

# **Konjugierte Donor-Akzeptor- Oligomere und –Polymere**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

von

**Dietrich Breusov**

geb. in Gubkin, Russland

Wuppertal, 2011

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20111102-103227-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20111102-103227-3>]

*„Наука есть достояние общее, а потому справедливость требует не тому отдать наибольшую научную славу, кто первый высказал известную истину, а тому, кто сумел убедить в ней других, показал её достоверность и сделал её применимой в науке.“*

**Дмитрий Иванович Менделеев**

(1834-1907)

*„Wer aufhört stets nach mehr zu streben,  
der hat auch aufgehört zu leben!“*

**Isabella Bogdanovic**



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2008 bis Juni 2011 am Institut für Makromolekulare Chemie des Fachbereiches C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. U. Scherf* durchgeführt.

Dissertation eingereicht am: 04.08.2011

Mündliche Prüfung am: 12.10.2011

1. Gutachter: *Prof. Dr. Ullrich Scherf* (BU Wuppertal, D)

2. Gutachter: *Prof. Dr. Martin Baumgarten* (MPI für Polymerforschung, Mainz, D)



## Abstract

Various factors such as rising crude oil prices and increasingly common natural disasters in recent years have accelerated the development of renewable energies. An interesting and promising field of renewable energies is represented by the solar technology. Organic and polymeric devices such as organic photovoltaics (OPVs) have attracted significant academic and commercial interest for application in low-cost devices. Conjugated copolymers and oligomers composed of electron-rich (donor) and electron-poor (acceptor) building blocks are the focus of intensive research activities as photo active materials for OPVs. This approach can also be used for applications both in organic light emitting diodes (OLEDs) and organic field effect transistors (OFETs).

In *chapter 2*, a series of donor-acceptor oligomers (D-A-oligomers) with different aromatic acceptor units will be described. The oligomers function as model compounds for the corresponding, well-known polymers with promising electronic properties. The central goal of designing oligomers is an improved understanding of electronic properties of active organic layers in organic solar cells including their interfaces. Another objective of the development of the oligomers above is their potential use as dopants or sensitizers in organic solar cells or light-emitting diodes.

*Chapter 3* deals with novel **CPDTz**-polymers ( $\text{CPDTz} \equiv 7,7\text{-dialkyl-}7H\text{-cyclopenta}[1,2\text{-}d:4,3\text{-}d']\text{dithiazole-}2,5\text{-diyl}$ ) and their use as active layer in “bulk-hetrojunction”-type solar cells. The substitution of **CPDT** (4,4-dialkyl-4*H*-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl) by **CPDTz** allows some fine tuning of opto-electronical properties.

*Chapter 4* presents the investigation of selenium containing donor-acceptor (D-A) copolymers with respect to an application in near-infrared OLEDs (NIR-OLEDs). These selenium based polymers were investigated as emitters in the active layer of NIR-OLED-devices both with and without host molecules.

Finally, synthesis and characterization of the novel **CPDT**-based “low bandgap” polymers are introduced in the *chapter 5*.

All the materials synthesized during this work were intensively analyzed by spectroscopic methods. Many of the final products were tested as semiconducting layer in OPV devices or NIR-OLEDs.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Allgemeine Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Historischer Hintergrund der polymeren Materialien .....	1
1.2	Organische Solarzelle (OSZ).....	3
1.2.1	Einleitung .....	3
1.2.2	Aufbauarten der organischen Solarzelle .....	4
1.2.3	Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle .....	6
1.2.4	Grundprinzipien und Charakteristika einer organischen Solarzelle.....	8
1.2.5	Konjugierte Polymere und Oligomere als Elektronendonorkomponente in organischen Solarzellen .....	10
1.2.6	Rolle der Morphologie in „bulk-hetrojunction“-Solarzellen (BHJ-Solarzellen) 16	
1.3	Organische lichtemittierende Diode (OLED).....	17
1.3.1	Einleitung .....	17
1.3.2	Funktionsprinzip einer OLED .....	18
1.3.3	Materialien und Grundgrößen einer OLED .....	19
1.4	Zielsetzung.....	21
<b>2</b>	<b>Donor-Akzeptor-Oligomere .....</b>	<b>23</b>
2.1	Einleitung und Motivation.....	23
2.2	Synthese der Donor-Akzeptor-Oligomere.....	24
2.2.1	Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen .....	24
2.2.2	Synthese von D-A-D-Trimeren.....	25
2.2.3	Synthese von A-D-A-Oligomer (7,7'-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i> ]dithiophen-2,6-diyl)bis(4-methylbenzo[ <i>c</i> ][1,2,5]thiadiazol)) (19).....	34
2.2.4	Synthese von D-A-D-Pentameren.....	36
2.2.5	Synthese eines D-A-D-Heptamers .....	47
2.3	Optische Eigenschaften .....	49
2.3.1	UV/Vis- und PL-spektroskopische Untersuchungen der D-A-D-Trimere.....	49
2.3.2	UV/Vis- und PL-spektroskopische Untersuchungen der D-A-D-Pentamere.....	53
2.3.3	Optische Eigenschaften der D-A-D-Oligomere in Abhängigkeit von der Anzahl der Thiopheneinheiten.....	55
2.3.4	Optische Eigenschaften des A-D-A-Oligomers 19 und des Polymers PCPDTBT .....	56
2.4	Grenzflächenuntersuchungen (Photoelektronenspektroskopie) von 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[ <i>c</i> ][1,2,5]thiadiazol (2) und 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4- <i>c</i> ][1,2,5]selenadiazol (16).....	58

2.4.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) .....	58
2.4.2	UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) .....	60
2.4.3	Grenzflächeneigenschaften von 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]-thiadiazol (2) .....	61
2.4.4	Grenzflächeneigenschaften von 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c]-[1,2,5]selenadiazol (16) .....	66
2.5	OPV-Untersuchungen der D-A-Oligomere .....	66
2.5.1	4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (15) .....	66
2.5.2	4,6-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (34) .....	69
2.5.3	4,8-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2λ <sup>4</sup> δ <sup>2</sup> -benzo[1,2-c;4,5-c']bis-[1,2,5]-thiadiazol (44) .....	71
2.5.4	4,7-Bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (22) .....	73
2.6	NIR-OLED-Untersuchungen .....	74
2.6.1	5,7-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (28) .....	74
2.7	Zusammenfassung .....	77

### **3 Alternierende CPDTz/Akzeptor-Copolymere und Poly(CPDTz) ..... 79**

3.1	Erklärung .....	79
3.2	Einleitung und Motivation .....	79
3.3	Synthese von CPDTz-Monomeren und CPDTz-basierenden Polymeren .....	80
3.3.1	Synthese von CPDTz-Monomeren .....	80
3.3.2	Synthese von CPDTz-basierenden Polymeren .....	86
3.3.3	GPC-Untersuchungen der CPDTz-basierenden Polymere .....	89
3.4	Ionisierungspotentiale der CPDTz-basierenden Polymere .....	89
3.5	Optische Eigenschaften .....	90
3.6	OPV-Untersuchungen .....	93
3.7	Zusammenfassung .....	95

### **4 Alternierende Copolymere auf der Basis von Benzo[c][1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl-Einheiten ..... 96**

4.1	Einleitung und Motivation .....	96
4.2	Optische Eigenschaften und GPC-Untersuchungen von PCPDT-BSe und PCPDT-TBSeT .....	97
4.3	NIR-OLED-Untersuchungen .....	98

4.3.1	Präparation der OLED-Bauelemente .....	98
4.3.2	Ergebnisse der NIR-OLED-Untersuchungen.....	99
4.4	Zusammenfassung .....	105
<b>5</b>	<b>Alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere auf CPDT-Basis .....</b>	<b>106</b>
5.1	Einleitung und Motivation.....	106
5.2	Synthese der Monomere und Polymere.....	107
5.3	Optische Eigenschaften und GPC-Untersuchungen der CPDT-basierenden Polymere .....	111
5.4	OPV-Untersuchungen von PCPDT-T <sub>Hex</sub> BSeT <sub>Hex</sub> .....	114
5.5	Zusammenfassung .....	115
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>116</b>
6.1	Zusammenfassung .....	116
6.2	Ausblick.....	119
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>122</b>
7.1	Materialien.....	122
7.2	Geräte.....	122
7.3	Synthesen.....	123
7.3.1	5-Methyl-2,2'-bithiophen (71).....	123
7.3.2	Allgemeine Synthesevorschrift für die Stannylierung von Thiophenderivaten	124
7.3.2.1	Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (72).....	124
7.3.2.2	Trimethyl(5-hexylthiophen-2-yl) stannan (73).....	125
7.3.2.3	Trimethyl(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)stannan (74).....	125
7.3.3	(4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (29).....	126
7.3.4	5-Brom-5'-methyl-2,2'-bithiophen (76).....	126
7.3.5	4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (1).....	127
7.3.6	4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (77).....	127
7.3.7	4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (2) .....	128
7.3.8	4,7-Bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (20) .....	128
7.3.9	4,7-Bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (22) .....	129
7.3.10	4,7-Bis(5''-methyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (45) ....	129
7.3.11	3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (78) .....	130

7.3.12	5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin (3).....	130
7.3.13	2,3-Dimethyl-5,8-di(thiophen-2-yl)chinoxalin (79).....	131
7.3.14	2,3-Dimethyl-5,8-bis(5-methylthiophen-2-yl)chinoxalin (4).....	131
7.3.15	5,8-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dimethylchinoxalin (24).....	132
7.3.16	2,3-Dimethyl-5,8-bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)chinoxalin (25) .....	132
7.3.17	4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]selenadiazol (80) .....	133
7.3.18	4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (81) .....	133
7.3.19	4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (21).....	134
7.3.20	4,7-Bis(5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (23) ....	134
7.3.21	2,5-Dibromthiophen (82) .....	135
7.3.22	2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (11) .....	135
7.3.23	5,5''-Dimethyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (12).....	136
7.3.24	5,5''-Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (13).....	136
7.3.25	4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (15) .....	137
7.3.26	4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]selenadiazol (16) .....	137
7.3.27	2,3-Dimethyl-5,7-bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (14).....	138
7.3.28	3',4'-Dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (35) .....	138
7.3.29	[2,2':5',2''-Terthiophen]-3',4'-diamin (83) .....	139
7.3.30	2,3-Dimethyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (84).....	139
7.3.31	5,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (26) .....	139
7.3.32	2,3-Dimethyl-5,7-bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (27) .. .....	140
7.3.33	5,7-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (28) .. .....	141
7.3.34	5,5''-Dibrom-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (36) .....	141
7.3.35	5,5''''-Dihexyl-3',4''-dinitro-2,2':5',2''':5'',2''''-quinguethiophen (37) .....	142
7.3.36	5,5''''-Dihexyl-[2,2':5',2''':5'',2''''-quinguethiophen]-3',4''-diamin (38) ...	142
7.3.37	4,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (39)....	143
7.3.38	4,4''-Dihexyl-3',4''-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (30).....	143
7.3.39	4,4''-Dihexyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4''-diamin (31).....	144
7.3.40	4,6-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (32).....	144
7.3.41	4,6-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (33).....	145
7.3.42	4,6-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (34) .....	145
7.3.43	1,1-Dimethyl-2,5-bis(5-methylthiophen-2-yl)-3,4-diphenyl-1 <i>H</i> -silol (6) .....	146
7.3.44	4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (7).....	146
7.3.45	4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (8).....	147

7.3.46	4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin (9) .....	147
7.3.47	4,8-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (10) .....	148
7.3.48	4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (40) .....	148
7.3.49	4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin (41).....	149
7.3.50	4,8-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (42) .....	149
7.3.51	4,8-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (43) .....	150
7.3.52	4,8-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (44) .....	150
7.3.53	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl- <i>alt</i> -(bis(4-hexylthiophen-2-yl)-((2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol)-4,8-diyl)-5,5'-diyl)] (PCPDT-T <sub>Hex</sub> BDTT <sub>Hex</sub> ) (63) .....	151
7.3.54	4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (85) .....	152
7.3.55	4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (54) .....	152
7.3.56	Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl- <i>alt</i> -(bis(4-hexylthiophen-2-yl)(benzo[c][1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] PCPDT-T <sub>Hex</sub> BSeT <sub>Hex</sub> (62).....	153
7.3.57	4-Methylbenzo[c][1,2,5]thiadiazol (17).....	153
7.3.58	4-Brom-7-methylbenzo[c][1,2,5]thiadiazol (18).....	154
7.3.59	7,7'-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(4-methylbenzo[c][1,2,5]thiadiazol) (19) .....	154
7.3.60	9-(Iodmethyl)nonadecan (86).....	155
7.3.61	7,7'-(4,4-Bis(2-octyldodecyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(4-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazol) (60) .....	155
7.3.62	Poly[4,4'-(4,4-bis(2-octyldodecyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] (PBT-CPDT-BT) (61).....	156
7.3.63	4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (88) .....	157
7.3.64	4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (53) .....	157
7.3.65	2-(Triisopropylsilyl)thiazol (89) .....	158
7.3.66	5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol (90) .....	158
7.3.67	5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol (91) .....	159
7.3.68	2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol (92) .....	159
7.3.69	2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-7-on (46) .	160
7.3.70	Iod(2-octyldodecyl)triphenylphosporan (47) .....	160
7.3.71	7-(2-Octyldodecyliden)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']-bis(thiazol) (48) .....	161
7.3.72	7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']-bis(thiazol) (49) .....	162

7.3.73	7,7-Bis(2-octyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (50).....	162
7.3.74	7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']-bis(thiazol) (51) .....	163
7.3.75	2,5-Dibrom-7,7-bis(2-octyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (52) .....	163
7.3.76	Synthese von CPDTz-basierten Polymeren .....	164
7.3.76.1	Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)] (PCPDTz) (55) .....	164
7.3.76.2	Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl- <i>alt</i> -benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl] (PCPDTz-BT) (56).....	165
7.3.76.3	Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl- <i>alt</i> -(bis(2-thienyl)(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (PCPDTz-TBTT) (57).....	165
7.3.76.4	Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl- <i>alt</i> -(bis(4-hexylthiophen-2-yl)(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (PCPDTz-T <sub>Hex</sub> BTT <sub>Hex</sub> ) (58) .....	166
7.3.76.5	Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl- <i>alt</i> -(bis(4-hexylthiophen-2-yl)(benzo[c][1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (PCPDTz-T <sub>Hex</sub> BSeT <sub>Hex</sub> ) (59) .....	167

## **8 Anhang ..... 168**

8.1	Danksagung .....	168
8.2	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	170
8.2.1	Allgemein .....	170
8.2.2	Verbindungen .....	172
8.3	Literaturverzeichnis .....	174

# 1 Allgemeine Einleitung

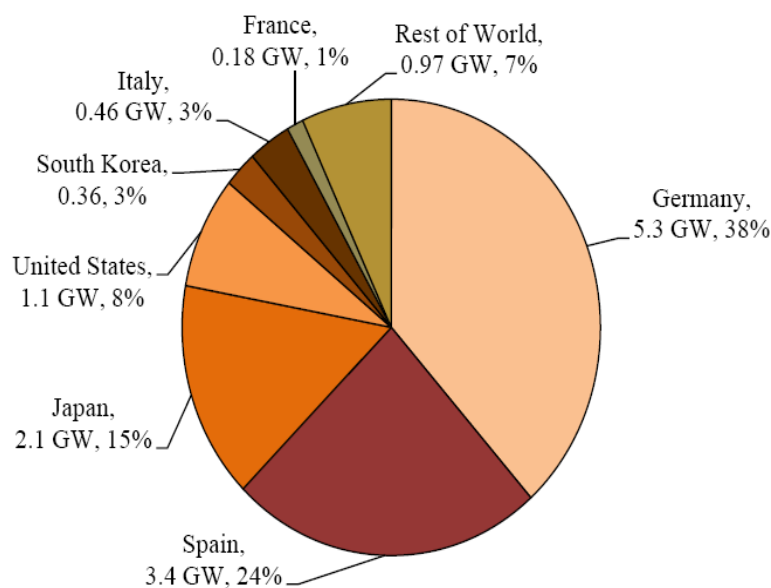
## 1.1 Historischer Hintergrund der polymeren Materialien

Schon in der Antike wurden polymere Naturstoffe verwendet, ohne dass die chemische Struktur bekannt war. Einer der frühesten, organischen Rohstoffe, der bereits um 1200 v. Chr. eingesetzt wurde, ist der natürliche Asphalt.<sup>[1]</sup> Er fand die Verwendung als Dichtungsmaterial für Gefäße und bei der Herstellung von Waffen und Skulpturen.<sup>[2]</sup> Mitte des 19. Jahrhunderts stellte der US-amerikanische Chemiker Charles Nelson Goodyear die Vulkanisation des Kautschuks vor und schuf damit die Basis für die Kautschukindustrie.<sup>[3]</sup> In der zweiten Hälfte des 19ten Jahrhunderts entwickelte der US-Amerikaner John Wesley Hyatt das Herstellungsverfahren für ein Material, welches bei der Behandlung von Nitrozellulose mit Alkohol und Campher entsteht und aufgrund dessen Eigenschaften und Preises das Elfenbein in Billardkugeln ersetzen konnte.<sup>[4]</sup> Das erste synthetische Polymer, Bakelit, wurde im Jahr 1909 entwickelt, dessen Entdeckung auf die experimentellen Arbeiten von dem belgisch-amerikanischen Chemiker Leo Hendrik Baekeland zurückzuführen ist.<sup>[5]</sup> Aufgrund der interessanten Eigenschaften wie Härte, Stabilität gegenüber Hitze, Säure und mechanische Einwirkungen, Stromisolation etc. fand das aus Phenol und Formaldehyd hergestellte Polymer breite Anwendungen. Im ersten Viertel des 20ten Jahrhunderts stellte Herrmann Staudinger die These von der Existenz von Makromolekülen vor, die als Kettenmoleküle kovalent miteinander verknüpft sind. Diese Argumentation widersprach der bis dahin vorherrschenden Vermutung von den Polymeren als kolloidale Systeme oder Aggregate kleiner Moleküle.<sup>[6]</sup> Seitdem wurden die bis heute bekanntesten und wichtigsten Massenkunststoffe wie Polystyrol, PVC, PMMA, Polyurethan etc. industriell entwickelt. Der nächste große Umbruch war während der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts, als Karl Ziegler und Giulio Natta einen Weg zur gezielten Herstellung von Polymeren mit regelmäßiger Konfiguration bzw. Taktizität eröffneten.<sup>[7]</sup> Die Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylen im Jahr 1977 durch Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa brachte neue Optionen und Möglichkeiten mit sich und erweiterte das Anwendungsfeld der Polymere. In Analogie zu anorganischen Halbleitern können diese auch dotiert werden (z.B. mit Chlor, Brom oder Iod), wodurch ihre elektrische Leitfähigkeit erheblich gesteigert werden kann.<sup>[8]</sup> Diese Entdeckung rief in der letzten Dekade des zwanzigsten Jahrhunderts eine sprunghafte Entwicklung auf dem Gebiet organischer Funktionsmaterialien für elektronische Bauteile hervor. Auf diese Weise wurden Polymere wie Poly(*p*-phenylen-vinylene) (PPV),<sup>[9, 10]</sup> Polyfluorene (PF),<sup>[11]</sup>

Polythiophene (PT)<sup>[12, 13]</sup> etc. entwickelt, die interessante Eigenschaften bei den Anwendungen u.a. auf Gebieten der organischen Leuchtdiode (OLED), des organischen Feldeffekttransistors (OFET) sowie der organischen Photovoltaik (OPV) gezeigt haben.

Die moderne Forschung beschäftigt sich nicht nur mit der Verbesserung bzw. Optimierung auf den oben genannten Gebieten, sondern will auch innovative Ideen realisieren. Ein ganz aktuelles Thema, welches von vielen renommierten Unternehmen wie BASF, PolyIC etc. intensiv verfolgt wird, ist z. B. die gedruckte organische Elektronik. Diese basiert auf halbleitenden und elektrisch leitfähigen Kunststoffen und soll sich mit herkömmlichen Druckmaschinen schnell, preiswert und in hohen Stückzahlen herstellen lassen.<sup>[14]</sup> Ziel der gedruckten Elektronik ist nicht die Verdrängung der anorganischen Halbleitertechnologien, sondern Schaffung neuer Märkte, bei denen niedrige Preise und hohe Volumina wichtiger sind als höchste technische Anforderungen.<sup>[15]</sup>

Verschiedene Faktoren wie steigende Rohölpreise und immer häufig auftretende Naturkatastrophen beschleunigten in den letzten Jahren den Ausbau erneuerbarer Energien. Auch die Tatsache, dass fossile Energiequellen zu den endlichen Ressourcen dieser Welt gehören, motiviert, nach Alternativen zu suchen. Der heutige Wissensstand und Stand der Technik ermöglichen durch die Nutzung von Wasserkraft, Windenergie, Erdwärme, Sonnenenergie etc. eine wirtschaftliche Erzeugung der elektrischen Energie. Langfristiges Ziel ist es mit diesen Technologien den gesamten zukünftigen Energiebedarf zu decken. Ein



interessantes und vielversprechendes Feld im Bereich der erneuerbaren Energien stellt die Solartechnologie dar. Diese erlebt in den letzten Jahren eine enorme technologische Entwicklung. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Deutschland mit seiner verhältnismäßig geringen Strahlungsintensität mit derzeit

**Abbildung 1.1:** Weltweit durch Solarzellen erzeugte Energie, Stand 2008<sup>[16]</sup>

5,3 GW weltführend in der Solar-Energieerzeugung ist (Abbildung 1.1).<sup>[16]</sup>



## 1.2 Organische Solarzelle (OSZ)

### 1.2.1 Einleitung

Mit der Entwicklung der ersten Solarzellen auf Siliziumbasis im Jahr 1954 mit einer geschätzten maximalen Effizienz von ca. 22 % setzte ein großes Interesse an einer Verbesserung der Solarzellentechnologie ein.<sup>[17]</sup> Für siliziumbasierende Solarzellen sind Effizienzen von 25 %<sup>[18]</sup> bzw. 41 % für „Triple-junction“-Solarzellen<sup>[19]</sup> berichtet worden. Obwohl hohe Effizienzen mit anorganischen Materialien erreicht werden, sind die Material- und Prozessierungskosten recht groß, so dass die organische Photovoltaik als preiswerte Alternative im Bereich der erneuerbaren Energien in Frage kommt. Die organische Solarzelle kann zusätzliche Vorteile wie Flexibilität, beliebige Farb- und Formgebungsmöglichkeiten sowie energieeffiziente (ohne Hochtemperaturverfahren) und ressourcenschonende (z.B. durch Anwendung der Dünnschicht-Großflächentechnologie) Herstellung bieten.

In den letzten Jahren sind auf dem Gebiet der auf organischen Halbleitern basierenden Photovoltaik sowohl im Verständnis der physikalischen Abläufe als auch in der Verbesserung der Effizienz erhebliche Fortschritte gemacht worden. Die momentan besten Effizienzen von 8,3 %<sup>[20]</sup> sind von der Firma Konarka erreicht worden. Das stellt eine massive Verbesserung des vorherigen Rekordwertes von 5,15 % dar.<sup>[20]</sup> Organische Solarzellen bestehen meist aus Blends von konjugierten Polymeren als Elektronendonatoren und löslichen Fullerenderivaten (meist [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-buttersäuremethylester (PC<sub>61</sub>BM) oder [6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-buttersäuremethylester (PC<sub>71</sub>BM)) als Elektronenakzeptoren. Das Konzept elektronenarme mit elektronenreichen Materialien in einer Donor-Akzeptor-Doppelschicht solarzelle zu vereinigen, wurde von C.W. Tang im Jahr 1985 erstmals publiziert.<sup>[21]</sup> Tang verwendete Kupferphthalocyanin als elektronenreiche und Perylenderivat als elektronenarme Komponente und erreichte dadurch einen PCE-Wert (**p**ower **c**onversion **e**fficiency) von ca. 1 %. Auf dem Weg zu höheren PCEs wurden effizienzbeeinflussende Faktoren wie Ladungsträgerbeweglichkeit, die optische Bandlücke ( $E_g$ ), das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität sowie die Rolle von „Charge Transfer“-Zuständen intensiv untersucht.<sup>[22, 23, 24]</sup> Folglich müssen viele Parameter auf der molekularen Ebene wie Regioregularität, Löslichkeit und Molekulargewicht der Polymere, elektronische Struktur, Morphologie etc. aufeinander angepasst werden, um eine Erhöhung der PCE zu ermöglichen und somit die Leistungsfähigkeit der Solarzelle zu steigern. Da hierbei viele Abhängigkeiten untereinander bestehen, gestaltet es sich schwierig, ein ausgewogenes Gleichgewicht

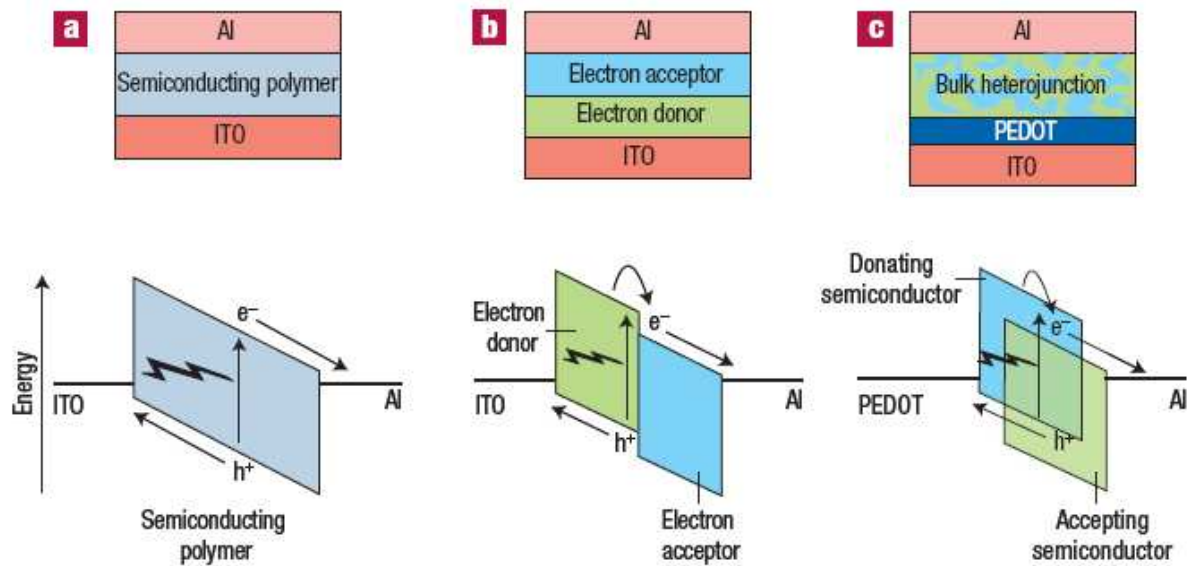
zwischen den Parametern zu finden. Diese Problematik stellt eine enorme Herausforderung an viele wissenschaftliche Disziplinen wie Chemie, Physik und Materialwissenschaft dar.

### 1.2.2 Aufbauarten der organischen Solarzelle

Die *Abbildung 1.2* zeigt unterschiedliche Aufbauarten organischer Solarzellen. Diese Zellen bestehen aus einer dünnen, aktiven Schicht. Diese Schicht wird auf eine lichtdurchlässige, leitfähige Elektrode aufgebracht. Als Materialien werden hierbei ITO (Indium-Zinnoxid) meistens in Verbindung mit PEDOT-PSS verwendet. Die Elektrode muss möglichst viel Licht durchlassen, damit die absorbierten Photonen zu der aktiven Schicht gelangen können. Weiterhin ist deren Austrittsarbeit von hoher Bedeutung. Sie bestimmt, mit welchem der beiden Halbleiterkomponenten die Ladungsträger bevorzugt ausgetauscht werden. Auf die andere Seite der aktiven Schicht wird eine Metallelektrode meistens aus Aluminium oder/und Calcium aufgebracht. Den entscheidenden Unterschied stellt die aktive Schicht dar, die je nach ihrem Aufbau die organischen Solarzellen in unterschiedlichen Klassen aufteilt.

#### Einschicht solarzelle (single layer OPV):

Die Einschicht solarzelle ist die einfachste Form aller Solarzellentypen (*Abbildung 1.2a*). Die zwischen den beiden Elektroden befindliche aktive Schicht einer Einschicht solarzelle beinhaltet nur ein Halbleitermaterial. Aufgrund unterschiedlicher Energiepotentiale der beiden Leiter fließen die Elektronen vom Leiter mit höherer Energie der Elektronen zum Leiter mit geringer Energie der Elektronen, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Das hierbei entstehende Potential generiert ein elektrisches Feld im Halbleiter. Nach Absorption von Licht werden die Elektronen von der positiven und die Löcher von der negativen Elektrode angezogen. In der Praxis werden die Monoschicht solarzellen nicht angewandt, da photoangeregte Elektron/Loch-Paare elektrostatisch gebunden sind (Exciton) und oft rekombinieren, bevor sie die Elektroden erreichen. Um dieses Problem umzugehen, wurden die „multilayer“-Solarzellen entwickelt.<sup>[25]</sup>



**Abbildung 1.2:** Baumodelle und Energiediagramme von a) Einschichtsolarzelle b) Doppelschichtsolarzelle c) „bulk-heterojunction“-Solarzelle (aus der Literaturquelle [25]; mit freundlicher Genehmigung von M.D. McGehee)

#### Doppelschichtsolarzelle (bilayer OPV):

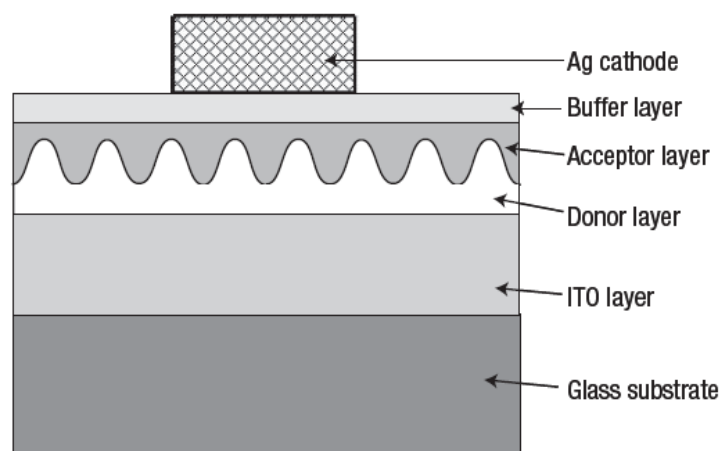
In diesem Solarzellentyp besteht die aktive Schicht aus zwei verschiedenen Halbleitern, die Unterschiede in der Elektronenaffinität und Ionisationsenergie aufweisen (Abbildung 1.2b). Bei dieser Bauart wird photoinduziert ein Elektron vom Donor zum Akzeptor (wird im Kapitel 1.2.3 ausführlich beschrieben) durch die planare Zwischenschicht („heterojunction“) übertragen. Aus diesem Grund wird diese Bauweise auch als „planar-heterojunction“-Zelle bezeichnet. Obwohl dieser Aufbau eine deutliche Verbesserung gegenüber der „single layer“-Solarzelle darstellt, ist seine Umsetzung mit eigener Problematik verbunden. So soll einerseits der Polymerfilm eine Schichtdicke von mindestens 100 nm aufweisen, um eine ausreichende Menge an Licht zu absorbieren. Jedoch ist die Diffusionslänge der Excitonen in organischen Materialien begrenzt (5-20 nm), so dass eine Schichtdicke in der Größenordnung der Diffusionslänge der Excitonen erforderlich ist, um die Diffusion der Excitonen zur Zwischenschicht und die Erzeugung von Ladungsträgern zu ermöglichen. Diese Problematik wird mit Hilfe der sog. „bulk-heterojunction“-Zellen gelöst. Die Abbildung 1.2b zeigt den typischen Aufbau einer Doppelschichtsolarzelle.<sup>[25]</sup>

#### Bulk-heterojunction-Solarzelle:

Um in der aktiven Schicht mehr Grenzfläche für die Bildung der Excitonen zu erzeugen, werden die beiden Materialien im selben Lösemittel gelöst und als Blend z. B. mittels

„spincoating“ auf das Substrat aufgetragen. Donor und Akzeptor bilden, wie in *Abbildung 1.2c* dargestellt, ein interpenetrierendes Netzwerk, so dass die Diffusion der Excitonen zur Zwischenschicht um ein Vielfaches verbessert wird. Die Solarzellen dieses Typs wurden in der letzten Dekade in Bezug auf Ladungserzeugung, Ladungstrennung etc. intensiv untersucht.<sup>[25, 26, 27]</sup>

Eine Verbesserung der klassischen „bulk-heterojunction“-Zelle, die sog. „controlled growth heterojunction“, wurde von F. Yang *et al.* demonstriert. Diese Methode minimiert die Rekombination und die Anzahl der Störstellen gegenüber ungeordneten klassischen „bulk-heterojunction“-Solarzellen und verbessert dadurch die Effizienzen.<sup>[28]</sup>



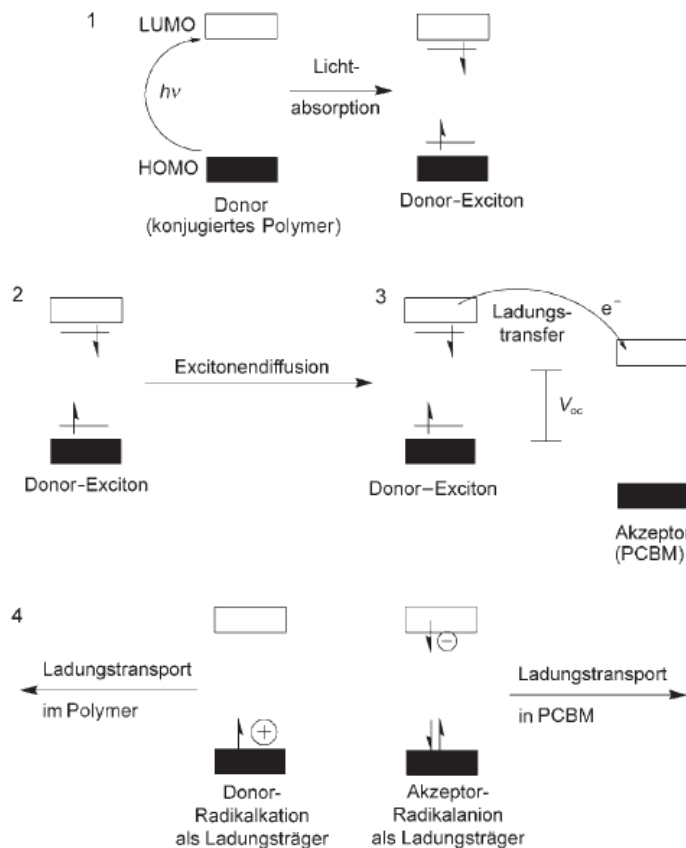
**Abbildung 1.3:** Schematische Darstellung einer mit „kontrollierter“ Grenzflächenstruktur BHJ-Solarzelle (aus der Literaturquelle [28])

Darüber hinaus besteht noch die Möglichkeit einer Mehrfachsolarzelle („multi-junction solar cell“), die sich aus zwei (Tandem-Solarzelle) oder mehreren Solarzellen mit unterschiedlichen Materialien zusammensetzt. Ziel dieser Bauweise ist es, die geringe Umsetzung des einfallenden Lichtspektrums der Sonne durch Verwendung mehrerer Materialien mit unterschiedlichen Absorptionsmaxima zu verbessern und dadurch die Gesamteffizienz zu steigern.<sup>[29]</sup>

### 1.2.3 Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle

Organische Solarzellen gehören zur Klasse von Photovoltaiksystemen von excitonischer Natur. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass sich nach Absorption von Licht stark gebundene Elektron-Loch-Paare (Excitonen) bilden. In anorganischen Solarzellen dagegen entstehen freie Elektronen und Löcher nach der Absorption der Photonen, die aufgrund der starken Dielektrizitätskonstanten dissoziieren. Im Falle der organischen Materialien ist das

Auftreten der Excitonen u.a. auf die niedrigen Dielektrizitätskonstanten der organischen Komponenten zurückzuführen, die für eine direkte Dissoziation des Elektron-Loch-Paares nicht ausreichen. Die Dissoziation der Excitonen in excitonischen Solarzellen findet fast ausschließlich an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor statt.



