwa 0,76 V mit zugehörigem Reduktionssignal bei 0,46 V.

Die gravimetrische Messung in (*Abbildung 66D*) zeigt den linearen Masseaufbau in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Anhand der Relation zwischen Cyclovoltammogramm und potenzialabhängiger Frequenzänderung (*Abbildung 66C*) ist eine Massenzunahme ab einem Oxidationspotential von circa 0,1 V zu erkennen. Die Überlappung der Frequenzverläufe und die Masseoszillationen in der gravimetrischen Messung belegen die zunehmende Ioneneinlagerung, was, wie bei den anderen Netzwerken, auf ein ausgeprägtes Be- und Entladen (Dotieren/Dedotieren) des Netzwerkes hinweist.



**Abbildung 66:** Elektrochemische Analyse des Filmwachstums von **TPSBF**. **A)** EQCM-Messung,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3-1,1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ . **B)** Massezunahme 20 Zyklen,  $c = 1 \text{ mM}$  in Dichlormethan,  $\text{TBAPF}_6$ ,  $-0,3-1,1 \text{ V}$ ,  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ .

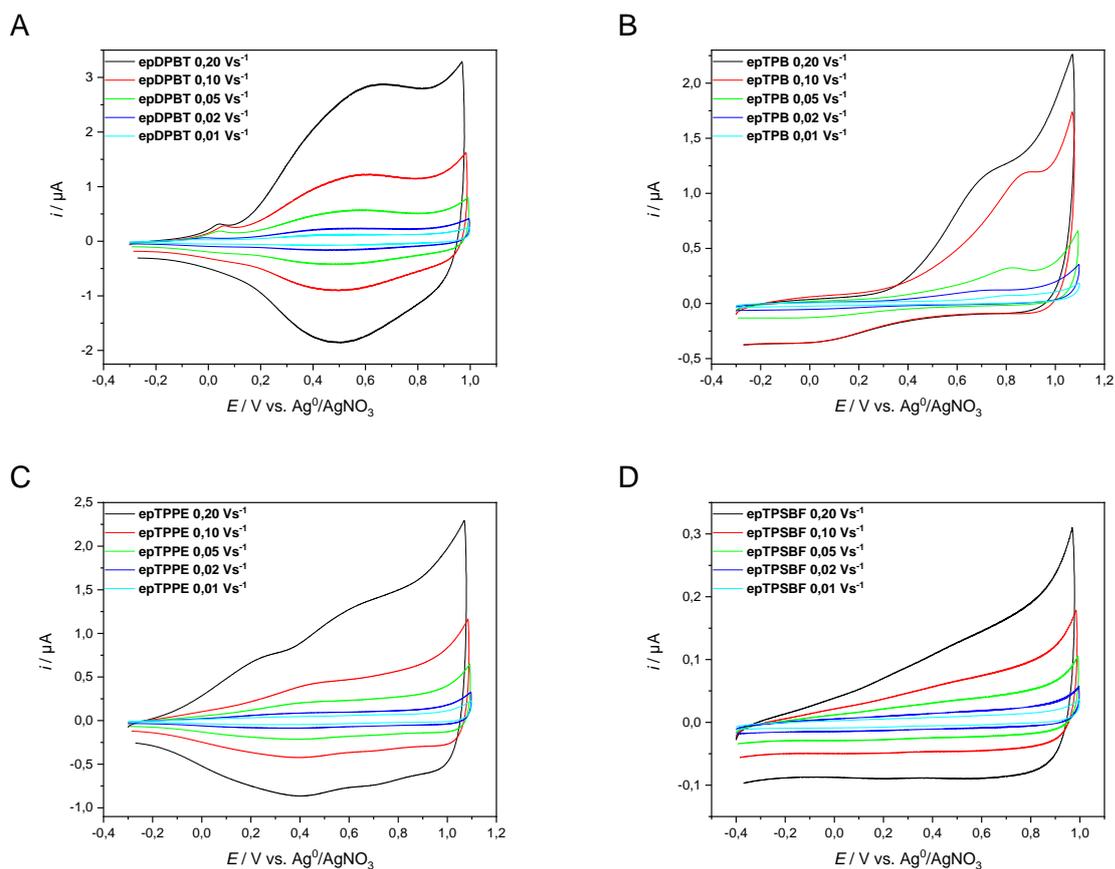
Die IR-Spektren der Polymernetzwerke (*Abbildung 67*) weisen auch hier auf Strukturunterschiede zwischen elektropolymerisiertem und „konventionell“ dargestelltem Polymernetzwerk hin. Der **epTPSBF**-Film zeigt markante **PPy**-Signale und eine verbreiterten „Fingerprint“-Bereich, im Gegensatz zum **pTPSBF** mit schwachen Streckschwingungssignalen im Bereich um  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 67:** IR-Messung: **A)** *TPSBF*, **B)** *epTPSBF* elektrochemisch generierter Polymerfilm, **C)** *pTPSBF*, konventionell dargestelltes Polymer.

### 3.3.3 Optische und Physikalische Eigenschaften

In der *Abbildung 68* ist die Relation zwischen Stromfluss und Vorschubspannung dargestellt, um eine Aussage über die Stabilität und der elektrischen Leitfähigkeit der elektropolymerisierten Pyrrol-Netzwerke tätigen zu können. Bis auf das **epTPB** weisen die Polypyrrolnetzwerke **epDPBT**, **epTPPE** und **epTPSBF** eine lineare Korrelation zwischen Stromfluss und Vorschubspannung auf. Das ist eine typische Eigenschaft von stabilen Filmen mit einer diffusionsunabhängigen Leitfähigkeit.<sup>[137]</sup> Das **epTPB** weist hingegen bei einer Vorschubspannung von  $0,2 \text{ Vs}^{-1}$  und  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$  einen Stromfluss mit ähnlicher Intensität besonders im reduktiven Bereich auf. Zudem weicht die Messung bei einer Vorschubspannung von  $0,1 \text{ Vs}^{-1}$  deutlich von der linearen Änderung der Oxidationsspitzenströme bei Variation der Vorschubspannung ab. Somit kann keine endgültige Aussage über die Stabilität der **epTPB**-Filme getätigt werden.

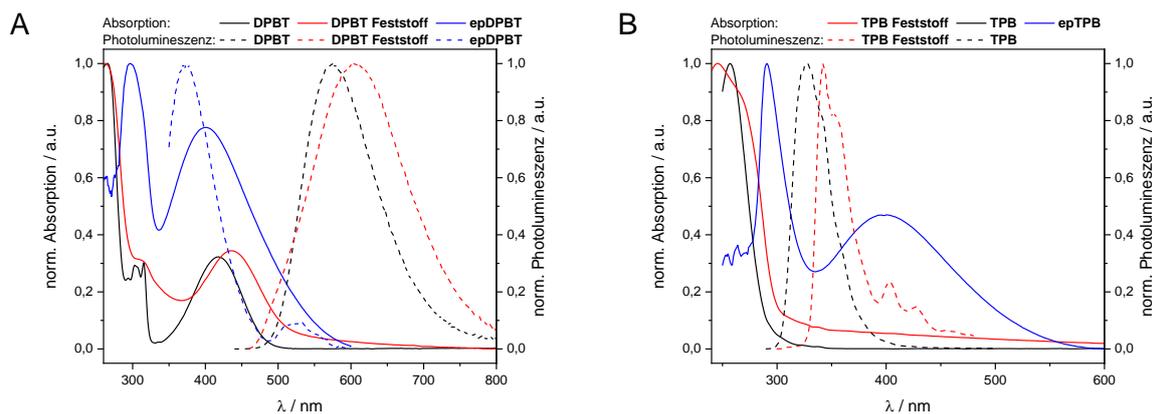


**Abbildung 68:** Cyclovoltammometrische Untersuchung der Polymerfilme an der Platinscheibenelektrode mit TBAPF<sub>6</sub> bei verschiedenen Vorschubspannungen. A: **epDPBT**, B: **epTPB**, C: **epTPPE**, D: **epTPSBF**.

*Abbildung 69* und *Abbildung 70* zeigen die UV/VIS-Absorptions- und Emissionsspektren der Pyrrol-Monomere und der elektrochemisch generierten Polymernetzwerke.

Das Lösungs-Absorptionsspektrum von **DPBT** weist ein Maximum bei 267 nm mit zwei Schultern bei 303 und 315 nm, sowie ein weiteres Nebenmaximum bei 419 nm auf (*Abbildung 69B*). Im Vergleich dazu zeigt der Feststoff ähnliche Absorptionsbanden bei einem Maximum von 266 nm mit Schulter bei 313 nm, jedoch ist das Nebenmaximum nach 436 nm bathochrom verschoben. In den Photolumineszenzspektren ist für **DPBT** in Chloroform eine Bande mit einem Maximum bei 574 nm und im Feststoff eine Bande bei 606 nm zuerkennen. Der elektrochemisch erzeugte **epDPBT**-Film zeigt ein Absorptionsmaximum bei 298 nm und ein Maximum bei 401 nm, welches wahrscheinlich auf das **PPy**-System zurückzuführen ist. **PPy** absorbiert im langwelligeren Bereich bei etwa 446 nm.<sup>[185]</sup> Die Konjugationslänge eines Systems ist dabei von großer Bedeutung, denn je größer die effektive Konjugationslänge, desto weiter ist die Absorption bathochrom verschoben.<sup>[186]</sup> Bei **epTPB** hingegen liegen die **PPy**-Ketten wahrscheinlich entweder in kürzeren Kettensegmenten vor oder sind durch Rotation einzelner Pyrrole in der Konjugation unterbrochen, sodass die Absorption hypsochrom verschoben ist.<sup>[187]</sup> Im Photolumineszenzspektrum zeigt der **epDPBT**-Film ein Maximum bei 373 nm und eine weitere Bande mit geringerer Intensität bei 531 nm. Durch die Überlagerung der Absorptions- und PL-Spektren kann hier von einer dualen Fluoreszenz ausgegangen werden, bei denen die einzelnen Segmente im Netzwerk, also das **PPy** und das Kernsegment voneinander unabhängig emittieren. So kann die erste Emissionsbande bei 373 nm dem Benzothiadiazol-Segment und die zweite Bande bei 531 nm **PPy**-Strängen zugeordnet werden.<sup>[188]</sup>

**TPB** weist sowohl als Feststoff bei 250 nm als auch in Lösung bei 257 nm ein, für Arensysteme charakteristisches, Absorptionssignal (*Abbildung 69A*).<sup>[189]</sup> Das Lösungs-PL-Spektrum weist ein Maximum bei 328 nm und eine Schulter bei 341 nm auf. Im Vergleich dazu ist im Feststoff das Photolumineszenzmaximum bathochrom zu 342 nm verschoben, mit weiteren Maxima bei 354, 403, 427 und 455 nm. Der **epTPB**-Film zeigt eine schmale Absorptionsbande mit einem Maximum bei 291 nm und einem weiteren Maximum bei 400 nm, welches auf das **PPy**-System zurückzuführen ist. Auch hier wird die Absorption des **PPy**-Segment, wahrscheinlich aufgrund ihrer Kürze oder der strukturelle Unordnung, hypsochrom verschoben.<sup>[187]</sup>

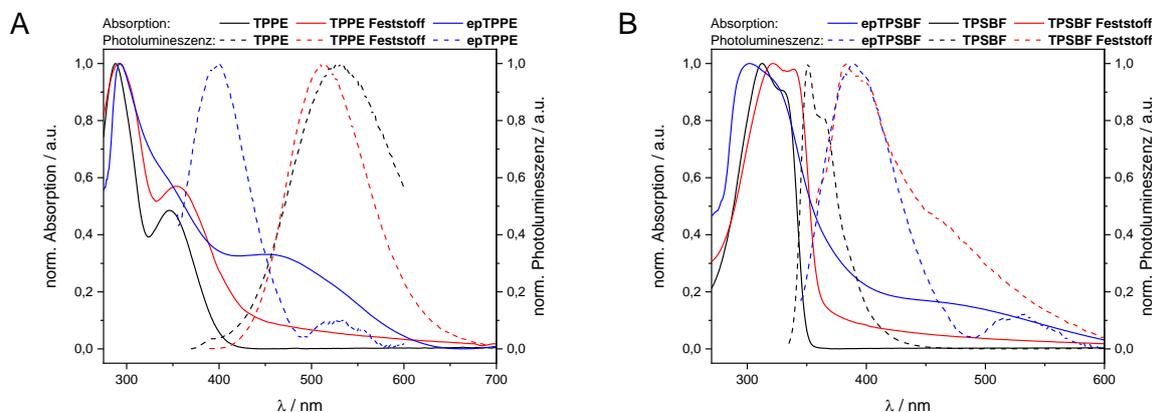


**Abbildung 69:** Normierte Absorptions- und Photolumineszenzspektren. **A)** DPBT in Chloroform (schwarz), DPBT als Feststoff auf Quarzglas (rot), epDPBT auf ITO-Glas (blau), **B)** TPB in Chloroform (schwarz), TPB als Feststoff auf Quarzglas (rot), epTPB auf ITO-Glas (blau).

Das Lösungs-Absorptionsspektrum von **TPPE** weist Maxima bei 287 nm sowie 348 nm und als Feststoff Maxima bei 293 nm beziehungsweise 365 nm auf (*Abbildung 70A*). Auch die Photolumineszenzspektren von **TPPE** in Lösung und als Feststoff sind mit einer jeweils breiten Emissionsbande bei 532 und 510 nm sehr ähnlich. Nach der elektrochemischen Vernetzung zeigt der **epTPPE**-Film Absorptionsmaxima bei 293 nm (Schulter bei 344 nm) und 454 nm, das längerwellige Maximum entspricht in etwa der literaturbekannten Absorption von **PPy**.<sup>[185]</sup> Durch die Vergrößerung der Kernstruktur scheint die effektive Konjugationslänge der **PPy**-Ketten, im Vergleich zu **epDPBT** und **epTPB**, vergrößert zu werden. Das PL-Spektrum des Films zeigt Maxima bei 399 und 533 nm mit einer Schulter bei 560 nm. Auch hier kann, ähnlich wie bei dem **epDPBT** von einer dualen Fluoreszenz ausgegangen werden, wobei das erste Maximum dem Kernsegment und das längerwellige Maximum den **PPy**-Segmenten zugeordnet werden kann.

**TPSBF** weist in Chloroform Absorptionsmaxima bei 312 und 330 nm auf (*Abbildung 70B*). Das PL-Spektrum dazu zeigt ein PL-Bande bei 350 nm mit einer Schulter bei 365 nm. Als Feststoff zeigt **TPSBF** eine Absorptionsbande bei 322 nm mit einer Schulter bei 339 nm. Im Photolumineszenzspektrum ist ein Maximum bei 385 nm mit Schultern bei 399 und 465 nm zu erkennen. Der elektrochemisch dargestellte **epTPSBF**-Film weist ein Absorptionsmaximum bei 301 nm mit Schultern bei 321 sowie im langwelligen Bereich bei 467 nm für die **PPy**-Segmente auf.<sup>[185]</sup> Das Photolumineszenz-Spektrum des **epTPSBF**-Films zeigt Maxima bei 390 nm mit Schulter bei 401 nm, sowie eine langwellige

Emissionsbande bei 533 nm. Auch hier deutet das Emissionsverhalten auf eine duale Fluoreszenz hin, bei denen das Kernsegment bei 390 nm und das **PPy**-Segment bei 533 nm unabhängig voneinander emittieren.



**Abbildung 70:** Normierte Absorptions- und Photolumineszenzspektren. **A)** **TPPE** in Chloroform (schwarz), **TPPE** als Feststoff auf Quarzglas (rot), **epTPPE** auf ITO-Glas (blau), **B)** **TPSBF** in Chloroform (schwarz), **TPSBF** als Feststoff auf Quarzglas (rot), **epTPSBF** auf ITO-Glas (blau).

Aus den optischen Spektren kann in erster Linie aufgrund der dualen Fluoreszenz geschlossen werden, dass die Kernstrukturen vor allem einen strukturbildenden Effekt auf das Polymernetzwerk ausüben. Die langwelligeren Absorptions-Eigenschaften spiegeln die Bildung von **PPy**-Bausteinen wider. Dabei werden für die vierfach Pyrrol-substituierten Monomere, **TPPE** und **TPSBF**, **PPy**-Segmente mit längerer effektiver Konjugationslänge gebildet.

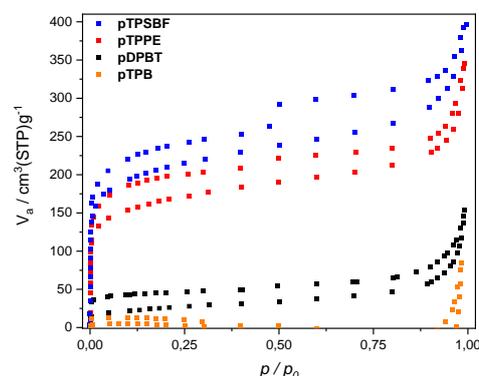
Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden Sorptionsisothermen gemessen und nach IUPAC klassifiziert (*Abbildung 71*).<sup>[146]</sup> Aus der Adsorption kann die spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller bestimmt und mittels NLDFT-Kalkulation der mittlere Porendurchmesser ( $d$ ) berechnet werden (*Tabelle 5*).

**pTPB** (gelb) zeigte kein auswertbares Sorptionsverhalten. Aufgrund dieses Ergebnisses konnten keine spezifischen Oberflächen bestimmt und keine Klassifizierung nach IUPAC erfolgen.

Für **pDPBT** (schwarz) kann ein Sorptionsverhalten im Sinne einer „pseudo“ Typ-II-Isotherme<sup>[190]</sup> zugeordnet werden, mit einer schnellen Sättigung der Adsorption bei niedrigen Partialdrücken und einem leichten Anstieg bei den höheren Partialdrücken, was auf eine geringe Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung hindeutet.<sup>[190]</sup> Aus der BET-

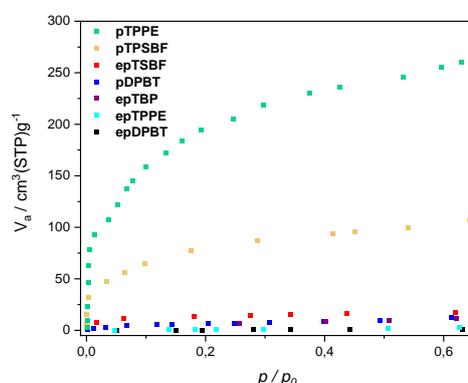
Kalkulation ergibt sich eine spezifische Oberfläche von  $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , aus der NLDFT-Kalkulation ein mittlerer Porendurchmesser von  $2,5 \text{ nm}$ . Damit kann das Polymernetzwerk als mesoporös klassifiziert werden.

**pTPPE** (rot) und **pTPSBF** (blau) weisen beide einen starken Anstieg des adsorbierten Gas-Volumens im niedrigen Partialdruckbereich und einer anschließenden Sättigung auf. Im höheren Partialdruckbereich zeigen beide Isothermen eine Zunahme des adsorbierten Volumens auf, sodass auch hier auf eine geringe Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkung geschlossen werden kann. Deshalb werden die Isothermen jeweils einem „pseudo“ Typ-II zugeordnet.<sup>[146]</sup> Aus der Adsorptionsisotherme wurde für das **pTPPE** eine spezifische Oberfläche von  $697 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und ein recht hoher mittlerer Porendurchmesser von  $3,5 \text{ nm}$  bestimmt. Für **pTPSBF** wurde eine spezifische Oberfläche von  $748 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und einen mittleren Porendurchmesser von  $3,15 \text{ nm}$  ermittelt. Beide Netzwerke können auch als vorwiegend mesoporös bezeichnet werden. Die Desorptionsisotherme der beiden Polymernetzwerke zeigen im Bereich des relativen Drucks von  $0,5$  eine abfallende Schulter, die nach *Sing et al.* einer H3-Hysterese entsprechen.<sup>[147,190]</sup> Dieser Sprung ist auf eine nicht rigide Struktur des Adsorbens und die dadurch resultierende Destabilisation der kondensierten Phase bei einem bestimmten Druck zurückzuführen. Damit weist das Adsorbens durch die Adsorption des Adsorptivs ein Schwellverhalten auf, das den Zugang zu den bei niedrigeren Drücken verschlossenen Poren ermöglicht. Bei der Desorption werden bei einem definierten Druck diese Poren verschlossen und geben das Adsorptiv frei.<sup>[191]</sup>



**Abbildung 71:** Gassorptionsisothermen der Polypyrrolnetzwerke. Sorptiv:  $N_2$ ; **pDPBT**(schwarz), **pTPPE**(rot), **pTPSBF**(blau), **pTPB**(orange).

In *Abbildung 71* sind die Adsorptionsisothermen der elektrochemisch und „konventionell“ polymerisierten Polypyrrolnetzwerke dargestellt. Durch den geringeren Dampfdruck von Krypton kann, im Fall der elektropolymerisierten Netzwerke, eine weitaus geringere Menge an Adsorbens vermessen werden.<sup>[76]</sup> Jedoch ist eine Messung nur bis zu einem Partialdruck von 0,6 möglich, da Krypton bei der verwendeten Temperatur von 77 K oberhalb dieses Druckbereiches kondensiert. Die Adsorptionsmessungen der elektrochemisch generierten Filme können jeweils dem Typ-II zugeordnet werden. Die daraus resultierenden spezifischen Oberflächen liegen teilweise unter den vom Hersteller angegebenen Toleranzen und werden deshalb in *Tabelle 5* in Klammern dargestellt.



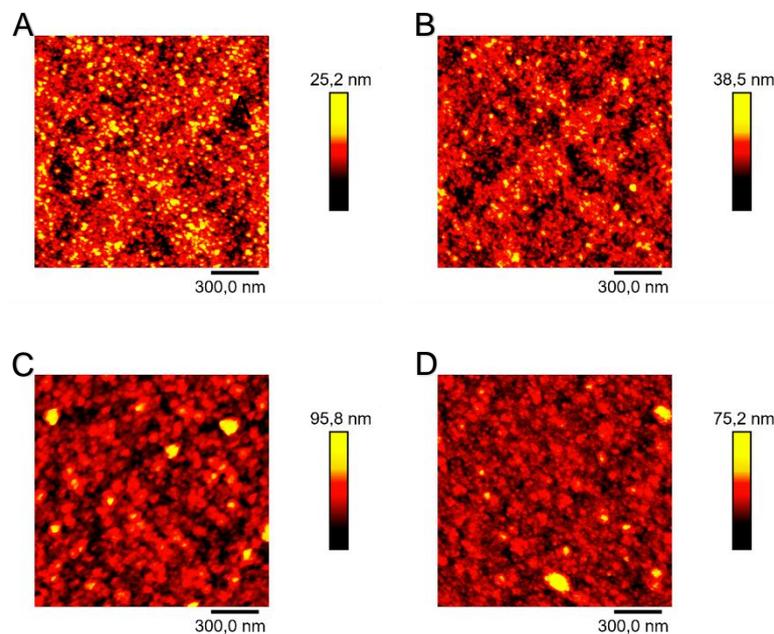
**Abbildung 72:** Gassorptionsisothermen der Polypyrrolnetzwerke. Sorptiv: Kr; **epTPB** (lila), **epDPBT** (schwarz), **pDPBT** (blau), **epTSBF**(rot), **pTPSBF** (gelb), **epTPPE**(türkis), **pTPPE** (grün).

**Tabelle 5:** Spezifische Oberfläche der Pyrrol Derivate.

Bezeichnung	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ ] ( $\text{N}_2$ )	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ ] (Kr)	Porendurchmesser [nm]
<b>epTPB</b>	n. b.	(28)	2,5
<b>pTPB</b>	n. b.	n. b.	n. b.
<b>epDPBT</b>	n. b.	(<2)	n. b.
<b>pDPBT</b>	90	(31)	2,5
<b>epTPPE</b>	n. b.	(5)	n. b.
<b>pTPPE</b>	697	947	3,5
<b>epTPSBF</b>	n. b.	(64)	n. b.
<b>pTPSBF</b>	748	384	3,1

Mit Krypton als Adsorptiv weist **pTPPE** eine spezifische Oberfläche von  $947 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und **pTPSBF** eine spezifische Oberfläche von  $384 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  auf. Die konventionell dargestellten Polymere weisen höhere spezifische Oberflächen auf als die elektrochemisch dargestellten Netzwerke. Dies könnte auf eine höhere Vernetzungsdichte zurückzuführen sein.<sup>[76]</sup> In *Kapitel 3.3.2* wurden bereits in den IR-Spektren strukturelle Unterschiede zwischen den konventionell und elektrochemisch dargestellten **PPy**-Netzwerken festgestellt. Die Sorptionsspektren unterstützen diese Beobachtung nun.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopie dargestellt (*Abbildung 73*). Die aus den Messungen resultierenden Rauheiten und Schichtdicken werden gesondert dazu in *Tabelle 6* dargestellt.



**Abbildung 73:** AFM-Aufnahmen der **PPy**-Derivate. A) **epTPB**, B) **epDPBT**, C) **epTPPE**, D) **epTPSBF**.

Jedes der elektrochemisch hergestellten **PPy**-Netzwerke bildet die, für elektrochemisch dargestellten Netzwerke charakteristischen, sphärischen Morphologie aus.<sup>[192]</sup> **epTPB** und **epDPBT** weisen die glatteren Oberflächen mit Rauigkeiten von etwa 3 bis 4 nm auf. **epTPPE** und **epTPSBF** weisen größere Rauigkeiten von 7 bis 11 nm auf. **epTPB** und **epDPBT** erreichten Schichtdicken zwischen 47 und 63 nm während die Schichtdicken für **epTPPE** und **epTPSBF** zwischen 95 und 130 nm liegen (*Tabelle 6*).

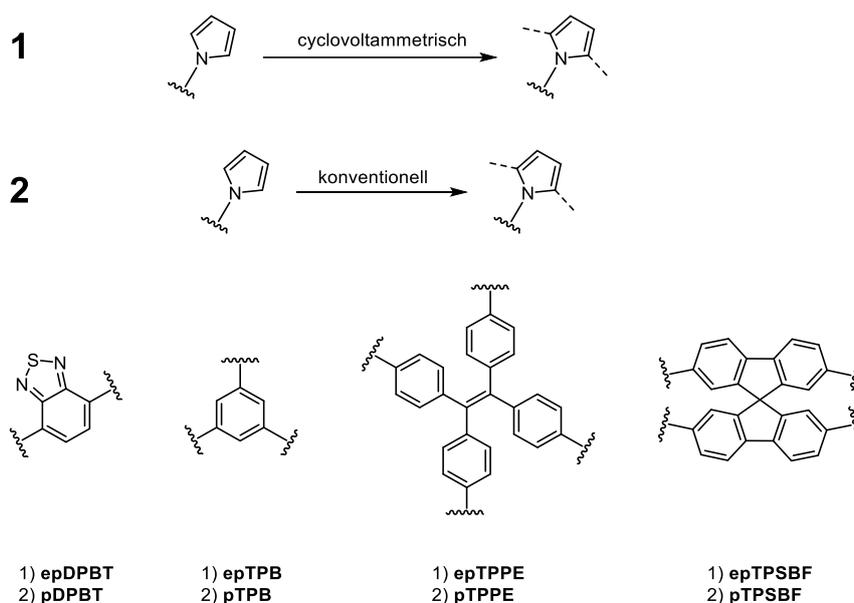
**Tabelle 6:** Rauheit und Schichtdicke der Polymerfilme.

	<b>Rauigkeit [nm]</b>	<b>Schichtdicke [nm]</b>
<b>epDPBT</b>	4	58–63
<b>epTPB</b>	3	47–55
<b>epTPPE</b>	11	95–102
<b>epTPSBF</b>	7	126–130

**TPPE** und **TPSBF** basierten **PPy**-Netzwerke sind für eine Anwendung als Superkondensatoren am vielversprechendsten, da sie polykondensiert hohe spezifische Oberflächen und in Lösung ein stabiles Be- und Entladeverhalten aufweisen. Wie schon in *Kapitel 3.3.2* beschrieben, sind weitere Messungen erforderlich, um eine mögliche Eignung für Anwendung in Kondensatoren zu bestätigen.

### 3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese der Pyrrol-Monomere **DPBT**, **TPB**, **TPPE** und **TPSBF** konnte erfolgreich über eine C-N-Kreuzkupplung realisiert werden. Anschließend konnten die Pyrrol-Monomere erfolgreich elektrochemisch zu freistehenden Filmen umgesetzt oder oxidativ zu einem Pulver polykondensiert werden (*Schema 29*).



**Schema 29:** Zusammenfassung der Darstellungsmöglichkeiten der Polypyrrol-Derivate.

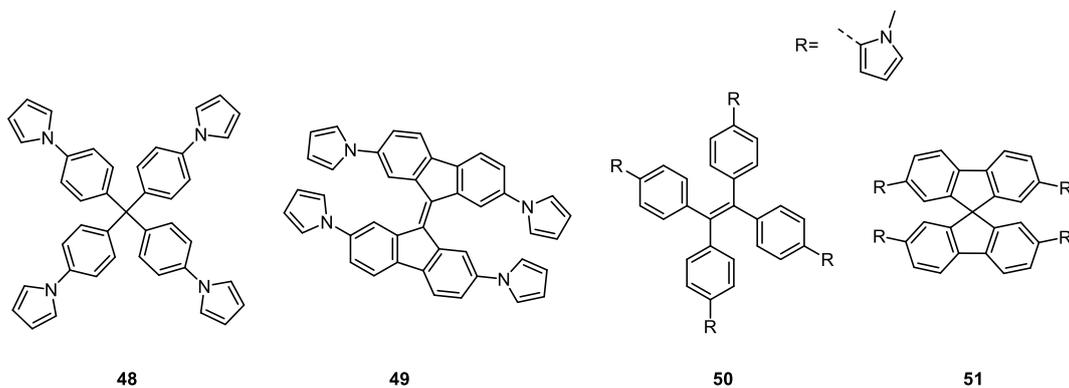
Die elektrochemisch hergestellten Polymerfilme zeigen in den cyclovoltammetrischen Messungen ein gleichmäßiges Filmwachstum auf verschiedenen Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Mit Ausnahme des **epTPBs** wiesen die Polymerfilme eine diffusionsunabhängige Leitfähigkeit und eine stabile Beschichtung der Elektroden auf. Zudem bildeten die elektropolymerisierten **PPy**-Derivate glatte, von der Elektrode ablösbare Filme aus. In den Adsorptionsmessungen wiesen die Filme jedoch aufgrund eines geringen Vernetzungsgrades keine Porosität auf und sind deshalb als nichtporös zu klassifiziert.