1. Absorption von Licht unter Erzeugung von Excitonen
2. Diffusion der Excitonen
3. Dissoziation der Excitonen unter Erzeugung von Ladungen
4. Ladungstransport und Ladungssammlung

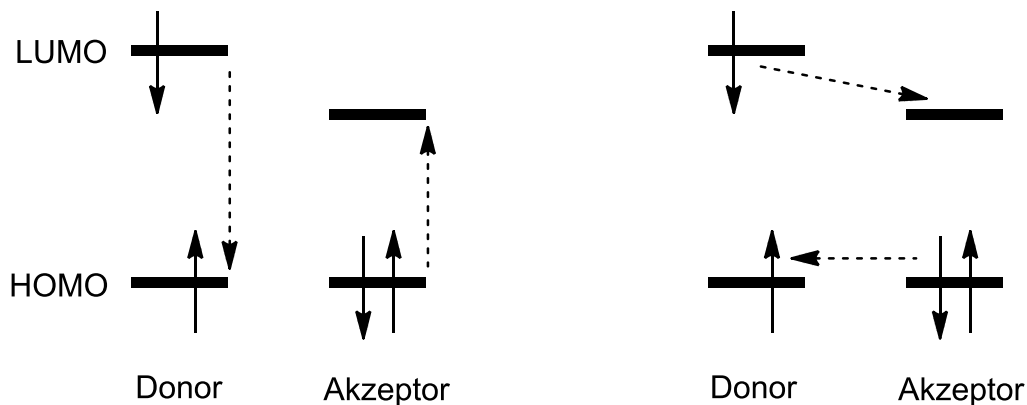
**Abbildung 1.4:** Allgemeiner Mechanismus für die Umwandlung von Lichtenergie in excitonischen Solarzellen (aus der Literaturquelle [30]; mit freundlicher Genehmigung von J.M.J. Fréchet)

Abbildung 1.4 zeigt schematisch den aus vier Teilschritten bestehenden allgemeinen Mechanismus der Umwandlung der Lichtenergie in elektrische Energie in einer organischen Solarzelle.<sup>[30]</sup>

Neben dem in *Abbildung 1.4* vorgestellten allgemeinen Mechanismus besteht noch die Möglichkeit eines resonanten Förster-Energietransfers (FRET)<sup>[31]</sup> vom Donor zum Akzeptor. Dann findet kein direkter Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor statt, der sich an die Diffusion des Excitons zur Donor-Akzeptor-Grenzfläche anschließt, sondern der angeregte Donor  $D^*$  induziert eine Oszillation im Akzeptor A, wodurch ein Exciton im Akzeptor erzeugt wird. Der anschließende Elektronentransfer vom Donor zum Akzeptor (hervorgerufen durch den angeregten Akzeptor) führt schließlich zu einem freien Elektron und einem freien Elektronenloch, sofern sich die HOMOs der beiden Komponenten hinreichend unterscheiden,

um eine Triebkraft für den Ladungstransfer bereitzustellen.<sup>[30, 32, 33]</sup> Der Förster-Energie-transfer findet in der Regel als Singulett-Singulett-Transfer statt.

Demgegenüber tritt bei Triplett-Triplett-Energieübergängen hauptsächlich der Dexter-Transfer auf. Hierbei wird ein Elektron vom HOMO des Akzeptors auf das halb-besetzte HOMO des Donators übertragen. Gleichzeitig erfolgt ein Übergang des Elektrons vom LUMO des Donators auf LUMO des Akzeptors.<sup>[34, 35]</sup> Die *Abbildung 1.5* zeigt schematisch den Förster- und Dexter-Energietransfer.

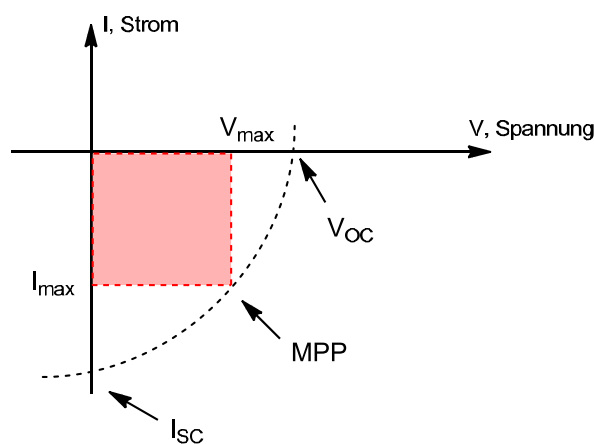


*Abbildung 1.5: Mechanismus des Förster- (links) und Dexter (rechts)-Energietransfers<sup>[35]</sup>*

#### 1.2.4 Grundprinzipien und Charakteristika einer organischen Solarzelle

Zu den wichtigen Charakterisierungsmerkmalen einer organischen Solarzelle gehören die Kenngrößen PCE ( $\eta$ , **p**ower **c**onversion **e**fficiency), Strom-Spannungskennlinie (IV-Kennlinie), Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ , OC = **o**pen **c**ircuit), Kurzschlussstrom ( $I_{SC}$ , SC = **s**hort **c**ircuit), Maximum Power Point (MPP), Füllfaktor (FF) sowie IPCE (**i**ncident **m**onochromatic **p**hoton to **c**urrent **e**fficiency).

Strom-Spannungskennlinie (IV-Kennlinie):



*Abbildung 1.6: Typische IV-Kennlinie einer Solarzelle unter Lichtbestrahlung*

Wie die *Abbildung 1.6* zeigt, weisen die typischen Strom-Spannungskennlinien der organischen Solarzellen ein nichtlineares Diodenverhalten auf. Nachfolgend wird auf die Solarzellenparameter eingegangen.

#### Leerlaufspannung $V_{OC}$ :

Als Leerlaufspannung wird die an einer offenen Spannungsquelle gemessene, elektrische Spannung bezeichnet, an der kein Verbraucher angeschlossen ist. In diesem Zustand werden keine Ladungsträger aus der Zelle extrahiert. Um hohe Effizienzen einer Solarzelle zu erzielen, ist eine hohe Leerlaufspannung eine Grundvoraussetzung, die theoretisch der Differenz zwischen dem HOMO-Niveau des Donorpolymers und dem LUMO-Niveau des Fullerenes entspricht, aber in der Praxis deutlich kleiner ist.<sup>[36]</sup> Die Leerlaufspannung für ein konjugiertes Donorpolymer/PCBM-System wird folgendermaßen mathematisch beschrieben.<sup>[37]</sup>

#### **Glg 1.1**

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{j_{SC}}{j_0} + 1 \right)$$

$kT$   $\equiv$  Wärmeenergie,  $q$   $\equiv$  Elementarladung,  $j_{sc}$   $\equiv$  Injektionsstrom,  $j_0$   $\equiv$  Dunkelsättigungsstrom.

#### Kurzschlussstrom $I_{SC}$ :

Als elektrischer Kurzschluss wird eine widerstandslose Verbindung zweier Schaltungspunkte mit verschiedenem Potential einer elektrischen Spannungsquelle bezeichnet. Die Spannung zwischen diesen beiden Potentialen fällt dann theoretisch auf null ab. Im Idealfall mit verlustfreien Kontakten ist  $I_{SC}$  einer Solarzelle definiert als Produkt der photoinduzierten Ladungsträgerdichte und Ladungsträgermobilität innerhalb eines organischen Halbleiters.

#### **Glg 1.2**

$$I_{SC} = ne\mu E$$

$n$   $\equiv$  Ladungsträgerdichte,  $e$   $\equiv$  Elementarladung,  $\mu$   $\equiv$  Mobilität,  $E$   $\equiv$  elektrisches Feld.<sup>[38]</sup>

#### Maximum Power Point MPP:

Als Maximum Power Point (MPP) wird der Punkt auf der IV-Kennlinie bezeichnet, welcher das Maximum der Leistung darstellt.

#### **Glg 1.3**

$$P_{MPP} = U_{MPP} I_{MPP}$$

Füllfaktor FF:

Eine weitere Kenngröße einer Solarzelle ist der Füllfaktor (FF). Der Füllfaktor ist definiert als Quotient aus der maximalen Leistung einer Solarzelle am MPP und dem Produkt aus Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und Kurzschlussstrom  $I_{SC}$ .<sup>[39]</sup>

**Glg 1.4**

$$FF = \frac{V_M I_M}{V_{OC} I_{SC}}$$

IPCE:

IPCE-Wirkungsgrad beschreibt den Zusammenhang zwischen der Anzahl der eingestrahnten Photonen und der Anzahl der hiermit erzeugten Elektronen unter Kurzschlussbedingungen.<sup>[39]</sup>

**Glg 1.5**

$$IPCE = 1240 \frac{I_{SC}}{\lambda \times P_{in}}$$

$\lambda \equiv$  einfallende Lichtwellenlänge,  $I_{SC} \equiv$  Photostrom,  $P_{in} \equiv$  eingestrahle Leistung.

PCE ( $\eta$ ):

Der PCE-Wirkungsgrad  $\eta$  ist die entscheidende Größe für die Gesamteffizienz einer Solarzelle, welche sich nach der Beziehung *Glg 1.6* berechnen lässt. Der PCE ist als Quotient des Produktes von Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , Kurzschlussstromdichte  $I_{SC}$  und Füllfaktor  $FF$  und der Dichte der eingestrahnten Leistung  $P_{inc}$  definiert. Die eingestrahle Leistungsdichte  $P_{inc}$  [ $W \times m^{-2}$ ] ist auf  $1000 W \times m^{-2}$  genormt und somit auf die spektrale Intensitätsverteilung der Sonne auf die Erdoberfläche beim Einfallswinkel von  $48,2^\circ$  abgestimmt.<sup>[38, 39]</sup>

**Glg 1.6**

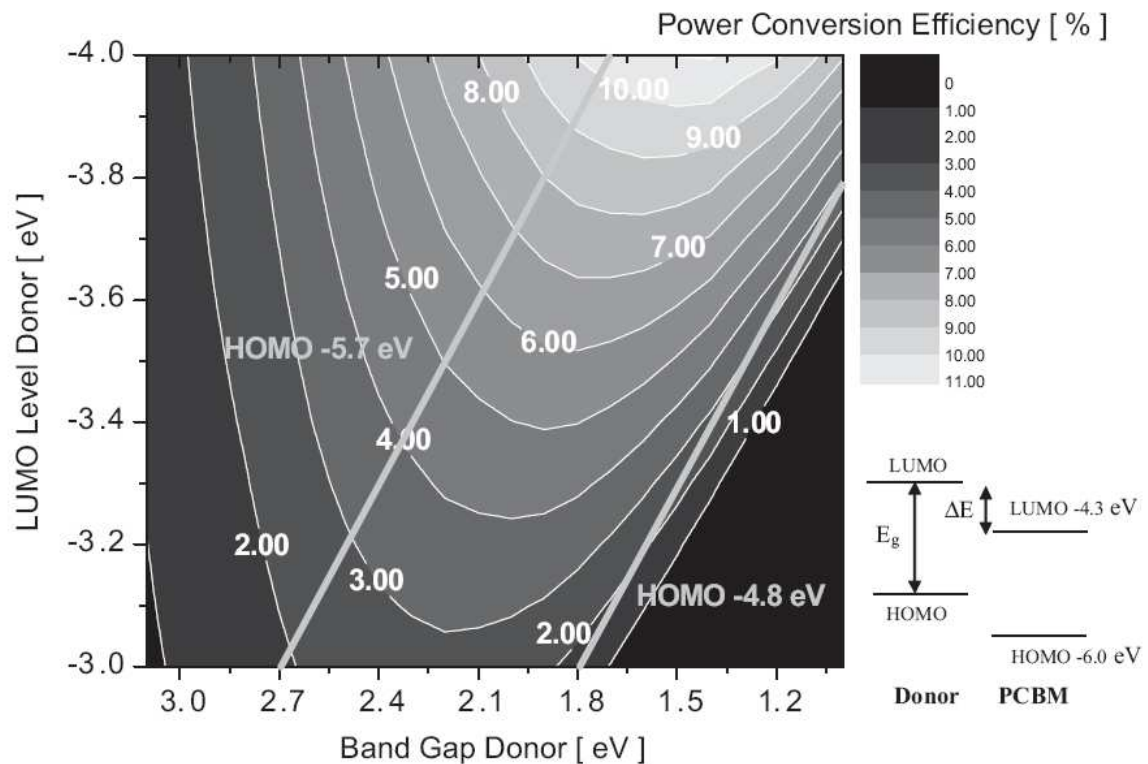
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{inc}}$$

### 1.2.5 Konjugierte Polymere und Oligomere als Elektronendonorkomponente in organischen Solarzellen

Eine Standardmaterialkombination in „bulk-heterojunction“-Solarzellen ist regioreguläres P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) als Donor und PCBM ([6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -buttersäuremethyl-ester) als Akzeptorkomponente. Allerdings absorbiert P3HT nur Licht mit Wellenlängen kleiner als  $\sim 650$  nm und nutzt nicht die ebenso intensive Einstrahlung im NIR/IR-Bereich.<sup>[40]</sup> M.C. Scharber *et al.* haben im Jahr 2006 ein Modell entwickelt, welches Regeln für die



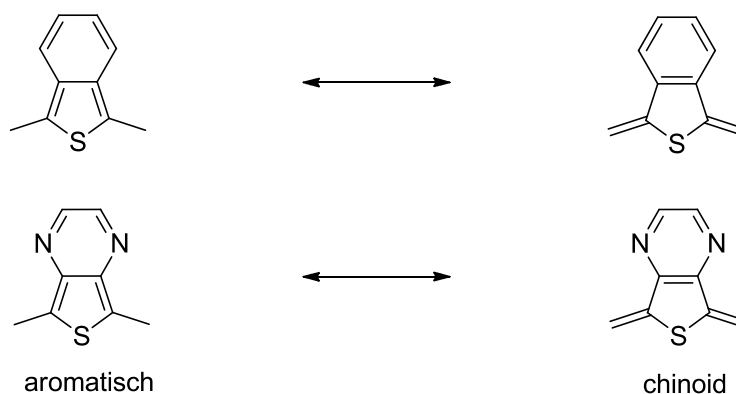
Gestaltung der Donorkomponente in BHJ-Solarzellen zur Realisierung von Gesamteffizienzen von  $> 10\%$  beinhaltet (Abbildung 1.7).<sup>[41]</sup> Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die Donorkomponente eine Bandlücke  $< 1,8\text{ eV}$  und ein LUMO-Energieniveau  $< -3,9\text{ eV}$  aufweisen muss, um Effizienzen von  $10\%$  erreichen zu können. Die Materialien mit kleinen Bandlücken und Absorptionsmaxima im langwelligen Spektralbereich werden als „low bandgap“-Materialien bezeichnet.



**Abbildung 1.7:** Optimierung der Energieniveaus von Donor/PCBM-Systemen zur Verwirklichung von Effizienzen  $> 10\%$  (aus der Literaturquelle [41]; mit freundlicher Genehmigung von M. Scharber)

Um diese Voraussetzung zu erfüllen, muss das Donorpolymer Licht im nahen Infrarot-Bereich (NIR-Bereich) absorbieren. Da nach Erreichen der effektiven Konjugationslänge eines konjugierten Polymers das optische Absorptionsmaximum durch eine Erhöhung des Molekulargewichtes nicht mehr weiter bathochrom verschoben werden kann,<sup>[42]</sup> werden momentan zwei Strategien zur Verkleinerung der HOMO-LUMO-Bandlücke verfolgt.

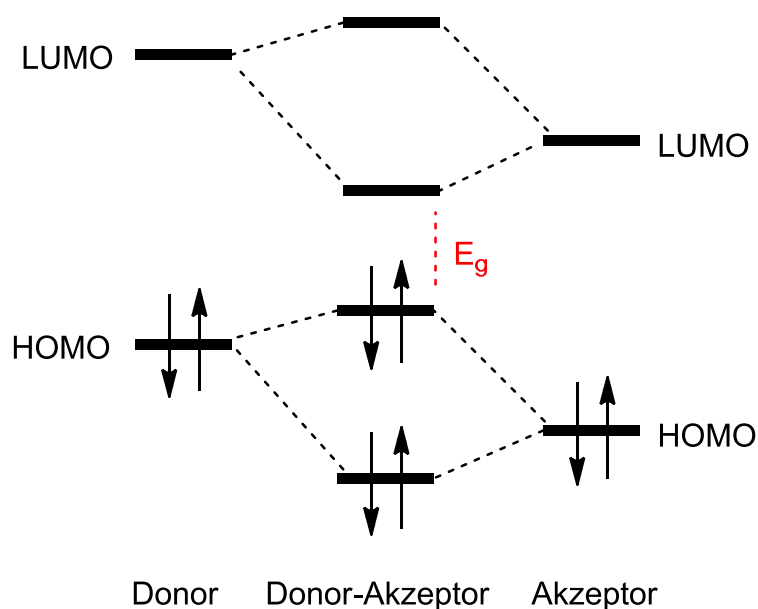
Die erste Vorgehensweise ist die Herstellung von Polymeren mit elektronischen Strukturen, wo ein geringer Energieunterschied zwischen aromatischen und chinoiden Resonanzstrukturen besteht (geringe Resonanzenergie). Die klassischen Beispiele dafür sind Poly(isothionaphthen)<sup>[43]</sup> und Poly(thienopyrazin)<sup>[44]</sup> mit niedrigen Energiebandlücken (Abbildung 1.8).<sup>[40]</sup>



**Abbildung 1.8:** Vergleich der aromatischen und chinoiden Resonanzstrukturen <sup>[44, 45, 46]</sup>

Eine Stabilisierung der meist energiereicheren, chinoiden Form kann durch die Kondensation (Anellierung) eines heterocyclischen Rings mit einem aromatischen oder heteroaromatischen System erreicht werden.

Die zweite Strategie basiert auf dem sog. Donor-Akzeptor-Konzept (D-A-Konzept), wo ein intramolekularer Ladungstransfer entlang der Kette mit elektronenreichen und elektronenarmen Bausteinen stattfindet. <sup>[47, 48, 49]</sup> Dadurch wird die Bandlücke aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Valenz- und Leitungsbändern verkleinert (Abbildung 1.9). <sup>[50, 51]</sup>

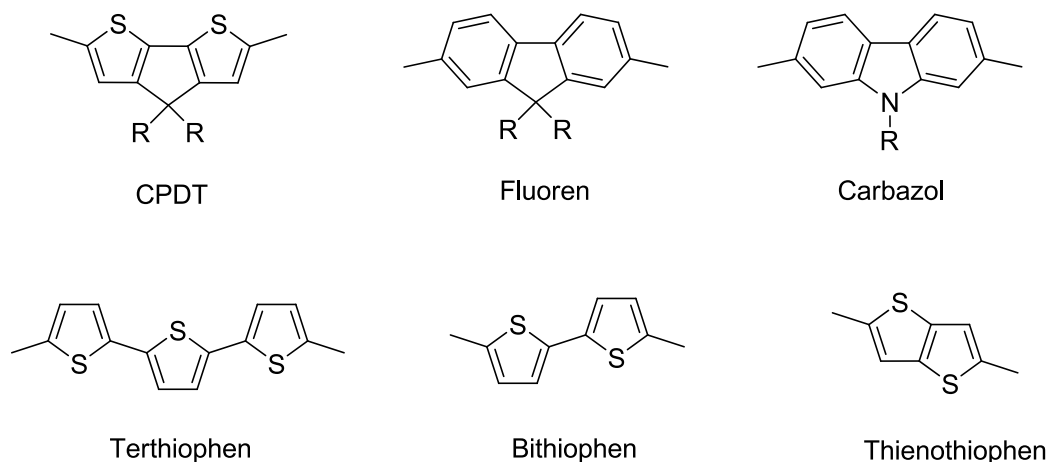


**Abbildung 1.9:** Wechselwirkungen der Orbitale der Donor- und Akzeptoreinheiten im D-A-konjugierten System <sup>[50]</sup>

Als Akzeptorbausteine werden häufig Benzo[c][1,2,5]thiadiazole (BT), <sup>[52]</sup> Chinoxaline, <sup>[53]</sup> Thieno[3,4-b]pyrazine (TP) <sup>[54]</sup> bzw. Silole <sup>[55]</sup> verwendet, die mit Donoren wie Cyclopenta-

dithiophen (CPDT),<sup>[56]</sup> Carbazol,<sup>[57]</sup> Fluoren<sup>[57]</sup> bzw. Thiophenderivaten<sup>[58]</sup> etc. zu einer alternierenden D-A-Kette kombiniert werden (Abbildung 1.10).

### Elektronenreiche Einheiten (-Donor-)



### Elektronenarme Einheiten (-Akzeptor-)

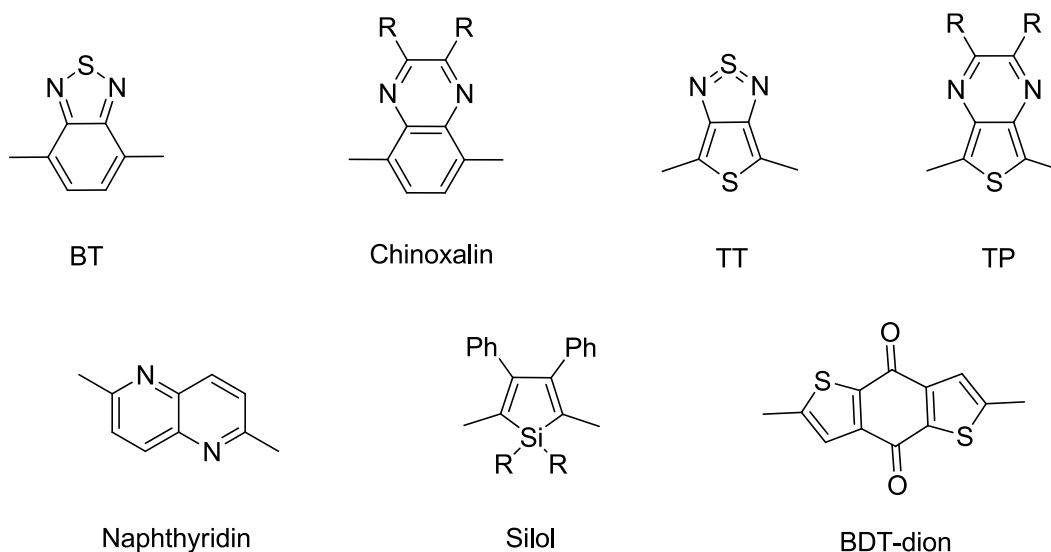
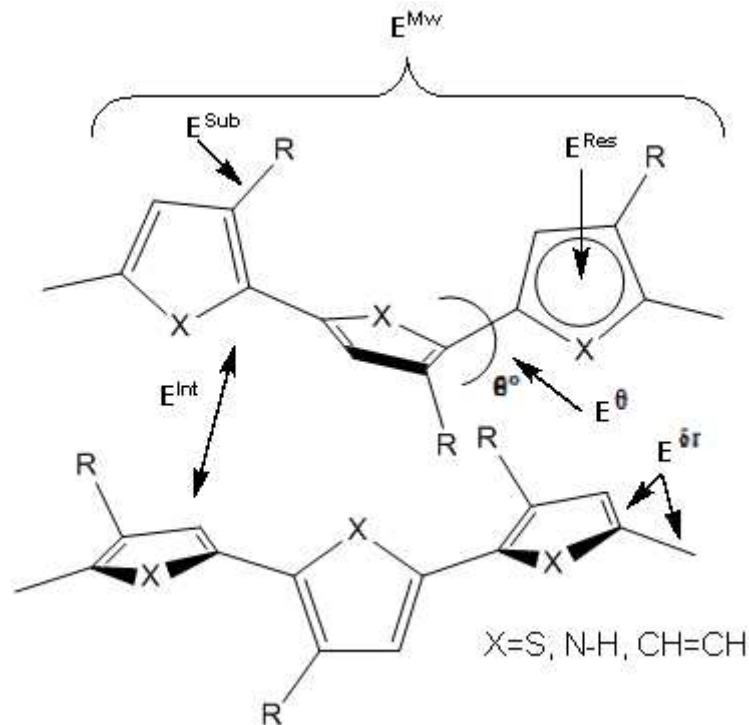


Abbildung 1.10: Typische Baueinheiten beim D-A-Konzept

Bei der Gestaltung der Materialien müssen neben der Modifizierung der Bandlücke weitere Parameter berücksichtigt werden,<sup>[59]</sup> u.a.

- Molekulargewicht ( $M_w/M_w$ )
- Substitutionsmuster der löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen
- Torsionswinkel der Untereinheiten

- intermolekulare Wechselwirkungen (Int)



**Abbildung 1.11:** Einfluss verschiedener Parameter auf die Energiebandlücke  $E_g$ <sup>[59]</sup>

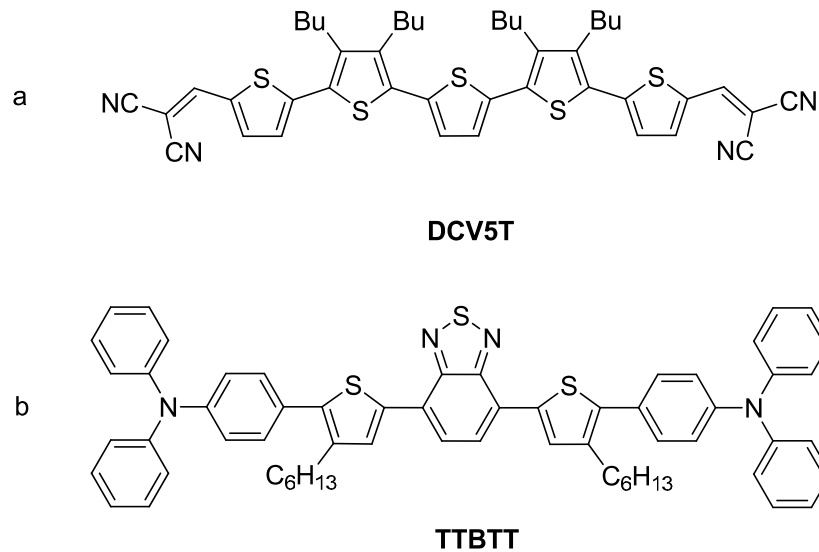
Allerdings stellt eine Optimierung bezüglich aller Einflussfaktoren eine enorme Herausforderung dar, da sich die oben genannten Faktoren gegenläufig beeinflussen und ungewollte Auswirkungen auf mechanische, physikalische und chemische Eigenschaften hervorrufen können.

Im Allgemeinen lassen sich organische Solarzellen über zwei Verfahren herstellen/prozessieren:

Der erste Prozess betrifft organische Substanzen, die aus Lösung verarbeitet werden können. Dabei handelt es sich oft um Makromoleküle (Polymere) mit ausreichender Löslichkeit.

Das zweite Herstellungsverfahren umfasst kleine Moleküle/Oligomere, die durch Sublimations- oder Aufdampftechniken auf den Träger gebracht werden können. Folglich sind Faktoren wie Temperaturbeständigkeit und Flüchtigkeit dieser Molekülklasse (Oligomere) von großer Bedeutung, die beim Verarbeitungsprozess unbedingt berücksichtigt werden müssen. Oligomere besitzen im Vergleich zu den konkurrierenden Polymeren Vorteile wie definierte Molekülstruktur, definiertes Molekulargewicht, hohe Reinheit (z. B. durch Vakuum-Gradient-Sublimation erreicht) und Ansatzunabhängigkeit (bessere Reproduzierbarkeit). Durch Einführung geeigneter, löslichkeitsvermittelnder Alkylreste, können Oligomere auch lösungsprozessiert werden. Die *Abbildung 1.12a&b* zeigt

literaturbekannte Oligomere des Typs (A-D-A) bzw. (D-A-D), die als Donatoren in organischen Solarzellen zu PCEs von 3,4 % bzw. 2,9 % geführt haben.<sup>[60, 61, 62]</sup>



**Abbildung 1.12:** Chemische Strukturen literaturbekannter Oligomere für die OPV: a) 2,2'-[(3',3''',4',4''''-Tetrabutyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophen]-5,5''''-diyl)bis(methanoylidene)]-dimalononitril (**DCV5T**); b) 4,4'-[5,5'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl)bis(3-hexylthiophen-5,2-diyl)]bis(N,N-diphenylanilin) (**TTBTT**)<sup>[60, 61, 62]</sup>

Großflächentechnologien (Dünnschicht-Drucktechniken, „spincoating“, Aufdampfverfahren) sollen zu einer starken Senkung der Produktionskosten organischer Solarzellen im Vergleich zu Zellen aus anorganischen Halbleitern führen. Die Aspekte wie die Reduzierung des spezifischen Gewichtes durch geringe Dicke und Dichte der Schichten und hohe Umweltverträglichkeit tragen positiv zu den technologischen Vorteilen bei.<sup>[63]</sup>

Weiterhin ist zur Erhöhung der Effizienzen die Ladungsträgerbeweglichkeit als ein weiterer Schlüsselparameter unter den elektronischen Eigenschaften nicht zu vernachlässigen. Eine hohe Mobilität ist notwendig, um eine Erhöhung des Kurzschlussstromes zu erzielen und der Rekombination der Ladungsträgern entgegenzuwirken.<sup>[63]</sup> In der Literatur wurde von Polymeren mit Löcherbeweglichkeiten von  $> 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berichtet.<sup>[64]</sup> Allgemein sind Löcherbeweglichkeiten notwendig, die dem Wert der Akzeptorkomponente (PCBM;  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , gemessen unter raumladungsbegrenzten Bedingungen<sup>[65]</sup> oder  $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , gemessen in einer FET-Anordnung<sup>[66]</sup>) entsprechen. Unterschiedliche Löcher- und Elektronenbeweglichkeiten führen zum Aufbau von Raumladungen, was zu einer Verringerung des Füllfaktors führt.<sup>[30]</sup>

### 1.2.6 Rolle der Morphologie in „bulk-hetrojunction“-Solarzellen (BHJ-Solarzellen)

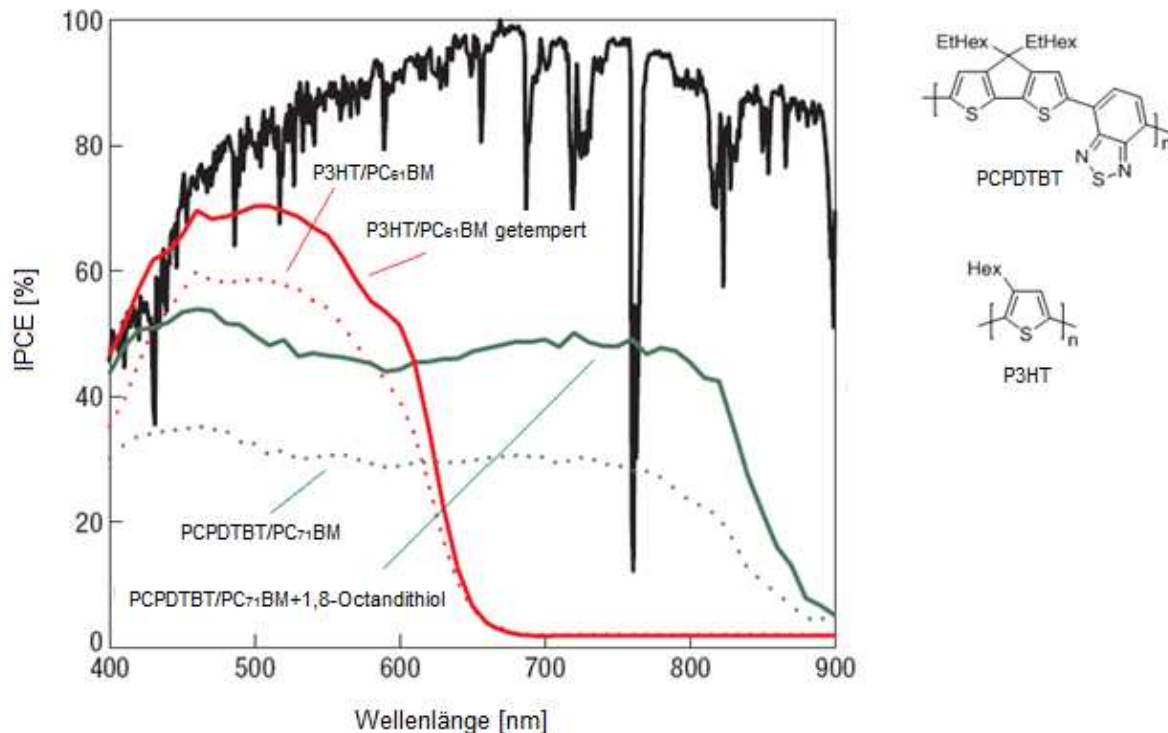
Selbst wenn die elektronischen Parameter von Donor und Akzeptor optimiert sind, hängt die Leistung einer BHJ-Solarzelle immer noch stark von der Morphologie der aktiven Schicht ab. Eine ideale BHJ-Solarzelle (*Kapitel 1.2.2*) besteht aus einem bikontinuierlichen Komposit aus Donor und Akzeptor mit maximaler Grenzfläche für eine möglichst effiziente Dissoziation der Excitonen und einer mittleren Domänengröße, die der Diffusionslänge der Excitonen entspricht.