Die oxidativ, „konventionell“ polykondensierten **PPy**-Derivate wurden mit Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel dargestellt. **pDPBT**, **pTPPE** und **pTPSBF** können anhand der Adsorptionsmessungen als mesoporös klassifiziert werden.<sup>[146]</sup> Auffällig sind die Werte des **pTPSBF** mit einer spezifischen Oberfläche von 748(N<sub>2</sub>) und 384(Kr) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> sowie des **pTPPE** von 697(N<sub>2</sub>) und 947(Kr) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. In der Stickstoffsorptionsmessung

weisen **pTPPE** und **pTPSBF** ein Schwellverhalten auf, was durch eine Stufe in der Desorptionsmessung zu erkennen ist und als H3-Hysterese klassifiziert werden kann.<sup>[190]</sup>

Für eine mögliche Anwendung als Superkondensator könnten die beiden Polypyrrol-Derivate **pTPPE** und **pTPSBF** genauer betrachtet werden. Sie weisen, „konventionell“, also nasschemisch dargestellt, eine hohe spezifische Oberfläche auf und zeigen als elektrochemische dargestellte Polymerfilme ein reversibles Be- und Entladeverhalten. Jedoch muss zunächst die spezifische Kapazität bestimmt und mittels galvanostatischer Messung der Be- und Entladevorgang des Netzwerkes genauer untersucht werden. Erst durch eine abschließende Messung in einer Testzelle kann das Anwendungspotenzial der vernetzten Polypyrrole-Materialien genauer beleuchtet werden.

Des Weiteren könnten alternative, starre Kernstrukturen eingebaut werden (*Abbildung 74*). Da vierfach funktionalisierte Kernstrukturen die vielversprechenderen Ergebnisse geliefert haben, könnten Monomer **48** mit Tetraphenylmethan (**TPM**) oder Monomer **49** mit Bifluoryliden als Kernbaustein verwendet werden. Außerdem wäre auch ein Einbau von Pyrrol-Substituenten in 2-Position an vierfach funktionelle Kernbausteine vielversprechend (**50, 51**), da ähnliche Strukturen, auf Thiophen-Basis, mikroporöse Netzwerke nach Elektropolymerisation ausbilden.<sup>[68]</sup>



**Abbildung 74:** Alternative Pyrrol-Monomere für die Elektropolymerisation beziehungsweise „konventionelle“, oxidative Polykondensation zu **PPy**-Netzwerken.

## **4 Experimenteller Teil**

### **4.1 Allgemeine Methoden**

#### **4.1.1 Verbrauchsmaterialien**

##### **Chemikalien und Lösungsmittel**

Alle verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien sowie Lösungsmittel wurden von den Firmen abcr GmbH, Thermo Fischer Scientific, chemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Deutero GmbH, Merck KGaA, TCI Deutschland GmbH, VWR International GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

##### **Dünnschichtchromatographie (DC)**

Für die DC wurden Kieselgelplatten ALUGRAM® SIL G/UV 254 0,2 mm der Firma Macherey-Nagel in Kombination mit einer UV-Lampe bei 254 beziehungsweise 366 nm und einschlägigen Anfärbemethoden wie Iod, Kaliumpermanganat-Lösung und saure Vanillin-Lösung verwendet.

##### **Präparative Säulenchromatographie**

Für die Säulenchromatographie wurde, je nach Anwendung, das Kieselgel Geduran® Si60 (0,063-0,200 mm) der Firma VWR International GmbH oder das Kieselgel, 0,035-0,070 mm, 60 A der Firma Fischer Scientific GmbH verwendet. Je nach Verfügbarkeit wurde das Flash-Chromatographie-System Reveleris-X2 der Firma Grace (jetzt Büchi GmbH) in Kombination mit den vorgefertigten Säulen des Typs FlashPure ID (40 g, 80 g, 120 g, 220 g) der Firma Büchi GmbH verwendet.

##### **Schutzgas**

Alle sauerstoff- und wasserempfindlichen Substanzen und Reaktionen wurden durch Handhabung unter Argonatmosphäre geschützt.

##### **Lösungsmittel**

Für wasser- und sauerstoffempfindliche Reaktionen wurden kommerziell erhältliche, getrocknete Lösungsmittel verwendet. Ansonsten wurden kommerziell erhältliche

Lösungsmittel in HPLC Güte verwendet. Für die präparative Säulenchromatographie und Dünnschichtchromatographie wurden Lösungsmittel in technischer Reinheit verwendet.

### 4.1.2 Geräte und Parameter

#### Analysenwaage

Massen unter 5 mg wurden entweder über Verdünnungsreihen in den jeweiligen Lösungsmitteln gehandhabt oder mittels einer Analysenwaage des Typs XS205 von der Firma Mettler Toledo abgewogen.

#### IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden entweder auf einem FT-IR-4200 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Specac oder auf dem FT-IR-4700 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Jasco gemessen.

#### Massenspektrometer

Bei der Massenspektrometrie mit ESI (Elektronenspray-ionisation) oder APCI (engl. *atmospheric pressure chemical ionization*) als Ionisationsmethode wurde ein Bruker micrOTOF verwendet. Bei der Massenspektroskopie mit FD (Felddesorption) als Ionisationsmethode wurde ein JEOL AccuTOF-GCX genutzt.

#### NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 MHz oder einem Avance III 600 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Spektren wurden auf das jeweilige Lösungsmittelsignal des deuterierten Lösungsmittels referenziert. Zur genaueren Bestimmung und Auswertung der Spektren wurden COSY-, HSQC, DEPT- und HMBC-Spektren aufgenommen. Die Auswertung der Spektren wird anhand der chemischen Verschiebung in ppm angegeben und der Kopplungskonstanten ( $J$ ) in Hz. Für die Zuordnung der Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multiplett), dd (Dublett von Dubletts), ddd (Dublett von Dubletts von Dubletts), td (Triplet von Dupletts), dt (Dublett von Triplets). Die jeweils verwendeten Lösungsmittel und Temperaturen können den Synthesevorschriften entnommen werden, standartmäßig wurde bei 300 K gemessen.

### **Photolumineszenzspektroskopie**

Die Photolumineszenzspektren wurden mit einem FluroMax-4 Spektrometer der Firma Horiba Scientific bei Raumtemperatur und einer optischen Dichte  $<1$  aufgenommen. Die Photolumineszenzmaxima sind mit  $\lambda_{\max}$  gekennzeichnet und die Anregungswellenlänge mit  $\lambda_{\text{exc}}$ . Das absolute Maximum wird in kursiver Schrift dargestellt und Schultern in Klammern. Die verwendeten Lösungsmittel oder Träger werden in den jeweiligen Synthesvorschriften angegeben.

### **Spin Coating**

Für die optischen Messungen der Monomere im Feststoff wurde eine 3 mg/ml-Lösung auf Quarzglas gegeben und bei 1000 Umdrehungen pro Minute in einem Süss MicroTec Spin-Coater prozessiert.

### **UV/VIS-Spektroskopie**

Die UV/Vis- Absorptionsspektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco bei Raumtemperatur und einer optischen Dichte  $<1$  aufgenommen. Die Absorptionsmaxima werden mit  $\lambda_{\max}$  gekennzeichnet. Das absolute Maximum wird in kursiver Schrift dargestellt und Schultern in Klammern. Die Lösungsmittel beziehungsweise Substrate werden in der jeweiligen Synthesvorschrift angegeben.

### **Analytische HPLC**

Das Laufverhalten wurde, vor der präparativen Aufreinigung, mit dem HPLC System der Firma JASCO Deutschland GmbH mit einem UV-Detektor (UV-2075) bestimmt. Als Säule wurde eine Orbit<sup>TM</sup>100 C18 mit einer Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  und einer Größe von 250 x 4,6 mm der Firma MZ Analysentechnik GmbH verwendet.

### **Präparative HPLC**

Die präparative Aufreinigung erfolgte auf dem HPLC System der Firma JASCO Deutschland GmbH mit einem DAD-Detektor (MD-2015). Als Säule wurde eine Orbit<sup>TM</sup> 100 C18 mit einer Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  und einer Größe von 250 x 20 mm der Firma MZ Analysentechnik GmbH verwendet. Als Fraktionssammler wurde ein Advantec CHF122SC der Firma JASCO Deutschland GmbH verwendet.

### Rasterkraftmikroskop (RKM, engl., AFM)

Die AFM Aufnahmen wurden an einem diInnova der Firma Bruker durchgeführt. Gemessen wurde dabei im intermittierenden Modus. Das Präparat wurde dabei direkt auf einem Indium-Zinnoxid beschichteten Quartzglasträger vermessen. Zur Schichtdickenanalyse wurde ein Schnitt mit Hilfe eines Diamantenschneiders im Präparat ausgeführt.

### 4.1.3 Elektrochemie

Mittels des Potentiostaten VersaSTAT 4 der Firma Princeton Applied Research wurden die analytischen und präparativen elektrochemischen Messungen durchgeführt. Zur gravimetrischen Messung wurde eine Quarzkristall-Mikrowaage QCM922A von Princeton Applied Research in Kombination mit dem VersaSTAT 4 verwendet. Die Messungen wurden in einer „Drei-Elektroden-Zelle“ bei 25 °C durchgeführt. Alle Messungen erfolgten in getrockneten Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre.

Die analytischen Messungen erfolgten dabei in einer Zelle mit 5 ml Lösungsmittelvolumen. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinscheibe mit einem Durchmesser von 1 mm (Quarzglas ummantelt) zusammen mit einer Gegenelektrode bestehend aus einem Platindraht  $d = 0,7$  mm und einer Referenzelektrode mit  $\text{Ag}^0/\text{AgNO}_3$  ( $U = 0,60$  V vs. NHE) mit  $c(\text{AgNO}_3) = 0,01$  mol/l,  $c(\text{TBAP}) = 0,01$  mol/l in Acetonitril.

Für die präparative Filmbildung wurde eine Zelle mit 10 ml Lösungsmittelvolumen verwendet. Als Arbeitselektrode wurden halbseitig mit Indium-Zinnoxid (ITO) beschichtete Quarzglasplatten der Firma PGO GmbH mit einer Fläche von  $A = 12,5$  mm x 40 mm verwendet. Als Gegenelektrode wurde ein platinbeschichtetes Metallnetz mit einer Fläche von  $A = 10$  mm x 25 mm verwendet. Die silberbasierte Referenzelektrode der analytischen Messung wurde auch hier für die Spannungsbestimmung genutzt.

Die gravimetrischen Messungen wurden mittels eines platinbeschichteten Quarzkristalls als Arbeitselektrode mit der Fläche von  $A = 0,165$  cm<sup>2</sup> durchgeführt. Als Gegen- und Referenzelektrode wurden die Elektroden aus der analytischen Messung verwendet. Die Messungen wurden mit einem Lösungsmittelvolumen von 20 ml durchgeführt, dabei wurde die Veränderung der Masse anhand der Veränderung der Eigenfrequenz des

Quarzkristalls mittels der QCM922A bestimmt. Grundlage dafür ist die Sauerbrey-Gleichung mit einem Umrechnungsfaktor von 1,068 ng/Hz.<sup>[138]</sup>

Für die elektrochemischen Messungen wurden als Lösungsmittel Acetonitril, Dichlormethan oder Propylencarbonat, mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF<sub>6</sub>) als Leitsalz verwendet.

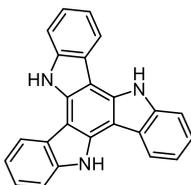
Die elektrochemisch generierten Polymernetzwerke wurden zunächst mit Dichlormethan vorsichtig gereinigt und anschließend mit Acetonitril von der ITO-Glasplatte abgewaschen und nach 24 Stunden über ein Metallsieb abfiltriert. Danach wurden die Filme mit Ethanol versetzt, welches dreimal nach 24 Stunden abdekantiert wurde. Vor der Gasadsorptionsmessung in einem BELMaster der Firma BEL Japan Inc. zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller und der Porengröße mittels NLDFT Kalkulation wurden die Filme mit überkritischem CO<sub>2</sub> in einem Tousimis™(Sandri-795) gewaschen. Dazu wurden vier Reinigungszyklen im überkritischem CO<sub>2</sub> (0,5; 1; 2,5; 18 h) durchgeführt. Die Adsorptionsmessung der Polymerfilme wurden mit Krypton als Sorbenzgas bis zu einem Relativdruck von 0,6 durchgeführt. Die Messungen der Bulkpolymere mit einer Masse über 50 mg erfolgten mit N<sub>2</sub>. Alle Gas-Adsorptionsmessungen wurden bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt. Zur Berechnung der Oberfläche nach BET sind die Querschnittsflächen der Gase, bereitgestellt von BEL Japan, verwendet wurden.

## 4.2 Tricarbazol Derivate

### 4.2.1 Synthese der Triazatruxen-Derivate

#### 5*H*,10*H*,15*H*-Triazatruxen (TAT)

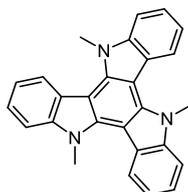
Indolin-2-on (**21**) (10 g, 75,1 mmol) wird in Phosphoroxychlorid (50 ml, 536,5 mmol) gelöst. Nach 16 Stunden bei 100 °C wird die Reaktionslösung auf Eis gegeben und mit Natriumhydroxid neutralisiert. Das Rohprodukt wird filtriert, mit Methanol gewaschen und mittels Flash-Chromatographie mit Dichlormethan gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton zu einem farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 70 % umkristallisiert. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 11,84 (s, 3H), 8,67 (d, *J* = 8,0 Hz, 3H), 7,75–7,70 (m, 3H), 7,38 (td, *J* = 7,5; 1,3 Hz, 3H), 7,33 (td, *J* = 7,4; 1,2 Hz, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 138,5; 133,7; 122,4; 122,2; 119,8; 119,0; 110,9; 100,5. **HRMS (FD): m/z [M]<sup>+</sup>** gefunden: 345,1348, berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>: 345,1261.



#### 5,10,15-Trimethyltriazatruxen (TAT-Me)

Kaliumhydroxid (1,46 g, 26,06 mmol), Tertabutylammoniumhydrogensulfat (162 mg, 478 μmol), 5*H*,10*H*,15*H*-Triazatruxen (**TAT**) (500 mg, 1,45 mmol) werden unter Argonatmosphäre in Aceton (50 ml) gelöst und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird Dimethylsulfat (690 ml, 7,24 mmol) langsam hinzu getropft. Nach 16 Stunden wird die Reaktionsmischung mit konzentrierter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Es wird ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 71 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 8,50–8,40 (m, 3H), 7,58 (dt, *J* = 8,1; 0,8 Hz, 3H), 7,47 (t, *J* = 6,6; 5,9 Hz, 3H), 7,34 (ddd, *J* = 8,1; 7,0; 1,1 Hz, 3H), 4,45 (s, 9H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 142,3; 139,4; 123,2; 123,1;

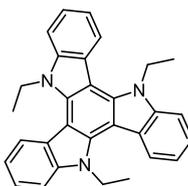
123,1; 121,9; 119,9; 109,9; 36,2. **HRMS (FD): m/z [M]<sup>+</sup>** gefunden: 387,1729, berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>: 387,1730.



### 5,10,15-Triethyltriazatruxen (TAT-Et)

Allgemeine Synthesevorschrift zur Alkylierung von sekundären Aminen am Beispiel des 5,10,15-Triethyltriazatruxen (TAT-Et).