Die Morphologie der aktiven Schicht hängt von mehreren Faktoren ab:

- der Kristallinität von Donor und Akzeptor sowie ihrer relativen Mischbarkeit/Löslichkeit
- dem verwendeten Lösungsmittel
- den relativen Anteilen der Komponenten des Blends
- der Verarbeitungstechnik
- der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels sowie von den Temperaturbedingungen (thermische Nachbehandlung)

All diese Faktoren können zusätzlich je nach Donor/Akzeptor-Paar die Morphologie der aktiven Schicht unterschiedlich beeinflussen.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Methoden entwickelt, um die Morphologie von Donor/Akzeptor-Paaren im Hinblick auf eine Leistungssteigerung zu kontrollieren. Die meist verwendete Technik repräsentiert eine einfache Temperaturnachbehandlung der aktiven Schicht, die von Padinger *et al.* beschrieben wurde.<sup>[67]</sup> Der Temperprozess der aktiven Schicht bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur führt dazu, dass die Polymerketten sich neu oder besser ausrichten können. Dadurch können die Akzeptormoleküle frei im Komposit diffundieren und sich in einer thermodynamisch günstigeren Weise anordnen. Um morphologische Veränderungen der aktiven Schicht zu verfolgen, werden Methoden wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder die Rasterkraftmikroskopie (AFM) angewandt.<sup>[30]</sup>



**Abbildung 1.13:** Verbesserung der IPCE durch Tempern (rot) & Zusatz von Additiven (grün) (aus der Literaturquelle [68]; mit freundlicher Genehmigung von A.J. Heeger)

Eine weitere Optimierung der Morphologie kann durch den Zusatz bestimmter Additive erreicht werden. Peet *et al.* berichtete über eine enorme Steigerung der PCE von 2,8 % auf 5,5 % im System aus PCPDTBT/PC<sub>71</sub>BM durch den Zusatz kleiner Mengen von Alkandithiolen.<sup>[68, 69]</sup> Die *Abbildung 1.13* verdeutlicht Auswirkungen auf die IPCE in BHJ-Solarzellen nach Wärmebehandlung oder Zusatz von Additiven für zwei verschiedene D-A-Paare.

## 1.3 Organische lichtemittierende Diode (OLED)

### 1.3.1 Einleitung

Die OLED-Technologie ist für die Anwendung in Displays (z. B. Fernseher, PC- und Laptopbildschirm, Mobiltelefondisplay) und in der großflächigen Raumbeleuchtung gedacht. Ähnlich den organischen Solarzellen ist die Motivation der heutigen OLED-Forschung vorrangig auf eine kostengünstige Herstellung fixiert. Weitere Vorteile der OLED-Technologie sind der geringe Stromverbrauch, das Einsparen der Hintergrundbeleuchtung, ein großer Betrachtungswinkel, die geringe Masse sowie eine hohe Helligkeit und Effizienz.

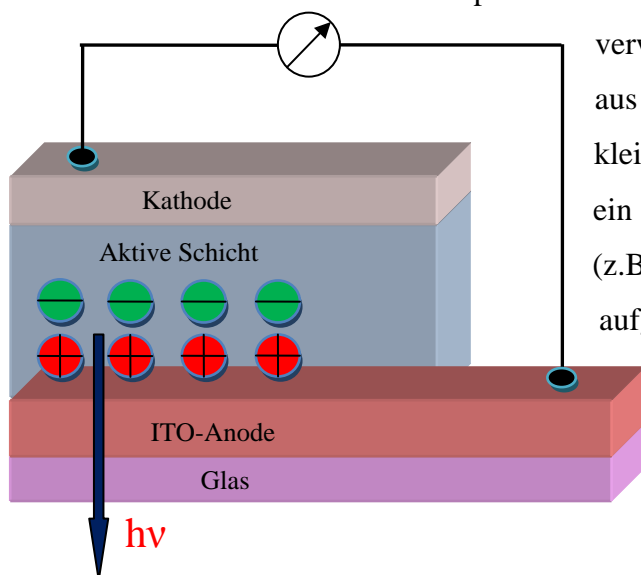
Eine OLED kann abhängig vom Material Licht unterschiedlicher Wellenlängen emittieren. Allerdings ist ihr Potential als emittierende Materialien nicht auf den visuellen

Spektralbereich beschränkt, so dass auch organische Materialien, die im NIR-Bereich emittieren, an Bedeutung gewinnen. NIR-Absorber bzw. NIR-Emitter können auch für Anwendungen im optischen Kommunikationsbereich<sup>[70]</sup>, in Nachtsichtgeräten,<sup>[71]</sup> in der Funkfernsteuerung, in der photodynamischen Therapie<sup>[72]</sup> etc. eingesetzt werden. Im biomedizinischen Bereich liefert NIR-Licht aufgrund des besseren Eindringens in das menschliche Gewebe gegenüber UV/Vis-Photonen detailliertere und besser aufgelöste Bilder.<sup>[73, 74, 75]</sup> Im Bereich Telekommunikation (z. B. optischen Wellenleitern) ist die Transmission der NIR-Strahlen höher als die für UV-Licht.<sup>[76]</sup>

Die ersten Ansätze für lösungsprozessierte NIR-LEDs basierten auf Nanopartikeln,<sup>[77, 78, 79]</sup> konjugierten Polymeren und Oligomeren<sup>[80, 81]</sup> oder Elektrolumineszenz aus Übergängen von Übergangsmetallen<sup>[82]</sup> oder Seltene-Erden-Komplexen.<sup>[83, 84]</sup> Organische NIR-Emitter sind demnach potentielle Kandidaten für die Anwendung im Bereich der NIR-OLED. Hier kann die Problematik der Toxizität (und die damit verbundene Belastung für Umwelt und Organismen) vieler Nanopartikel umgangen werden. Allerdings sind die Quanteneffizienzen der organischen Materialien im NIR-Bereich oft limitiert. Der Grund dafür ist, dass die Quantenausbeuten mit der erforderlichen Erniedrigung der Energie-Bandlücke wegen der Überlappung von Grund- und angeregtem Zustand abfällt.<sup>[85, 86, 87]</sup> Aus diesem Grund sind die Quanteneffizienzen im visuellen Spektralbereich erwartungsgemäß meist höher.

### 1.3.2 Funktionsprinzip einer OLED

Die einfachste Form einer OLED (sogenannte Monoschicht-Leuchtdiode) besteht aus zwei Elektroden, von denen eine transparent sein muss, um das Licht in entsprechende Richtung durchlassen zu können. Als transparente Anode wird meistens ITO (Indium-Zinnoxid)



verwendet. Diese wird mit einer aktiven Schicht aus einem konjugierten Polymer oder einem kleinen Molekül bedeckt. Anschließend wird ein Metall geringer Elektronenaustrittsarbeit (z.B. Calcium, Aluminium etc.) als Kathode aufgedampft (Abbildung 1.14).<sup>[88]</sup>

Abbildung 1.14: Schematische Darstellung einer Monoschicht-OLED



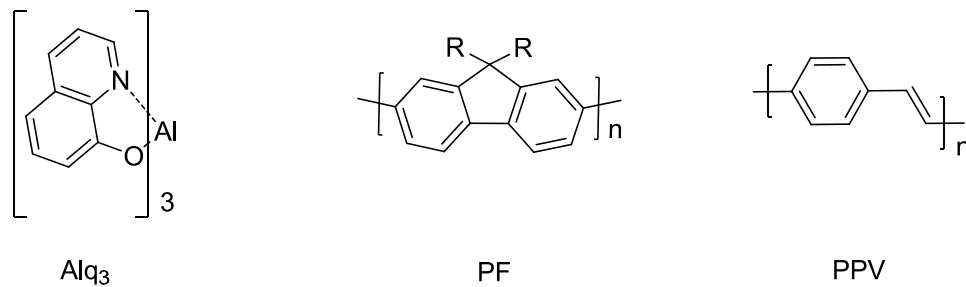
Beim Anlegen einer Spannung an den Elektroden werden Elektronen von der Kathode und Löcher von der Anode bereitgestellt. Als Folge werden an der Kathode Elektronen in das LUMO und an der Anode Löcher in das HOMO der aktiven Schicht injiziert. Dies führt im organischen Halbleiter zur Bildung gebundener Elektron-Loch-Paare (Excitonen), die sich in angeregten Singulett- und Triplettzuständen befinden. Aus quantenmechanischen Gründen der Spinerhaltung können nur die resultierenden Singulettzustände Fluoreszenzlicht emittieren und mit ihrer Bildungswahrscheinlichkeit nur maximal 25 % zur internen Elektrolumineszenz-Quantenausbeute beitragen.<sup>[89]</sup> Die angeregten Elektronen können dann in den Grundzustand übergehen und dabei Energie in Form von Licht aussenden. Die Farbe des emittierenden Lichts hängt von der Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand ab, welche durch die Wahl des Materials in der aktiven Schicht gezielt verändert werden kann.

Diese einfachste Form der OLED kann durch den Einbau von Elektronen- und Löchertransportschichten optimiert werden, wodurch interne Potentialbarrieren in die OLED eingebaut und Rekombinationszonen in das Innere der OLED verlagert werden.<sup>[90]</sup> Diese Bauform wird als Zweischicht- bzw. Mehrschicht-OLED bezeichnet.

### 1.3.3 Materialien und Grundgrößen einer OLED

Die ersten organischen, lichtemittierenden Dioden auf der Basis kleiner Moleküle (SM-OLED, eng.: small OLED) wurden von Tang *et al.* im Jahr 1987 vorgestellt. Als organisches Emittermaterial nutzte er 8-Hydroxychinolin-Aluminium ( $\text{Alq}_3$ ) und konnte dadurch Werte von 1 % in der externen Quantenausbeute (EQE), 1,5 lm/W im Luminanzwirkungsgrad und  $> 1000 \text{ cd/m}^2$  in der Helligkeit bei einer Betriebsspannung unter 10 V erreichen.<sup>[91]</sup> Das Prozessieren von OLEDs auf Basis kleiner Moleküle ist verbunden mit der Verwendung von thermischen Vakuumabscheidungsmethoden. Einerseits macht dies die Herstellung großflächiger Bauelemente im Vergleich zu lösungsprozessierten Methoden kostenintensiv. Andererseits ermöglicht dieses Verfahren eine sehr kontrollierte Bildung homogener Filme, was zu höheren Effizienzen führen kann und Mehrschichtaufbau erleichtert.

Im Gegensatz zu kleinen Molekülen, lassen sich Polymere in polymerbasierten-lichtemittierenden Dioden (PLED) einfach und kostengünstig aus Lösung z. B. mittels „spincoating“ als großflächige Filme aufbringen. Typische Polymere auf diesem Gebiet sind Poly(*p*-phenylenvinyl)- und Polyfluorenderivate (PPV & PF).<sup>[92, 93]</sup> Für Dioctylpolyfluoren wurden im Jahr 1998 Werte von  $600 \text{ cd/m}^2$  in der Leuchtdichte bei der Stromdichte von  $150 \text{ mA/cm}^2$  und einer Spannung von 20 V berichtet.<sup>[93]</sup>



**Abbildung 1.15:** Chemische Strukturformeln von  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{PF}$  und  $\text{PPV}$

Wie schon im *Kapitel 1.3.2* erwähnt, können sich die Excitonen in Singulett- oder Triplettzuständen befinden. Um die Triplettzustände auch nutzen zu können, werden Materialien auf der Basis von Übergangsmetallkomplexen entwickelt. Diese Verbindungen ermöglichen interne Quantenausbeuten (IQE) von nahezu 100 %.<sup>[89]</sup> Der Grund dafür liegt in der starken Spin-Bahn-Kopplung, die das Verbot eines Übergangs vom angeregten Triplettzustand in den Singulettgrundzustand umgeht. Typische Vertreter dieser Substanzklasse sind Organometallkomplexe auf Iridiumbasis. Bei der Verwendung von *fac*-Tris(2-phenylpyridine)iridium ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) wurden Werte von 19,2 % für die externe Quantenausbeute (EQE) bei einer Stromdichte von 10-20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  berichtet.<sup>[94]</sup>

Als Transportschichten bei den OLEDs kann eine Vielzahl an Materialien verwendet werden, die gute Ladungsträgertransporteigenschaften aufweisen. Ein Beispiel im Bereich der Löchertransportmaterialien stellen Triphenylamin bzw. Triphenylamin-Derivate dar.<sup>[95]</sup>

## Grundgrößen einer OLED

### Interne Quantenausbeute (IQE):

Die interne Quantenausbeute gibt das Verhältnis von emittierten Photonen zur Gesamtzahl an verbrauchten Elektronen an.

### **Glg 1.7**

$$\eta_{Int} = \chi \Phi \eta_{ST}$$

$\chi \equiv$  das Verhältnis von gebildeten Excitonen zur Anzahl der Elektronen,  $\Phi \equiv$  die Effizienz des strahlenden Zerfalls der Excitonen,  $\eta_{ST} \equiv$  Anteil der Singulett-Excitonen.<sup>[96]</sup>

### Externe Quantenausbeute (EQE):

Die externe Quantenausbeute ist im Hinblick auf die Anwendung von größerer Bedeutung als die interne Quantenausbeute, weil sie zusätzlich die letztere um den Faktor  $\gamma$  (Anteil aller emittierten Photonen, die OLED in Richtung des Betrachters verlassen können) korrigiert.<sup>[96]</sup>

**Glg 1.8**

$$\eta_{Ext} = \gamma \eta_{Int}$$

Stromdichte:

Als Stromdichte  $J$  wird der in der OLED verwendete Strom  $I$  pro Leuchtfläche  $A_L$  bezeichnet und in der Einheit [mA/cm<sup>2</sup>] angegeben.<sup>[97]</sup>

**Glg 1.9**

$$J = \frac{I}{A_L}$$

Leuchtdichte :

Die Leuchtdichte ist eine der wichtigsten photometrischen Größen einer OLED. Diese setzt sich als Verhältnis aus der Lichtstärke und Fläche zusammen und trägt die Einheit [cd/m<sup>2</sup>].<sup>[97]</sup>

**Glg 1.10**

$$L_V = \frac{I_V}{A_L}$$

Luminanzwirkungsgrad bzw. Leistungseffizienz:

Die Leistungseffizienz  $\eta_P$  ist definiert als Quotient aus Lichtstrom  $\Theta_V$  und der in der OLED umgesetzten Leistung  $P_{El}$  und wird in der Einheit Lumen pro Watt [lm/W] angegeben.<sup>[97]</sup>

**Glg 1.11**

$$\eta_P = \frac{\Theta_V}{P_{El}}$$

Ähnlich den Solarzellen kann auch bei der OLED die Abhängigkeit zwischen Strom und Spannung in Form einer IV-Kennlinie dargestellt werden. Die IV-Kennlinie gibt Auskunft über das allgemeine elektrische Verhalten einer Diode wie Arbeitsrichtung, Schwellspannung etc. an.

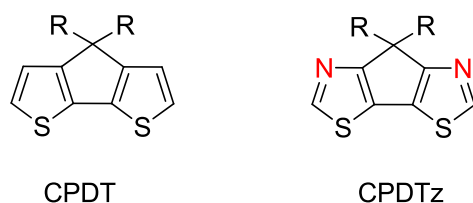
## 1.4 Zielsetzung

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von „low bandgap“-Polymeren und -Oligomeren in der Literatur beschrieben, deren Verwendung einen interessanten Zugang für die Verbesserung von aktiven Schichten organischer Solarzellen und lichtemittierender Dioden darstellt.

Das Ziel des *Kapitels 2* ist die Synthese neuartiger, oligomerer Donormaterialien mit Potential für Anwendungen in organischen Solarzellen. Die Charakterisierung dieser

Modellverbindungen soll zu einem verbesserten grundlegenden Verständnis der aktiven organischen Schicht organischer Solarzellen, besonders auch der internen und externen Grenzflächen, beitragen. Dabei stehen verschiedene Serien thiophen-basierender Oligomere im Fokus.

Das *Kapitel 3* beschreibt eine neue Klasse von Donor-Akzeptor-Copolymeren auf der Basis von CPDTz (Cyclopentadithiazol)-Bausteinen im Hinblick auf eine Anwendung in Polymer/PCBM-BHJ-Solarzellen. Durch eine Veränderung der molekularen Struktur [ $\beta$ -ständige Stickstoffatome in **CPDTz** (7,7-Dialkyl-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazole-2,5-diyl) im Vergleich zu **CPDT** (4,4-Dialkyl-4*H*-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)] sollen die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Copolymere wie HOMO/LUMO-Energieniveaus gezielt variiert werden.



**Abbildung 1.16:** Chemische Strukturformeln der **CPDT**- bzw. **CPDTz**-Bausteine

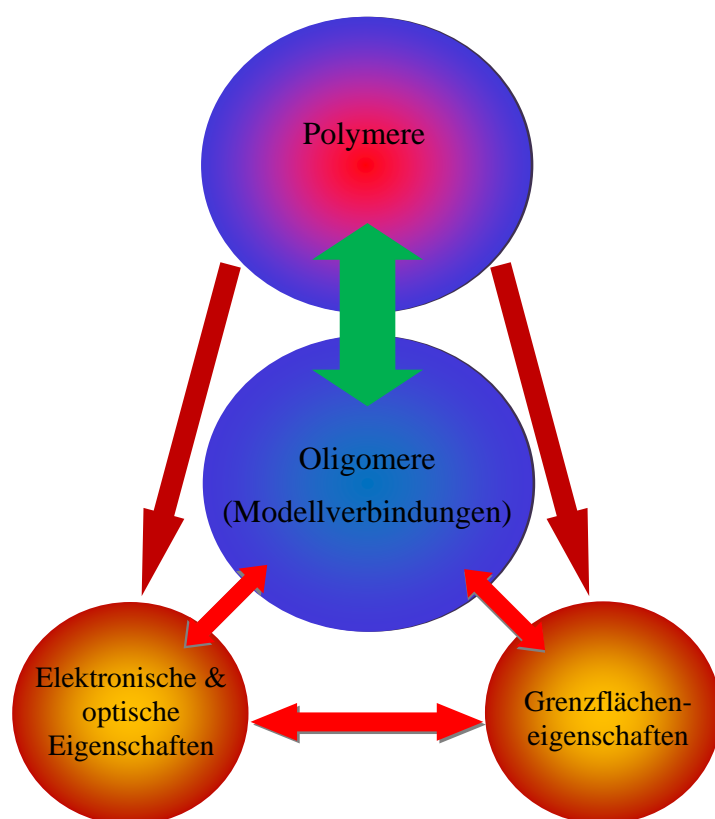
Im *Kapitel 4* werden selenbasierte Donor-Akzeptor-Copolymere vorgestellt sowie ihre Anwendung in NIR-OLEDs erläutert. Dabei steht die Optimierung der Effizienz durch ein Verblenden der selenbasierenden Copolymere mit geeigneten Matrix-Polymeren, die im UV/Vis-Bereich emittieren, im Mittelpunkt. Zusätzlich wird auf Charakterisierung der NIR-OLED-Bauelemente sowie auf „Charge-Transfer“-Prozesse in den Blends eingegangen.

Im letzten Kapitel (*Kapitel 5*) wird die Synthese neuartiger D-A-Copolymere aus bekannten Donor- und Akzeptorbausteinen als potentielle Materialien für die Anwendung in organischen Solarzellen beschrieben. Durch Variation der Akzeptorstruktur bzw. des Substitutionsmusters der löslichkeitsvermittelnden Gruppen kann neben der optischen Bandlücke und den HOMO/LUMO-Energieniveaus auch die Morphologie der Blends beeinflusst werden.

## 2 Donor-Akzeptor-Oligomere

### 2.1 Einleitung und Motivation

Hilfreiche Erkenntnisse für die Gestaltung neuartiger, organischer Halbleiter z. B. für organische Solarzellen können über ein detailliertes Verständnis der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der aktiven Schichten und Elektrode/Organik-Grenzflächen erreicht werden. Um die Grenzflächeneigenschaften systematisch beurteilen zu können, wurden Modelloligomere der Typen A-D-A bzw. D-A-D synthetisiert und untersucht.



*Abbildung 2.1: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Polymeren und Oligomeren im Bezug auf elektronische, optische und Grenzflächeneigenschaften*

Dazu wurde der Fokus besonders auf thiophen-basierende, organische Halbleiter (Oligomere/Polymere) gesetzt, die nach dem Donor-Akzeptor-Prinzip aufgebaut sind. Als Akzeptoren (A) wurden Bausteine wie Benzothiadiazol, Chinoxalin, Thienothiadiazol und Thienopyrazin verwendet, die mittels Pd-katalysierten Kupplungsmethoden mit Thiophenbausteinen als Donorkomponente zum Donor-Akzeptor-System verknüpft wurden. Diese Vorgehensweise erlaubt den Zugang zu Materialien, die sich in optischen, elektronischen und molekularen Eigenschaften stark unterscheiden. Um den Zugang zu klar definierten Grenzflächen zu ermöglichen, wurden dünne Oligomerfilme mittels thermischen Evaporations-

techniken erzeugt. Das bedeutet, dass für solche Untersuchungen Oligomere mit möglichst kleinen Alkyl-Substituenten erwünscht sind, um diese Substanzen mit möglichst geringer, thermischer Energie ohne physikalische Zersetzung zu verarbeiten. Vollkommen unsubstituierte Moleküle stellen aufgrund der geringen Löslichkeit eine hohe Herausforderung im Bezug auf Synthese und Aufreinigung dar.

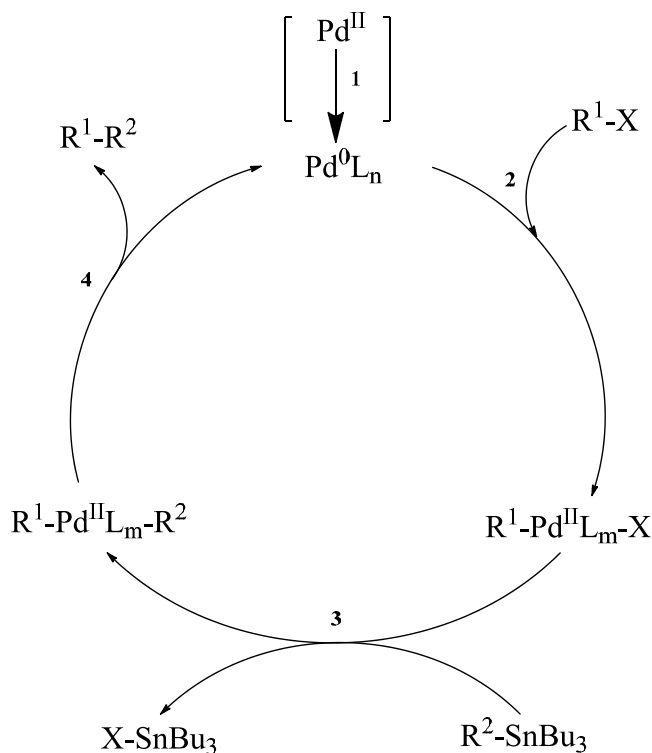
Eine weitere Zielsetzung der Entwicklung der oben genannten Oligomere liegt in ihrer potentiellen Anwendung als Dotierstoffe/Sensibilisatoren für organische Solarzellen oder NIR-emittierende OLEDs.

Die Charakterisierung der Donor-Akzeptor-Oligomere erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und UV/Vis- und PL-Spektroskopie.

## 2.2 Synthese der Donor-Akzeptor-Oligomere

### 2.2.1 Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen

Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen haben in den letzten Jahren die synthetischen Möglichkeiten in der organischen Chemie stark erweitert und die organische Synthese in pharmazeutischen und materialwissenschaftlichen Bereichen revolutioniert. Solche Kupplungsreaktionen stellen allgemein Reaktionen zwischen nukleophilen Organometall-Verbindungen R-M (R = Aromat, Doppelbindungen; M = Sn, B, Cu, Mg, Zn etc.) mit unterschiedlichsten organischen Elektrophilen R-X (R = z. B. Aromat, X = Cl, Br, I, OTf, OTos) zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (C-C-Bindung) dar. Bekannte Beispiele für Pd-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen sind Suzuki-Miyaura-,<sup>[98, 99]</sup> Negishi-<sup>[100]</sup> und Stillekupplungen,<sup>[101, 102]</sup> die entsprechend der Reihenfolge als Metall bzw. Pseudometall Bor, Zink oder Zinn nutzen. Als weitere Nukleophile neben metallorganischen Reagenzien kommen auch C-H-acide, terminale Alkene (Heck) oder Alkine (Sonogashira-Hagihara) zum Einsatz. Da alle genannten Reaktionstypen unter recht milden Bedingungen ablaufen und eine Vielzahl funktioneller Gruppen an jedem der beiden Reaktionspartner tolerieren, darüberhinaus stereospezifisch, regioselektiv und in hohen Ausbeuten verlaufen können, eignen sich diese Methoden ideal für die Synthese strukturell anspruchsvoller organischer Verbindungen.<sup>[102, 103]</sup> All diese C-C-Kreuzkupplungen unterliegen einem ähnlichen Katalysezyklus, der am Beispiel der Stille-Kupplung erläutert wird.



**Abbildung 2.2:** Vereinfachter Mechanismus der Stille-Kupplung

Der Reaktionsmechanismus der Stille-Kupplung ist weitgehend aufgeklärt.<sup>[104]</sup> Zuerst erfolgt die Reduktion des Pd-Katalysators zur aktiven Pd<sup>0</sup>-Spezies. Diese bildet einen  $\pi$ -Komplex mit dem Arylierungsmittel R<sup>1</sup>-X. Die oxidative Addition des Organohalogenids führt zum *cis*-konfigurierten Pd<sup>II</sup>-Komplex R<sup>1</sup>-Pd<sup>II</sup>L<sub>m</sub>-X, welcher rasch zum *trans*-Intermediat isomerisiert. Die Transmetallierung mit dem Organostannan R<sup>2</sup>-SnBu<sub>3</sub> formt das Intermediat R<sup>1</sup>-Pd<sup>II</sup>L<sub>m</sub>-R<sup>2</sup>, welches nach einer reduktiven Eliminierung zum gewünschten Produkt R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> sowie zur Regenerierung des Katalysators führt. Die meisten Stille-Kupplungsreaktionen in dieser Arbeit basieren auf der Verwendung der klassischen Katalysatoren Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Durch Zugabe von LiCl<sup>[105]</sup> können die Ausbeuten, hervorgerufen durch einen Ligandenaustausch, erhöht werden. Ähnliche Verbesserungen in der Reaktivität können durch die Zugabe von Cu<sup>I</sup>-Salzen erreicht werden.<sup>[106, 107]</sup>

### 2.2.2 Synthese von D-A-D-Trimeren

In diesem Kapitel wird eine Vielzahl von D-A-D-Oligomeren vorgestellt, die als terminale Donatoren 2-Methylthiophen beinhalten. Die Anwesenheit der Methylgruppe in 2-Position des Thiophens ist von hoher Bedeutung: Sie dient zum Schutz der aciden  $\alpha$ -Position des Thiophens und soll zu einer höheren Stabilität der Verbindungen führen. Der Hauptunterschied der D-A-D-Oligomere liegt in der Variation der Akzeptoreinheiten A im Zentrum der Trimere (Abbildung 2.3).

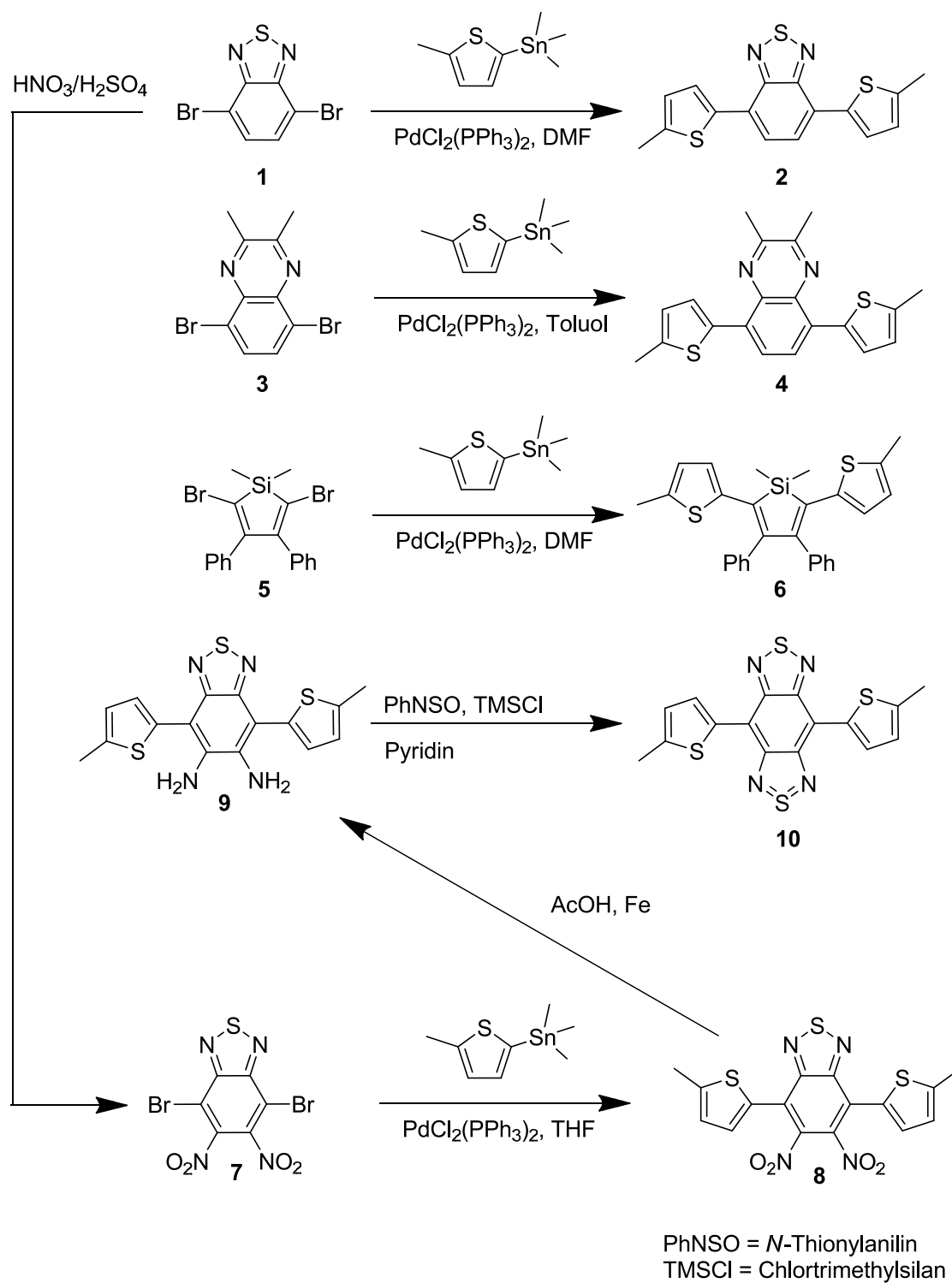
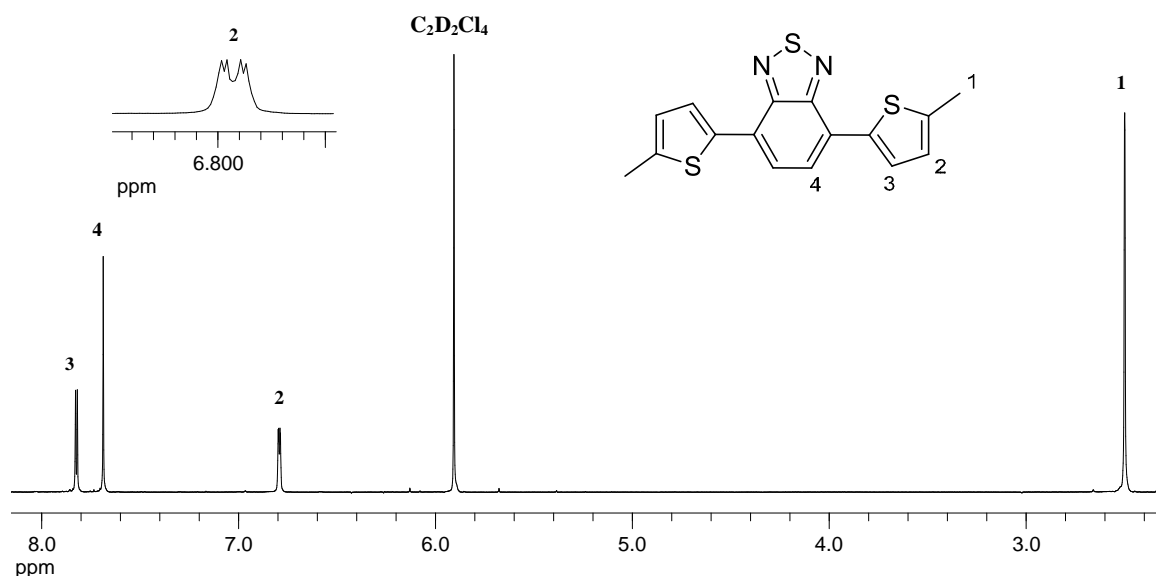


Abbildung 2.3: Synthese der D-A-D-Oligomere 2,4,6 und 10



Zur Herstellung von 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**2**) wurde zunächst 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**1**) durch Bromierung vom kommerziell erhältlichen Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol in HBr-Lösung mit elementarem Brom synthetisiert.<sup>[108]</sup> **1** wurde mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**), welches nach der allgemeinen Stannylierungsmethode mit *n*-BuLi und TMEDA aus 2-Methylthiophen hergestellt wurde, in einer Stille-Kupplung zum gewünschten D-A-D-Trimer **2** umgesetzt. Das Produkt wurde nach Säulenchromatographie mit einem 3:2 Gemisch von *n*-Hexan/Chloroform als Eluent als roter Feststoff mit einer Ausbeute von 29 % isoliert.

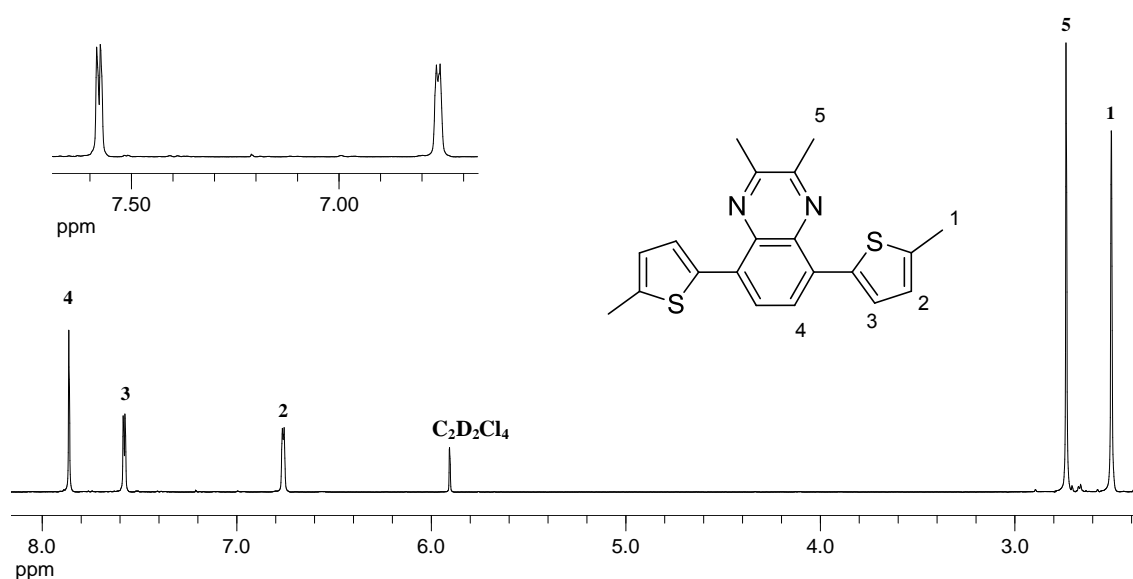


**Abbildung 2.4:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**2**), gemessen in CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> (400 MHz)

Die NMR- und Massenspektren weisen eindeutig auf die Bildung des symmetrischen 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazols (**2**) hin. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** (Abbildung 2.4) erscheint das Signal der Protonen der Methylgruppe (1) als Singulett bei  $\delta = 2,50$  ppm. Die aromatischen Thiophenprotonen (2) bei  $\delta = 6,79$  ppm liegen aufgrund der Nähe zur aliphatischen Methylgruppe als Dublett vom Dublett mit den Kopplungskonstanten von  $^3J = 3,6$  Hz und  $^4J = 1,0$  Hz vor. Die Signale der Protonen bei  $\delta = 7,69$  ppm und  $\delta = 7,80$  ppm können aufgrund ihrer Aufspaltung in Singulett bzw. Dublett ( $^3J = 3,6$  Hz) den Arylprotonen (4) bzw. Thiophenprotonen (3) zugeordnet werden. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum kann das Signal bei  $\delta = 15,9$  ppm dem Kohlenstoff der Methylgruppe zugewiesen werden. Im aromatischen Bereich sind die erwarteten sieben Signale bei  $\delta = 125,5$ ; 125,9; 126,8; 127,9; 137,3; 142,2 und 152,8 ppm zu erkennen, von denen drei tertiär verknüpft sind und durch DEPT135-Experiment nachgewiesen werden können. Der Molekülpeak von **2** wird

in einem ESI-Spektrum nach Zusatz von Silbernitrat als  $[M+Ag]^+$ -Addukt bei  $m/z = 436,9$  gefunden.

Für die Synthese des 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalins (**3**) wurde zuerst Verbindung **1** mit Natriumborhydrid in Ethanol zum Diamin (**78**) umgewandelt, welches in einer Kondensationsreaktion mit 2,3-Butandion zum gewünschten Akzeptorbaustein **3** umgesetzt wurde.<sup>[109]</sup> Anschließende Pd-katalysierte Kupplungsreaktion nach Stille mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat (95/5) als Eluentengemisch einen orange-roten Feststoff mit einer Ausbeute von 85 %.

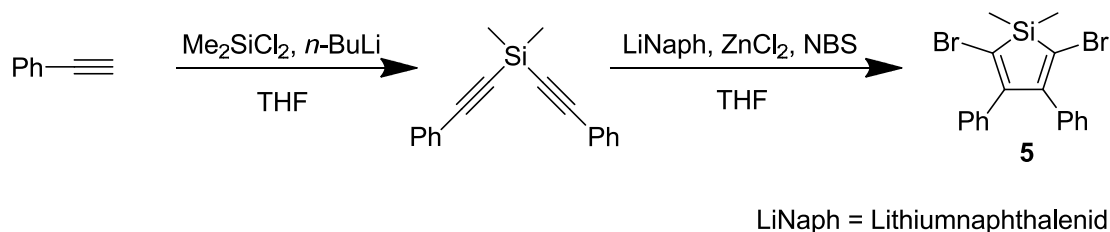


**Abbildung 2.5:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2,3-Dimethyl-5,8-bis(5-methylthiophen-2-yl)quinoxalin (**4**), gemessen in CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> (400 MHz)

Für Verbindung **4** erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 2.5) die Signale der Methylgruppen (1 und 5) als Singulett bei  $\delta = 2,50$  und  $2,74$  ppm. Diese können über <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Spektren genau unterschieden werden. Das Signal bei  $2,50$  ppm zeigt eine Kopplung zum benachbarten Thiophenproton (2), während die Protonen der Methylgruppe (5) keine Kopplung zeigen. Die aromatischen Protonen (2 und 3) werden aufgrund der Dublett-Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 3,6$  Hz den Thiophenprotonen zugeordnet, wobei die Unterscheidung ebenfalls über <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY-Experiment möglich ist. Die Arylprotonen (4) erscheinen als Singulett bei  $\delta = 7,86$  ppm. Ebenso liefert das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum die erwarteten zwei Signale im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 15,7$  und  $23,1$ , die durch <sup>1</sup>H<sup>13</sup>C-COSY-Spektrum entsprechend der Reihenfolge den Kohlenstoffatomen (1 und 5) zugeordnet werden. Acht Signale im aromatischen Bereich bei  $\delta = 125,4$ ;  $125,8$ ;  $126,7$ ;  $130,8$ ;  $137,1$ ;  $137,6$ ;  $143,3$  und  $152,4$  ppm, von denen drei tertiär verknüpft sind, weisen

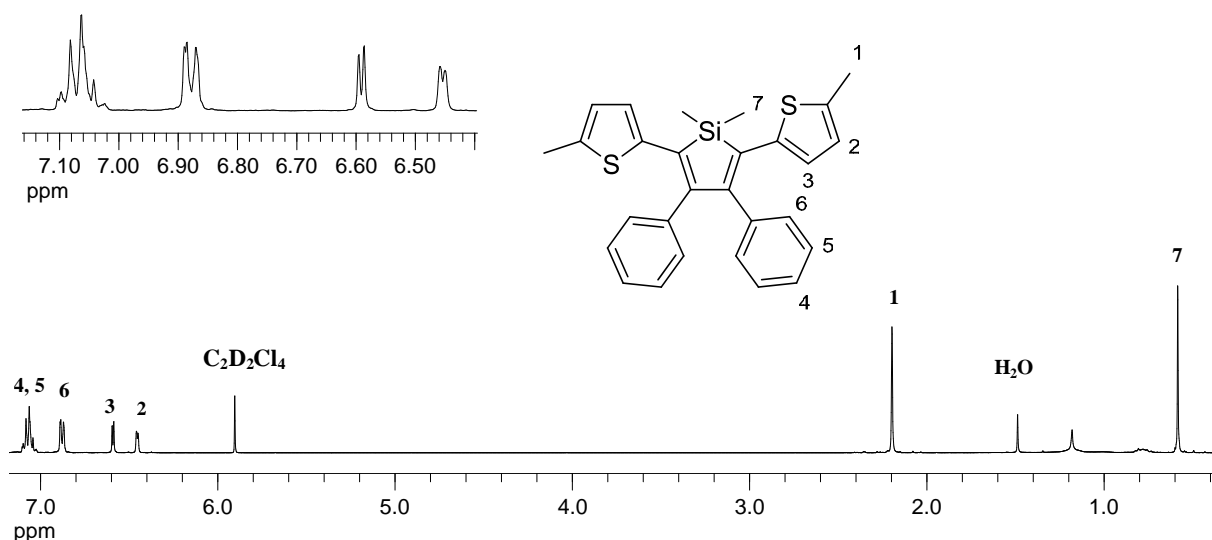
schließlich auf die Bildung der Verbindung **4** hin. Der Molekülpeak für **4** ist im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 349,9$  zu sehen.

Zur Herstellung von 1,1-Dimethyl-2,5-bis(5-methylthiophen-2-yl)-3,4-diphenyl-1*H*-silol (**6**) wurde als Ausgangsmaterial 2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl-1*H*-silol (**5**) synthetisiert (Abbildung 2.6).



**Abbildung 2.6:** Darstellung von 2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl-1*H*-silol (**5**)

Zuerst wurde Phenylacetylen in einer Reaktion mit *n*-BuLi und Dichlordimethylsilan zu Dimethyl-bis(phenylethynyl)silan umgesetzt. Die anschließende „Eintopf-Reaktion“ nach der Methode von Boydston *et al.* führte zur Bildung von 2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl-1*H*-silol (**5**).<sup>[110]</sup> Von diesem Molekül ausgehend wurde über eine Stille-Kupplungsreaktion mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) und anschließender Reinigung mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Chloroform (4/1)) die Verbindung **6** in 75 %-iger Ausbeute hergestellt (Abbildung 2.3).

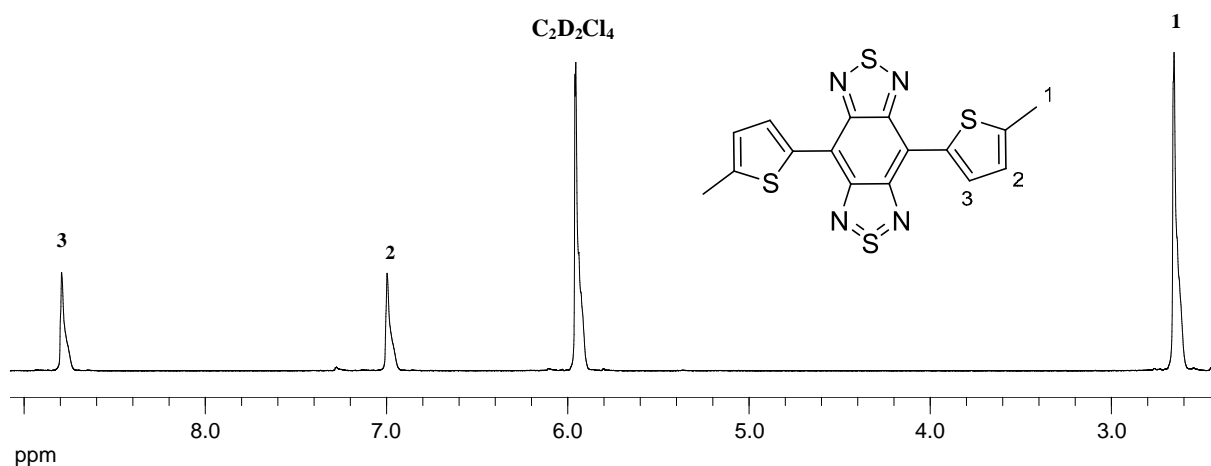


**Abbildung 2.7:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,1-Dimethyl-2,5-bis(5-methylthiophen-2-yl)-3,4-diphenyl-1*H*-silol (**6**), gemessen in  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  (400 MHz)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **6** (Abbildung 2.7) erscheinen die Protonensignale der zwei aliphatischen Methylgruppen (7 und 1) als Singulett bei  $\delta = 0,59$  und  $2,20$  ppm, die genau unterschieden werden können. Das Signal (7) ist aufgrund der Nähe zum Silizium

hochfeldverschoben, während das Signal bei 2,20 ppm im  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum eine Kopplung zum benachbarten Thiophenproton (2) zeigt. Im aromatischen Bereich bei  $\delta = 6,45$  und 6,60 ppm werden die Thiophenprotonen (2 und 3) als Dublett mit der Kopplungskonstante von  $^3J = 3,5$  Hz identifiziert. Das Signal bei  $\delta = 6,45$  ppm wird zusätzlich wegen der Nähe zur aliphatischen Methylgruppe (1) in ein weiteres Dublett ((zum Dublett vom Dublett) (2)) mit der Kopplungskonstante von  $^4J = 0,9$  Hz aufgespalten. Die Signale bei  $\delta = 6,90$  und 7,05 ppm mit dem Integralverhältnis von 2:3 werden den Arylprotonen (6) bzw. (4 und 5) zugeordnet. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die erwarteten zwei aliphatischen Kohlenstoffe bei  $\delta = -1,2$  und 15,8 ppm gefunden. Das hochfeldverschobenere Signal wird aufgrund der Verknüpfung zum Silizium dem Signal des Kohlenstoffs (7) zugeordnet; dieses wird durch  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum ebenfalls bestätigt. Erwartungsgemäß sind fünf Signale aromatischer, tertiärer Kohlenstoffatome bei  $\delta = 125,0$ ; 127,2; 128,6; 129,9 und 130,3 ppm und fünf Signale quartärer Kohlenstoffe bei  $\delta = 131,4$ ; 139,4; 140,3; 141,4 und 151,7 ppm zu finden. Der Molekülpeak von **6** wird im ESI-Spektrum nach Zusatz von Sibernitrat als  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ -Addukt bei  $m/z = 563,0$  gefunden.

Das Oligomer 4,8-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-2,4,6-trimethyl-1,2,5-thiadiazol (**10**) wurde ausgehend von 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (**1**) synthetisiert. Die Nitrierung der Verbindung **1** zu 4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (**7**) erfolgte mit Nitriersäure nach der Methode von Uno *et al.*<sup>[111]</sup> Bei dieser Reaktion konnte eine teilweise Zersetzung von **1** unter Bildung eines Tribromderivates  $\text{C}_6\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  beobachtet werden. Um diese Nebenreaktion zurückzudrängen, wurden entstandene gasförmige Nebenprodukte mittels Argon aus dem Gasraum des Reaktionskolbens verdrängt. Anschließend wurde mittels Stille-Kupplungsreaktion die Verbindung **7** mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) zu 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (**8**) umgewandelt. Folglich wurde in Anlehnung an die Methode von Kitamura *et al.* die Verbindung **8** mit Eisenpulver in Eisessig zum Amin reduziert.<sup>[112]</sup> Das Diamin **9** wurde mit *N*-Thionylanilin und Chlortrimethylsilan in Pyridin intramolekular zum gewünschten Endprodukt **10** cyclisiert.<sup>[112]</sup> Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Chloroform(1/4) und anschließender Umkristallisation aus Chloroform wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 46 % erhalten.



**Abbildung 2.8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4,8-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis-[1,2,5]-thiadiazol (**10**), gemessen in  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  (600 MHz)

Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **10** (Abbildung 2.8) wird nach der Integration der Signale der aliphatischen und aromatischen Protonen ein Verhältnis von 6:4 erhalten. Das Singulett bei  $\delta = 2,65$  ppm repräsentiert die Protonen der Methylgruppe (1). Die aromatischen Thiophenprotonen (2 und 3) der Verbindung **10** zeigen breite Singulettts bei  $\delta = 7,00$  und  $8,79$  ppm. Eine mögliche Erklärung dafür könnte in der schlechten Löslichkeit der Verbindung **10** liegen. Die Unterscheidung der Signale erfolgt mittels  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrums, wo eine Kopplung von (2) zu den Protonen von (1) beobachtet wird. Die vier Signale der quartären aromatischen Kohlenstoffe im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheinen bei  $\delta = 108,2$ ;  $137,9$ ;  $146,2$  und  $151,3$ , während die der tertiären bei  $\delta = 126,8$  und  $133,2$  ppm (Zuordnung über DEPT135-Spektrum). Der aliphatische Kohlenstoff der Methylgruppe ist bei  $\delta = 15,5$  ppm zu finden. Der Molekülpeak von **10** wurde im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 385,4$  gefunden.

Zur Synthese der Oligomere **14**, **15** und **16** (Abbildung 2.9) wurde zunächst 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**11**) hergestellt. Dieses wurde in zwei Reaktionsstufen ausgehend von Thiophen synthetisiert. Im ersten Schritt wurde Thiophen mit Brom in Chloroform zu 2,5-Dibromthiophen (**82**) umgewandelt.<sup>[113]</sup> Anschließende Nitrierung mit Nitriersäure lieferte die Ausgangsverbindung **11**.<sup>[114]</sup> Die Verbindung **11** wurde schließlich in einer Stille-Kupplungsreaktion mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) in 5,5''-Dimethyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (**12**) überführt, welches nach einer Methode von Kitamura *et al.* zu 5,5''-Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (**13**) reduziert wurde.<sup>[112]</sup> Ausgehend von der erhaltenden Verbindung **13** konnten die Oligomere **14**, **15** und **16** synthetisiert werden.

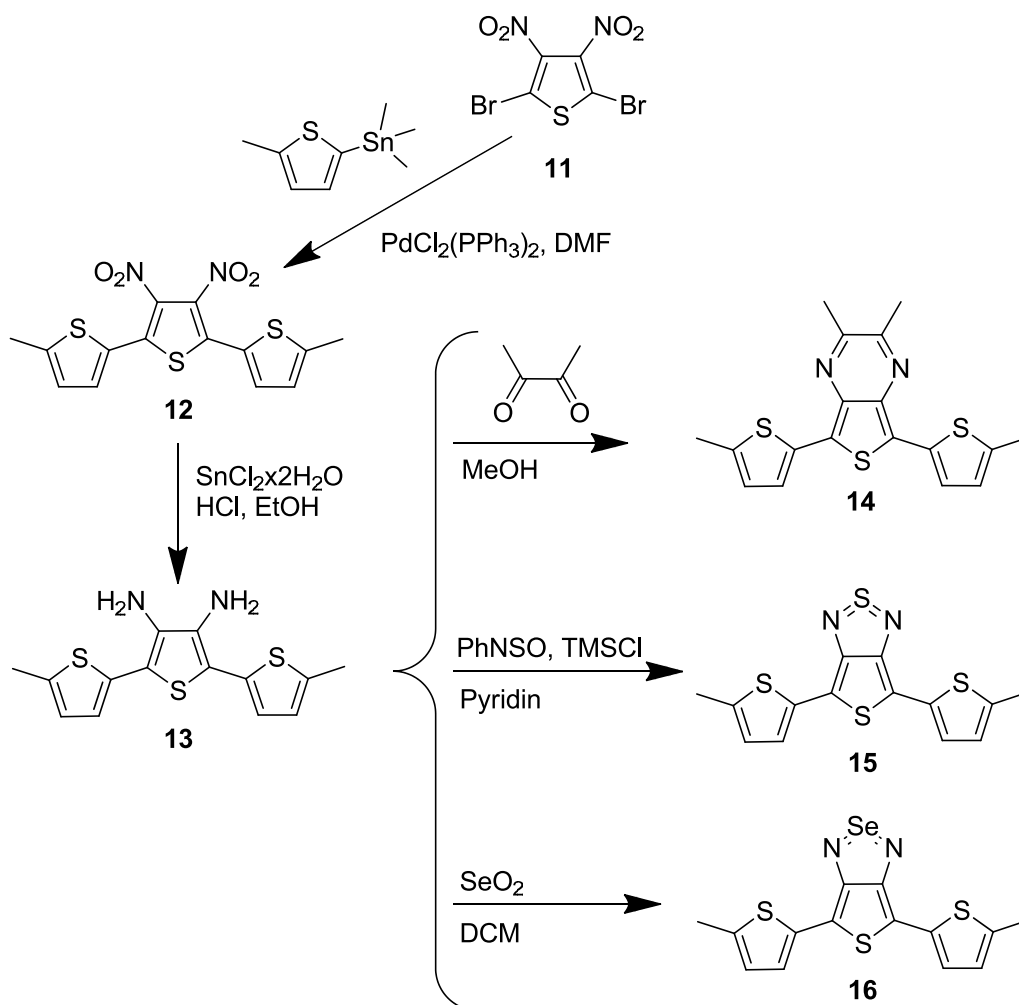
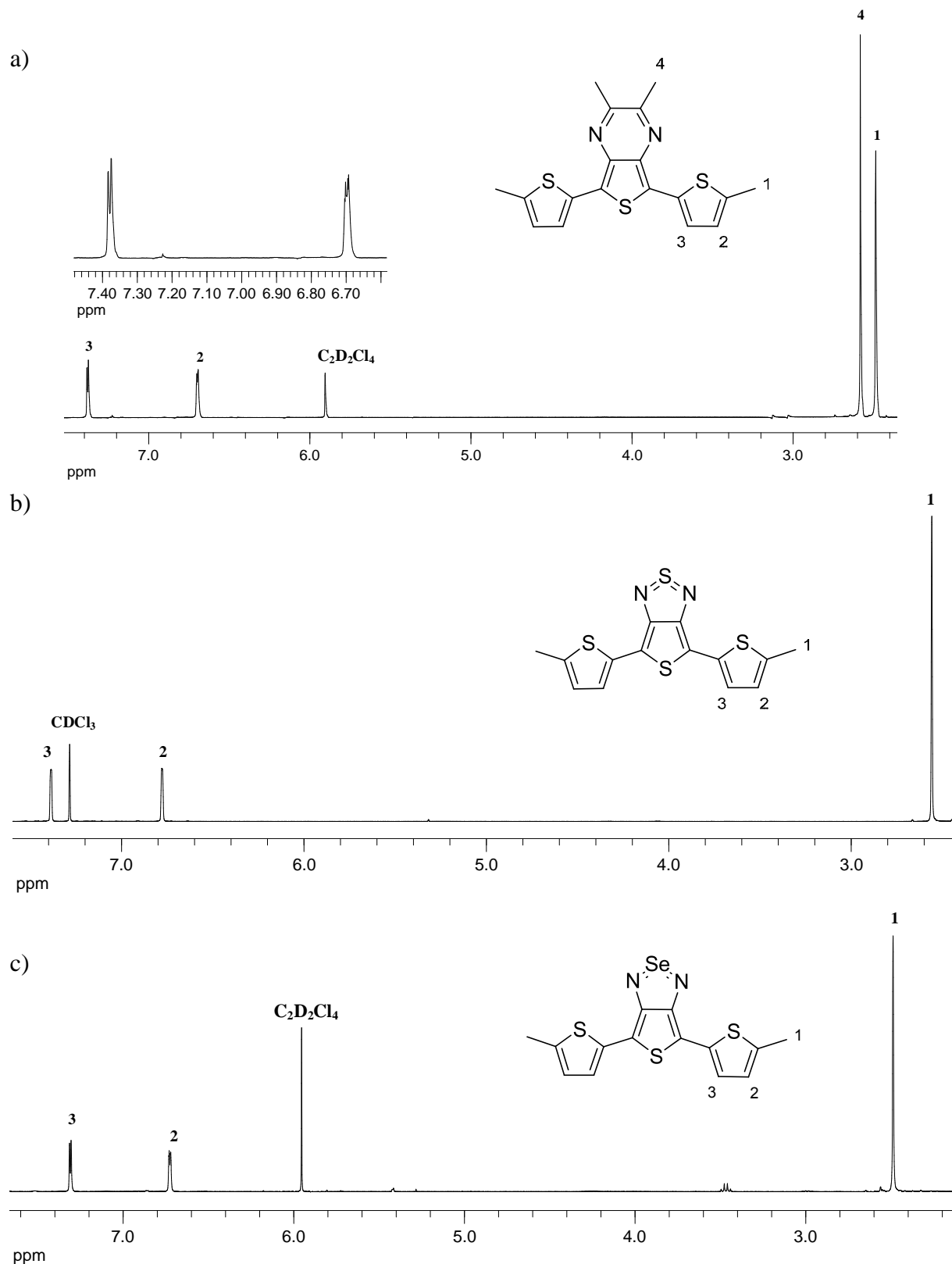


Abbildung 2.9: Synthesen von D-A-D-Oligomeren **14**, **15** und **16**

2,3-Dimethyl-5,7-bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (**14**) wurde in einer Kondensationsreaktion mit 2,3-Butandion in Methanol hergestellt.<sup>[112]</sup> Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/DCM (3/2) wurde Verbindung **14** mit einer Ausbeute von 91 % erhalten.

Der intramolekulare Ringschluss zum 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**15**) erfolgte mit *N*-Thionylanilin und Chlortrimethylsilan in Pyridin.<sup>[115]</sup> Der blaue Feststoff konnte nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/DCM (1/1) zu 76 % erhalten werden.

Die Synthese des 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]selenadiazol (**16**) erfolgte ebenfalls in einer Kondensationsreaktion. Dazu wurde 5,5''-Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (**13**) mit Selendioxid in DCM umgesetzt.<sup>[116]</sup> Aufgrund der Säure-Labilität von Verbindung **16** wurde diese säulenchromatographisch über Kieselgel mit DCM als Eluent unter Zusatz von 5 % Triethylamin gereinigt. Dabei wurde grüner Feststoff in 42 %-iger Ausbeute isoliert.



**Abbildung 2.10:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) 2,3-Dimethyl-5,7-bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-*b*]pyridazin (**14**), gemessen in  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  (400 MHz); b) 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazol (**15**), gemessen in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz); c) 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-*c*][1,2,5]selenadiazol (**16**), gemessen in  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  (400 MHz)

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **14**, **15** und **16** ist das typische Singulett der Protonen der Methylgruppe (1) bei ca.  $\delta = 2,50$  ppm zu erkennen (Abbildung 2.10). Im

aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Verbindungen **14** ist zusätzlich ein weiteres Singulett (4) bei  $\delta = 2,58$  ppm zu sehen, das keine  $^4\text{J}$ -Kopplung im  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum aufweist und dadurch den Protonen der Methylgruppe (4) zugeordnet wird. Die Thiophenprotonen (2) der Verbindungen erscheinen wegen der Nähe zur Methylgruppe (1) als Dublett von Dublett bei  $\delta = 6,70$  ppm mit den Kopplungskonstanten  $^3\text{J} = 3,5$  Hz und  $^4\text{J} = 0,9$  Hz, während die Protonen (3) als Dublett bei  $\delta = 7,35$  ppm mit der Kopplungskonstante  $^3\text{J} = 3,5$  Hz. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls die Anwesenheit der zwei aliphatischen Methylgruppen der Verbindung **14** bei  $\delta = 15,5$  (1) und 23,7 ppm (4). Die genaue Unterscheidung erfolgt über  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum. Die erwarteten fünf quartären Signale der Verbindung **14** im aromatischen Bereich sind bei  $\delta = 123,8$ ; 133,1; 138,0; 141,0 und 153,3 ppm zu finden, die der zwei tertiären bei  $\delta = 124,2$  und 125,9 ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **15** und **16** zeigen jeweils sechs (vier quartär und zwei tertiär verknüpft) Signale im aromatischen Bereich. Aufgrund verschiedener Heteroatome (Schwefel und Selen) unterscheiden sich die Signale in der chemischen Verschiebung. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über DEPT135-NMR-Spektren. Das Signal des Kohlenstoffes der Methylgruppe (1) der Verbindungen **15** und **16** erscheint, wie erwartet, bei  $\delta = 15,9$  ppm. Zusätzliche Belege für das Vorliegen der Verbindungen **14**, **15** und **16** geben die Massenspektren mit den Molekülpeaks bei  $m/z = 356,3$   $[\text{M}]^+$  (**14**),  $m/z = 440,9$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$  (**15**) und  $m/z = 488,8$   $[\text{M}+\text{Ag}]^+$  (**16**).

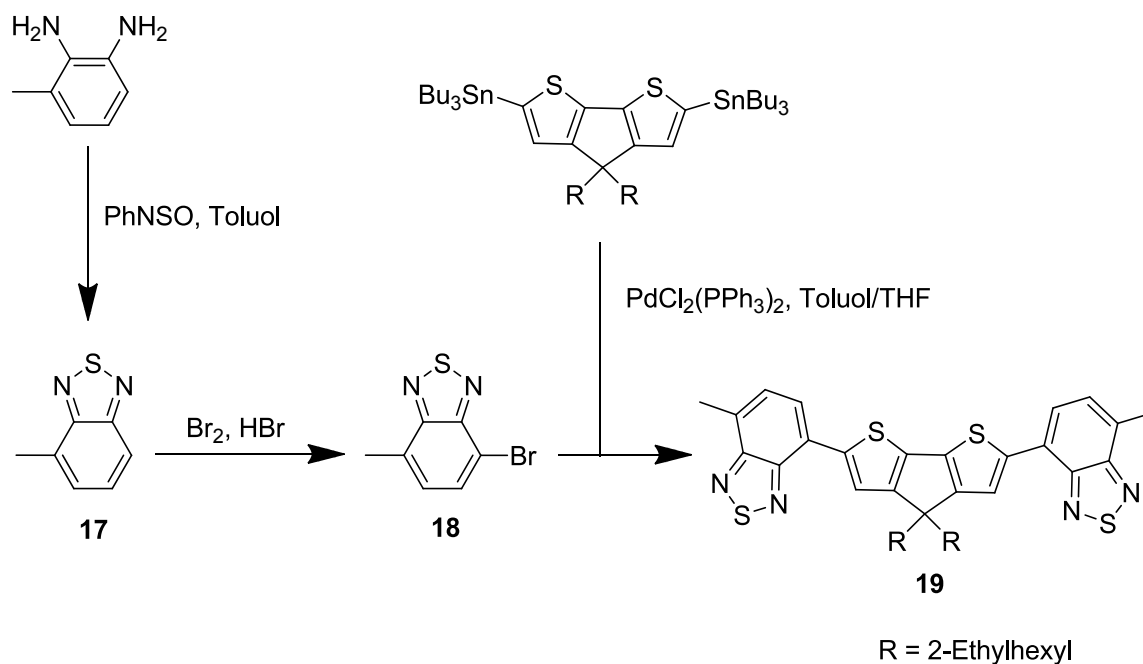
### 2.2.3 Synthese von A-D-A-Oligomer (7,7'-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(4-methylbenzo[c][1,2,5]thiadiazol)) (**19**)

Der intramolekulare Ringschluss von 2,3-Diaminotoluol zum 4-Methylbenzo[c][1,2,5]-thiadiazol (**17**)<sup>[\*]</sup> erfolgte mit *N*-Thionylanilin in Toluol (Abbildung 2.11).<sup>[117, 118]</sup> Die Bromierung zur Verbindung **18**<sup>[\*]</sup> wurde mit Brom in 47 %-iger HBr-Lösung durchgeführt.<sup>[118]</sup> Das (4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(tributylstannan)<sup>[†]</sup> wurde in einer Mehrstufensynthese hergestellt<sup>[88, 119]</sup> und in einer Stille-Kupplungsreaktion mit der Verbindung **18** zum A-D-A-Oligomer **19** umgesetzt.

[\*] Die chemischen Reaktionen, die Reinigung der Produkte sowie deren Charakterisierung wurden von *Nils Fröhlich* (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherf, Universität Wuppertal) durchgeführt.

[†] Die chemischen Reaktionen, die Reinigung der Produkte sowie deren Charakterisierung wurden von *Seyfullah Yilmaz* (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherf, Universität Wuppertal) durchgeführt.

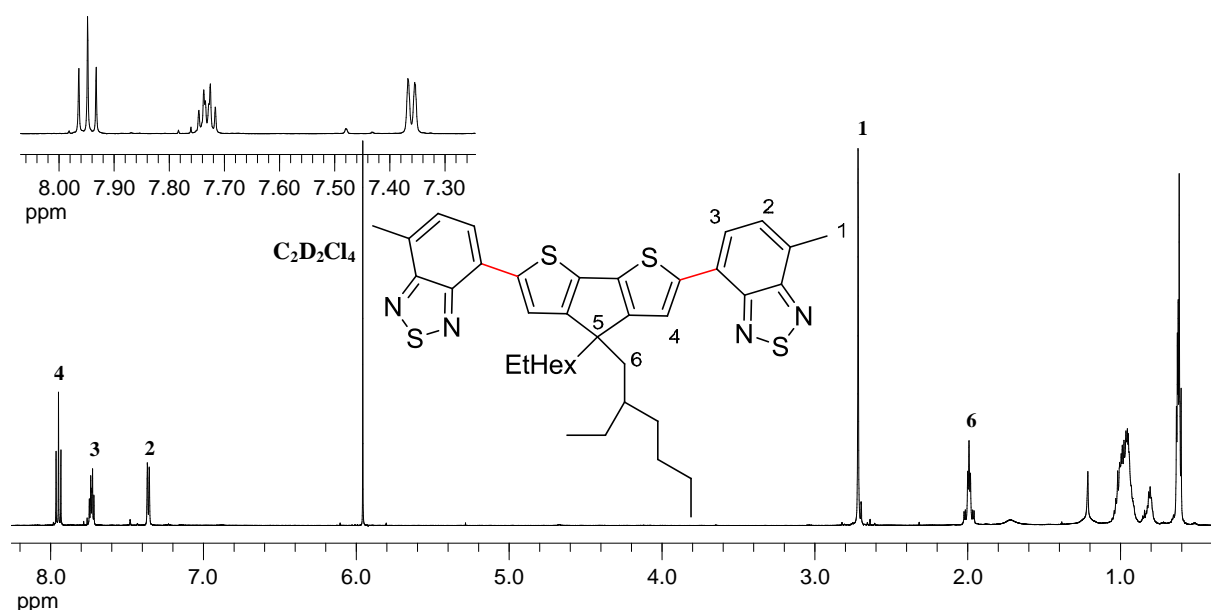




**Abbildung 2.11:** Syntheschema für das A-D-A-Oligomer **19**

Die Bildung des Produktes **19** kann per NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie bei  $m/z = 698,3$   $[M]^+$  nachgewiesen werden. Neben der typischen Signalverteilung der Ethylhexylseitenkette im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (*Abbildung 2.12*) bei  $\delta = 0,60$ ;  $0,88$ - $1,07$  und  $2,00$  ppm mit dem Integralverhältnis von  $6:9:2$  ist ein zusätzliches Singulett (1) bei  $\delta = 2,72$  ppm zu erkennen. Dieses wird den Protonen der Methylgruppe (1) zugeordnet. Das Protonensignal der Ethylhexylkette bei  $\delta = 2,00$  ppm ist aufgrund des Integralverhältnisses von 4 und der Tieffeldverschiebung (bezogen auf aliphatischen Bereich) den  $\alpha$ -C-Protonen der Seitenkette (6) zu zuordnen. Interessanterweise erscheint diese als Multipllett. Ebenfalls zeigen die aromatischen Signale bei  $\delta = 7,75$  und  $7,95$  ppm eine unerwartete Multipllett- bzw. Pseudotripletttaufspaltung und werden über  $^1\text{H}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum den Protonen (3 und 4) zugeordnet. Das Auftreten dieser Aufspaltungen kann nicht durch die Bildung der möglichen Rotamere (Drehung um die rotmarkierte Achse) begründet werden, weil eine ähnliche Aufspaltung von Tsami *et. al.*<sup>[88]</sup> im System 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen berichtet wurde. Das Vorhandensein eines Diastereomer-Paares (RR/SS bzw. RS) sollte zur Verdopplung der jeweiligen Signale führen. Eine mögliche Erklärung des Auftretens der beschriebenen Aufspaltung könnte die Kopplung der Protonen der Alkylketten mit denen der Aromaten über den Raum sein. Das  $^1\text{H}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum zeigt die Anwesenheit solcher Kopplungen. Einen weiteren Nachweis liefert die starke Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstante des Pseudotriplets (4) mit  $J = 9,3$  Hz ( $25$  °C) und  $J = 5,1$  Hz ( $80$  °C). Das Signal (2) der aromatischen Protonen zeigt ein erwartetes Dublett bei  $\delta = 7,35$  ppm mit der relativ temperaturunabhängigen Kopplungskonstante von

$^3J = 7,3$  Hz. Die Kopplung der Protonen (2 und 3) sind aus dem  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum ersichtlich. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben den erwarteten Kohlenstoffsignalen der Ethylhexylkette das Signal des Kohlenstoffs der Methylgruppe (1) zu erkennen, welches über  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum zugeordnet werden kann. Einen weiteren aussagekräftigen Beweis liefert das Signal des quartären Kohlenstoffatoms ( $\delta = 54,1$  ppm) des Brücken-C-Atoms (5). Weiterhin können im aromatischen Bereich des Spektrums drei Signalgruppen tertiärer Kohlenstoffatome ( $\delta = 122,2$ ;  $124,2$  und  $128,6$  ppm) und sieben quartärer Kohlenstoffatome ( $\delta = 126,1$ ;  $129,5$ ;  $138,5$ ;  $139,8$ ;  $152,0$ ;  $156,0$  und  $158,8$  ppm) gefunden werden. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-NMR-Spektrum.