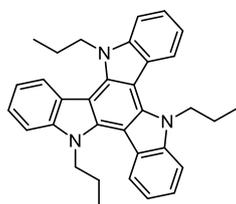
Kalium-*tert*-butanolat (975 mg, 8,69 mmol) und 5*H*,10*H*,15*H*-Triazatruxen (TAT) (1 g, 2,90 mmol) werden in Tetrahydrofuran (50 ml) gelöst und auf 85 °C erhitzt. Nach 30 Minuten wird Bromethan (650 µl, 8,96 mmol) langsam hinzugegeben. Nach sechs Stunden wird die Reaktionslösung mit Wasser versetzt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohrprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan und Hexan (1:10) als Eluent aufgereinigt. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 65 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 8,35 (d, *J* = 8,0 Hz, 3H), 7,67 (d, *J* = 8,1 Hz, 3H), 7,47 (t, *J* = 7,6 Hz, 3H), 7,35 (dd, *J* = 11,2; 4,0 Hz, 3H), 5,04 (q, *J* = 7,1 Hz, 6H), 1,62 (t, *J* = 7,1 Hz, 9H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 140,8; 138,7; 123,6; 122,9; 121,5; 119,8; 110,3; 103,3; 41,7; 15,5. **HRMS (FD): m/z [M]<sup>+</sup>** gefunden: 429,2210, berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>: 429,2199.



### 5,10,15-Tripropyltriazatruxen (TAT-Pr)

Synthese erfolgt nach TAT-Et.

Ansatz: Kalium-*tert*-butanolat (975 mg, 8,69 mmol), TAT (1 g, 2,90 mmol), Tetrahydrofuran (50 ml), 1-Brompropan (790  $\mu$ l, 8,96 mmol). Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 74 % erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 8,29 (d,  $J$  = 8,0 Hz, 3H), 7,65 (dd,  $J$  = 8,2; 1,1 Hz, 3H), 7,45 (ddd,  $J$  = 8,2; 7,1; 1,1 Hz, 3H), 7,35 (ddd,  $J$  = 8,2; 7,1; 1,2 Hz, 1H), 4,96–4,88 (m, 6H), 2,14–2,00 (m, 6H), 0,89 (t,  $J$  = 7,4 Hz, 9H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 141,2; 139,2; 123,7; 122,9; 121,6; 119,9; 110,7; 103,3; 48,7; 23,3; 11,2. HRMS (FD):  $m/z$  [ $M$ ] $^+$  gefunden: 471,2630, berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_3$ : 471,2675.



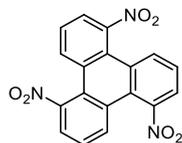
## 4.2.2 Synthese der planaren Tricarbazol-Derivate

### 1,5,9-Trinitrotriphenylen (28)

Allgemeine Synthesevorschrift zur Bildung der Triphenylene mittels Ullmann-Reaktion am Beispiel des 1,5,9-Trinitrotriphenylens (28).

2,3-Dichlornitrobenzol (33) (30 g, 156,30 mmol) und Kupferpulver (60 g, 937,50 mmol) werden in Dimethylformamid (240 ml) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 18 Stunden bei 195 °C gerührt. Das überschüssige Kupfer wird nun über Celite abfiltriert und mit Dimethylformamid (3x 40 ml) gewaschen. Das Filtrat wird langsam in eine 6,25 %ige Ammoniaklösung gegeben und nach einigen Stunden ab dekantiert. Der entstandene dunkle Feststoff wird mehrmals mit der Ammoniaklösung und abschließend mit Wasser gewaschen. Der erhaltene bräunliche Feststoff wird aus 50 ml Aceton umkristallisiert. Als Produkt wird ein bräunliche Feststoff in einer Ausbeute von 24 % und einer Reinheit von >90 %Wt (via  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt) erhalten. Das Produkt kann direkt für den nächsten Syntheseschritt verwendet werden. Für die Analytik wurde der Feststoff chromatographisch über Kieselgel mit Dichlormethan und Hexan (1:9  $\rightarrow$  1:1) als Eluent

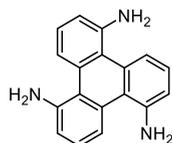
aufgereinigt. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 8,15 (dd, *J* = 8,3; 1,2 Hz, 3H,), 7,93 (dd, *J* = 7,8; 1,1 Hz, 3H,), 7,72–7,64 (m, 3H,). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 149,6; 129,5; 128,4; 128,3; 125,4; 122,4. **HRMS (FD):** *m/z* [M]<sup>+</sup> gefunden: 363,0466, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 363,0491.



### 1,5,9-Triaminotriphenylen (27)

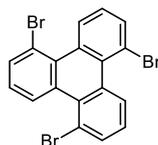
Allgemeine Synthesevorschrift zur Reduktion von Nitro-Gruppen zu primären Aminogruppen durch Hydrierung am Beispiel des 1,5,9-Triaminotriphenylens (27).

In einem Autoklav der Firma Büchi GmbH werden 1,5,9-Trinitrotriphenylen (28) (1 g, 2,75 mmol) in 100 ml Ethylacetat und 10 ml Ethanol vorgelegt. Anschließend wird Palladium (10 %) auf Aktivkohle (1,17 g, 1,10 mmol) hinzugegeben und der Autoclave unter eine Wasserstoffatmosphäre bei 2,3 bar gesetzt. Der Wasserstoff wird über 24 Stunden regelmäßig nachgefüllt, bis sich ein konstanter Druck von 2,3 bar einstellt. Die Reaktionslösung wird anschließend über Celite® abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 95 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 8,21 (d, *J* = 8,0 Hz, 3H), 7,16 (t, *J* = 7,9 Hz, 3H), 6,87 (d, *J* = 7,7 Hz, 3H), 5,31 (s, 6H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 145,6; 131,9; 126,0; 117,8; 114,5; 113,5. **HRMS (FD):** *m/z* [M]<sup>+</sup> gefunden: 273,1330, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>: 273,1266.

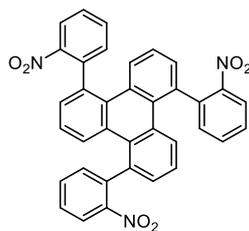


**1,5,9-Tribromtriphenylen (32)**

**27** (1,4 g, 5,12 mmol) wird in wässriger 40 %iger Bromwasserstoffsäure (15,4 ml, 113 mmol) und in wässriger 40 %iger Schwefelsäure (37,1 ml, 256 mmol) gelöst. Bei 0 °C wird langsam Natriumnitrit (1,27 g, 18,44 mmol), gelöst in Wasser (10 ml), hinzugegropft. Das gebildete Diazoniumsalz wird nun in eine Lösung aus wässriger 40 %iger Bromwasserstoffsäure und Kupfer(I)bromid (2,94 g, 20,49 mmol) überführt. Nach 36 Stunden bei 80 °C wird das Reaktionsgemisch dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das entstandene Rohprodukt wird mittels Flashchromatographie mit Hexan als Eluent aufgereinigt. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 16 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR:** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 9,21 (dd, *J* = 8,2; 1,1 Hz, 3H), 7,89 (m, 3H), 7,34 (t, *J* = 8,0 Hz, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 135,3; 132,4; 130,3; 126,8; 126,2; 119,2. **HRMS (FD):** *m/z* [M]<sup>+</sup> gefunden: 461,8694, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub>: 461,8254.

**1,5,9-Tris(2-nitrophenyl)triphenylen (31)**

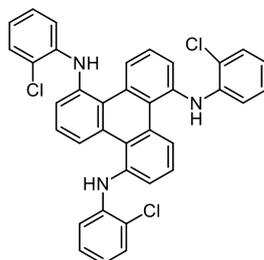
**32** (347 mg, 0,75 mmol) wird mit Tetrakis(triphenyl)palladium(0) (86 mg, 0,08 mmol) und 2-Nitrophenylboronsäurepinacolester (1,21 g, 4,48 mmol) in Tetrahydrofuran (60 mL) und Kaliumcarbonat-Lösung (18 mL, 1M) vorgelegt. Nach 36 Stunden bei 75 °C wurde die Lösung auf Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Es konnte in einer Ausbeute von 5 % ein bräunlicher Feststoff isoliert werden. Aufgrund der Löslichkeit konnte kein NMR-Spektrum gemessen werden. **HRMS (FD):** *m/z* [M]<sup>+</sup> gefunden: 591,1415, berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 591,1473.



### ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>9</sup>-Tris(2-chlorphenyl)-1,5,9-triaminotriphenylen (34)**

Allgemeine Synthesevorschrift zur Arylierung von primären Aminen mittels Buchwald-Hartwig-Aminierung am Beispiel des *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>9</sup>-Tris(2-chlorphenyl)-1,5,9-triaminotriphenylens (34).

In einem ausgeheiztem Mikrowellengefäß werden **27** (700 mg, 2,56 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (812 mg, 8,45 mmol) und DavePhos-Pd-G3 (195 mg, 256 µmol) vorgelegt. Das Mikrowellengefäß wird verschlossen und dreimal abwechselnd unter Vakuum gesetzt und mit Argon gespült. 1,4-Dioxan (8 ml) und 1-Brom-2-chlorbenzol (1 ml, 9 mmol) werden hinzugegeben. Nach 16 Stunden bei 100 °C wird die Reaktionslösung mittels Flashchromatographie mit Dichlormethan gereinigt. Das Lösungsmittel wird bei 80 °C unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan und Hexan (1:19 → 2:3) als Eluent aufgereinigt. Es wird in einer Ausbeute von 78 % ein farbloser Feststoff erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 8,83 (dd, *J* = 7,5; 2,1 Hz, 3H), 7,60 (s, 3H), 7,37 (dd, *J* = 7,9; 1,5 Hz, 3H), 7,32–7,24 (m, 6H), 6,92 (ddd, *J* = 8,5; 7,2; 1,5 Hz, 3H), 6,72 (ddd, *J* = 8,0; 7,3; 1,5 Hz, 3H), 6,42 (dd, *J* = 8,2; 1,5 Hz, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 141,5; 137,7; 130,8; 129,1; 127,0; 126,1; 125,1; 124,9; 121,6; 120,6; 119,4; 115,0. **HRMS (FD): m/z [M]<sup>+</sup>** gefunden: 603,1357, berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>: 603,1036.



### **5H,12H,19H-[Benz-1,2-a:3,4-a':5,6-a'']-tricarbazol (aTC)**

#### Reaktionsbedingungen 1

Kaliumcarbonat (1,75 g, 12,6 mmol), Pivalinsäure (129 mg, 1,26 mmol), **34** (850 mg, 1,41 mmol) und **K3** (274 mg, 422  $\mu$ mol) werden in einem 20 ml-Mikrowellengefäß vorgelegt. Anschließend wird Dimethylacetamid (10 ml) hinzugegeben, das Mikrowellengefäß geschwenkt und in einem vorgeheiztem Ölbad 16 Stunden bei 110 °C stark gerührt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird diese auf gesättigte Natriumchloridlösung gegeben und fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung konnte kein Produkt isoliert werden.

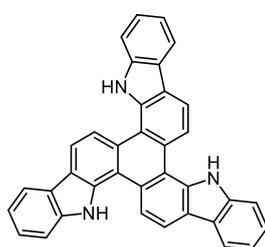
#### Reaktionsbedingungen 2

Unter Argonatmosphäre werden Kaliumphosphat (697 mg, 3,29 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium (75 mg, 82  $\mu$ mol), Tri-*tert*-butylphosphan (21 mg, 100  $\mu$ mol) und **33** (1,13 g, 1,64 mmol) in 1,4-Dioxan (8 mL) gelöst und 16 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Das erhaltene Rohprodukt wird unter Hochvakuum bei 130 °C über Nacht getrocknet. Danach erfolgt eine säulenchromatographische Aufreinigung mit Dichlormethan und Hexan (1:7) als Eluent. Nun wird das Produkt zuerst in Acetonitril und anschließend in einer Mischung aus Dichlormethan und Hexan umkristallisiert. Als Produkt wird ein gelbbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 5% erhalten

#### Reaktionsbedingungen 3

Palladiumacetat (78 mg, 349  $\mu$ mol) und **33** (800 mg, 1,16 mmol) werden in *o*-Xylen (20 ml) gelöst. Anschließend werden Tri-*tert*-butylphosphan (86  $\mu$ l, 349  $\mu$ mol) und 1,8-Diazabizylo[5,4,0]undec-7-en (0,8 ml, 5,29 mmol) hinzugegeben und auf 140 °C erhitzt. Nach 16 Stunden wird die Reaktion abgebrochen und das Produkt mittels Flashchromatographie mit Dichlormethan gereinigt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung mit Dichlormethan und Hexan (1:7) als Eluent wird das bräunliche Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Als Produkt wird ein

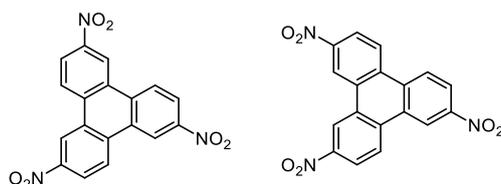
gelbbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 53 % erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 11,99 (s, 3H), 9,04 (d,  $J = 8,4$  Hz, 3H), 8,63 (d,  $J = 8,4$  Hz, 3H), 8,36 (d,  $J = 7,7$  Hz, 3H), 7,86 (d,  $J = 7,9$  Hz, 3H), 7,51 (ddd,  $J = 8,1; 6,9; 1,2$  Hz, 3H), 7,35–7,29 (m, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 140,6; 135,7; 126,8; 125,4; 122,5; 122,0; 119,8; 119,8; 119,4; 117,3; 117,2; 112,1. **HRMS (FD):**  $m/z$  [ $M$ ] $^+$  gefunden: 495,1733, berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{N}_3$ : 495,1736. **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3401, 3053, 2970, 2916, 1595, 1575. **UV/Vis** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 331, (359), (389), (417). **PL** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}} = 331$ ) = (420), 435, (463). **Energien/Bandlücke:**  $E_{\text{HOMO}}$  [eV] = -5,23;  $E_{\text{LUMO}}$  [eV] = -2,14;  $E_g$  [eV] = 3,09.



### 2,6,10-Trinitrophenylen und 2,5,10-Trinitrophenylen (36)

Die Synthese erfolgt nach der allgemeine Synthesevorschrift zur Bildung der Triphenylene durch Ullmann-Reaktion.

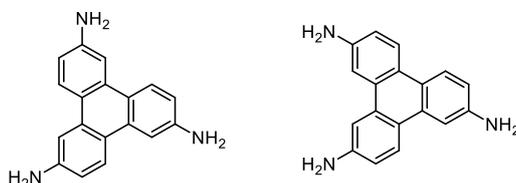
Ansatz: Kupferpulver (48 g, 0,75 mol), 1,2-Dibrom-4-nitrobenzol (35 g, 0,12 mol), Dimethylformamid (125 ml). Es wurde ein bräunliches Produkt in einer Ausbeute von 16 % erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit und des Vorliegens eines Gemisches aus zwei Regioisomeren wird das Produkt nur mittels FD-Massenspektrometrie charakterisiert. **HRMS (FD):**  $m/z$  [ $M$ ] $^+$  gefunden: 363,0458, berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$ : 363,0491.