**Abbildung 2.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7,7'-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(4-methylbenzo[c][1,2,5]thiadiazol) (**19**), gemessen in  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  (400 MHz)

## 2.2.4 Synthese von D-A-D-Pentameren

In diesem Kapitel werden einige der D-A-D-Trimere, die im *Kapitel 2.2.2* vorgestellt wurden, um zwei weitere Thiopheneinheiten zu Pentameren verlängert.

Für die Synthese der Ausgangsverbindungen **20**, **24** und **26** (*Abbildung 2.13*) wurden zunächst die ungeschützten Analoga (ohne Methylgruppe in der  $\alpha$ -Position der Thiophene) der Moleküle **2**, **4** und **14** (siehe *Kapitel 2.2.2*) durch Kupplung mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen hergestellt. Diese wurden nach Bromierung mit NBS in der  $\alpha$ -Position des Thiophens in die gewünschten Ausgangsverbindungen **20**, **24** und **26** überführt.<sup>[120, 121, 122, 123]</sup>

Um eine Mehrfachbromierung im Falle der Verbindungen **24** und **26** zu vermeiden, wurde NBS in leichtem Unterschuss eingesetzt. Bei der Synthese der Ausgangsverbindung **20** wurde

dagegen ein Überschuss an NBS verwendet, um die Ausbeute bei der zweifachen Bromierung zu erhöhen.

Die Ausgangsverbindung **21** wurde ausgehend von Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol synthetisiert. Zuerst wurde Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol mit Brom und Sibersulfat in Schwefelsäure in 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (**80**) umgewandelt.<sup>[124, 125, 126]</sup> Dieses wurde in einer Stille-Kupplungsreaktion mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen zu 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (**81**) umgesetzt. Die Bromierung zur Verbindung **21** erfolgte mit NBS in Chloroform und Essigsäure.

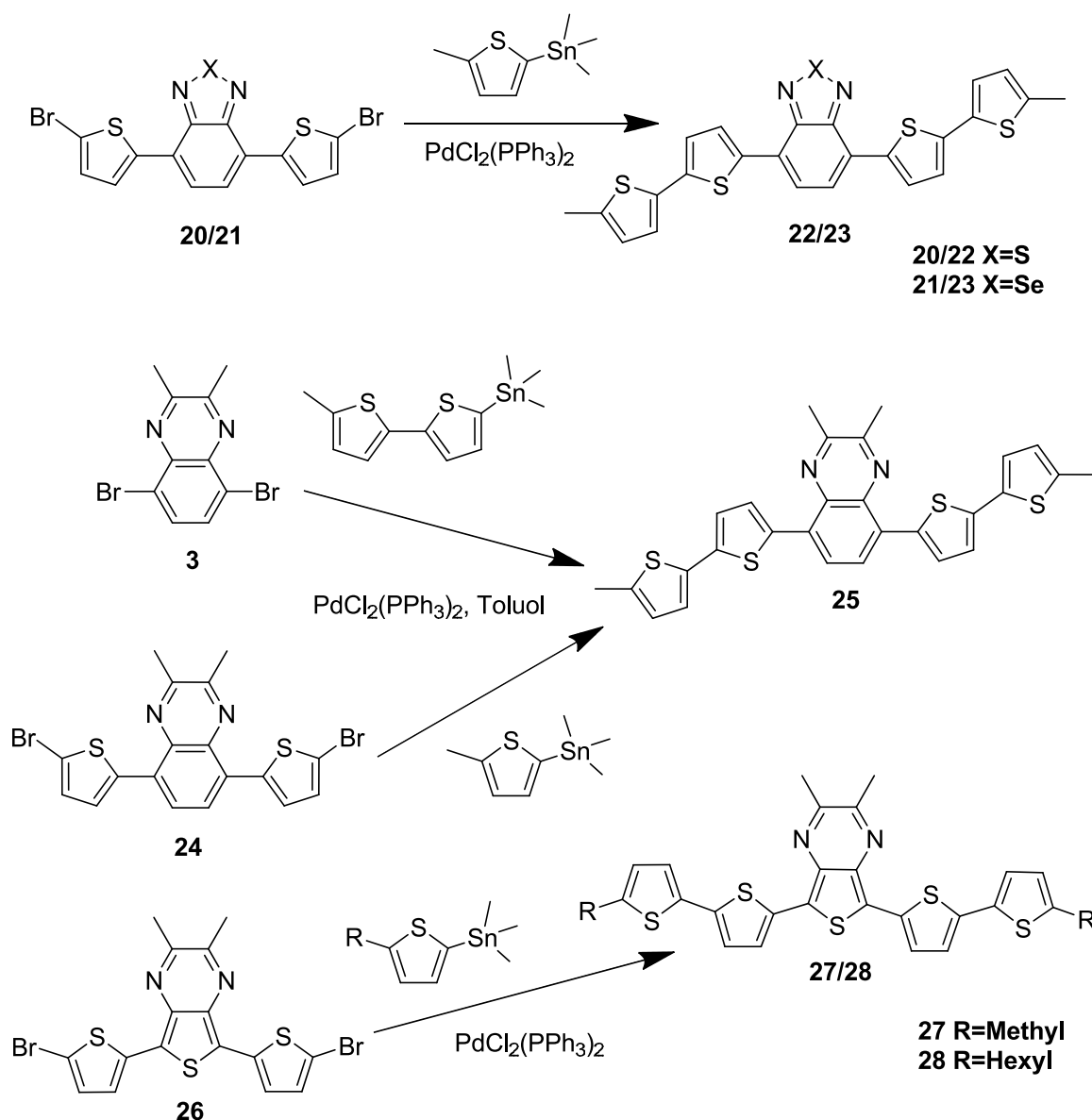
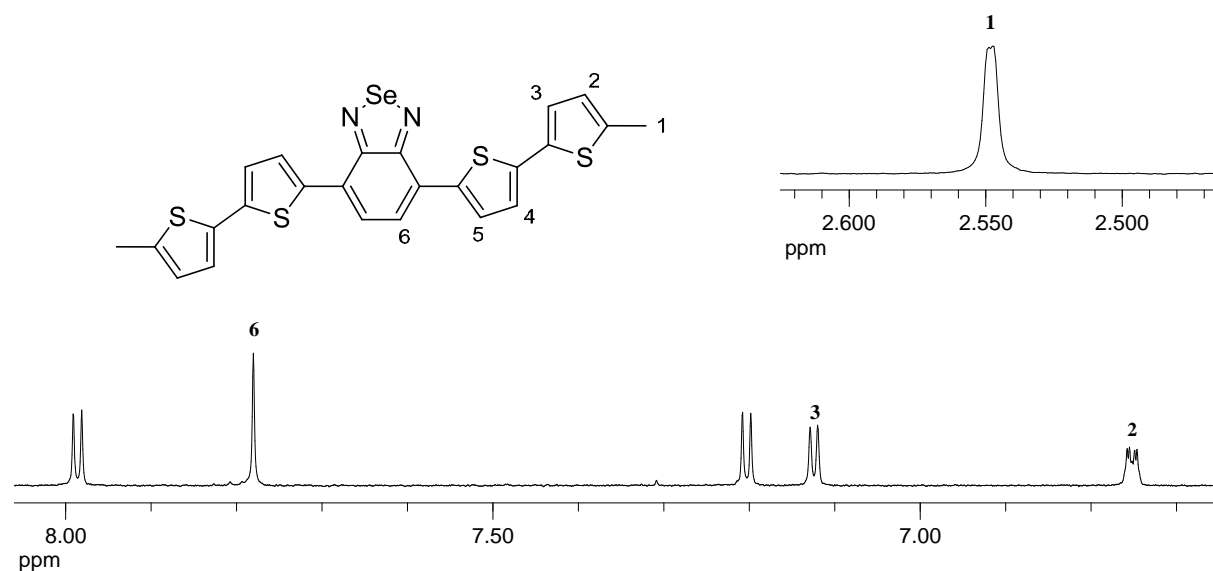


Abbildung 2.13: Syntheseschema für die Oligomere **22**, **23**, **25**, **27** und **28**

Zur Darstellung der Oligomere **22** und **23** wurden die Verbindungen **20** und **21** in einer Stille-Kupplungsreaktion mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) umgesetzt. Nach

Reinigung konnten die Produkte **22** und **23** in mäßigen Ausbeuten von 40 % bzw. 48 % als Feststoffe erhalten werden.

Die Bildung der Produkte **22** und **23** kann per NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-Spektren der Verbindungen **22** und **23** werden nur die Spektren der Verbindung **23** diskutiert.

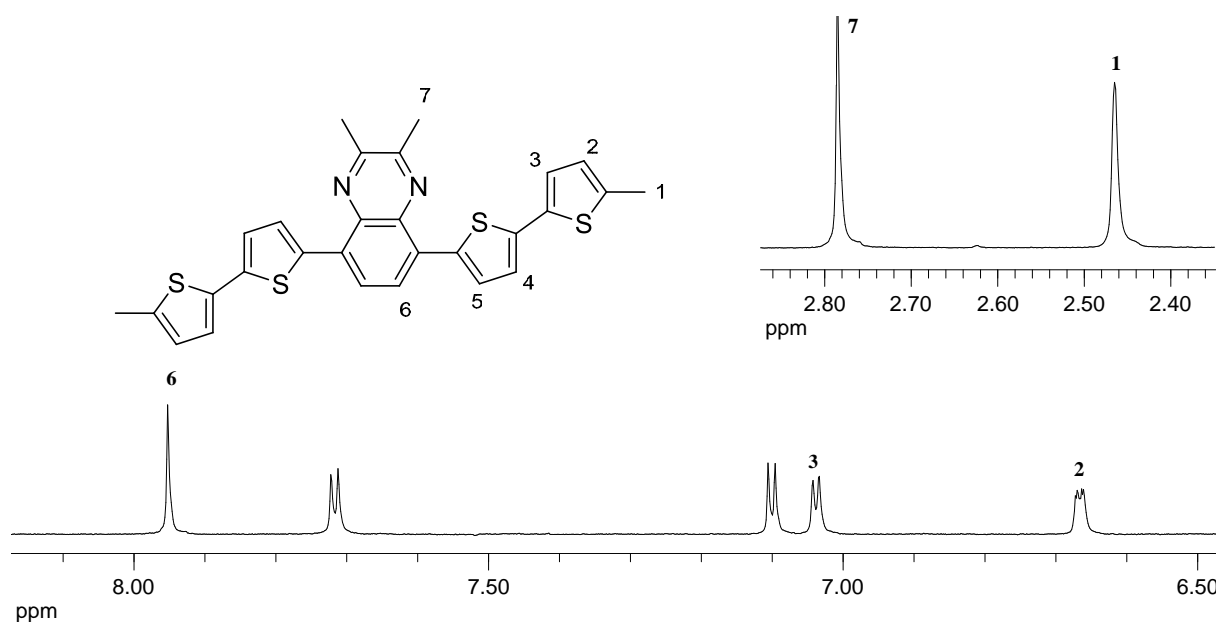


**Abbildung 2.14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4,7-Bis(5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]-selenadiazol (**23**), gemessen in  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  (400 MHz)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindungen **23** (Abbildung 2.14) ist das typische Singulett der Protonen der Methylgruppe (1) bei  $\delta = 2,55$  ppm zu erkennen. Die Thiophenprotonen (2) erscheinen wegen der Kupplung zur Methylgruppe (1) als Dublett von Dublett bei  $\delta = 6,75$  ppm mit den Kopplungskonstanten von  $^3\text{J} = 3,5$  Hz und  $^4\text{J} = 1,0$  Hz. Die Thiophenprotonen (3) bei  $\delta = 7,12$  ppm werden anhand des  $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrums durch Kopplung zu den Protonen (2) mit der Kopplungskonstante von  $^3\text{J} = 3,5$  Hz identifiziert. Die Dublettsignale bei  $\delta = 7,20$  und  $8,00$  ppm mit der Kopplungskonstante von  $^3\text{J} = 3,9$  Hz werden den Thiophenprotonen (4 und 5) zugeordnet. Zusätzlich ist ein Singulett der Arylprotonen bei  $\delta = 7,78$  ppm (6) zu erkennen. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit eines aliphatischen Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 15,5$  ppm. Desweiteren können fünf tertiäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 124,1; 124,4; 125,6; 126,5$  und  $128,6$  ppm) und sechs quartäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 127,4; 135,3; 138,4; 139,8; 140,1$  und  $158,4$  ppm) gefunden werden. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über DEPT135-NMR-Spektrum. Unterschieden können die Verbindungen **22** und **23** durch das Signal des quartären Kohlenstoffatoms im Tieffeld, welches bei  $\delta = 152,8$  (**22**) bzw.  $158,4$  ppm (**23**)

liegt. Die Massenspektrometrie ergibt MS(FD):  $m/z = 491,5 [M]^+$  (**22**) bzw. MS(APLI):  $m/z = 539,9 [M]^+$  (**23**), was die Bildung der Oligomere belegt.

Die Verbindung **25** wurde exemplarisch über zwei verschiedene Wege synthetisiert. Im ersten Fall wurde Verbindung **3** mit Trimethyl(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)stannan (**74**) und im zweiten Fall die Verbindung **24** mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) in einer Stille-Kupplungsreaktion umgesetzt. Beide Wege ergaben das Produkt mit den Ausbeuten von 40 % bzw. 42 %. Trimethyl(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)stannan (**74**) wurde nach einer allgemeinen Stannylierungsmethode ausgehend von 5-Methyl-2,2'-bithiophen (**71**) hergestellt.<sup>[127]</sup> Das Letztere wurde ausgehend von 2-Brom-5-methylthiophen und 2-Bromthiophen in einer Kumada-Kupplung synthetisiert.<sup>[128]</sup>



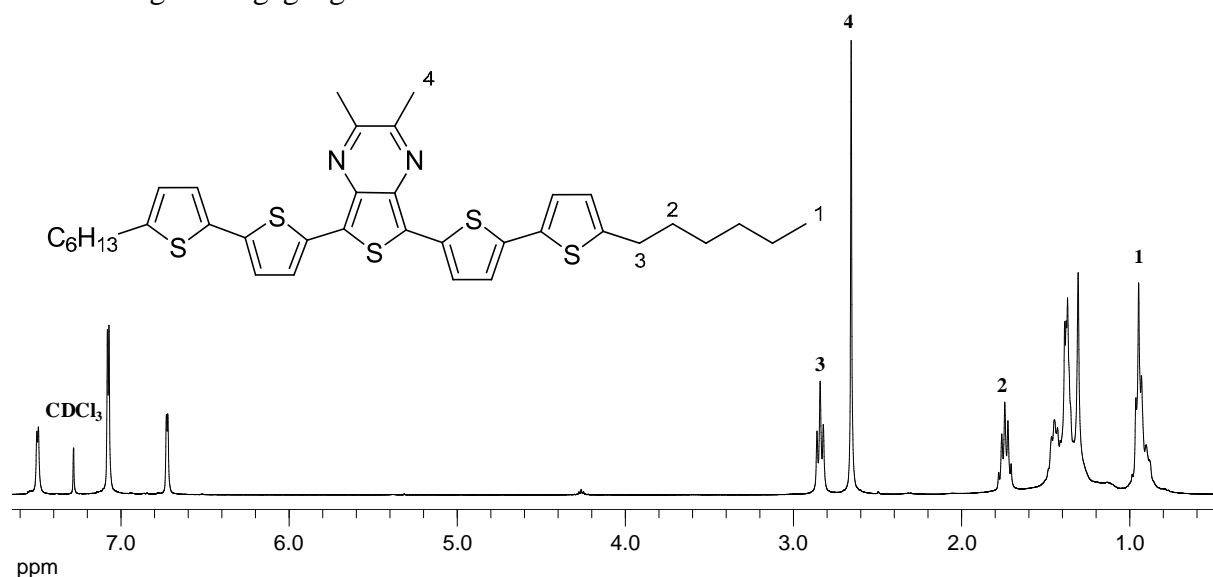
**Abbildung 2.15:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2,3-Dimethyl-5,8-bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)-chinoxalin (**25**), gemessen in CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> (400 MHz)

Im aliphatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Verbindungen **25** (Abbildung 2.15) ist das typische Singulett der Protonen der Methylgruppe (1) bei  $\delta = 2,47$  ppm zu sehen. Zusätzlich ist ein weiteres Singulett (7) bei  $\delta = 2,79$  ppm zu erkennen, das keine <sup>4</sup>J-Kopplung im <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY-Spektrum aufweist und dadurch den Protonen der Methylgruppe (7) zugeordnet werden kann. Die Thiophenprotonen (2) erscheinen wegen der Nähe zur Methylgruppe (1) als Dublett von Dublett bei  $\delta = 6,67$  ppm mit Kopplungskonstanten von <sup>3</sup>J = 3,6 Hz und <sup>4</sup>J = 1,0 Hz. Die Thiophenprotonen (3) bei  $\delta = 7,04$  ppm werden anhand des <sup>1</sup>H<sup>1</sup>H-COSY-Spektrums durch Kopplung zu den Protonen (2) mit einer Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J = 3,6 Hz identifiziert. Die Dublettsignale bei  $\delta = 7,10$  und 7,72 ppm mit der Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J = 4,1 Hz werden den Thiophenprotonen (4 und 5) zugeordnet.

Zusätzlich ist ein Singulett der Arylprotonen bei  $\delta = 7,95$  ppm (6) zu erkennen. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die Anwesenheit zwei aliphatischer Kohlenstoffatome bei  $\delta = 15,5$  (1) und  $22,7$  ppm (7), die über das  $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -COSY-Spektrum unterschieden werden können. Desweiteren können fünf tertiäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 123,2$ ;  $123,9$ ;  $125,7$ ;  $126,4$  und  $127,3$  ppm) und sieben quartäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 130,8$ ;  $135,8$ ;  $137,7$ ;  $137,9$ ;  $139,7$ ;  $140,7$  und  $152,4$  ppm) gefunden werden. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-Spektrum. Der Molekülpeak von **25** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 514,5$  gefunden.

Die Ausgangsverbindung **26** wurde mit zwei verschiedenen Thienylstannanen umgesetzt. Diese lieferte in einer Stille-Kupplungsreaktion mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) bzw. Trimethyl(5-hexylthiophen-2-yl)stannan (**73**) die Oligomere **27** bzw. **28**. Die Ausbeuten der Reaktionen lagen (nach der Aufreinigung) bei 65 % bzw. 43 %.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen **27** und **28** wird nur auf die Analytik der Verbindung **28** eingegangen.

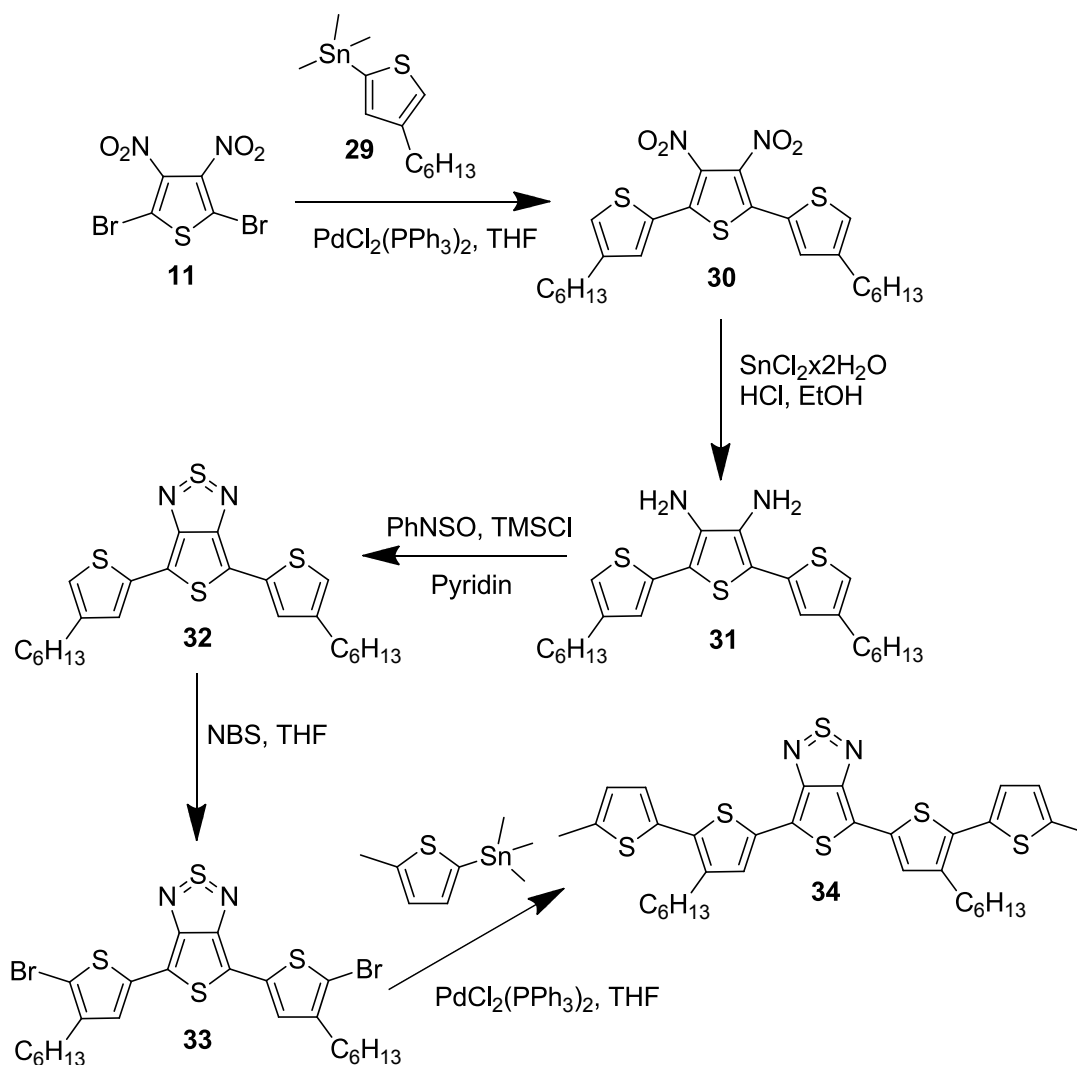


**Abbildung 2.16:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5,7-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (**28**), gemessen in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 2.16) zeigt die typische Signalverteilung einer Hexylkette. Die Aufspaltung soll nun an diesem Beispiel stellvertretend für alle weiteren Verbindungen, die eine Hexylkette enthalten, diskutiert werden. Neben einem Multiplett zwischen  $\delta = 1,29$ – $1,50$  ppm spaltet die endständige Methylgruppe (1) im Hochfeld bei  $\delta = 0,90$  ppm zu einem Multiplett auf. Die Methylengruppen (2 und 3) sind aufgrund der Nähe zum aromatischen Ring tieffeldverschoben ( $\delta = 1,75$  bzw.  $2,85$  ppm). Die direkt am Thiophenring gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe (3) spaltet in ein Triplet mit der Kopplungskonstante

$^3J = 7,5$  Hz auf. Die Signale weisen ein Integralverhältnis von 3:6:2:2 auf. Zusätzlich ist ein Singulett (4) bei  $\delta = 2,66$  ppm zu erkennen. Die Signale der aromatischen Thiophenprotonen bei  $\delta = 6,73$ ; 7,05 und 7,50 ppm überlagern sich teilweise, bestätigen aber trotzdem durch die Dublettaufspaltung mit der Kopplungskonstante  $^3J = 3,5$  Hz und einem Integralverhältnis von 1:2:1 die Bildung von Verbindung **28**. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind für die Hexylkette sechs Signalen bei  $\delta = 14,0$ ; 22,6; 28,8; 30,3; 31,6 und 31,6 ppm zu erkennen. Über das  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum können diese Signale den Kohlenstoffatomen der Hexylkette genau zugeordnet werden. Weiterhin kann im aliphatischen Bereich des Spektrums ein Signal eines primären Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 23,5$  ppm gefunden werden, das dem Kohlenstoff (4) zugeordnet wird. Desweiteren können vier tertiäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 123,2$ ; 123,4; 124,9 und 125,1 ppm) und sieben quartäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 123,6$ ; 133,3; 135,0; 138,3; 138,2; 145,7 und 153,2 ppm) im aromatischen Bereich gefunden werden. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-Spektrum. Der Molekülpeak von **28** wird im APLI-Massenspektrum bei  $m/z = 660,2$  gefunden.

Die Synthese des 4,6-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazols (**34**) erfolgte mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**11**) als Ausgangssubstanz (Abbildung 2.17). Diese wurde, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, hergestellt und in einer Stille-Kupplungsreaktion mit (4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (**29**) zur Verbindung **30** umgesetzt. Die Stannylierung von **29** erfolgte ausgehend vom 3-Hexylthiophen nach der Methode von Krebs *et al.* unter Verwendung von LDA als Base.<sup>[129]</sup> Die Wahl der sterisch anspruchsvollen Base führte zur regioselektiven Bildung des Isomers **29**. Anschließend wurde die Dinitroverbindung **30** nach der Methode von Kitamura *et al.* zum 4,4''-Dihexyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (**31**) reduziert.<sup>[112]</sup> Der intramolekulare Ringschluss zum 4,6-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**32**) mit *N*-Thionylanilin und Chlortrimethylsilan in Pyridin<sup>[115]</sup> gefolgt von einer Bromierung mit NBS lieferte die Vorläuferverbindung **33**. Diese wurde in einer Stille-Kupplungsreaktion mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) zum gewünschten Oligomer **34** umgesetzt. Der grüne Feststoff konnte nach der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Chloroform (7/3) zu 44 % erhalten werden (Abbildung 2.17).

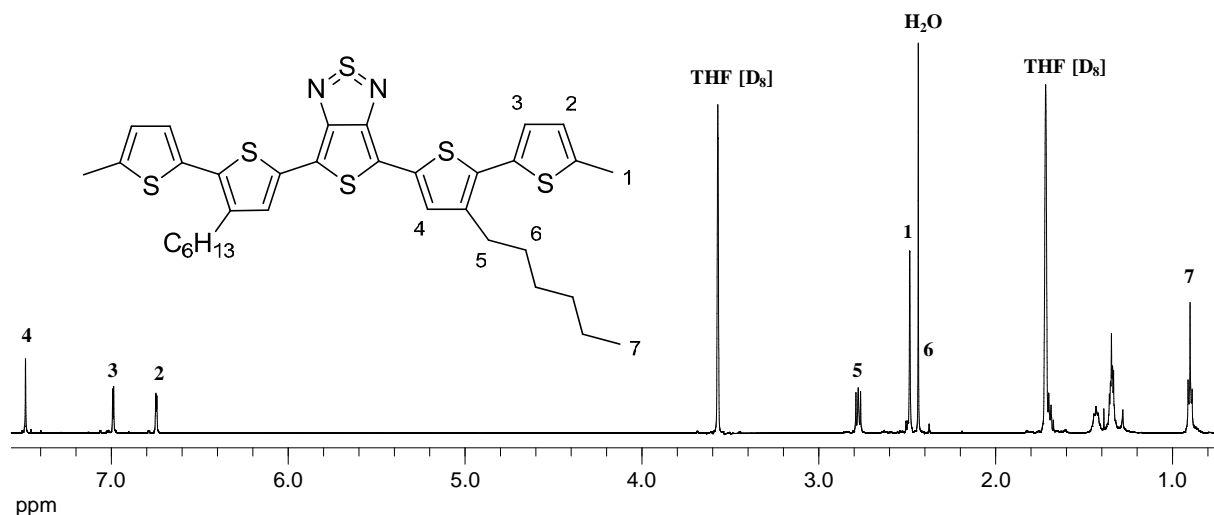


**Abbildung 2.17:** Syntheschema von 4,6-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**34**)

Das Produkt **34** konnte per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (Abbildung 2.18) nachgewiesen werden. Neben den Protonensignalen der Hexylkette, die sich teilweise mit den Signalen des deuterierten Lösungsmittels ( $\text{THF-D}_8$ ) überlagern, kann zusätzlich im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 2,49$  ppm ein Singulett (1) erkannt werden. Dieses koppelt im  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum mit den Protonen (2) mit der Kopplungskonstante  $^4J = 1,1$  Hz. Das Signal der Protonen (2) zeigt eine weitere Kopplung  $^3J = 3,5$  Hz zu den Protonen (3) und kann dadurch eindeutig zugeordnet werden. Die Signale (2 und 3) liegen erwartungsgemäß als Dublett vom Dublett bzw. Dublett vor. Das Signal bei  $\delta = 7,49$  ppm liegt als Singulett vor, sodass dieses den Protonen (4) zugeordnet wird. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben den Signalen der Hexylkette das Signal eines primären Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 14,2$  ppm zu erkennen, welches über  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum genau zugeordnet wird. Weiterhin können drei tertiäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 125,6$ ;  $125,8$ , und  $127,2$  ppm) und sieben quartäre

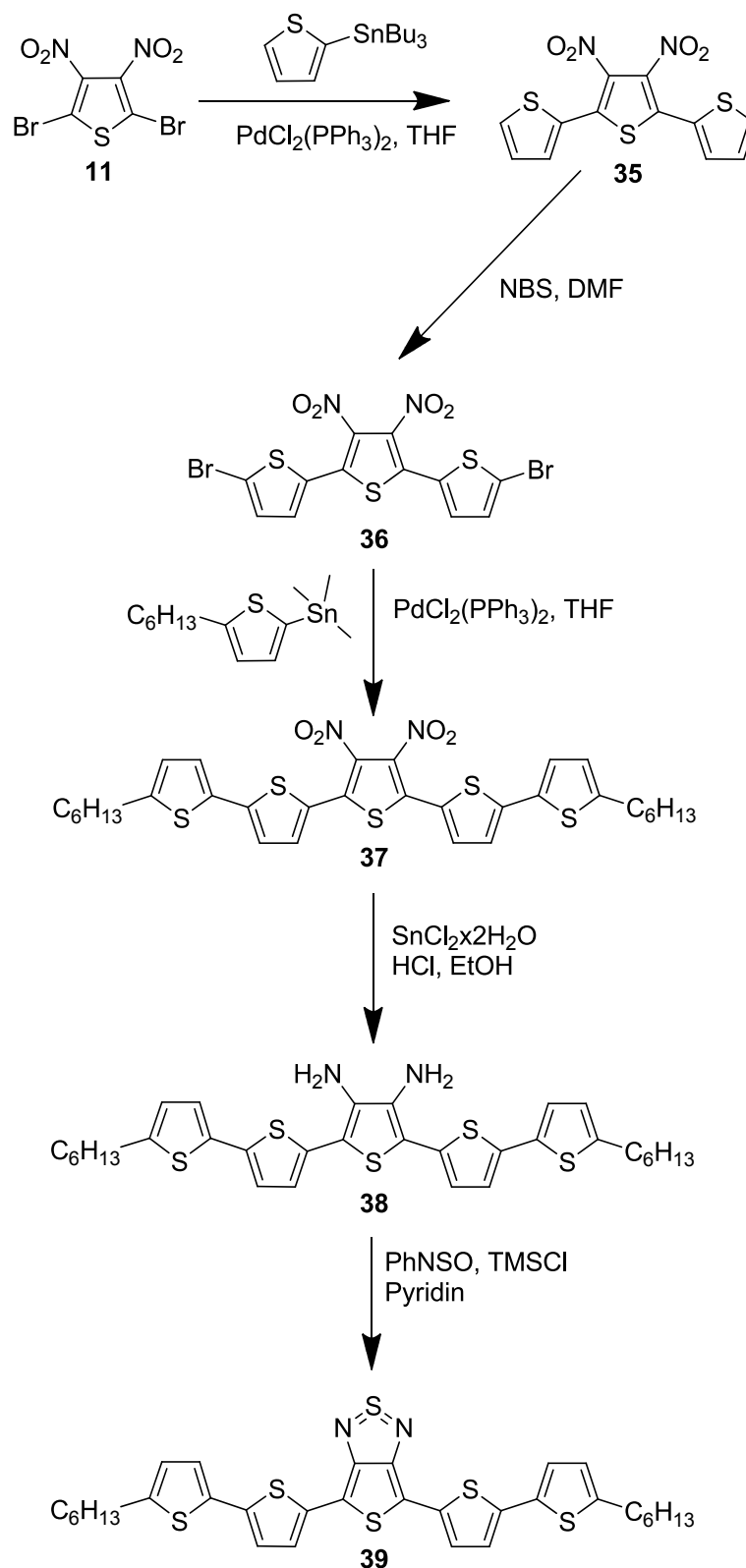


Kohlenstoffatome ( $\delta = 111,7; 131,5; 132,3; 133,5; 140,0; 140,3$  und  $156,5$  ppm) im aromatischen Bereich gefunden werden. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-Spektrum. Der Molekülpeak von **34** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 664,7$  gefunden.