**2,6,10-Triaminotriphenylen und 2,5,10-Triaminotriphenylen (37)**

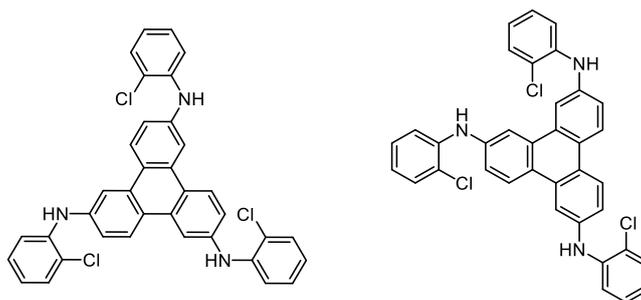
Die Synthese erfolgte nach der allgemeine Synthesevorschrift zur Reduktion von Nitro-Gruppen zu primären Aminogruppen durch Hydrierung.

Ansatz: 2,6,10-Trinitrobenzol (**36**) (2,31 g, 6,36 mmol), Palladium (10 %) auf Kohle (2,03 g, 1,908 mmol), Ethylacetat (100 ml), Ethanol (10 ml). Es wurde ein bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von 83 % erhalten. Aufgrund des Vorliegens eines Gemisches aus zwei Regioisomeren wird das Produkt nur mittels FD-Massenspektrometrie charakterisiert. **HRMS (FD): m/z** [M]<sup>+</sup> gefunden: 273,1357, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>: 273,1266.

**N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>,N<sup>10</sup>-Tris(2-chlorphenyl)-2,6,10-triaminotriphenylen (38a) und N<sup>2</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>10</sup>-Tris(2-chlorphenyl)-2,5,10-triaminotriphenylen (38b) (38)**

Die Synthese erfolgte nach der allgemeine Synthesevorschrift zur Arylierung von primären Aminen mittels Buchwald-Hartwig-Aminierung.

Ansatz: 2,6,10-Triaminotriphenylen (**37**) (800 mg, 2,93 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (928 mg, 9,66 mmol), DavePhos-Pd-G3 (201 mg, 263 μmol), 1-Brom-2-chlorbenzol (1,1 ml, 9,37 mmol), 1,4-Dioxan (9 ml). Aufgrund des Vorliegens eines Gemisches aus zwei Regioisomeren wird das Produkt nur mittels FD-Massenspektrometrie charakterisiert. (Kapitel 2.3.2). **HRMS (FD): m/z** [M]<sup>+</sup> gefunden: 363,0458, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 363,0491.



**5H,12H,19H-[Benz-1,2-b:3,4-b':5,6-b'']-tricarbazol (bTC) und 5H,8H,15H-[Benz-1,2-b:3,4-b':6,5-b'']-tricarbazol (bTCu)**

*Reaktionsbedingungen 1*

Die Umsetzung erfolgt nach der Synthesevorschrift für **aTC** (Reaktionsbedingungen 1).

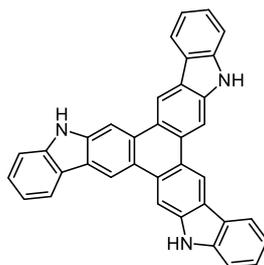
Ansatz: Pivalinsäure (30 mg, 298  $\mu\text{mol}$ ), **K3** (65 mg, 0,1 mmol), Kaliumcarbonat (411 mg, 2,98 mol), **38** (200 mg, 331  $\mu\text{mol}$ ), Diemthalyacetamid (7 ml). Das Rohprodukt wird anschließend mittels Flashchromatographie mit Dichlormethan gereinigt und unter vermindertem Druck bei 80 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte mittels HPLC (1:9 Wasser:Acetonitril isoktarisch). **bTC** wurde als bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von <1 % erhalten.

*Reaktionsbedingungen 2*

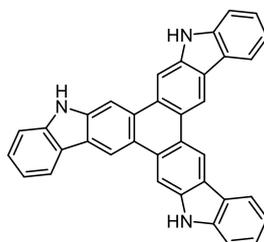
Die Reaktion wurde nach der Vorschrift für **aTC** (Reaktionsbedingungen 3) durchgeführt.

Ansatz 2: Palladiumacetat (45 mg, 0,20 mmol), **38** (400 mg, 661  $\mu\text{mol}$ ), *o*-Xylen (10 ml), Tri-*tert*-butylphosphan (41 mg, 0,20 mmol), 1,8-Diazabicyklo[5,4,0]undec-7-en (0,4 ml, 2,64 mmol). Das Rohprodukt wird anschließend mittels Flashchromatographie mit Dichlormethan gereinigt und unter vermindertem Druck bei 80 °C getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte mittels präparativer HPLC (1:9 Wasser:Acetonitril isokratisch). **bTCu** wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 32 % erhalten. **bTC** wird abschließend aus Acetonitril umkristallisiert und als bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von 5 % erhalten.

**bTC**:  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 11,36 (s, 3H), 9,58 (s, 3H), 8,93 (s, 3H), 8,46 (d,  $J = 7,7$  Hz, 3H), 7,59 (d,  $J = 7,8$  Hz, 3H), 7,48 (ddd,  $J = 8,1; 7,0; 1,2$  Hz, 3H), 7,30–7,23 (m, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 141,6; 140,2; 126,2; 122,8; 122,8; 122,0; 120,8; 115,1; 103,3; 103,3.\* **HRMS (FD): m/z [M]<sup>+</sup>** gefunden: 495,1800, berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>: 495,1736. **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3296, 2954, 2923, 2854, 1765, 1718, 1632, 1608. **UV/Vis** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 324, (387). **PL** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}} = 387$ ) = (411), 424, (457). **Energien/Bandlücke:**  $E_{\text{HOMO}}$  [eV] = -5,23;  $E_{\text{LUMO}}$  [eV] = -2,04;  $E_{\text{g}}$  [eV] = 3,19.



**bTCu:**  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 11,40 (s, 1H), 11,34 (s, 1H), 11,31 (s, 1H), 9,78 (s, 1H), 9,76 (s, 1H), 9,61 (s, 1H), 8,92 (s, 1H), 8,76 (s, 1H), 8,74 (s, 1H), 8,52–8,44 (m, 3H), 7,62–7,57 (m, 3H), 7,53–7,45 (m, 3H), 7,34–7,26 (m, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 141,6; 140,0; 139,6; 139,5; 128,9; 128,7; 127,9; 126,4; 126,3; 126,1; 123,6; 123,4; 123,0; 122,9; 122,9; 122,7; 122,7; 122,6; 121,0; 120,8; 120,6; 199,0; 118,7; 118,6; 118,5; 115,1; 115,1; 114,7; 114,6; 110,9; 103,6; 103,5; 103,4; 103,3; 103,2.\*  
**HRMS (FD):**  $m/z$   $[\text{M}]^+$  gefunden: 495,1752, berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{N}_3$ : 495,1736.  
**IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3545, 3410, 3050, 2981, 2966, 2918, 2853, 1933, 1609.  
**UV/Vis** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 312, (336), (357), (407). **PL** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}} = 360$ ) = 427, (442). **Energien/Bandlücke:**  $E_{\text{HOMO}}$  [eV] = -5,22;  $E_{\text{LUMO}}$  [eV] = -2,10;  $E_g$  [eV] = 3,12.



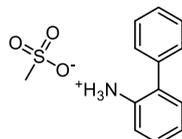
\*Es sind nur die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ -Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben. Überlagerte Signale werden als ein Signal betrachtet.

### 4.2.3 Synthese der Tricarbazol-Derivate mit Triptycenkern

#### 2-Ammoniumbiphenylmesylat (K1)<sup>[139]</sup>

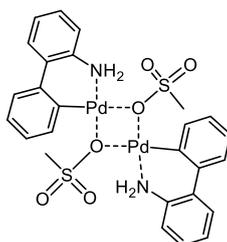
2-Amino-1,1'-biphenyl (2 g, 11,82 mmol) wird in 40 ml Diethylether vorgelegt. Anschließend wird langsam eine Lösung aus Methansulfonsäure (770  $\mu\text{l}$ , 11,82 mmol)

und Diethylether (4 ml) hinzugetrofft. Nach 30 Minuten wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und dreimal mit Diethylether (15 ml) gewaschen. Das Rohprodukt wird unter Hochvakuum getrocknet. Es wird ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 82 % erhalten. Das Produkt wird im nächsten Schritt ohne weitere Aufreinigung verwendet.



### K2<sup>[139]</sup>

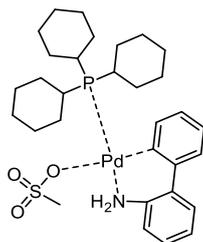
2-Ammoniumbiphenylmesylat (**K1**) (2,5 g, 9,40 mmol) wird mit Palladium(II)acetat (2,1 g, 9,40 mmol) vorgelegt. Anschließend wird Toluol (35 ml) hinzugegeben und 60 Minuten bei 50 °C gerührt. Der entstehende graue Feststoff wird bei Raumtemperatur abfiltriert und mit Toluol (6 ml) und Diethylether (6 ml) gewaschen. Das Rohprodukt wird unter Hochvakuum getrocknet. Als Produkt wird ein grauer Feststoff in einer Ausbeute von 94 % erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>) δ [ppm] = 7,62 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,45 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,33–7,28 (m, 1H), 7,23 (td, J = 11,5, 10,7, 7,1 Hz, 3H), 7,18–7,08 (m, 2H), 7,05 (d, J = 5,6 Hz, 2H), 2,72 (s, 3H).. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>) δ [ppm] = 139,9; 139,5; 138,2; 137,4; 134,7; 128,8; 128,7; 127,7; 127,0; 127,0; 125,5; 120,8; 39,6.



### K3<sup>[139]</sup>

Tricyclohexylphosphan (500 mg, 1,78 mmol) und das Palladium-Dimer **K2** (659 mg, 0,90 mmol) werden vorgelegt. Anschließend wird Tetrahydrofuran (15 ml) hinzugegeben. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck

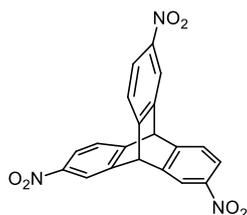
entfernt und das Produkt aus trockenem Pentan umkristallisiert. Als Produkt wird ein grauer Feststoff in einer Ausbeute von 92 % erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 7,44–7,36 (m, 2H), 7,29–7,24 (m, 1H), 7,24–7,13 (m, 4H), 7,08 (td,  $J = 7,3; 1,2$  Hz, 1H), 7,01 (td,  $J = 7,4; 1,7$  Hz, 1H), 4,23–4,16 (m, 1H), 2,80 (s, 3H), 1,98–0,83 (m, 33H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 140,2; 140,1; 137,5; 137,5; 136,5; 128,3; 127,6; 127,2; 125,9; 125,5; 125,1; 120,6; 39,9; 32,9; 32,7; 30,1; 29,1; 27,9; 27,8; 27,7; 27,6; 26,5.



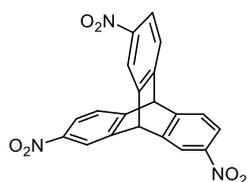
### 2,6,14-Trinitrotriptycen (40) und 2,7,14-Trinitrotriptycen (41)

Bei 0°C wird Triptycyn (39) (7 g, 27,52 mmol) langsam zu 180 ml einer 70%igen Salpetersäure hinzugegeben. Nach zwei Stunden wird die Reaktionslösung für vier Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 500 ml Eiswasser gegeben. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, in Ethylacetat gelöst und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Ethylacetat und Hexan (3:17 → 3:7) als Eluent gereinigt. 2,6,14-Trinitrotriptycen (40) wird als hellgelber Feststoff in einer Ausbeute von 70 % erhalten. 2,7,14-Trinitrotriptycen (41) wird als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 20 % erhalten.

(40)  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 8,42 (d,  $J = 2,3$  Hz, 1H), 8,40 (d,  $J = 2,3$  Hz, 2H), 8,05 (dd,  $J = 2,3; 1,4$  Hz, 1H), 8,03 (dd,  $J = 2,3; 1,5$  Hz, 2H), 7,82 (s, 2H), 7,80 (s, 1H), 6,43 (s, 1H), 6,41 (s, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  [ppm] = 150,5; 150,1; 145,5; 144,9; 144,5; 141,4; 125,6; 125,5; 122,1; 122,0; 119,5; 119,5; 51,4; 51,2; 39,9. **HRMS (FD):**  $m/z$  [M]<sup>+</sup> gefunden: 389,0749, berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$ : 389,0647.



**(41)** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 8,39 (d, *J* = 2,3 Hz, 3H), 8,03 (dd, *J* = 8,2, 2,3 Hz, 3H), 7,82 (d, *J* = 8,2 Hz, 3H), 6,44 (s, 1H), 6,39 (s, 1H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 149,7; 145,5; 145,3; 125,6; 122,1; 119,4; 51,7; 51,0. **HRMS (FD):** *m/z* [M]<sup>+</sup> gefunden: 389,6253, berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: 389,0647.



### 2,6,14-Triaminotriptycen (42)

#### Reaktionsbedingungen 1

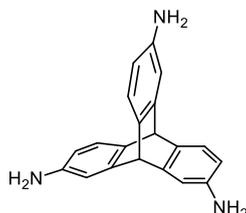
2,6,14-Trinitrotriptycen (**40**) (2,00 g, 5,14 mmol) und Zinndichlorid (23,18 g, 102,7 mmol) werden in Ethanol (200 ml) und konzentrierte Salzsäure (50 ml) gelöst und bei 100 °C 24 Stunden gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Ethanol (300 ml) gewaschen. Der Feststoff wird in Wasser (50 ml) gelöst und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (200 ml) versetzt. Anschließend wird dreimal mit Ethylacetat (300 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 14 % erhalten.

#### Reaktionsbedingungen 2

Die Synthese erfolgte nach der allgemeine Synthesevorschrift zur Reduktion von Nitro-Gruppen zu primären Aminogruppen durch Hydrierung. (siehe S. 107)

Ansatz: **40** (1 g, 2,57 mmol), Palladium (10%) auf Aktivkohle (1,09 g, 1,03 mmol), Ethylacetat (80 ml) und Ethanol (8 ml). Als Produkt wird ein farbloser Feststoff in einer

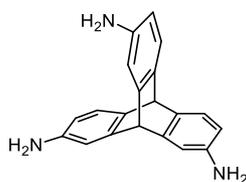
Ausbeute von 88 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 6,95 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 6,93 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 6,60 (dd, *J* = 20,6; 2,2 Hz, 3H), 6,10 (td, *J* = 8,1; 2,2 Hz, 3H), 5,06 (s, 6H), 4,91 (s, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 147,7; 146,9; 145,0; 144,8; 134,4; 133,5; 123,3; 122,9; 110,4; 110,0; 108,8; 108,5; 52,4; 51,3. **HRMS (FD): m/z [M]<sup>+</sup>** gefunden: 300,1495, berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>: 300,1495.