**Abbildung 2.18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4,6-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**34**), gemessen in THF- $D_8$  (600 MHz)

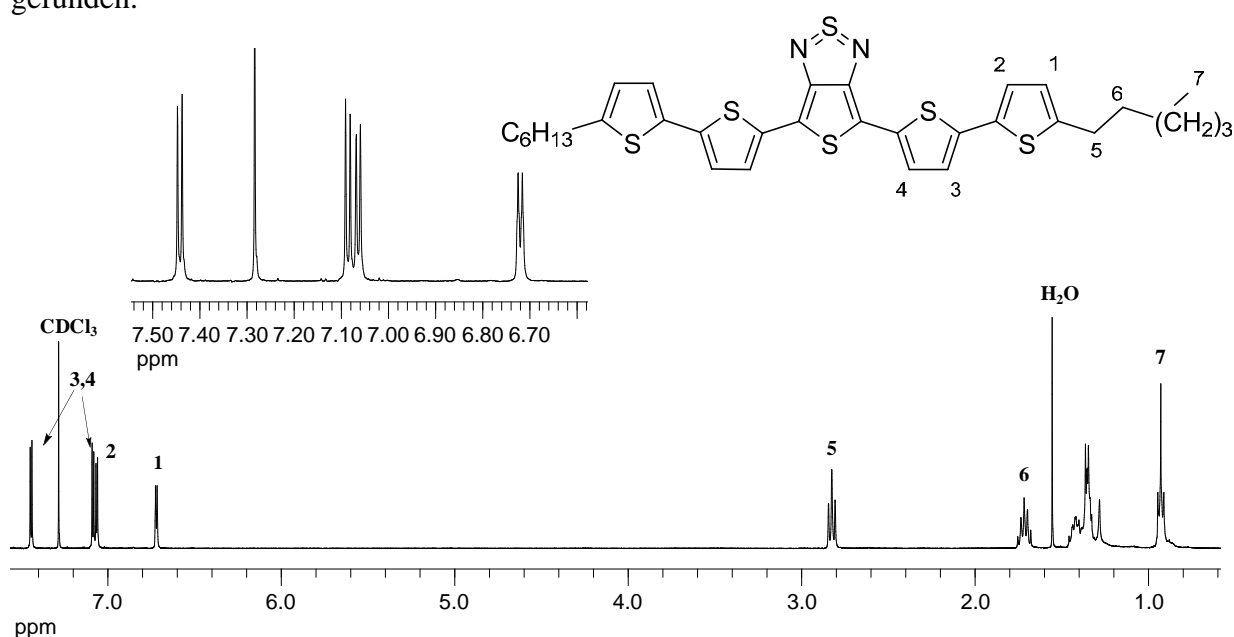
Die Herstellung der entsprechenden dihexylsubstituierten Verbindung **39** (bezogen auf Verbindung **34**) erfolgte in einer Mehrstufensynthese ausgehend von 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**11**) (Abbildung 2.19). Dieses wurde in einer Stille-Kupplungsreaktion mit Tributyl(thiophen-2-yl)stannan zur Verbindung **35** umgesetzt. Die Bromierung zum Produkt 5,5''-Dibrom-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (**36**) wurde selektiv mit NBS in DMF durchgeführt.<sup>[130]</sup> Anschließend wurde die Dinitroverbindung **36** in einer Stille-Kupplungsreaktion mit Trimethyl(5-hexylthiophen-2-yl)stannan (**73**) zur Verbindung **37** umgesetzt. Die Reduktion zum 5,5''''-Dihexyl-[2,2':5',2'':5''':5''''-quinquethiophen]-3'',4''-diamin (**38**) erfolgte nach der Methode von Kitamura *et al.*<sup>[112]</sup> Der intramolekulare Ringschluss mit *N*-Thionylanilin und Chlortrimethylsilan in Pyridin<sup>[115]</sup> lieferte das 4,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**39**). Der grüne Feststoff konnte nach der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus n-Hexan/DCM (3/2) zu 99 % erhalten werden (Abbildung 2.19).



**Abbildung 2.19:** Synthese von 4,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**39**)

Die Bildung von Oligomer **39** konnte per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (Abbildung 2.20) nachgewiesen werden. Im aliphatischen Bereich sind die Signale der Protonen der Hexylkette zu erkennen. Die Protonen (1) bei  $\delta = 6,72$  ppm zeigen im  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum eine

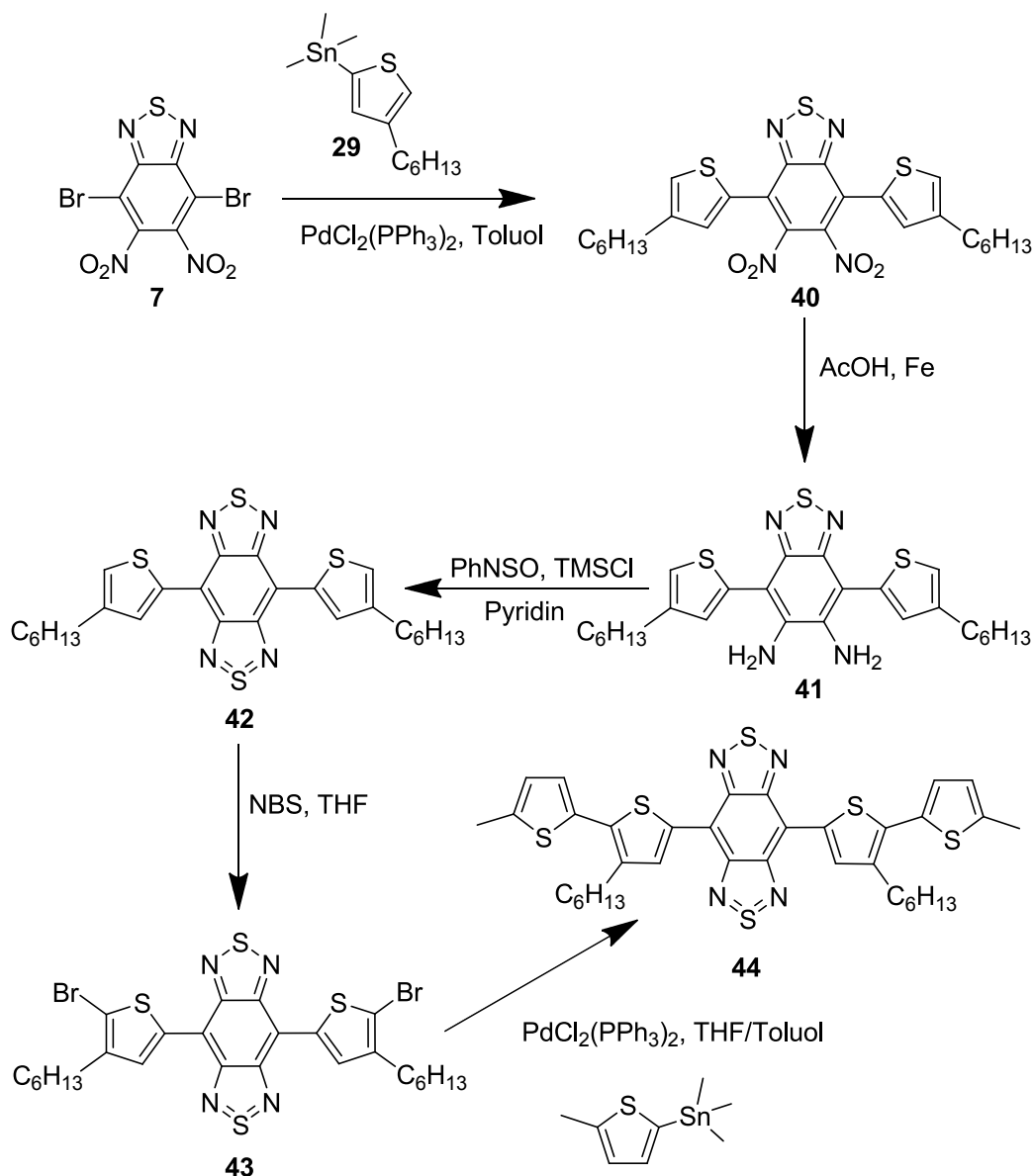
Kopplung zu den tieffeldverschobenen Protonen der Methylengruppe der Hexylkette. Weiterhin koppeln die Protonen (1) mit der Kopplungskonstante  $^3J = 3,6$  Hz mit den Protonen (2). Dadurch können die Dublettsignale (2 und 3) eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der Protonen (3 und 4) bei  $\delta = 7,10$  und  $7,45$  ppm erscheinen als Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 3,9$  Hz. Im aromatischen Bereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums können vier tertiäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 123,7; 124,0; 124,9$  und  $125,1$  ppm) und sechs quartäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 112,1; 133,2; 134,4; 138,0; 146,1$  und  $156,4$  ppm) gefunden werden. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über DEPT135-Spektrum. Der Molekülpeak von **39** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 641,3$  gefunden.



**Abbildung 2.20:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol (**39**), gemessen in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)

Die Herstellung von 4,8-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (**44**) erfolgte nach dem in *Abbildung 2.21* dargestellten Schema. Die Ausgangsverbindung **7** wurde, wie in *Kapitel 2.2.2* beschrieben, hergestellt und in einer Stille-Kupplungsreaktion mit (4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (**29**) zur Verbindung **40** umgesetzt. Anschließend wurde in Anlehnung an die Methode von Kitamura *et al.* die Verbindung **40** mit Eisenpulver in Eisessig reduziert.<sup>[112]</sup> Das dabei entstandene Diamin **41** wurde mit *N*-Thionylanilin und Chlortrimethylsilan in Pyridin intramolekular zum Zwischenprodukt **42** cyclisiert.<sup>[112]</sup> Dieses wurde mit NBS in THF in die Vorläuferverbindung **43** umgewandelt.<sup>[131]</sup> Die folgende Stille-Kupplungsreaktion mit Trimethyl(5-methylthiophen-

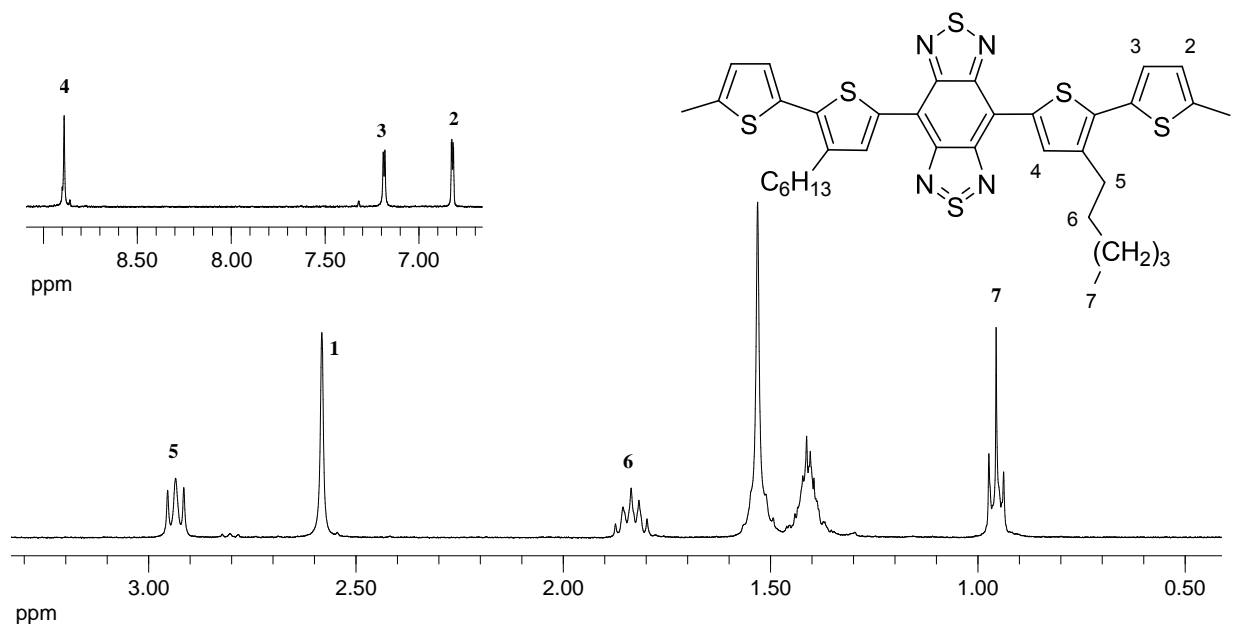
2-yl)stannan (**72**) führte zum gewünschten Oligomer **44**, das mit einer Ausbeute von 46 % erhalten wurde.



**Abbildung 2.21:** Synthese von 4,8-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;-4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (**44**)

Das Produkt **44** konnte per  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (*Abbildung 2.22*) nachgewiesen werden. Neben den Protonensignalen der Hexylkette erscheint im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 2,58$  ppm zusätzlich ein Singulett (1). Dieses koppelt im  $^1\text{H}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum mit den Protonen (2) mit der Kopplungskonstante  $^4J = 1,0$  Hz. Das Signal der Protonen (2) zeigt eine weitere Kopplung  $^3J = 3,6$  Hz zu den Protonen (3) und kann dadurch eindeutig zugeordnet werden. Die Signale (2 und 3) liegen erwartungsgemäß als Dublett vom Dublett bzw. Dublett vor. Das Signal bei  $\delta = 8,89$  ppm liegt als Singulett vor, sodass dieses den Protonen (4) zugeordnet werden kann. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist neben den Signalen der Hexylkette

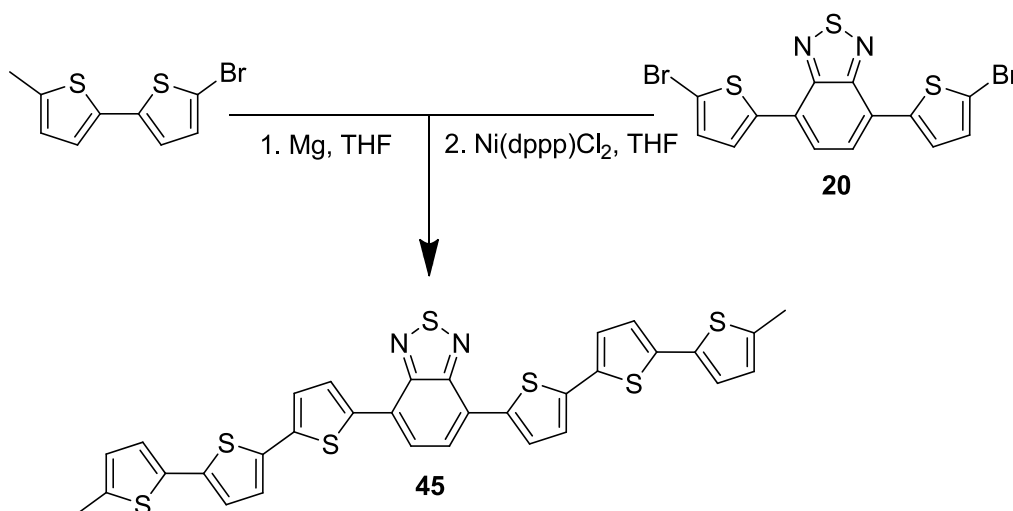
das Signal des primären Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 15,6$  ppm zu erkennen, welches über  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum genau zugeordnet wird. Weiterhin können drei tertiäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 126,3$ ;  $126,6$ , und  $136,3$  ppm) und sieben quartäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 113,1$ ;  $134,4$ ;  $135,6$ ;  $137,8$ ;  $140,4$ ;  $141,1$  und  $151,6$  ppm) im aromatischen Bereich gefunden werden. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-Spektrum. Der Molekülpeak von **44** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 719,5$  gefunden.



**Abbildung 2.22:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4,8-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2 $\lambda^4$  $\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (**44**), gemessen in  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  (400 MHz)

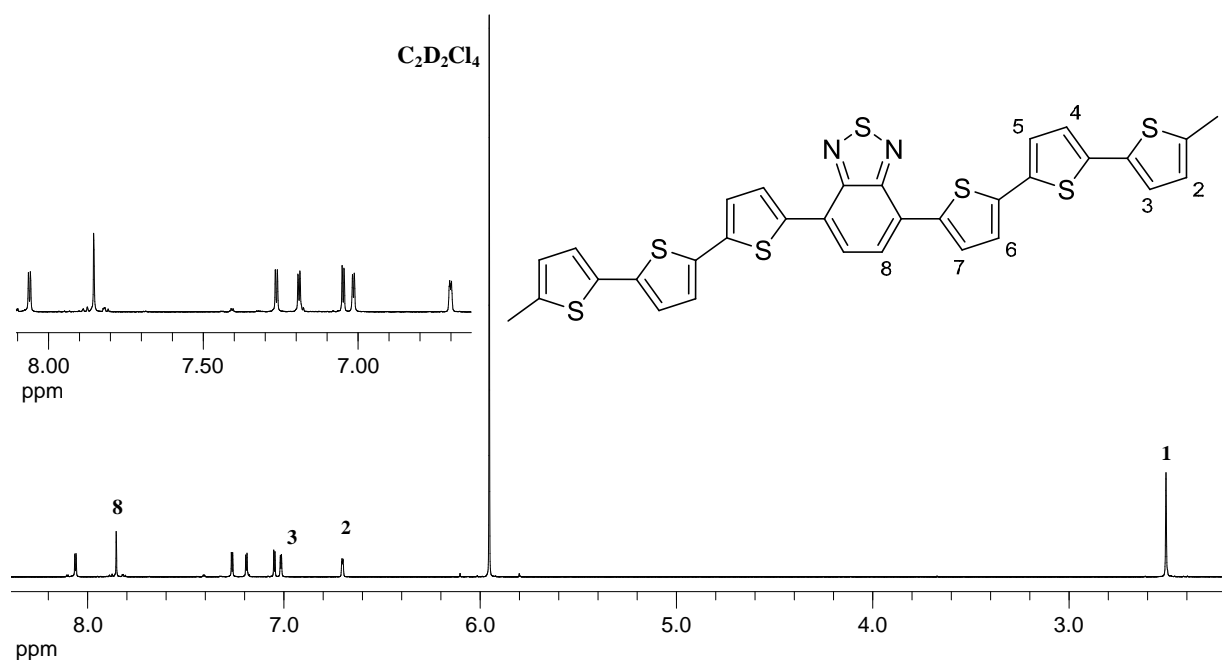
### 2.2.5 Synthese eines D-A-D-Heptamers

In diesem Abschnitt wird die Synthese des D-A-D-Heptamers **45** beschrieben (Abbildung 2.23). Dazu war es notwendig, die Verbindung **20** (Synthese Kapitel 2.2.4) und 5-Brom-5'-methyl-2,2'-bithiophen (**76**) herzustellen. Das 5-Brom-5'-methyl-2,2'-bithiophen (**76**) wurde nach der Bromierung von 5-Methyl-2,2'-bithiophen, welches in einer Kumada-Kupplung ausgehend von 2-Brom-5-methylthiophen und 2-Bromthiophen synthetisiert wurde,<sup>[128]</sup> erhalten.



**Abbildung 2.23:** Synthese von 4,7-Bis(5''-methyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)benzo[c]-[1,2,5]thiadiazol (**45**)

Im letzten Schritt wurden Verbindung **20** und 5-Brom-5'-methyl-2,2'-bithiophen (**76**) in einer weiteren Kumada-Kupplung zum 4,7-Bis(5''-methyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)benzo[c]-[1,2,5]thiadiazols (**45**) umgesetzt. Nach der Aufreinigung konnte das Produkt **45** in 2 %-iger Ausbeute erhalten werden. Die geringe Ausbeute ist auf die schlechte Löslichkeit des Produktes in allen gängigen organischen Lösemitteln zurückzuführen.



**Abbildung 2.24:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4,7-Bis(5''-methyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)benzo[c]-[1,2,5]thiadiazols (**45**), gemessen in  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  (600 MHz)

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **45** (Abbildung 2.24) erscheint im aliphatischen Bereich bei  $\delta = 2,51$  ppm ein Singulett (1). Dieses koppelt im  $^1\text{H}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum mit den Protonen (2) mit der Kopplungskonstante  $^4J = 0,9$  Hz. Das Signal der Protonen (2) zeigt eine

weitere Kopplung  $^3J = 3,5$  Hz zu den Protonen (3). Somit können die Protonen (2 und 3), die zusätzlich erwartungsgemäß als Dublett vom Dublett bzw. Dublett vorliegen, eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der Protonen (4, 5, 6 und 7) bei  $\delta = 7,05$ ; 7,19; 7,26 und 8,06 ppm zeigen ebenfalls jeweils eine Dublettaufspaltung mit den Kopplungskonstanten von  $^3J = 3,5$  Hz. Das Signal bei  $\delta = 7,86$  ppm liegt als Singulett vor, sodass dieses den Protonen (8) zugeordnet wird. Leider konnte aufgrund schlechter Löslichkeit kein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Einen weiteren Nachweis der entstandenen Verbindung **45** liefert die FD-Massenspektrometrie. Dabei wird der Molekülpeak von **45** bei  $m/z = 656,6$  detektiert.

## 2.3 Optische Eigenschaften

Die in dieser Arbeit synthetisierten Donor-Akzeptor-Oligomere wurden mittels UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie (PL) in Lösung auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Diese Methoden erlauben die Untersuchung des Einflusses des Akzeptors in den D-A-D-Molekülsystemen auf die optischen Eigenschaften sowie die Ermittlung der optischen Bandlücke der Materialien.

### 2.3.1 UV/Vis- und PL-spektroskopische Untersuchungen der D-A-D-Trimere

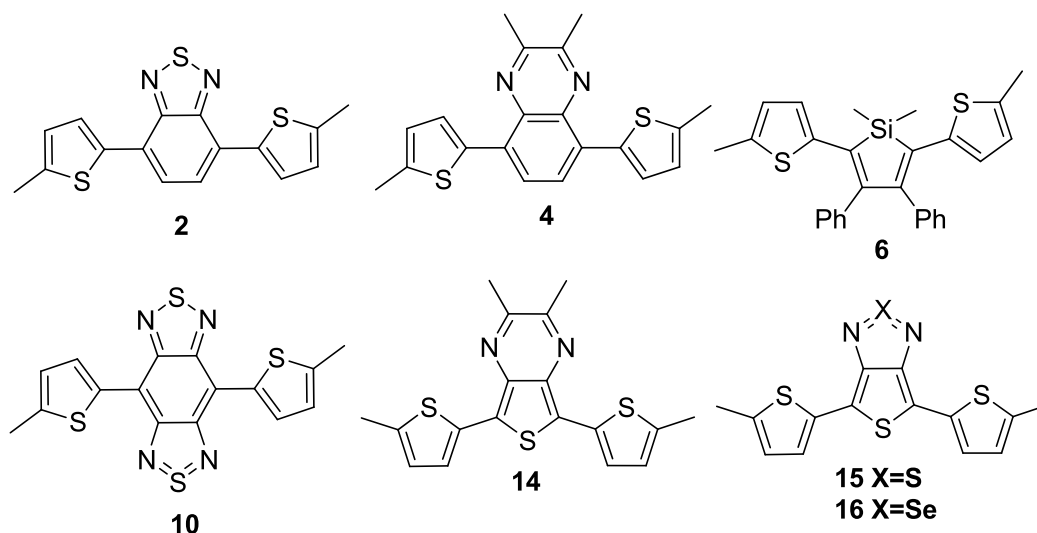


Abbildung 2.25: Liste der synthetisierten D-A-D-Trimere

Die Absorptions- und Emissionsspektren der D-A-D-Trimere wurden in Lösung gemessen (Abbildung 2.26 und Abbildung 2.27). Die langwelligeren Absorptionsmaxima der synthetisierten D-A-D-Trimere liegen zwischen  $\lambda_{\max} = 419$  und  $\lambda_{\max} = 765$  nm, die PL-Maxima zwischen  $\lambda_{\max} = 536$  und  $\lambda_{\max} = 838$  nm. Bei den Verbindungen **15** und **16** wurde keine Photolumineszenz beobachtet.

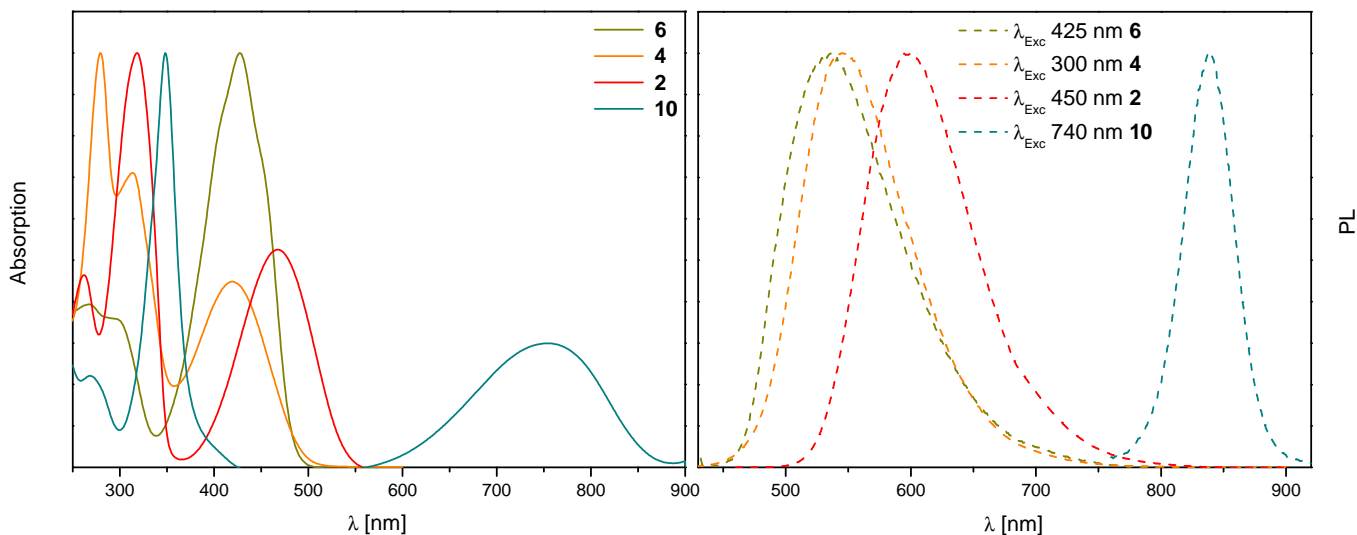


Abbildung 2.26: UV/Vis(links)- und PL(rechts)-Spektren von **6**, **4**, **2** und **10** in Lösung (Chloroform)

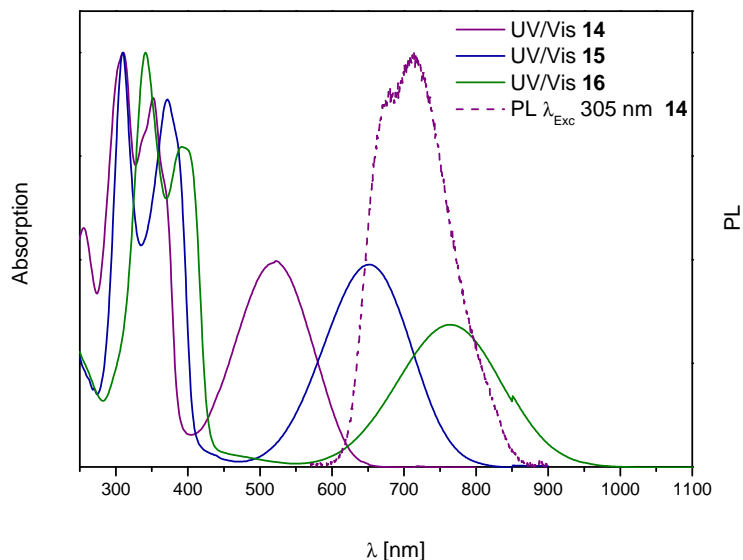
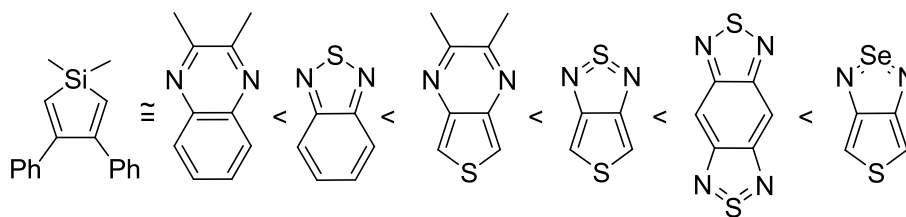


Abbildung 2.27: UV/Vis- und PL-Spektren von **14**, **15** und **16** in Lösung (Dichlormethan)

Nach Lage der Maxima in UV/Vis- und PL-Spektren können die verwendeten Akzeptoren nach ihrer Stärke eingeteilt werden (Abbildung 2.28).





**Abbildung 2.28:** Einteilung der Akzeptoren in einem D-A-System nach Stärke ( $D = \text{Thiophenderivat}$ )

Die Verbindungen 1,1-Dimethyl-2,5-bis(5-methylthiophen-2-yl)-3,4-diphenyl-1H-silol (**6**) und 2,3-Dimethyl-5,8-bis(5-methylthiophen-2-yl)chinoxalin (**4**), die aus der Kombination der zugehörigen Akzeptoren und einem Thiophen als Donator entstanden sind, zeigen in UV/Vis- und PL-Spektren die schwächste bathochrome Verschiebung. Die langwelligen Absorptionsmaxima und die PL-Maxima liegen für beide Verbindungen im Bereich von  $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$  (UV/Vis) bzw.  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  (PL). Der Ersatz dieser Akzeptoren durch eine stärkere Akzeptor-Einheit (siehe *Abbildung 2.28*) führt zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung. Die Kombination von Thiophen als Donator und Thieno[3,4-c][1,2,5]selenadiazol-Einheit als Akzeptor liefert das Oligomer **16** mit der niedrigsten Energielücke. Das Zustandekommen der bathochromen Verschiebung wurde bereits im *Kapitel 1.2.5* erläutert. Durch Einführen der elektronenstabilisierenden Heteroatome in die Akzeptoreinheit wird die Aufspaltung der HOMOs und LUMOs im Donor-Akzeptorsystem vergrößert (*Abbildung 1.9*). Das führt schließlich zur Bildung einer niedrigeren Bandlücke. Die bathochrome Verschiebung bzw. Erniedrigung der Bandlücke kann am besten durch den Vergleich der UV/Vis-Spektren der Verbindungen **15** und **16** veranschaulicht werden. Der Ersatz des Schwefels durch das Selenatom führt zu einer bathochromen Verschiebung von  $\lambda_{\text{max}}$  um 114 nm bzw. Erniedrigung der optischen Energielücke um 0,26 eV. Das Selenatom weist im Vergleich zum Schwefelatom einen größeren Radius und eine geringere Elektronegativität auf und führt zur bathochromen Verschiebung in Absorption und Emission.<sup>[124, 169]</sup> Somit können durch Wahl des Akzeptors die optischen Eigenschaften gezielt gesteuert werden. *Tabelle 1* zeigt zusammengefasst die optischen Eigenschaften der besprochenen Trimere **6**, **4**, **2**, **14**, **15**, **10** und **16**.

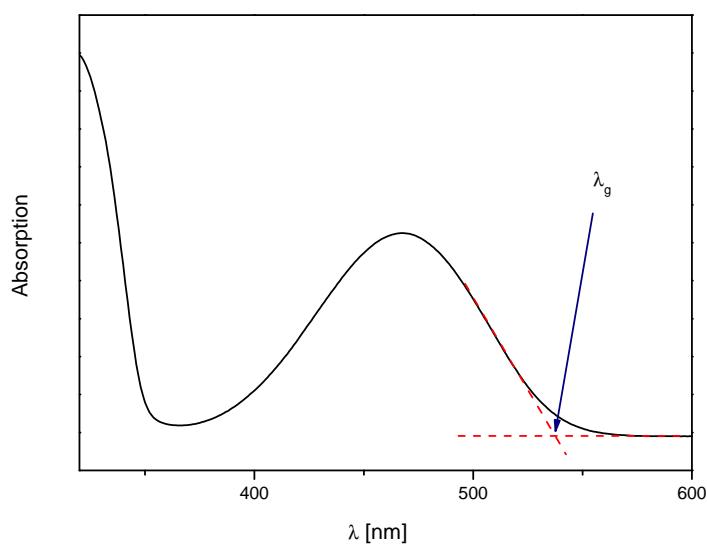
Oligomer	$\lambda_{\text{max, langw.}}^{\text{Abs}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$E_g^{\text{opt}}$ [eV] <sub>Lsg</sub>
2	467	601	2,31
4	419	549	2,53
6	427	536	2,58
10	754	838	1,45
14	523	714	1,99
15	651	---	1,61
16	765	---	1,35

**Tabelle 1:** Optische Eigenschaften der D-A-D-Oligomere 6, 4, 2, 14, 15, 10 und 16

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke  $E_g^{\text{opt}}$  [eV] wird im Absorptionsspektrum der Schnittpunkt der Wellenlängenachse (x-Achse) mit der Tangente an der Absorptionskante herangezogen (Abbildung 2.29). Der ermittelte Wert wird nach der Glg 2.1 umgewandelt.<sup>[132]</sup>

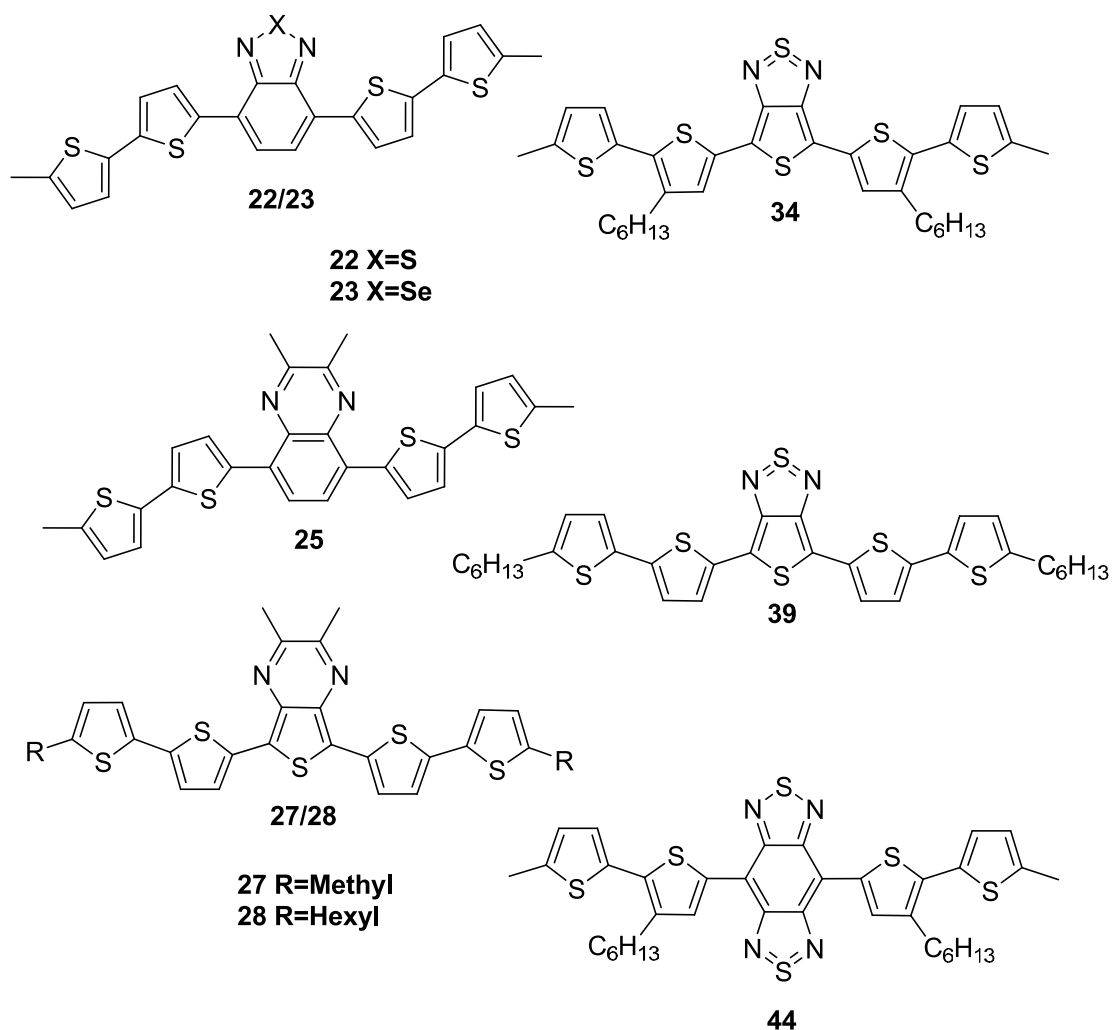
**Glg 2.1**

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1243,125}{\lambda_g(\text{nm})}$$



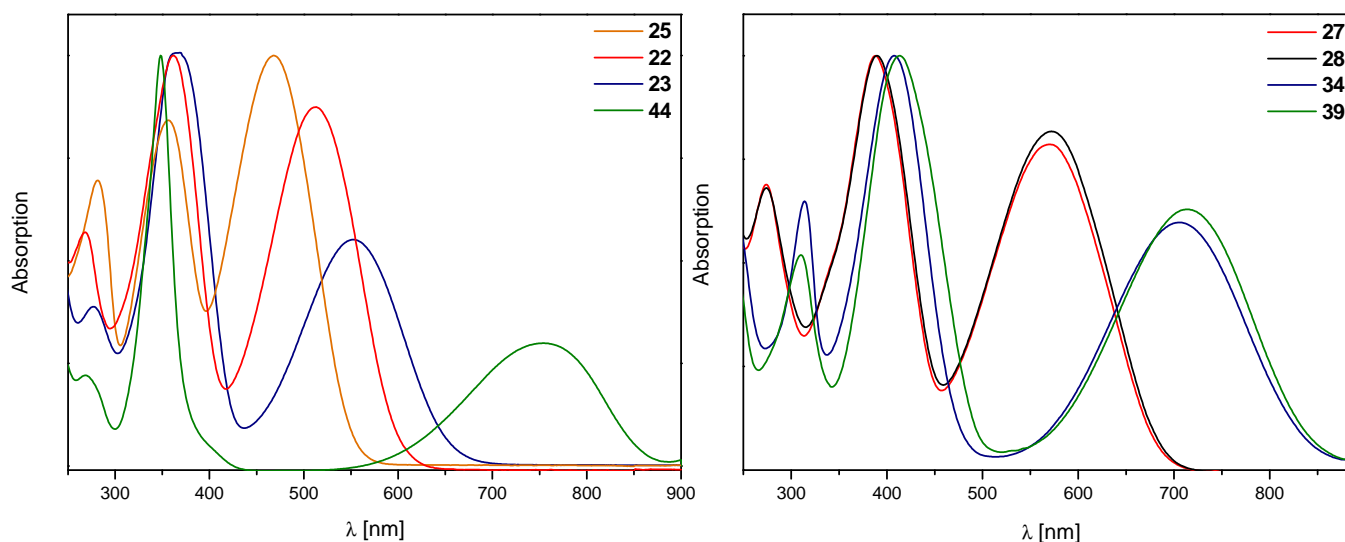
**Abbildung 2.29:** Bestimmung der optischen Bandlücke aus dem UV/Vis-Spektrum

## 2.3.2 UV/Vis- und PL-spektroskopische Untersuchungen der D-A-D-Pentamere

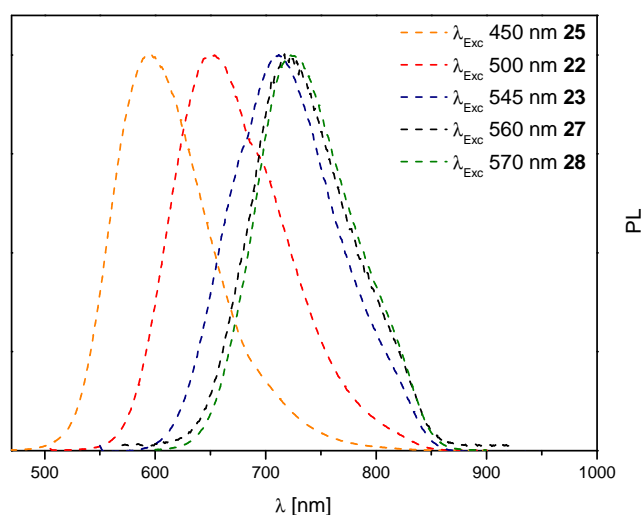


**Abbildung 2.30:** Liste der synthetisierten D-A-D-Pentamere

Die synthetisierten D-A-D-Pentamere (Abbildung 2.30) zeigen ein ähnliches Verhalten bezüglich der bathochromen Verschiebung und Verkleinerung der Bandlücke (vergleiche Kapitel 2.3.1) wie die entsprechenden Trimere. Demzufolge bewirken stärkere Akzeptorbausteine im Zentrum der Oligomere eine stärkere bathochrome Verschiebung (Abbildung 2.28). Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren sind in Abbildung 2.31 dargestellt.



a) UV/Vis-Spektren (links) von **25**, **22**, **23** und **44** in Lösung (Dichlormethan); UV/Vis-Spektren (rechts) von **27**, **28**, **34** und **39** in Lösung (Dichlormethan)



b) PL-Spektren von **25**, **22**, **23**, **27** und **28** in Lösung (Dichlormethan)

**Abbildung 2.31:** UV/Vis und PL-Spektren der D-A-D-Pentamere

Der Einfluss des Alkylsubstituenten in der  $\alpha$ -Position am endständigen Thiophenring der Verbindungen **27** und **28** auf die optischen Eigenschaften ist erwartungsgemäß vernachlässigbar. Durch den Vergleich der Absorptionsspektren der Verbindungen **34** und **39** in Dichlormethan fällt auf, dass das langwellige Absorptionsmaximum von **34** eine leichte Blauverschiebung zeigt. Eine mögliche Erklärung für das Vorliegen der Hypsochromie ist eine etwas stärkere Verdrehung der Thiophen-Thiophen-Bindung durch die  $\beta$ -Hexylsubstituenten. Weiterhin konnte keine Fluoreszenz für die Verbindungen **34**, **39** und **44**

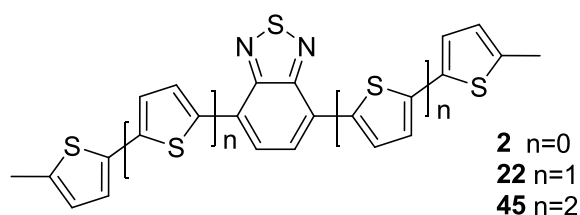
beobachtet werden. *Tabelle 2* zeigt zusammengefasst die optischen Eigenschaften der Pentamere.

Oligomer	$\lambda_{\text{max, langw.}}^{\text{Abs}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] <sub>Lsg</sub>
22	513	652	2,08
23	553	711	1,90
25	468	595	2,26
27	571	722	1,83
28	571	723	1,82
34	703	---	1,47
39	711	---	1,47
44	853	---	1,23

*Tabelle 2: Optische Eigenschaften der D-A-D-Pentamere 25, 22, 23, 27, 28, 34, 39 und 44*

### 2.3.3 Optische Eigenschaften der D-A-D-Oligomere in Abhängigkeit von der Anzahl der Thiopheneinheiten

Bei der Untersuchung der D-A-D-Oligomere wurde eine bathochrome Verschiebung in Absorption und Emission mit zunehmender Anzahl an Thiopheneinheiten beobachtet. Dieses wird am Beispiel der Verbindungen **2**, **22** und **45** veranschaulicht.



*Abbildung 2.32: Chemische Strukturen von 2, 22 und 45*

Es ist bekannt, dass das langwellige Absorptionsmaximum ( $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang) und das Emissionsmaximum mit der Ausdehnung des  $\pi$ -Systems im Oligomer oder Polymer zu niedrigeren Energien verschoben werden. Zusätzlich nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs mit steigender Kettenlänge zu.<sup>[133, 134]</sup>

Durch den Vergleich der Absorptionsspektren der Oligomere **2**, **22** und **45** wird eine bathochrome Verschiebung von 46 nm (von **2** nach **22**) und 21 nm (von **22** nach **45**) beobachtet. Ähnliches Verhalten ist auch in den PL-Spektren festzustellen. Die Absorptions- und PL-Spektren sind in der *Abbildung 2.33* dargestellt.

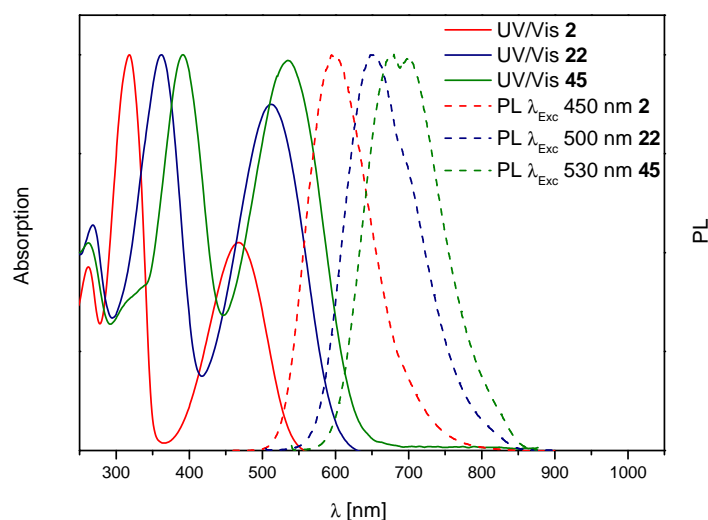


Abbildung 2.33: UV/Vis und PL-Spektren der D-A-D-Oligomere 2, 22 und 45

Tabelle 3 zeigt zusammengefasst die optischen Eigenschaften der besprochenen Verbindungen.

Oligomer	$\lambda_{\max, \text{ langw. }}^{\text{Abs}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$\lambda_{\max}^{\text{PL}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$E_g^{\text{opt}}$ [eV] <sub>Lsg</sub>
2	467	601	2,31
22	513	652	2,08
45	534	689	1,99

Tabelle 3: Optische Eigenschaften der D-A-D-Oligomere 2, 22 und 45

### 2.3.4 Optische Eigenschaften des A-D-A-Oligomers 19 und des Polymers PCPDTBT

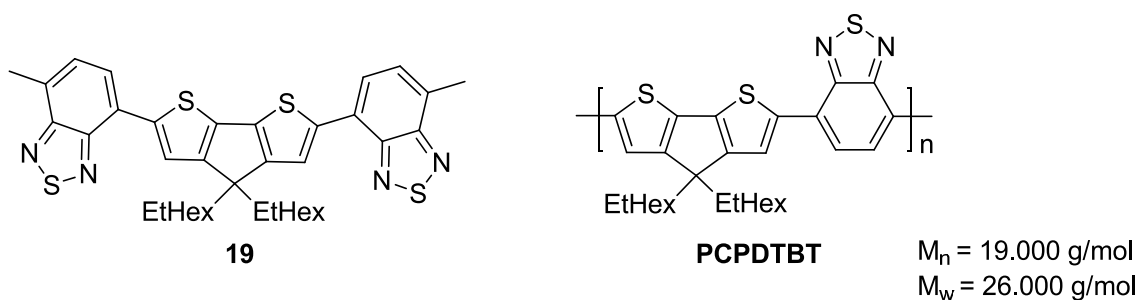


Abbildung 2.34: Chemische Strukturen von 19 und PCPDTBT

Als nächstes erfolgte die Untersuchung der Absorptions- und Emissionseigenschaften von Oligomer 19 als Strukturbaustein des entsprechenden Copolymers PCPDTBT (Abbildung

2.35). Die Werte werden mit den spektralen Daten des aus den gleichen Bausteinen aufgebauten Copolymers **PCPDTBT**<sup>[‡]</sup> verglichen.

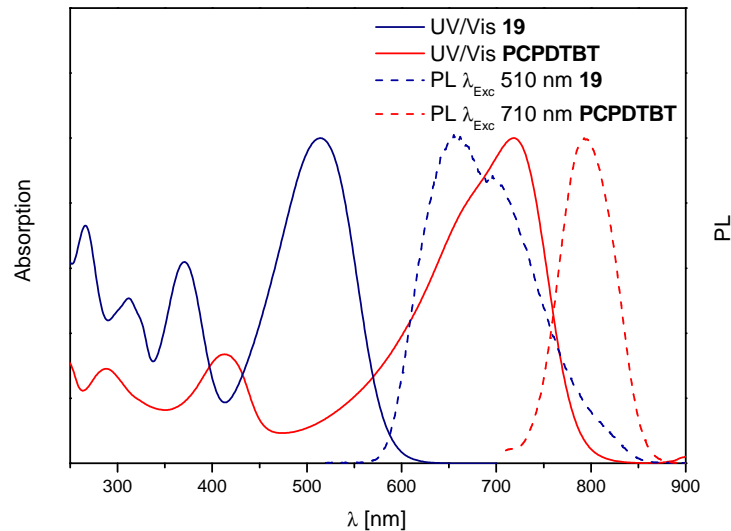


Abbildung 2.35: UV/Vis und PL-Spektren von **19** und **PCPDTBT** (als Vergleich) in Chloroform

Der Vergleich der UV/Vis- und PL-Spektren von **19** mit **PCPDTBT** zeigt die erwartete Rotverschiebung des Maximums für Copolymer **PCPDTBT**. Der Grund ist, wie im Kapitel 2.3.3 erwähnt, die größere Ausdehnung des  $\pi$ -Systems im Copolymer verglichen mit dem des Trimeren **19** (Tabelle 4).

Substanz	$\lambda_{\text{max, langw.}}^{\text{Abs}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV] <sub>Lsg</sub>
<b>19</b>	514	658	2,12
<b>PCPDTBT</b>	718	794	1,59

Tabelle 4: Optische Eigenschaften von **19** und **PCPDTBT**

[‡] Die chemischen Reaktionen, die Reinigung der Produkte sowie deren Charakterisierung wurden von *Ines Dumsch* (Arbeitskreis Prof. Dr. Scherf, Universität Wuppertal) durchgeführt.

## 2.4 Grenzflächenuntersuchungen (Photoelektronenspektroskopie) von 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (2) und 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c]-[1,2,5]selenadiazol (16)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Grenzflächenuntersuchungen an Oligomeren besprochen, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. T. Chassé* (Universität Tübingen) entstanden sind.

### 2.4.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)

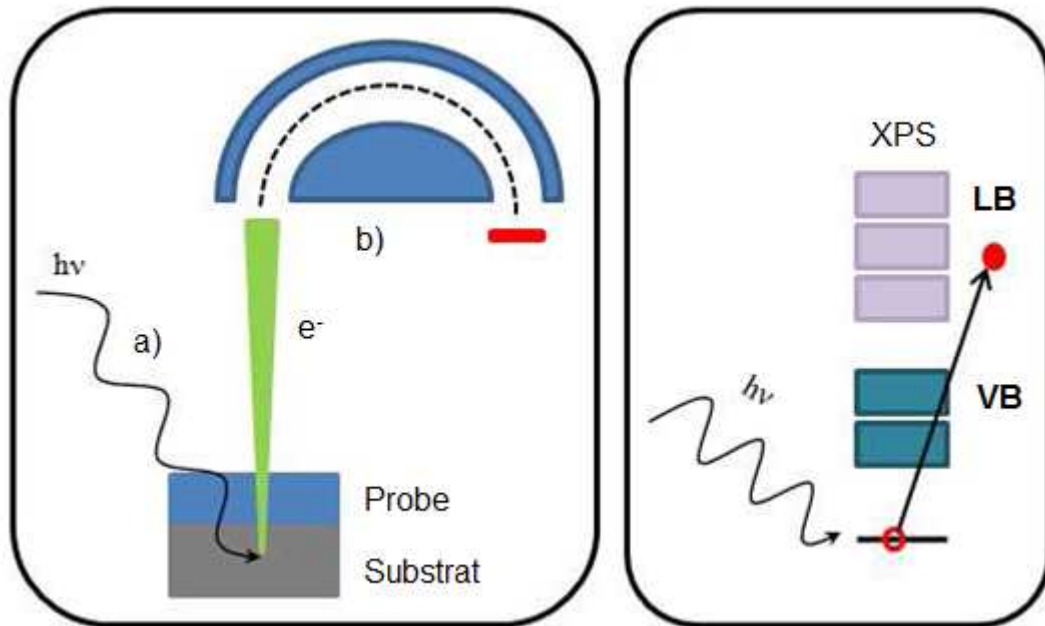
XPS ist eine Art der Photoelektronenspektroskopie, bei der Röntgenstrahlung zur Anregung der Elektronen verwendet wird. Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, bei dem das Freisetzen von Elektronen aus einem Festkörper untersucht wird, der mit elektromagnetischer Strahlung mit ausreichend hoher Energie getroffen wird. Über die Messung der kinetischen Energie der austretenden Elektronen werden Informationen über chemischen und physikalischen Eigenschaften der Probe erhalten. Auf diese Weise kann die Bindungsenergie  $E_B$  der emittierten Elektronen berechnet werden (Glg 2.2).<sup>[135]</sup>

*Glg 2.2*

$$E_B^V = h\nu - E_{kin}$$

$E_B^V$  ist die auf das Vakuumniveau bezogene Bindungsenergie des Elektrons. Für Festkörper wird die Bindungsenergie von Elektronen auf die Fermienergie  $E_F$  bezogen und demzufolge als  $E_B^F$  bezeichnet.<sup>[135]</sup>





**Abbildung 2.36:** links: Schematische Darstellung der XPS-Methode; rechts: Photoelektrischer Effekt (LB  $\equiv$  Leitungsband, VB  $\equiv$  Valenzband) (aus der Literaturquelle [135]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygül)

Abbildung 2.36 zeigt den schematischen Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers. Nach dem Anregen der Probe mit Röntgenstrahlen im Ultrahochvakuum (a) werden die emittierten Elektronen am Analysator (b) nach ihrer kinetischen Energie separiert und nacheinander detektiert. Die Energie der Röntgenstrahlung ist ausreichend, um die Elektronen aus einem Rumpfniveau zu entfernen. Auf diese Weise wird ein Loch im Rumpfniveau hinterlassen, welches von einem Elektron aus einer höheren Schale besetzt wird. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder in Form von Röntgenstrahlung (charakteristische Röntgenstrahlung) abgegeben oder auf ein anderes Elektron übertragen werden (Augerprozess).<sup>[135]</sup>

Abhängig von der Nebenquantenzahl  $l$  wird aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung  $j$  für alle Photoemissionslinien eine Aufspaltung zum Singulett oder Dublett beobachtet.

### Glg 2.3

$$j = l \pm s$$

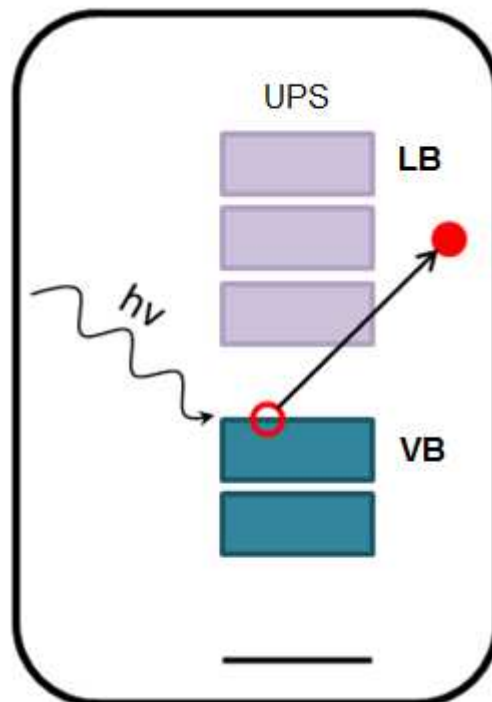
Somit ergibt sich z. B. für die Nebenquantenzahl  $l = 0$  mit der Spinquantenzahl  $s = \pm \frac{1}{2}$  eine Aufspaltung zum Singulett.

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie erlaubt eine qualitative Elementanalyse des untersuchten Materials. Jedes Element zeigt im XPS eine bestimmte Zahl von Rumpfniveaus mit charakteristischen Bindungsenergien. Des Weiteren wird im XPS der Einfluss der

chemischen Umgebung des betrachteten Atoms beobachtet. Somit lassen sich Informationen über den Bindungszustand der Elemente gewinnen. Als weiteres Anwendungsgebiet dieser Spektroskopie ist die zerstörungsfreie Charakterisierung von ultradünnen Schichten.<sup>[135]</sup>

#### 2.4.2 UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

UPS zählt ebenfalls zur Photoelektronenspektroskopie. Als Strahlungsquelle dient hierbei meist eine Helium-Gasentladungslampe, die sich aufgrund ihrer Anregungsenergie von 21,22 eV zur Untersuchung der Valenzelektronen eignet. Demzufolge ermöglicht diese Spektroskopiemethode die Messung der maximalen kinetischen Energie der Elektronen, die bei Metallen vom Ferminiveau, bei Halbleitern von der Valenzoberkante und bei organischen Molekülen vom höchsten besetzten Orbital stammen. Die *Abbildung 2.37* zeigt das Prinzip der UV-Photoelektronenspektroskopie.<sup>[135]</sup>



**Abbildung 2.37:** Photoelektrischer Effekt im UPS (LB  $\equiv$  Leitungsband, VB  $\equiv$  Valenzband) (aus der Literaturquelle [135]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygül)

Die niederenergetische Kante im UPS wird als „cutoff“ bezeichnet. Über die Differenz zwischen Photonenenergie ( $h\nu$ ) und Breite des Spektrums („cutoff“) wird die Austrittsarbeit  $\phi$  bestimmt (Glg 2.4).

#### Glg 2.4

$$\phi_{Probe} = h\nu - E_{B,Cutoff}$$

Um sicherzustellen, dass die Elektronen mit der niedrigsten kinetischen Energie auch analysiert werden, wird eine BIAS-Spannung an die Probe angelegt. Gewöhnlich beträgt diese Spannung 3 – 10 V.

Zur Bestimmung der Bindungsenergie  $E_{B, \text{Cutoff}}$  und der Energielage des HOMO-Energie-niveaus werden im UPS die Schnittpunkte der Bindungsenergien (x-Achse) mit der Tangente an der Absorptionskante herangezogen (Abbildung 2.38). Die Addition von HOMO-Energie und Austrittsarbeit führt zum Ionisierungspotential.<sup>[135]</sup>

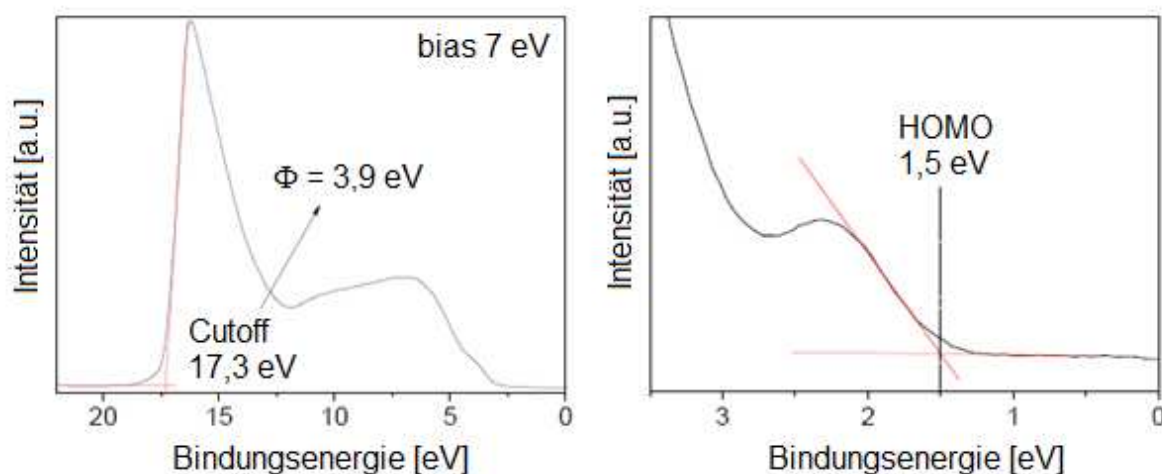


Abbildung 2.38: links: graphische Bestimmung des „cutoffs“ bzw. der Austrittsarbeit; rechts: Bestimmung des HOMO-Energieniveaus (aus der Literaturquelle [135]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygül)

### 2.4.3 Grenzflächeneigenschaften von 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]-thiadiazol (2)

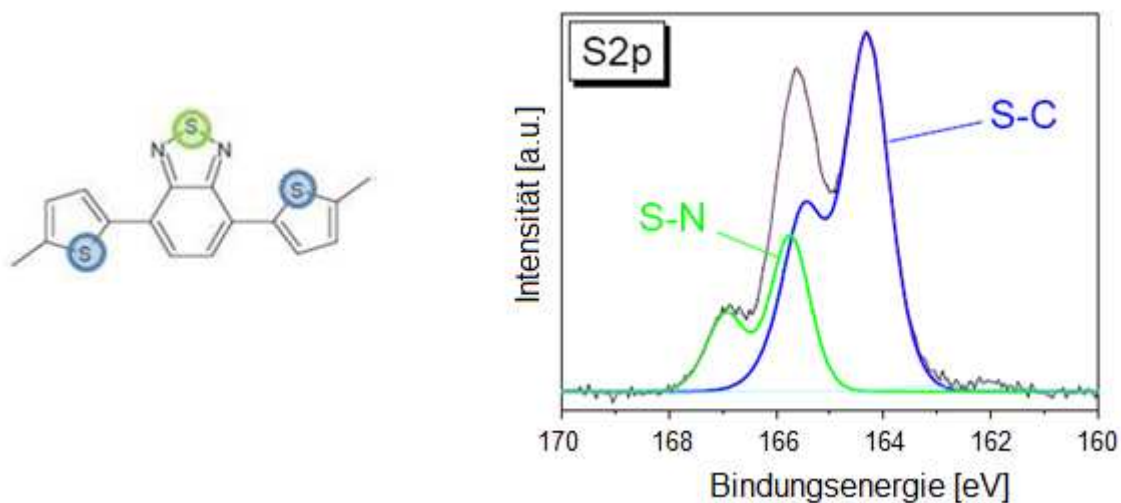


Abbildung 2.39: S2p-XPS-Spektrum einer 2,5 nm dicken Schicht von 2 auf Gold (aus der Literaturquelle [135]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygül)

4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**2**) ist erste Modellsubstanz für das Polymer **PCPDTBT**,<sup>[68]</sup> das sich für die Anwendung in BHJ-Solarzellen als vielversprechend erwiesen hat. Das Oligomer wurde auf Goldsubstrate aufgedampft und mittels XPS charakterisiert. Das Gold wurde zuerst durch Argon-Ionensputtern gereinigt, um eine von Verunreinigungen freie und definierte Oberfläche zu erhalten.

Abbildung 2.39 zeigt zwei chemisch unterschiedliche Schwefelatome, die sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung im XPS-Spektrum separieren lassen. Beide S2p-Signale (S ≡ Schwefel, 2p ≡ 2p-Orbital) liegen, wie erwartet, in Form von Dubletts vor und weisen dasselbe Voigtprofil und dieselbe Spin-Bahn-Aufspaltung von 1,2 eV auf. Da das Stickstoffatom verglichen mit Kohlenstoff eine höhere Elektronegativität besitzt, wird das Dublett bei höherer Energie (165,7 eV für S2p<sub>1/2</sub>) dem Benzothiadiazol-Schwefel zugewiesen. Das Dublett bei 164,3 eV stimmt mit der Bindungsenergie für Schwefelatome in Thiophenen überein und wird deshalb dem kohlenstoffgebundenen Schwefelatom zugeordnet.<sup>[136]</sup> Eine weitere Bestätigung dieser Annahme liefern die Intensitätsverhältnisse. Danach verfügt das Dublett des Thiophenschwefels die doppelte Intensität verglichen mit dem Dublett des stickstoffgebundenen Schwefelatoms, was mit der Stöchiometrie der Verbindung **2** übereinstimmt (Thiophen-Schwefel : Benzothiadiazol-Schwefel 2 : 1).<sup>[135, 137]</sup>

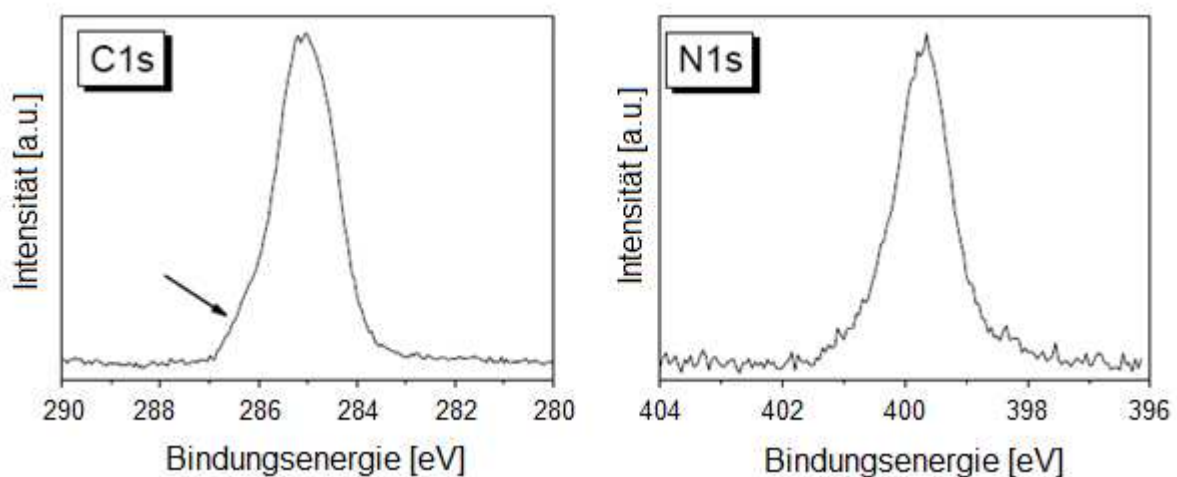
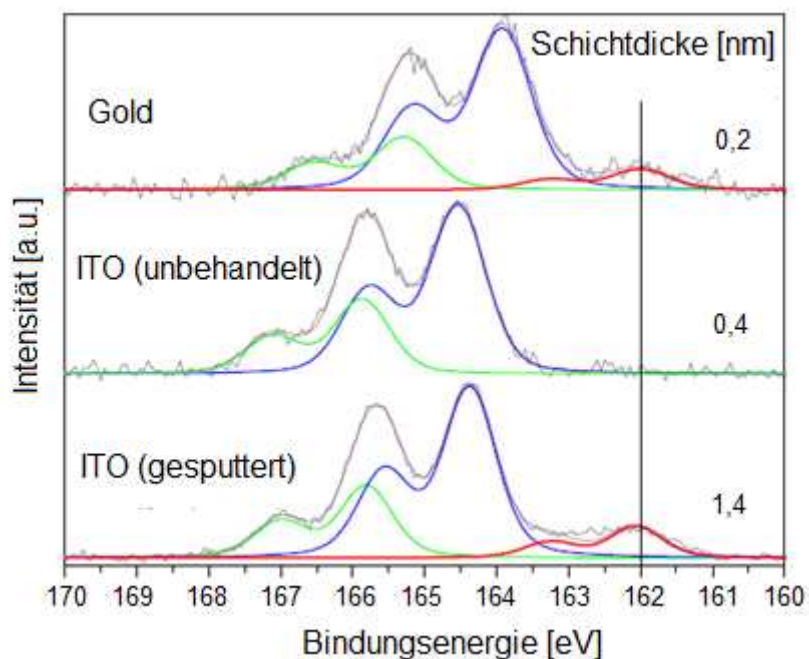


Abbildung 2.40: C1s- und N1s-XPS-Spektrum einer 2,5 nm dicken Schicht von **2** auf Gold (aus der Literaturquelle [135]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygöl)

Weiterhin wird ein breites C1s-Singulettsignal bei einer Bindungsenergie von 285 eV erhalten (Abbildung 2.40). Die Unterscheidung der Signale ist aufgrund der Vielzahl ähnlicher Kohlenstoffatome in der Verbindung **2** nicht möglich. Die mit dem Pfeil markierte Schulter könnte einem stickstoffgebundenen Kohlenstoffatom zugehörig sein. Das N1s-XPS-Spektrum

liefert, wie erwartet, aufgrund der chemischen Äquivalenz der Stickstoffatome nur ein Singulett mit der Bindungsenergie von 399,7 eV.<sup>[135, 137]</sup>

Neben Gold wurde auch ITO als Substrat eingesetzt. Dabei wurden bei dickeren Schichten ähnliche Bindungsenergien und Aufspaltungen in den XPS-Spektren beobachtet. Das ITO wurde zuvor auf zwei verschiedenen Wegen präpariert: nasschemisch sowie im UHV mittels Argon-Ionensputtern.<sup>[135]</sup>

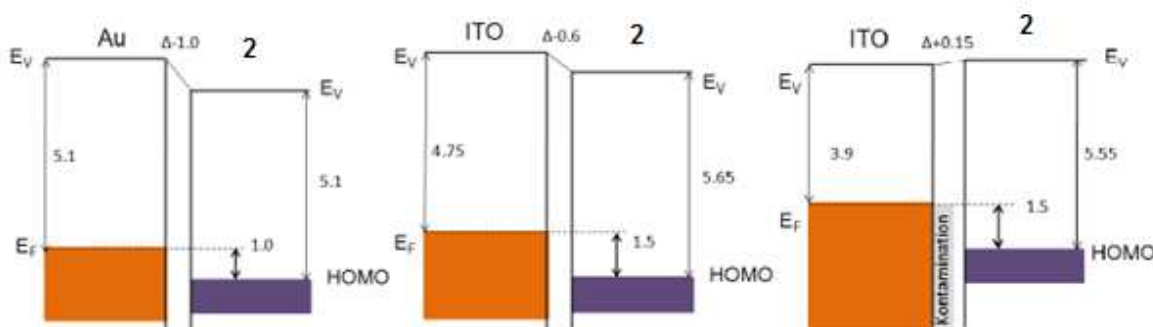


**Abbildung 2.41:** S2p-Spektren von **2** auf verschiedenen Substraten (aus der Literaturquelle [135]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygül)

Bei der Untersuchung der dünneren Schichtdicken in S2p-XPS-Spektren wurde eine chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche **2**/Substrat beobachtet (Abbildung 2.41). Dabei taucht eine zusätzliche Spezies bei 162 eV auf Gold- und gesputtertem ITO-Substrat auf. Aus den Untersuchungen der ultradünnen Schichten kann gezeigt werden, dass die Wechselwirkungen zwischen **2**/Gold und **2**/ITO unterschiedlich sind. So wechselwirkt Gold nur mit dem Schwefelatom des Benzothiadiazol-Kerns. Den Nachweis hierfür liefert die Betrachtung der Intensitätsverhältnisse. Diese zeigt eine Abnahme der Intensität des Benzothiadiazol-Schwefels für die dünnere Schicht im Vergleich zur dickeren Schicht. Dabei wird für beide Schichten das Intensitätsverhältnis [(stickstoffgebundenes Schwefelatom + Grenzflächenspezies) : Thiophenschwefel (1 : 2)] beobachtet. ITO dagegen wechselwirkt sowohl mit dem Benzothiadiazol- als auch mit dem Thiophenschwefel der Verbindung **2**. Dies wird durch fehlende Dublettensignale für Thiophen- und Benzothiadiazol-Schwefel im S2p-XPS-Spektrum bei einer 0,3 nm dünnen Schicht deutlich. Stattdessen sind

nur S2p-Signale der Grenzflächenspezies zu erkennen. Eine Erklärung für das Nichtvorhanden der Grenzflächenspezies im nicht gesputterten ITO kann die unterschiedliche Oberfläche der ITO-Substrate sein. Gesputtertes ITO besitzt im Gegensatz zu nasschemisch gereinigtem ITO eine reaktive Oberfläche. Das hat zur Folge, dass das nasschemisch hergestellte Substrat z. B. mit Kohlenstoff kontaminiert sein könnte (*Abbildung 2.41*).<sup>[135]</sup>

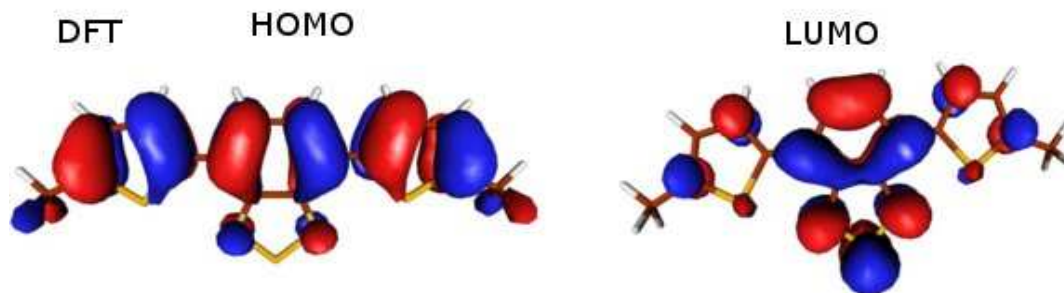
Die Grenzflächenparameter wie das HOMO-Energieniveau und die Austrittsarbeit wurden sowohl für Systeme basierend auf Gold- als auch auf ITO-Substraten mittels UPS bestimmt. *Abbildung 2.42* zeigt zusammengefasst die Lage der Energieniveaus.