### 2,7,14-Triaminotriptycen (43)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeine Synthesevorschrift zur Reduktion von Nitro-Gruppen zu primären Aminogruppen durch Hydrierung. (siehe S. 107)

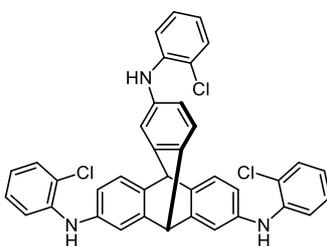
Ansatz: 2,7,14-Trinitrotriptycen (**41**) (1,10 g, 2,83 mmol), Palladium (10%) auf Aktivkohle (1,20 g, 1,13 mmol), Ethylacetat (80 ml) und Ethanol (8 ml). Als Produkt wird ein gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 99 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 6,93 (d, *J* = 7,8 Hz, 3H), 6,68 (d, *J* = 2,1 Hz, 3H), 6,16 (dd, *J* = 7,8; 2,2 Hz, 3H), 5,35–5,27 (m, 6H), 4,97 (d, *J* = 5,1 Hz, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ [ppm] = 146,1; 143,9; 135,6; 122,6; 111,0; 109,4; 53,4; 50,1. **HRMS (FD): m/z [M]<sup>+</sup>** gefunden: 299,1489, berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>: 299,1423.



### N<sup>2</sup>,N<sup>6</sup>,N<sup>14</sup>-Tris(2-chlorphenyl)-2,6,14-triaminotriptycen (44)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeine Synthesevorschrift zur Arylierung von primären Aminogruppen durch Buchwald-Hartwig-Aminierung. (siehe S. 109)

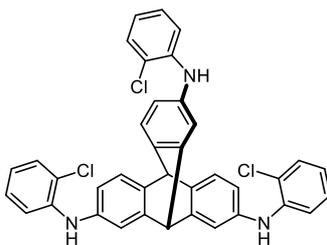
Ansatz: **42** (270 mg, 0,90 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (286 mg, 2,98 mmol), DavePhos-Pd-G3 (68,8 mg, 90  $\mu$ mol), 1-Brom-2-chlorbenzol (330  $\mu$ l, 2,80 mmol) und 1,4-Dioxan (8 ml). Es wurde ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 49 % erhalten.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 7,48 (d,  $J$  = 4,4 Hz, 3H), 7,39 (dd,  $J$  = 8,1; 3,1 Hz, 3H), 7,26 (dd,  $J$  = 7,9; 2,1 Hz, 3H), 7,19–7,12 (m, 9H), 6,90–6,82 (m, 3H), 6,67 (td,  $J$  = 7,9; 2,2 Hz, 3H), 5,37 (d,  $J$  = 3,4 Hz, 2H)  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 147,0; 146,6; 140,5; 140,5; 139,9; 139,8; 138,4; 137,8; 129,8; 127,7; 123,9; 123,6; 122,7; 122,6; 121,2; 121,2; 118,5; 118,4; 114,7; 114,3; 114,2; 114,0; 52,2; 51,4. **HRMS (ESI):  $m/z$**  [M+H]<sup>+</sup> gefunden: 630,1266, berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 630,1265.



#### ***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>7</sup>,*N*<sup>14</sup>-Tris(2-chlorophenyl)-2,7,14-triaminotriptycen (45)**

Die Synthese erfolgte nach der allgemeine Synthesevorschrift zur Arylierung von primären Aminogruppen durch Buchwald-Hartwig-Aminierung. (siehe S. 109)

Ansatz: **43** (840 mg, 2,81 mmol), Natrium-*tert*-butanolat (890 mg, 9,26 mmol), DavePhos-Pd-G3 (214 mg, 281  $\mu$ mol), 1-Brom-2-chlorbenzol (1,0 ml, 8,70 mmol), und 1,4-Dioxan (8 ml). Es wurde ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 17 % und einer Reinheit von 89 wt% erhalten.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 7,48 (d,  $J$  = 7,0 Hz, 3H), 7,41–7,35 (m, 3H), 7,25 (d,  $J$  = 7,9 Hz, 3H), 7,19–7,13 (m, 9H), 6,85 (ddd,  $J$  = 8,0; 5,5; 3,4 Hz, 3H), 6,68 (dd,  $J$  = 7,9; 2,2 Hz, 3H), 5,38 (d,  $J$  = 9,7 Hz, 2H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 146,1; 140,6; 139,6; 138,9; 129,8; 127,7; 123,4; 122,6; 121,1; 118,4; 115,0; 114,5; 52,9; 50,6. **HRMS (FD):  $m/z$**  [M]<sup>+</sup> gefunden: 629,1220, berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>: 629,1192.

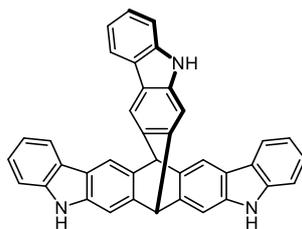


### 7,13,15,21-Tetrahydro-5H-7,15-(4,3)-epicarbazolbenz-[1,2-b:4,5-b']-dicarbazol (sTCC)

Der Ringschluss erfolgt nach der Synthesevorschrift für **aTC** (Reaktionsbedingungen 1). (siehe S. 110)

Ansatz: Pivalinsäure (36 mg, 0,35 mmol), **K3** (76 mg, 0,12 mmol), Kaliumcarbonat (483 mg, 3,49 mol), **45** (245 mg, 388  $\mu$ mol) und Dimethylacetamid (5 ml). Das Rohprodukt wird in einem 50 ml 1-Halskolben überführt und über 48 Stunden bei 130 °C und unter Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt in 10 ml Diethylether mit Hilfe von Ultraschall suspendiert. Nach 18 Stunden bei -24°C wird die Suspension auf -78°C abgekühlt und filtriert. Der weißgraue Feststoff wird mit kaltem Diethylether gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet. Mittels Umkristallisation aus Toluol (10 mg/1 ml Toluol bei 130°C) kann nach fünf Kristallisationszyklen das weißgraue Produkt in einer Ausbeute von 23 % und in einer Reinheit von 97 Wt% isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 11,10 (s, 3H), 8,16 (s, 3H), 8,04–8,00 (m, 3H), 7,62 (s, 3H), 7,41–7,38 (m, 3H), 7,26 (ddd, *J* = 8,1; 7,0; 1,3 Hz, 3H), 7,08 (td, *J* = 7,5; 6,9; 1,0 Hz, 3H), 5,91 (s, 1H), 5,85 (s, 1H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  [ppm] = 143,5; 139,9; 137,4; 137,2; 124,4; 122,4; 119,5; 118,7; 114,4; 110,8; 106,8.\* **HRMS (FD): m/z** [M]<sup>+</sup> gefunden: 521,1890, berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>: 521,1892. **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3403, 3050, 2923, 2852, 1764, 1716, 1595. **UV/Vis** (Chloroform) $\lambda_{\max}$ . [nm] = 310, 345. **PL** (Chloroform)  $\lambda_{\max}$ . [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 310) = 356, (366). **Energien/Bandlücke:** E<sub>HOMO</sub> [eV] = -5,23; E<sub>LUMO</sub> [eV] = -1,63; E<sub>g</sub> [eV] = 3,60.



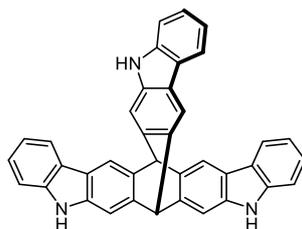
\*Es sind nur die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben. Überlagerte Signale werden als ein Signal betrachtet.

### 7,13,15,21-Tetrahydro-5H-7,15-3,4-epicarbazolbenz-[1,2-b:4,5-b']-dicarbazol (TCC)

Der Ringschluss erfolgt nach der Vorschrift für **aTC** (Reaktionsbedingungen 1). (siehe S. 110)

Pivalinsäure (41 mg, 0,40 mmol), **K3** (87 mg, 0,13 mmol), Kaliumcarbonat (552 mg, 3,99 mol), **44** (280 mg, 444  $\mu\text{mol}$ ) und Dimethylacetamid (7 ml). Das Rohprodukt wird in einem 50 ml 1-Halskolben überführt und über 48 Stunden bei 130 °C und unter Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt in 10 ml Diethylether mit Hilfe von Ultraschall suspendiert. Nach 18 Stunden bei -24 °C wird die Suspension auf -78 °C abgekühlt und filtriert. Der weißgraue Feststoff wird mit kaltem Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Mittels Umkristallisation aus Toluol (10 mg/ 1 ml Toluol bei 130 °C) kann nach sechs Kristallisationszyklen das weißgraue Produkt in einer Ausbeute von 48 % und einer Reinheit von 92 Wt% isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 11,13 (d,  $J = 2,2$  Hz, 3H), 8,17 (s, 3H), 8,06–8,00 (m, 3H), 7,64–7,62 (m, 3H), 7,46–7,37 (m, 3H), 7,31–7,25 (m, 3H), 7,09 (t,  $J = 7,5$  Hz, 3H), 5,90 (s, 1H), 5,88 (s, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 146,5; 140,0; 137,3; 129,2; 125,5; 124,5; 122,5; 119,5; 118,3; 110,8; 110,8.\* **HRMS (FD): m/z [M]<sup>+</sup>** gefunden: 521,2142, berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{N}_3$ : 521,1892. **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3407, 3052, 2928, 2863, 1716, 1567. **UV/Vis** (Chloroform) $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 309, (340). **PL** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}} = 310$ ) = 356, (366), 443, 474, 512. **Energien/Bandlücke:**  $E_{\text{HOMO}}$  [eV] = -5,24;  $E_{\text{LUMO}}$  [eV] = -1,63;  $E_g$  [eV] = 3,61.



\*Es sind nur die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben. Überlagerte Signale werden als ein Signal betrachtet.

#### 4.2.4 Elektrochemische Polymerisation der Tricarbazolderivate

##### Exemplarische Synthesevorschrift für die präparative elektrochemische Vernetzung der Tricarbazolderivate am Beispiel des paTC.

In der 10 ml Reaktionskammer werden unter Argon **aTC** (5 mg, 1 mmol) zusammen mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mol) in 10 ml Dichlormethan gelöst. Die Filmbildung auf der ITO-Platte erfolgt cyclovoltammetrisch in den Potenzial-Grenzen von 0–1,5 V mit einer Vorschubspannung von 0,1  $\text{Vs}^{-1}$ . Nach 20 Zyklen wird der Film von der ITO-Platte abgewaschen.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3434, 3057, 2925, 2852, 1712, 1659, 1600. **UV/Vis** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\text{max}}$ . [nm] = 381, (499).

##### **pbTC**

Ansatz: **bTC** (0,5 mg, 0,1 mmol), Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mol) in Dichlormethan. Grenzen: 0–1,3 V, Vorschubspannung 0,1  $\text{Vs}^{-1}$ .

**IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3390, 3057, 2923, 1711, 1608. **UV/Vis** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\text{max}}$ . [nm] = 366.

##### **pbTCu**

Ansatz: **bTCu** (0,5 mg, 0,1 mmol), Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mol) in Acetonitril. Grenzen: 0–1,3 V, Vorschubspannung 0,1  $\text{Vs}^{-1}$ .

**IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3405, 3337, 3081, 3059, 3034, 2919, 2849, 1602. **UV/Vis** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\text{max}}$ . [nm] = 302. **PL** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$ . [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 322) = 376, (388).

### psTCC

Ansatz: **sTCC** (0,5 mg, 0,1 mmol), Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mol) in Dichlormethan. Grenzen: 0–1,3 V, Vorschubspannung 0,1 Vs<sup>-1</sup>.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3365, 3067, 2923, 2851, 1712, 1658, 1607. **UV/Vis** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] = 303, (389). **PL** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 320) = 374, (388), (469).

### pTCC

Ansatz: **TCC** (2,6 mg, 0,5 mmol), Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mol) in Dichlormethan. Grenzen: 0–1,3 V, Vorschubspannung 0,1 Vs<sup>-1</sup>.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3344, 3043, 2922, 2850, 1709, 1607. **UV/Vis** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] = 297, (453). **PL** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 310) = 369, (392), (470).

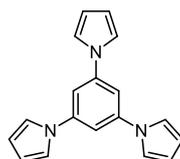
## 4.3 Pyrrol-Derivate

### 4.3.1 Pyrrolmonomere

#### 1,3,5-Tri(1*H*-pyrrol-1-yl)benzol (TPB)

Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Pyrrol-basierten Monomere durch Buchwald-Hartwig-Aminierung von sekundären Aminen am Beispiel des 1,3,5-Tri(1*H*-pyrrol-1-yl)benzols (TPB).

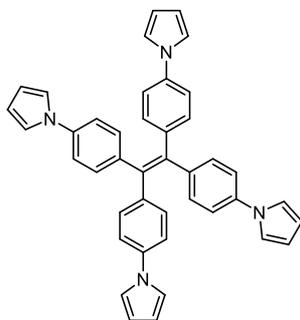
In einem 20 ml Mikrowellengefäß werden unter Argon Natrium-*tert*-butanolat (847 mg, 8,82 mmol), RuPhos-Ligand (25 mg, 55 µmol), RuPhos-Pd-G2 (43 mg, 55 µmol) und 1,3,5-Tribrombenzol (347 mg, 1,1 mmol) vorgelegt. Anschließend werden 10 ml Toluol und Pyrrol (0,54 ml, 7,72 mmol) hinzugegeben. Nach 18 Stunden bei 110 °C wird die Mischung mittels Flashchromatographie mit Dichlormethan aufgereinigt. Unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert. Als Produkt wird ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 58 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 7,28 (s, 3H) 7,15 (t, *J* = 2,2 Hz, 6H), 6,41 (t, *J* = 2,2 Hz, 6H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 143; 119,5; 111,5; 109,7. **IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3124, 3105, 1610, 1566, 1527. **HRMS (ESI): m/z** [M+H]<sup>+</sup> gefunden: 274,1339, berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>: 274,1339. **UV/Vis** (Chloroform) λ<sub>max</sub>. [nm] = 257. **PL** (Chloroform) λ<sub>max</sub>. [nm] (λ<sub>exc.</sub> = 258) = 328, (341).



#### 1,1,2,2-Tetra(4-(1*H*-pyrrol-1-yl)phenylethen) (TPPE)

Ansatz: Natrium-*tert*-butanolat (599 mg, 6,23 mmol), RuPhos-Ligand (14,4 mg, 30 µmol), RuPhos-Pd-G2 (24 mg, 31 µmol), 1,1,2,2-Tetra-4-bromphenylethen (400 mg, 617 µmol), Pyrrol (0,43 ml, 6,17 mmol) und Toluol 10 ml. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 89 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 7,20 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H), 7,14 (d, *J* = 8,5 Hz, 8H), 7,07 (t, *J* = 2,3 Hz, 8H), 6,33 (t, *J* = 2,3 Hz, 8H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 140,5; 139,5; 139,1; 132,5; 119,5; 118; 110,6.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3124, 3092, 3035, 2940, 2805, 1705, 1603, 1512. **HRMS (APCI):** m/z [M+H]<sup>+</sup> gefunden: 593,3166, berechnet für C<sub>42</sub>H<sub>33</sub>N<sub>4</sub>: 593,2700. **UV/Vis** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 287, 248. **PL** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 331) = (391), 532.



#### 4,7-Di(1H-pyrrol-1-yl)benz[c][1,2,5]thiadiazol (DPBT)

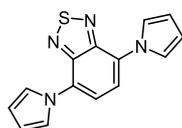
Ansatz: Natrium-*tert*-butanolat (741 mg, 7,72 mmol), RuPhos-Ligand (25 mg, 30  $\mu$ mol), RuPhos-Pd-G2 (42,8 mg, 55  $\mu$ mol), 4,7-Dibrombenz[c][1,2,5]thiadiazol (324 mg, 1,10 mmol), Pyrrol (0,39 ml, 6,17 mmol) und Toluol 10 ml. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 81 % erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,)  $\delta$  [ppm] = 7,57–7,54 (m, 6H); (t,  $J$  = 2,2 Hz, 4H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] = 149,9; 130,1; 121,4; 119,3; 110,8.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3161, 3145, 3132, 3118, 3093, 3050, 2981, 2955, 2923, 2852, 1703, 1604, 1561, 1522. **HRMS (APCI):** m/z [M+H]<sup>+</sup> gefunden: 267,0700, berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>S: 267,0699. **UV/Vis** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 267, 293, 303, 315, 419

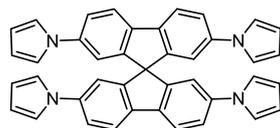
**PL** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 420) = 574.



#### 2,2',7,7'-Tetra(1-pyrrol-1-yl)-9,9'-spirobifluoren (TPSBF)

Ansatz: Natrium-*tert*-butanolat (768 mg, 7,99 mmol), RuPhos-Ligand (18 mg, 19  $\mu$ mol), RuPhos-Pd-G2 (31 mg, 40  $\mu$ mol), 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobi[fluoren] (500 mg, 791  $\mu$ mol), Pyrrol (0,55 ml, 7,91 mmol) und Toluol 10 ml. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 81 % erhalten. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] = 7,87

(d,  $J = 8,3$  Hz, 4H); 7,46 (dd,  $J = 8,3, 2,1$  Hz, 4H); 6,93 (t,  $J = 2,3$  Hz, 8H); 6,78 (d,  $J = 2,1$  Hz, 4H); 6,24 (t,  $J = 2,2$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 149,7; 140,7; 138,5; 121,0; 120,9; 119,4; 116,4; 110,5.\* **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3134, 3102, 3050, 1609. **HRMS (APCI):**  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  gefunden: 577,2387, berechnet für  $\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{N}_4$ : 577,2387. **UV/Vis** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] = 312, (330). **PL** (Chloroform)  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}} = 420$ ) = 350, (365).



\*Es sind nur die  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Signale angegeben, die sich eindeutig vom Grundrauschen abheben. Überlagerte Signale werden als ein Signal betrachtet.

#### 4.3.2 Synthese der Pyrrolnetzwerke

##### Exemplarische Versuchsvorschrift für die oxidative Vernetzung der Pyrrol-basierten Monomere am Beispiel des Poly-1,3,5-tri(1H-pyrrol-1-yl)benzols (pTPB)

In einem ausgeheiztem Zweihalskolben wird unter Argonatmosphäre eine Suspension aus Eisen(III)chlorid (356 mg, 2,2 mmol) in Chloroform (25 ml) vorgelegt. Über ein Septum wird eine Lösung aus **TPB** (100 mg, 366  $\mu\text{mol}$ ) in Chloroform (25 ml) langsam bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird Methanol (100 ml) hinzugegeben. Nach einer weiteren Stunde wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das erhaltene Pulver wird für zwei Stunden mit konzentrierter Salzsäure versetzt und anschließend erneut abfiltriert, und mit Wasser und Methanol gewaschen. Nach zwei Soxhlet-Extraktionen mit Methanol und Tetrahydrofuran, wird das Produkt mit Ethanol versetzt. Zuletzt wird das Produkt mit superkritischem  $\text{CO}_2$  gewaschen. Es wurde ein bräunlicher Feststoff in einer Ausbeute von 58 % erhalten.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2920, 2851, 1714, 1604.

**Poly-1,1,2,2-tetra(4-(1H-pyrrol-1-yl)phenylethen (pTPPE)**

Ansatz: **TPPE** (250 mg, 422  $\mu\text{mol}$ ), Eisen(III)chlorid (684 mg, 4,22 mmol), Chloroform (50 ml), Methanol(100 ml). Es wurde ein brauner Feststoff in einer Ausbeute von 71 % erhalten.

IR:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3102, 3037, 2927, 1708, 1604, 1512.

**Poly-4,7-di(1-pyrrol-1-yl)benz[c][1,2,5]thiadiazole (pDPBT)**

Ansatz: **DPBT** (300 mg, 1,12 mmol), Eisen(III)chlorid (1,10 g, 6,76 mmol), Chloroform (50 ml), Methanol (100 ml). Es wurde ein brauner Feststoff in einer Ausbeute von 57 % erhalten.

IR:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3347, 3114, 3047, 2932, 1712, 1602, 1557, 1505.

**Poly-2,2',7,7'-tetra(1H-pyrrol-1-yl)-9,9'-spirobi[fluoren] (pTPSBF)**

Ansatz: **TPSBF** (250 mg, 434  $\mu\text{mol}$ ), Eisen(III)chlorid (703 mg, 4,34 mmol), Chloroform (50 ml), Methanol (100 ml). Es wurde ein brauner Feststoff in einer Ausbeute von 66 % erhalten.

IR:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3172, 3099, 3043, 2943, 1698, 1608.

**Exemplarische Versuchsvorschrift für die präparative, elektrochemische Vernetzung der Pyrrol-basierten Monomere am Beispiel des 1,3,5-tri(1H-pyrrol-1-yl)benzols (TPB) zu epTPB**

In der 10 ml Reaktionskammer werden **TPB** (41 mg, 15  $\mu\text{mol}$ ) zusammen mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mmol) in 10 ml Acetonitril gelöst. Die Filmbildung auf der ITO-Platte erfolgt cyclovoltammetrisch in den Potenzial-Grenzen von -0,3-1,1 V mit einer Vorschubspannung von 0,1  $\text{Vs}^{-1}$ . Nach 30 Zyklen wird der Film von der ITO-Platte abgewaschen.

IR:  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3137, 3125, 3103, 1700, 1602. UV/Vis (ITO-Quartzglas) $\lambda_{\text{max}}$ . [nm] = 291, 400.

**epTPPE**

Ansatz: **TPPE** (5,9 mg, 1 mmol), Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mol) in Dichlormethan. Grenzen: -0,3-1,1 V, Vorschubspannung 0,1 Vs<sup>-1</sup>.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2952, 2920, 3852, 1715, 1652, 1603, 1509. **UV/Vis** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] = 293, (344), (454). **PL** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 340) = 399, 533, 560.

**epDPBT**

Ansatz: **DPBT** (2,6 mg, 1 mmol), Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mol) in Acetonitril. Grenzen: -0,3-1,0 V, Vorschubspannung 0,1 Vs<sup>-1</sup>.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2920, 2850, 1716, 1604, 1507 **UV/Vis** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] = 298, 401. **PL** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 320) = 373, 531.

**epTPSBF**

Ansatz: **TPSBF** (5,9 mg, 1 mmol), Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (386 mg, 0,1 mol) in Dichlormethan. Grenzen: -0,4-1,1 V, Vorschubspannung 0,1 Vs<sup>-1</sup>.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2924, 2854, 1699, 1609. **UV/Vis** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] = 301, (321), (467). **PL** (ITO-Quartzglas)  $\lambda_{\max}$ . [nm] ( $\lambda_{\text{exc.}}$  = 330) = 390, (401), 533.

## 5 Literaturverzeichnis

- [01] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* **1862**, 15, 161.
- [02] R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wardlaw, D. H. Weiss, *Aust. J. Chem.* **1963**, 16, 1056.
- [03] W. J. Siemons, P. E. Bierstedt, R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 3523.
- [04] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Comm.* **1977**, 0, 578.
- [05] A. J. Heeger, *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 8475.
- [06] S. Forrest, *MRS Bull.* **2012**, 37, 552.
- [07] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
- [08] M. L. Petrus, J. Schlipf, C. Li, T. P. Gujar, N. Giesbrecht, P. Müller-Buschbaum, M. Thelakkat, T. Bein, S. Hüttner, P. Docampo, *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1700264.
- [09] S. Burck, K. Götz, M. Kaupp, M. Nieger, J. Weber, Schmedt auf der Günne, Jörn, D. Gudat, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10763.
- [10] W. Wei, H. Wang, Y. H. Hu, *Int. J. Energy Res.* **2014**, 38, 1099.
- [11] L. A. Lozano-Hernández, J. L. Maldonado, O. Hernández-Cruz, J. Nicasio-Collazo, M. Rodríguez, O. Barbosa-García, G. Ramos-Ortíz, M. G. Zolotukhin, U. Scherf, *Dyes Pigm.* **2020**, 173, 107989.
- [12] K. Zhou, H. Dong, H. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 22448.
- [13] F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Met.* **1991**, 41, 831.
- [14] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, F. Tinti, N. Camaioni, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2012**, 100, 97.
- [15] S. Ludwigs, *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [16] T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7260.
- [17] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- [18] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868.
- [19] A. A. Bakulin, A. Rao, V. G. Pavelyev, P. H. M. van Loosdrecht, M. S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne, R. H. Friend, *Science* **2012**, 335, 1340.
- [20] V. K. Praveen, C. Ranjith, E. Bandini, A. Ajayaghosh, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4222.
- [21] Q. Miao, M. Lefenfeld, T.-Q. Nguyen, T. Siegrist, C. Kloc, C. Nuckolls, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 407.

- [22] T. Siegrist, C. Kloc, J. H. Schön, B. Batlogg, R. C. Haddon, S. Berg, G. A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1732.
- [23] C.-C. Chueh, C.-Z. Li, A. K.-Y. Jen, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1160.
- [24] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen, *Science* **2018**, *361*, 1094.
- [25] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, S.-T. Wu, *Light. Sci. Appl.* **2018**, *7*, 17168.
- [26] W. G. J. H. M. van Sark, L. Korte, F. Roca, *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [27] X. Gu, Y. Zhou, K. Gu, T. Kurosawa, Y. Guo, Y. Li, H. Lin, B. C. Schroeder, H. Yan, F. Molina-Lopez, C. J. Tassone, C. Wang, S. C. B. Mannsfeld, H. Yan, D. Zhao, M. F. Toney, Z. Bao, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602742.
- [28] F. C. Krebs, M. Jørgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen, J. Kristensen, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2009**, *93*, 422.
- [29] Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed, A. M. Asiri (Eds.) *Polymers for light-emitting devices and displays*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, **2020**.
- [30] J. Huang, G. Li, Y. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 415.
- [31] G. Cohn, *Die Carbazolgruppe*, G. Thieme, Leipzig, **1919**.
- [32] Gerald E. K. Branch, Julian F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *1920*, 2405.
- [33] N. CAMPBELL, B. M. BARCLAY, *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 359.
- [34] M. Bashir, A. Bano, A. S. Ijaz, B. A. Chaudhary, *Molecules* **2015**, *20*, 13496.
- [35] F.-F. Zhang, L.-L. Gan, C.-H. Zhou, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 1881.
- [36] J. F. Ambrose, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 876.
- [37] R. N. O'Brien, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2613.
- [38] S. D. Sung, M. S. Kang, I. T. Choi, H. M. Kim, H. Kim, M. Hong, H. K. Kim, W. in Lee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14161.
- [39] J. Han, B. Thirupathaiah, G. Kwon, C. Kim, S. Seo, *Dyes Pigm.* **2015**, *114*, 78.
- [40] G. Sathiyam, E.K.T. Sivakumar, R. Ganesamoorthy, R. Thangamuthu, P. Sakthivel, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 243.
- [41] H. Wang, A. D. Sheikh, Q. Feng, F. Li, Y. Chen, W. Yu, E. Alarousu, C. Ma, M. A. Haque, D. Shi, Z.-S. Wang, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, T. Wu, *ACS Photonics* **2015**, *2*, 849.
- [42] 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, *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 272.

- [43] J.-F. Morin, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 761.
- [44] T. Michinobu, H. Osako, K. Shigehara, *Polymers* **2010**, *2*, 159.
- [45] G. Li, L. Qin, C. Yao, Y. Xu, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 15394.
- [46] J.-F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680.
- [47] J.-F. Morin, P.-L. Boudreault, M. Leclerc, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1032.
- [48] T.-Y. Chu, S. Alem, P. G. Verly, S. Wakim, J. Lu, Y. Tao, S. Beaupré, M. Leclerc, F. Bélanger, D. Désilets, S. Rodman, D. Waller, R. Gaudiana, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 63304.
- [49] H. Yi, S. Al-Faifi, A. Iraqi, D. C. Watters, J. Kingsley, D. G. Lidzey, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13649.
- [50] H. Jiang, J. Sun, J. Zhang, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2014.
- [51] K. Karon, M. Lapkowski, *J. Sol. St. Electrochem.* **2015**, *19*, 2601.
- [52] J. F. Ambrose, R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 1159.
- [53] J. Han, H. Yin, C. Liu, J. Wang, X. Jian, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 6772.
- [54] S.-M. Park, K.-S. Yook, W.-H. Lee, Y. Hong, J.-Y. Lee, I.-N. Kang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 5111.
- [55] C.-H. Chen, J. T. Lin, M.-C. P. Yeh, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8564.
- [56] H. Wang, G. Chen, X. Xu, H. Chen, S. Ji, *Dyes Pigm.* **2010**, *86*, 238.
- [57] L. Pan, Q. Chen, J.-H. Zhu, J.-G. Yu, Y.-J. He, B.-H. Han, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2478.
- [58] A. Siove, D. Adès, *Polymer* **2004**, *45*, 4045.
- [59] G. W. Kim, R. Lampande, D. C. Choe, H. W. Bae, J. H. Kwon, *Thin Solid Films* **2015**, *589*, 105.
- [60] V. Rani, K. S. V. Santhanam, *J. Solid State Electrochem.* **1998**, *2*, 99.
- [61] D. Reitzenstein, C. Lambert, *Macromolecules* **2009**, *42*, 773.
- [62] J. Ostrauskaite, P. Strohriegl, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1713.
- [63] K. Lmimouni, C. Legrand, A. Chapoton, *Synth. Met.* **1998**, *97*, 151.
- [64] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [65] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197.
- [66] J. M. Saveant, E. Vianello, *Electrochim. Acta* **1965**, *10*, 905.
- [67] K. Bechgaard, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4749.

- [68] A. Palma-Cando, D. Woitassek, G. Brunklaus, U. Scherf, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1118.
- [69] C. Gu, Y. Chen, Z. Zhang, S. Xue, S. Sun, K. Zhang, C. Zhong, H. Zhang, Y. Pan, Y. Lv, Y. Yang, F. Li, S. Zhang, F. Huang, Y. Ma, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3443.
- [70] Z. Wei, J. Xu, G. Nie, Y. Du, S. Pu, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *589*, 112.
- [71] M. M. Verghese, M. K. Ram, H. Vardhan, B. D. Malhotra, S. M. Ashraf, *Polymer* **1997**, *38*, 1625.
- [72] H. Nishino, G. Yu, A. J. Heeger, T.-A. Chen, R. D. Rieke, *Synth. Met.* **1995**, *68*, 243.
- [73] G. A. Sotzing, J. L. Reddinger, A. R. Katritzky, J. Soloducho, R. Musgrave, J. R. Reynolds, P. J. Steel, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1578.
- [74] V. S. Mothika, M. Baumgarten, U. Scherf, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4832.
- [75] A. Palma-Cando, E. Preis, U. Scherf, *Macromolecules* **2016**, *49*, 8041.
- [76] A. Palma-Cando, U. Scherf, *Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11127.
- [77] J. Germain, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7069.
- [78] N. B. McKeown, B. Gahnem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1804.
- [79] H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. van Wagner, B. D. Freeman, D. J. Cookson, *Science* **2007**, *318*, 254.
- [80] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675.
- [81] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowdert, *Nature* **1988**, *331*, 698.
- [82] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4989.
- [83] A. G. Slater, A. I. Cooper, *Science* **2015**, *348*, 988.
- [84] H. J. Mackintosh, P. M. Budd, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 573.
- [85] A. Bhunia, D. Esquivel, S. Dey, R. Fernández-Terán, Y. Goto, S. Inagaki, P. van der Voort, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13450.
- [86] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739.
- [87] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163.
- [88] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [89] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 381.
- [90] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3959.
- [91] Q. Liu, Z. Tang, M. Wu, Z. Zhou, *Polym. Int.* **2014**, *63*, 381.

- [92] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [93] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [94] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
- [95] A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291.
- [96] A. Li, Sun, Han, Xue, D.-Z. Tan, W.-J. Fan, S.-H. Wen, X.-J. Qing, G.-X. Li, S.-Y. Li, W.-Q. Deng, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2062.
- [97] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimiyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574.
- [98] C. Ampelli, C. Genovese, M. Errahali, G. Gatti, L. Marchese, S. Perathoner, G. Centi, *J. Appl. Electrochem.* **2015**, *45*, 701.
- [99] A. Efrem, K. Wang, P. N. Amaniampong, C. Yang, S. Gupta, H. Bohra, S. H. Mushrif, M. Wang, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4862.
- [100] S. U. Son, S. H. Ryu, S. J. Choi, J. H. Seon, B. Jo, S. M. Lee, H. J. Kim, Y.-J. Ko, K. C. Ko, T. K. Ahn, *Catal. Sci. Technol.* **2020**.
- [101] V. M. Suresh, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1800207.
- [102] C. an Wang, Z. K. Zhang, T. Yue, Y. L. Sun, L. Wang, W. D. Wang, Y. Zhang, C. Liu, W. Wang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6718.
- [103] P. K. Kundu, G. L. Olsen, V. Kiss, R. Klajn, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3588.
- [104] F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 2174.
- [105] Q. Chen, M. Luo, P. Hammershøj, D. Zhou, Y. Han, B. W. Laursen, C.-G. Yan, B.-H. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6084.
- [106] E. Preis, N. Schindler, S. Adrian, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1268.
- [107] A. Räupeke, A. Palma-Cando, E. Shkura, P. Teckhausen, A. Polywka, P. Görrn, U. Scherf, T. Riedl, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 29118.
- [108] J. Bergman, N. Eklund, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1445.
- [109] M. A. Eissenstat, M. R. Bell, T. E. D'Ambra, E. J. Alexander, S. J. Daum, J. H. Ackerman, M. D. Gruett, V. Kumar, K. G. Estep, E. M. Olefirowicz, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3094.
- [110] N. Robertson, S. Parsons, E. J. MacLean, R. A. Coxall, A. R. Mount, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043.
- [111] S. W. Shelton, T. L. Chen, D. E. Barclay, B. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2534.

- [112] R. R. Reghu, D. Volyniuk, N. Kostiv, K. Norvaisa, J. V. Grazulevicius, *Dyes Pigm.* **2016**, *125*, 159.
- [113] M. Talarico, R. Termine, E. M. García-Frutos, A. Omenat, J. L. Serrano, B. Gómez-Lor, A. Golemme, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6589.
- [114] B. Zhao, B. Liu, R. Q. Png, K. Zhang, K. A. Lim, J. Luo, J. Shao, P. K. H. Ho, C. Chi, J. Wu, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 435.
- [115] B. Gómez-Lor, B. Alonso, A. Omenat, J. L. Serrano, *Chem. Commun.* **2006**, 5012.
- [116] A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, H. Thiem, J. L. Keddie, P. J. Sellin, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 64513.
- [117] K. Rakstys, A. Abate, M. I. Dar, P. Gao, V. Jankauskas, G. Jacopin, E. Kamarauskas, S. Kazim, S. Ahmad, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16172.
- [118] Y.-F. Xie, S.-Y. Ding, J.-M. Liu, W. Wang, Q.-Y. Zheng, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10066.
- [119] N. Li, Y. Chen, S. Duan, G. Chen, Y. Xu, H. Tong, Y. Sanehira, T. Miyasaka, A. Li, X.-F. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A* **2020**, *389*, 112228.
- [120] X.-C. Li, Y. Zhang, C.-Y. Wang, Y. Wan, W.-Y. Lai, H. Pang, W. Huang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2959.
- [121] A. E. Sadak, E. Karakuş, Y. M. Chumakov, N. A. Dogan, C. T. Yavuz, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 4983.
- [122] X. Liu, Y. Xu, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8738.
- [123] T. G. Thomas, S. Chandra Shekar, R. S. Swathi, K. R. Gopidas, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 821.
- [124] S. C. Rasmussen, *ChemTexts* **2016**, *2*, 1.
- [125] Hideki Hagiwara, JP Patent No. 2014169273 A, **2014**.
- [126] W. Yue, W. Jiang, M. Böckmann, N. L. Doltsinis, Z. Wang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5209.
- [127] A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014.
- [128] Stephen L. Buchwald, US Patent No. 2014/0124762 A1, **2013**.
- [129] W.-Y. Lai, R. Zhu, Q.-L. Fan, L.-T. Hou, Y. Cao, W. Huang, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3707.
- [130] Y. Li, Y.-X. Wang, X.-K. Ren, L. Chen, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 2599.
- [131] Q. Tan, H. Chen, H. Xia, B. Liu, B. Xu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 537.
- [132] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969.

- [133] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.
- [134] N. C. Bruno, M. T. Tudge, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 916.
- [135] Y. Liu, Y. Guo, F. Ji, D. Gao, C. Song, J. Chang, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4310.
- [136] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- [137] Y. Wei, C. C. Chan, J. Tian, G. W. Jang, K. F. Hsueh, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 888.
- [138] G. Sauerbrey, *Z. Physik* **1959**, *155*, 206.
- [139] N. C. Bruno, M. T. Tudge, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 916.
- [140] W. Hong, B. Sun, H. Aziz, W.-T. Park, Y.-Y. Noh, Y. Li, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8413.
- [141] I. Fleming, J. Podlech (Eds.) *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [142] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, n/a-n/a.
- [143] Y. Ishiguro, S. Inagi, T. Fuchigami, *Langmuir* **2011**, *27*, 7158.
- [144] H. Kong, D. H. Lee, I.-N. Kang, E. Lim, Y. K. Jung, J.-H. Park, T. Ahn, M. H. Yi, C. E. Park, H.-K. Shim, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1895.
- [145] Y. Xie, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 2370.
- [146] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [147] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [148] G. Kupgan, T. P. Liyana-Arachchi, C. M. Colina, *Langmuir* **2017**, *33*, 11138.
- [149] Z.-h. Zhou, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 119.
- [150] C.-C. Chueh, C.-Z. Li, A. K.-Y. Jen, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1160.
- [151] G. A. Angeli, *Chim. Ital.* **1916**, 279.
- [152] A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, A. Malinauskas, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 6025.
- [153] D.-H. Han, H. J. Lee, S.-M. Park, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3085.
- [154] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2499.
- [155] U. Johanson, M. Marandi, T. Tamm, J. Tamm, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1523.
- [156] C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1547.
- [157] E. Kriván, G. Peintler, C. Visy, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1529.
- [158] M. M. Chehimi, M.-L. Abel, C. Perruchot, M. Delamar, S. F. Lascelles, S. P. Armes, *Synth. Met.* **1999**, *104*, 51.

- [159] A. Azioune, F. Siroti, J. Tanguy, M. Jouini, M. M. Chehimi, B. Miksa, S. Slomkowski, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1661.
- [160] B. Saoudi, C. Despas, M. M. Chehimi, N. Jammul, M. Delamar, J. Bessière, A. Walcarius, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2000**, *62*, 35.
- [161] J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.* **1998**, *98*, 113.
- [162] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- [163] G. Bidan, M. Billon, T. Livache, G. Mathis, A. Roget, L. M. Torres-Rodriguez, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1363.
- [164] A. Malinauskas, J. Kuzmarsky, R. Mesky, A. Mamanavicius, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2004**, *100*, 387.
- [165] J. Wang, M. Jiang, *Langmuir* **2000**, *16*, 2269.
- [166] A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, *Biosens. Bioelectron.* **2004**, *20*, 1076.
- [167] E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1774.
- [168] L. K. Partridge, A. C. Tansley, A. S. Porter, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 2029.
- [169] J. Wang, X. Li, X. Du, J. Wang, H. Ma, X. Jing, *Chem. Pap.* **2017**, *71*, 293.
- [170] V. Syritski, A. Öpik, O. Forsén, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1409.
- [171] Y. Xie, D. Wang, *J. Alloys Compd.* **2016**, *665*, 323.
- [172] B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani, N. G. Renganathan, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 1533.
- [173] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *Int. J. Hydro. En.* **2009**, *34*, 4889.
- [174] I. J. Suarez, T. F. Otero, M. Marquez, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1723.
- [175] J. Wang, Y. Xu, J. Wang, X. Du, *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1141.
- [176] T. F. Otero, H.-J. Grande, J. Rodríguez, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3688.
- [177] H. Du, Y. Xie, C. Xia, W. Wang, F. Tian, Y. Zhou, *Materials Lett.* **2014**, *132*, 417.
- [178] L.-F. Chen, X.-D. Zhang, H.-W. Liang, M. Kong, Q.-F. Guan, P. Chen, Z.-Y. Wu, S.-H. Yu, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7092.
- [179] D. Zhang, Q.-Q. Dong, X. Wang, W. Yan, W. Deng, L.-Y. Shi, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20446.
- [180] J. Cao, Y. Wang, J. Chen, X. Li, F. C. Walsh, J.-H. Ouyang, D. Jia, Y. Zhou, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14445.
- [181] X. Yang, K. Shi, I. Zhitomirsky, E. D. Cranston, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6104.

- [182] P. Ruiz-Castillo, D. G. Blackmond, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3085.
- [183] D. Maiti, B. P. Fors, J. L. Henderson, Y. Nakamura, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 57.
- [184] J. Ormond-Prout, D. Dupin, S. P. Armes, N. J. Foster, M. J. Burchell, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1433.
- [185] M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. N. Mulik, S. Sen, V. B. Patil, *S. Nano. Lett.* **2011**, *01*, 6.
- [186] R. Ammenhäuser, A. Helfer, U. Scherf, *Organic Materials* **2020**, *02*, 159.
- [187] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93.
- [188] K. A. Zachariasse, M. Grobys, T. von der Haar, A. Hebecker, Y.V. Il'ichev, O. Morawski, I. Rückert, W. Kühnle, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *105*, 373.
- [189] H. Sponer, G. Nordheim, A. L. Sklar, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 207.
- [190] K. S.W. Sing, R. T. Williams, *Adsorpt. Sci. Technol.* **2004**, *22*, 773.
- [191] J. Jeromenok, J. Weber, *Langmuir* **2013**, *29*, 12982.
- [192] S. Dey, A. Kumar Kar, *Materials Today: Proceedings* **2019**, *18*, 1072.

## 6 Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
AE	Arbeitselektrode
AFM	Atomic force microscopy (deutsch, Rasterkraftmikroskopie (AFM))
AK	Aktivkohle
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization
BET	Brunauer, Emmet und Teller
BHJ	Bulk heterojunction
C-Mechanismus	„Chemische Reaktion“-Mechanismus
CMP	conjugated microporous polymers
COF	covalent organic frameworks
d	Dublett
DAD	Diodenarray-Detektor
DBU	1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
dt	Dublett von Tripletts
EA	Ethylacetat
EC	Elektronentransfer/Chemische Reaktion
ECE	Elektronentransfer/Chemische Reaktion/Elektronentransfer
E-Mechanismus	Elektronentransfer-Mechanismus
EQCM	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance
ESI	Elektronenspray-ionisation
EtOH	Ethanol
FD	Felddesorption
GE	Gegenelektrode
GRIM	Grignard Metathese

HCP	Hyper cross linked polymers
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HPLC	High pressure liquid chromatography
IR	Infrarot
ITO	Indium-Zinnoxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
M	mol/l
Max.	Maximum
Me-	Methylgruppe
Min.	Minimum
MOF	metal-organic frameworks
MOP	mikroporöse organische Polymere
MPN	microporous polymer networks
MS	Massenspektrometrie
n. b.	Nicht bestimmbar
NLDFT	Non-Linear Density Function
NMR	Nuclear magnetic resonance
NSS	Naphtalinsulfonsäure
OLED	Organic light emitting diodes
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PANI	Polyanilin
PC	Propylencarbonat
PCE	photovoltaic conversion efficiency
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
PEDOT	Poly-3,4-ethylenedioxythiophen
PIM	Polymere mit intrinsischer Mikroporosität
PivOH	Pivalinsäure
PPy	Polypyrrol
PSS	Polystyrolsulfonat
Py	Pyrrrol

q	Quartett
quint	Quintett
RE	Referenzelektrode
s	Singulett
SCE	Saturated calomel electrode
ssDNS	Einzelstrang-Desoxyribonukleinsäure
t	Triplett
TAT	Triazatruxen
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
TBAPF <sub>6</sub>	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
td	Triplett von Dupletts
THF	Tetrahydrofuran
TNT	Trinitrotoluol
UV	Ultraviolett
Vis	Visible
Vs.	Versus (gegen)
zykl.	zyklisch

## 7 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt vor allem *Herrn Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante und abwechslungsreiche Themenstellung sowie die Motivation und Hilfe bei komplexen Fragestellungen. Für das Vertrauen, die Diskussionsbereitschaft und den mir ermöglichten Freiraum bin ich ihm sehr dankbar.

*Herrn Prof. Dr. Michael Tausch* danke ich für den angenehmen Start in das Studium der Chemie und die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

*Dr. Sybille Allard* und *Dr. Michael Forster* danke ich für die fachliche und administrative Unterstützung bei Projekten, Konferenzen und Abschlussarbeiten.

Bei *Robin Ammenhäuser* bedanke ich mich für die vielen fachlichen und politischen Diskussionen, die sehr gute Arbeitsatmosphäre mit viel Sarkasmus und die akribische Korrektur meiner Arbeit.

*Dr. Florian Körber* danke ich für die Einführung in die Elektrochemie sowie der fachlichen und freundschaftlichen Unterstützung während meines Studiums und des Korrekturlesens meiner Arbeit.

*Patrick Klein* danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die vielen fachlichen Diskussionen zu Schnittstellen unserer Promotions-Themen.

*Anke Helfer* gilt mein Dank für die Messung zahlreicher HPLC- und FD/MS-Proben, sowie der Betreuung der präparativen HPLC-Aufreinigungen und der Lösungsfindung bei besonderen Versuchsaufbauten. Bei *Silvia Adamczyk* bedanke ich mich für die Messung von AFM- und BET- Proben.

Unserer Sekretärin *Kerstin Müller* danke ich für ihre Organisation und die „mütterlich“ fürsorgliche Betreuung in der Arbeitsgruppe. Ein weiterer großer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Scherfs, im Besonderen *Dario Wetterling, Isabell Geisler, Yazhou Xu, Dr. Tina Keller* und *Dr. Markus Mühlinghaus* für die gemeinsame Zeit.

Abschließend danke ich von ganzem Herzen meiner *Tochter Marlene*, meiner *Frau Annemarie*, meinen Eltern *Corina* und *Stefan* sowie meinem Bruder *David* für die Unterstützung während der Promotion und des gesamten Studiums. Ihr habt mir stets den Rücken freigehalten und gestärkt. Ohne Euch wäre das alles nicht möglich gewesen.