*Abbildung 2.42: Energieniveaus von Verbindung 2 auf verschiedenen Substraten (aus der Literaturquelle [135]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygül)*

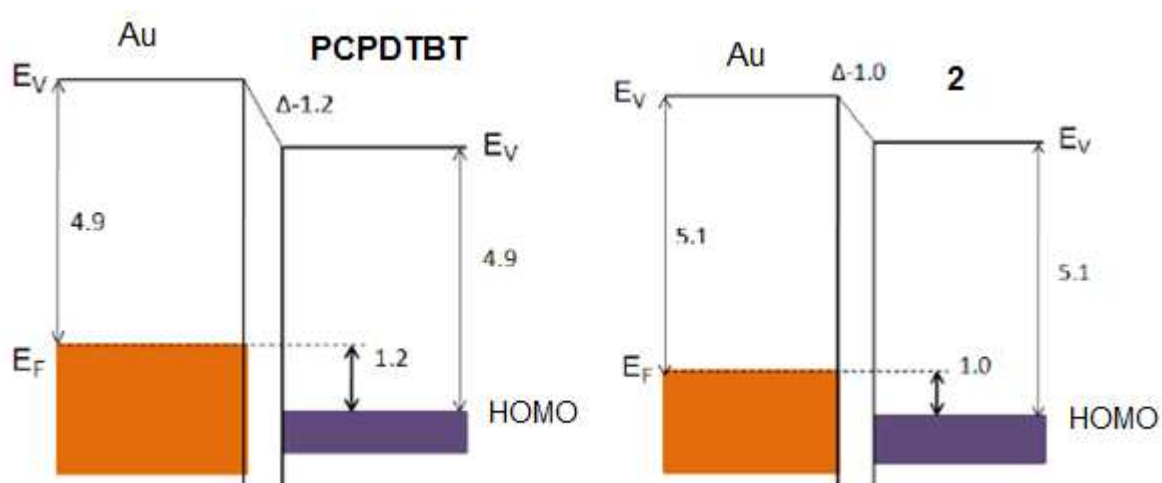
Der Grenzflächendipol ist auf Gold (- 1 eV) größer als auf gesputtertem ITO (- 0,6 eV). Auffallend ist, dass die Ionisierungspotentiale auf ITO-Substraten annähernd gleich sind. **2** auf nasschemisch gereinigtem ITO weist im Vergleich zu gesputtertem ITO eine geringere Austrittsarbeit auf. Das führt dazu, dass der Grenzflächendipol auf dem nasschemisch präparierten ITO fast vollständig verschwindet. Das Ionisierungspotential der Verbindung **2** auf Gold ist ca. 0,5 eV niedriger als das Ionisierungspotential auf ITO. Eine mögliche Erklärung könnte ein Ladungstransfer vom Molekül zum Substrat oder die unterschiedliche Orientierung von **2** auf den verschiedenen Substraten sein.<sup>[135]</sup>

Ergänzend dazu wurde mittels Dichtefunktionaltheorie die Anordnung der HOMO- und LUMO-Niveaus berechnet (*Abbildung 2.43*). Die Berechnungen zeigen, dass das HOMO von **2** hauptsächlich über das konjugierte  $\pi$ -System von Thiophenringen und Benzolring des Benzothiadiazols delokalisiert ist. Die Stickstoff- und Schwefelatome des Thiadiazol-Rings zeigen nur einen schwachen bzw. keinen Beitrag zum HOMO. Im Gegensatz dazu trägt die Benzothiadiazol-Einheit stark zum LUMO der Verbindung **2** bei.<sup>[137]</sup>



**Abbildung 2.43:** DFT-Berechnung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus von **2** (aus der Literaturquelle [137]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygül)

Als Vergleich zum Oligomer **2** wurde auch das entsprechende Polymer **PCPDTBT** auf Gold untersucht. Dabei ist im S2p-Spektrum des Polymers ebenfalls eine Grenzflächenspezies mit einer Bindungsenergie von 162 eV zu beobachten. Durch Analysieren des Intensitätsverhältnisses der Schwefelsignale ist eine Wechselwirkung des Benzothiadiazol-Schwefels mit dem Gold sehr wahrscheinlich. Eine Beteiligung des Thiophen-Schwefels ist aber dabei nicht ausgeschlossen. Da es sich sowohl im Polymer als auch im Oligomer um dieselbe Grenzflächenspezies handelt, sind die Oligomer-Ergebnisse als gutes Modell für das Copolymer **PCPDTBT** verwendbar. Ähnliche Ergebnisse für Copolymer **PCPDTBT** und Modellspezies **2** liefern auch die entsprechenden Energieniveaudiagramme (**Abbildung 2.44**).<sup>[135]</sup>



**Abbildung 2.44:** Energieniveaus von **PCPDTBT** und **2** auf Gold (aus der Literaturquelle [135]; mit freundlicher Genehmigung von U. Aygül)

#### 2.4.4 Grenzflächeneigenschaften von 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c]-[1,2,5]selenadiazol (16)

Analog zum Oligomer **2** wurde auch Oligomer **16** untersucht. Dieses wurde ebenfalls auf Gold aufgedampft, welches vorher mittels Argon-Ionensputtern gereinigt wurde. Die XPS-Messungen führen aufgrund der beobachteten Bindungsenergien zum Nachweis von Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Selenatomen. Jedoch zeigen die Atomverhältnisse stärkere Abweichungen von den erwarteten Werten (*Tabelle 5*). Weiterhin werden insbesondere bei dünneren Schichten zusätzliche Signale beobachtet. Im N1s-XPS-Spektrum kann trotz der chemisch äquivalenten Stickstoffatome im Oligomer **16** neben dem erwarteten Signal bei 399,5 eV ein zweites Singulett bei 402 eV detektiert werden. Ebenso lassen sich auch kleine Mengen an oxidiertem Schwefel nachweisen. Da das Se3d-Signal bei ca. 57,2 eV vom Au5p-Signal verdeckt war, wurde das Oligomer **16** zusätzlich auf PEDOT:PSS aufgedampft, um das Selen-Signal sichtbar zu machen. Jedoch zeigt der Peak eine kleine Schulter bei ca. 55,5 eV. Aufgrund unserer Beobachtungen ist davon auszugehen, dass das Oligomer **16** mit hoher Wahrscheinlichkeit instabil ist. Eine oxidative Labilität wurde schon bei der Herstellung dieser Verbindung beobachtet.

Substanz	N	S	C	Se
theoretisch	1	1,5	7	0,5
experimentell	1	1,9	24	0,14

*Tabelle 5: Beobachtete Atomverhältnisse der Verbindung 16*

## 2.5 OPV-Untersuchungen der D-A-Oligomere

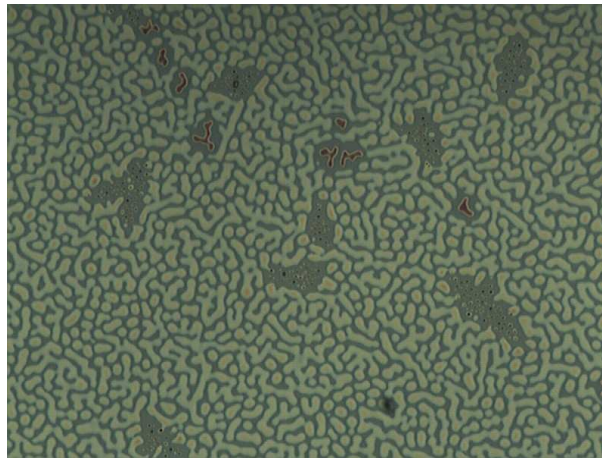
In diesem Abschnitt werden Experimente zur Anwendung der Donor/Akzeptor-Oligomere als Donorkomponente in organischen Solarzellen beschrieben. Die Untersuchungen hinsichtlich des Einsatzes in Solarzellen-Bauelementen wurden in der Arbeitsgruppe von *Prof. P. Heremans* (IMEC, Leuven, Belgien) durchgeführt.

### 2.5.1 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (15)

Dazu wurde Verbindung **15** im UHV bei  $1 \times 10^{-8}$  Torr und Temperaturen von 60 - 70 °C auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat aufgedampft. Dabei wurde eine recht raue Oberfläche beobachtet (*Abbildung 2.45*), die eine genaue Messung der Schichtdicke nicht ermöglichte. Um die Kristallisation zu reduzieren, wurde das Material auf die PEDOT:PSS-Oberfläche aufgedampft. Diese Vorgehensweise führte ebenfalls zu keiner Verbesserung der Morphologie. Demzufolge ist

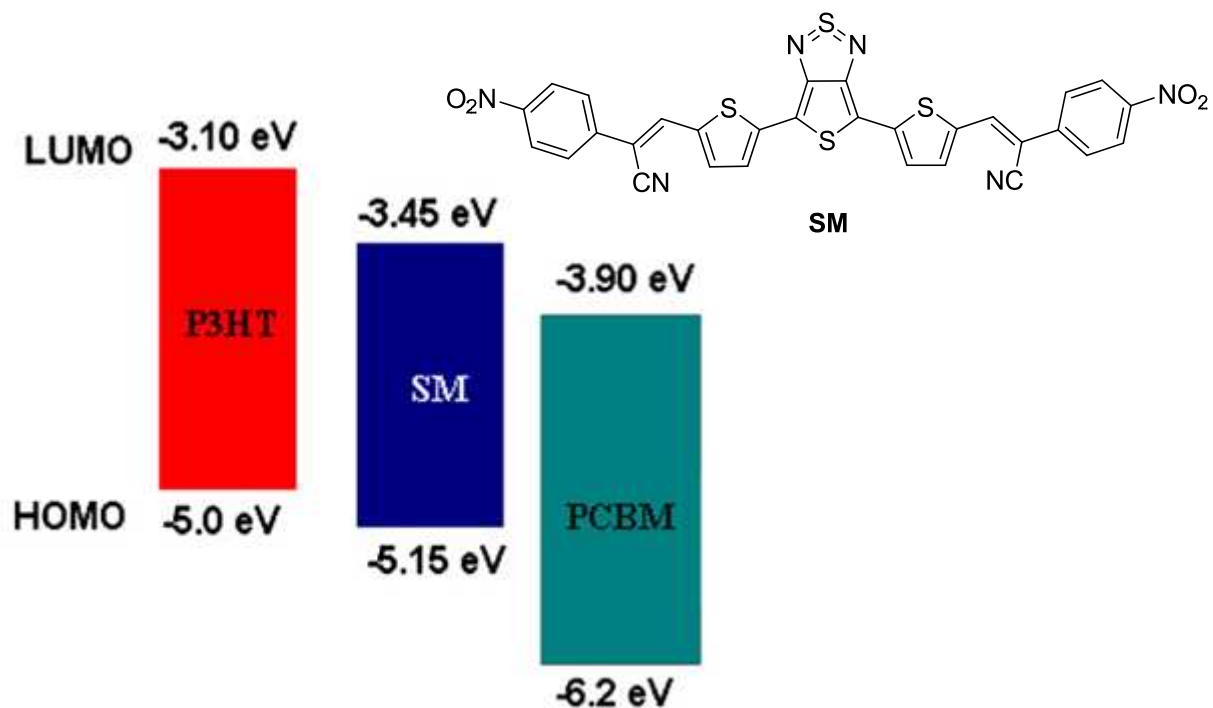


Verbindung **15** für organische Solarzellen, die mittels Verdampfungsstechniken hergestellt werden, ungeeignet.



**Abbildung 2.45:** Lichtmikroskop-Aufnahme von **15** aufgedampft auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat; 100fache Vergrößerung; Breite: 130 µm

Eine alternative Möglichkeit, das gut lösliche „low bandgap“-Molekül **15** in der aktiven Schicht einer organischen Solarzelle einzusetzen, ist die Verwendung dieser Verbindung als Additiv in der klassischen, aktiven Schichtkombination aus P3HT/PCBM. Sharma *et al.* haben gezeigt, dass der Zusatz vom Oligomer **SM** in einem P3HT/PC<sub>61</sub>BM-System zur Verbesserung der PCE von 2,9 % auf 3,7 % bzw. 4,1 % (getempert) führt.<sup>[138]</sup>



**Abbildung 2.46:** Chemische Struktur von **SM**; Energieniveaudiagramm von P3HT, **SM** & PC<sub>61</sub>BM (Bild (links) aus der Literaturquelle [138])

Die Kombination von „low bandgap“-Oligomeren mit P3HT und PCBM bedingt nicht nur eine breitere Absorption im langwelligen Bereich, sondern führt zusätzlich auch zur Bildung von Zwischenenergieniveaus in der aktiven Schicht (*Abbildung 2.46*).<sup>[138]</sup>

Für Verbindung **15** wurden ein HOMO-Wert von - 5,11 eV (mittels Photoelektronenspektroskopie, AC-2 von Riken Keiki) erhalten und mit Hilfe der optischen Bandlücke aus dem UV/Vis-Spektrum in Lösung ein LUMO-Wert von - 3,50 eV abgeschätzt. Diese Werte ähneln den Energie-Werten des in der *Abbildung 2.46* gezeigten Oligomers **SM**. Der Einsatz der Verbindung **15** in einem ternären Blend zur Verbesserung der Gesamteffizienz eines P3HT/PCBM-Systems wurde in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Christoph J. Brabec* an der Universität Erlangen-Nürnberg untersucht. Deshalb wurden BHJ-Bauelemente der Struktur Glas/ITO/PEDOT:PSS/aktive Schicht/Al/Ca-Ag getestet (*Tabelle 6*). Um einen besseren Ladungstransport (durch erhöhte Kristallinität) innerhalb des Blends zu gewährleisten, wurden die Proben bei 140 °C getempert.

Probe	1	2	3	4
<b>P3HT:15:PCBM</b>	1:0:1	0,9:0,1:1,0	0,7:0,3:1,0	1:1:1
<b>V<sub>oc</sub> [V]</b>	0,58	0,54	0,54	0,52
<b>J<sub>sc</sub> [mA/cm<sup>2</sup>]</b>	7,95	6,00	4,10	2,40
<b>FF [%]</b>	60,0	60,2	48,9	26,8
<b>PCE [%]</b>	2,77	1,96	1,10	0,33

*Tabelle 6: Mischungsverhältnisse und Solarzellen-Parameter der getesteten ternären Blends*

*Tabelle 6* und *Abbildung 2.47* zeigen die Kenndaten der getesteten BHJ-Bauelemente. Der Zusatz der Verbindung **15** zum P3HT/PCBM-System verursacht hier eine Abnahme in Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Gesamteffizienz. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte unvorteilhafte Morphologie der Blends sein. Weitere Experimente sind geplant.

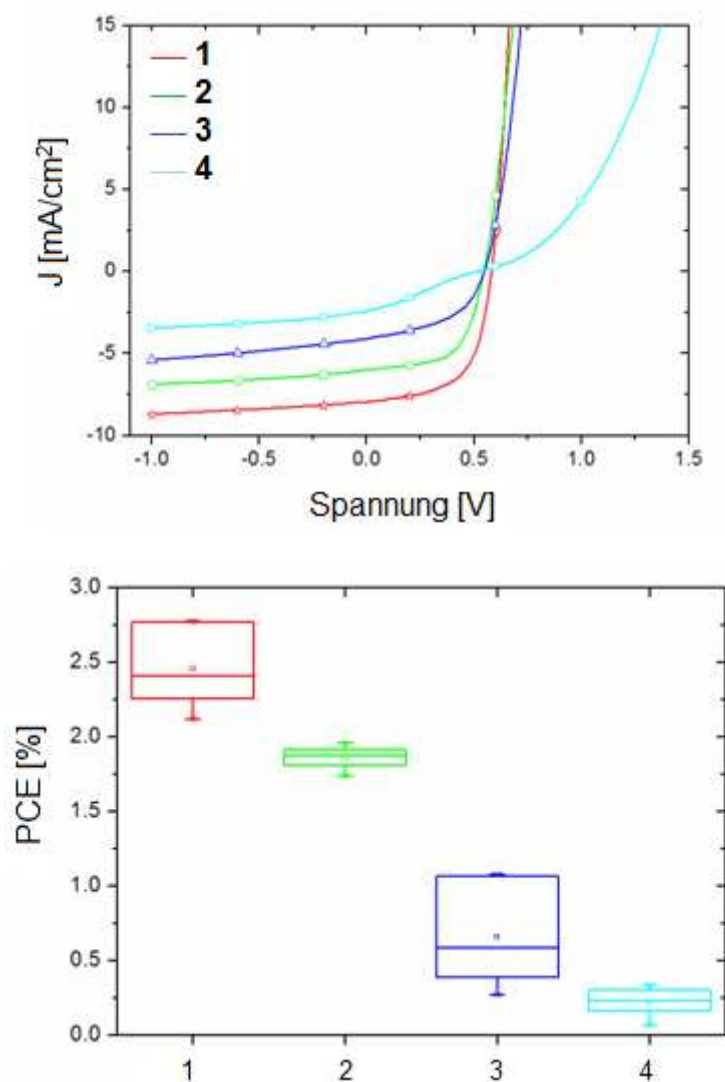
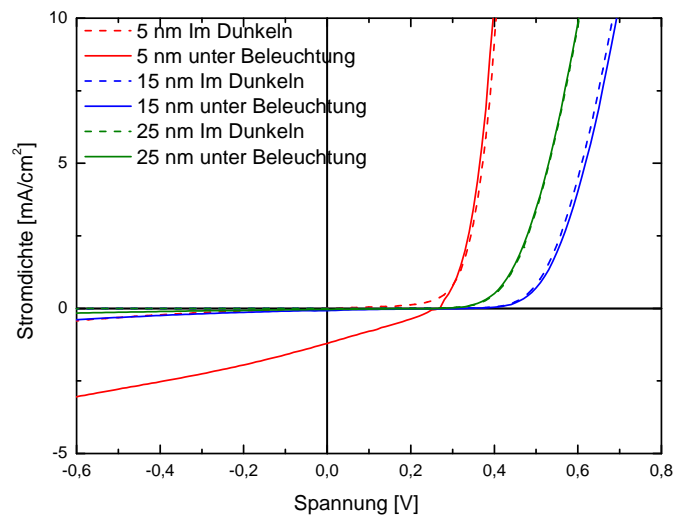


Abbildung 2.47: IV-Kennlinien und Effizienzen der ternären Blends mit der Verbindung 15

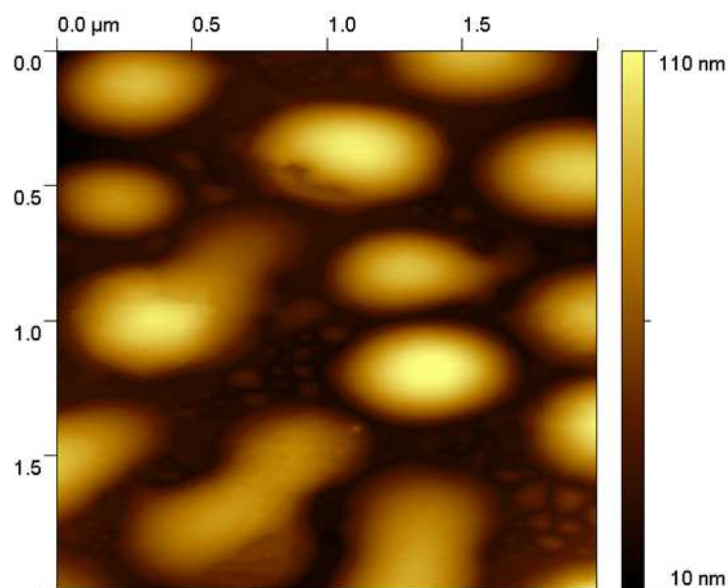
### 2.5.2 4,6-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (34)

Aufgrund der optischen Eigenschaften der Verbindung **34** wurde auch ihre Eignung als Donormaterial in organischen Solarzellen untersucht. Hierbei wurden unterschiedliche Schichtdicken zwischen 5 und 25 nm der Verbindung **34** im HV bei  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr und  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  auf Glas/ITO/(PEDOT:PSS)-Substrat aufgedampft. Anschließend wurden Schichten von  $\text{C}_{60}$  (40 nm), BCP (Bathocuproin) (10 nm) und Silber (150 nm) auf die Bauelemente nacheinander aufgedampft. BCP dient zum Schutz der  $\text{C}_{60}$ -Schicht während des Aufdampfens der Elektrode.<sup>[139]</sup>



**Abbildung 2.48:** Kennlinien der Bauelemente auf ITO in Abhängigkeit der Schichtdicke

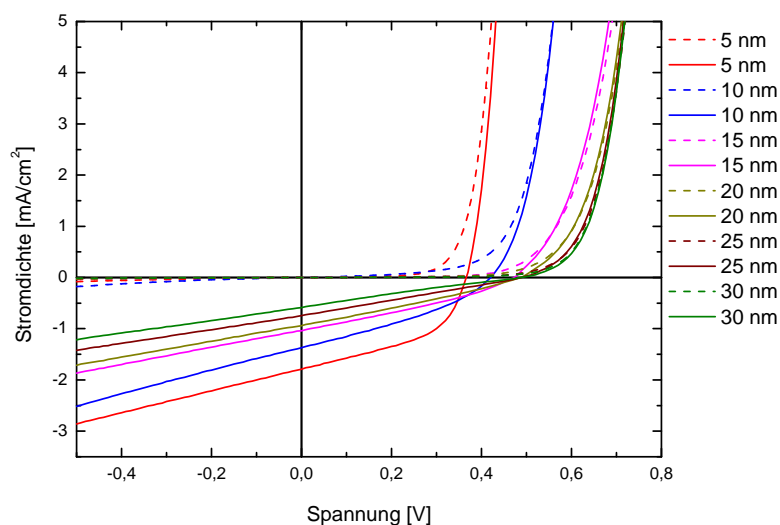
Die *Abbildung 2.48* zeigt die IV-Kennlinien der Bauelemente mit den Schichtdicken des Oligomers von 5, 15 und 25 nm auf ITO. Sowohl die Bauelemente auf ITO als auch auf ITO/PEDOT:PSS lieferten Effizienzen unter 0,1 %. Eine mögliche Ursache der niedrigen Effizienzen der Bauelemente mit der Verbindung **34** als Donorkomponente sollte ebenfalls in der Morphologie der Heteroschichtsysteme liegen. Die *Abbildung 2.49* zeigt eine AFM-Aufnahme einer 30 nm dicken Schicht der Verbindung **34** auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat. Es wird vermutet, dass Verbindung **34** nach dem Sublimieren im flüssigen Zustand vorliegt und anschließend erstarrt.



**Abbildung 2.49:** AFM-Messung einer 30 nm dicken Schicht der Verbindung **34** auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat

### 2.5.3 4,8-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2λ<sup>4</sup>δ<sup>2</sup>-benzo[1,2-c;4,5-c']bis-[1,2,5]-thiadiazol (44)

Aufgrund der Absorption im langwelligen Bereich wurde auch Verbindung **44** auf die Eignung als Donormaterial in organischen Solarzellen untersucht. Hierbei wurden unterschiedliche Schichtdicken zwischen 5 und 30 nm der Verbindung **44** im HV bei  $1 \times 10^{-6}$  Torr und 200 °C auf Glas/ITO-Substrat aufgedampft. Anschließend wurden Schichten von C<sub>60</sub> (40 nm), BCP (Bathocuproin) (10 nm) und Silber (150 nm) auf die Bauelemente aufgedampft.



**Abbildung 2.50:** IV-Kennlinien von Oligomer/C<sub>60</sub>-Doppelschicht-Bauelementen mit der Verbindung **44** als Donorkomponente (gestrichelte Linie: im Dunkeln; durchgezogene Linie: unter Beleuchtung)

Schichtdicke von 44 [nm]	V <sub>OC</sub> [V]	J <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
5	0,37	1,79	47,0	0,31
10	0,42	1,37	35,0	0,20
15	0,47	1,04	31,5	0,15
20	0,49	0,94	28,0	0,13
25	0,49	0,75	25,0	0,09
30	0,50	0,59	22,5	0,06

**Tabelle 7:** Elektrische Parameter der Doppelschicht-Bauelemente mit Verbindung **44** als Donorkomponente

Abbildung 2.50 und Tabelle 7 zeigen die IV-Kennlinien bzw. elektrischen Parameter der Doppelschicht-Bauelemente mit unterschiedlichen Schichtdicken des Oligomers **44** auf ITO. Alle beleuchteten Bauelemente produzieren Stromdichten  $< 2 \text{ mA/cm}^2$  mit Füllfaktoren  $< 50 \%$ . Die niedrigen Füllfaktoren könnten durch eine geringe Dissoziationseffizienz der Elektron-Loch-Paare<sup>[162]</sup> sowie eine ungünstige Morphologie erklärt werden. Das verdeutlichen auch die AFM-Aufnahmen (Abbildung 2.51) und das IPCE-Spektrum (Abbildung 2.52).

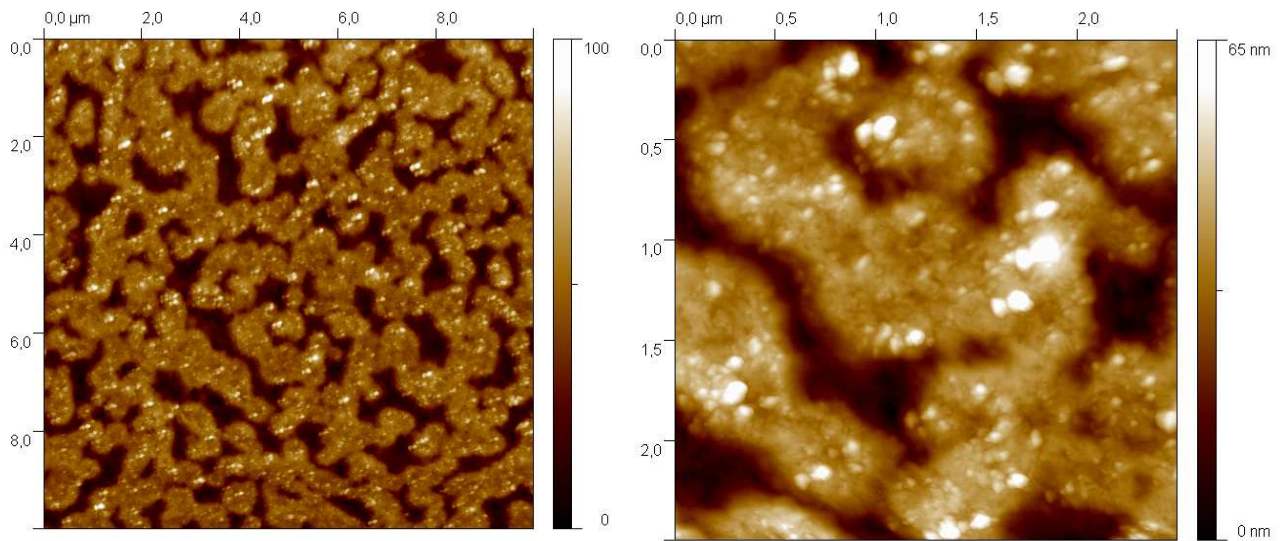


Abbildung 2.51: AFM-Aufnahmen der Verbindung **44** auf Glas/ITO-Substraten

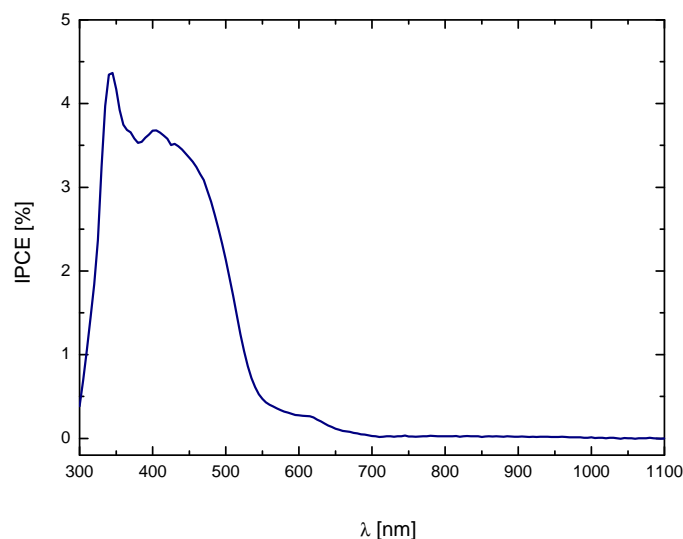
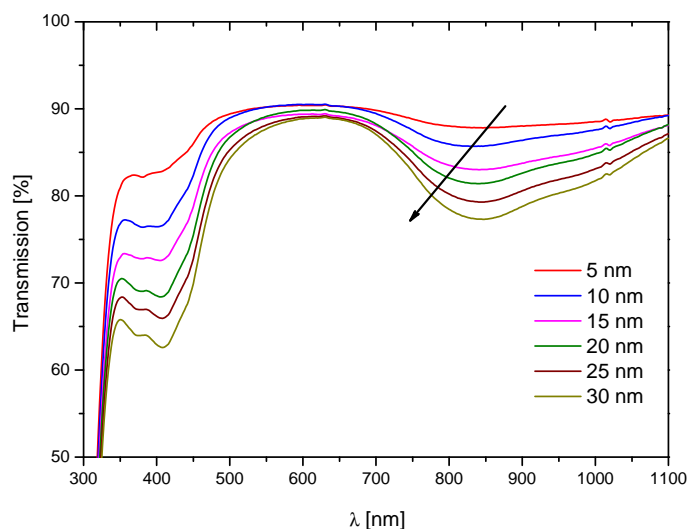


Abbildung 2.52: IPCE-Spektrum eines Doppelschicht-Bauelements Glas/ITO/ **44**(20nm)/C<sub>60</sub>(40nm)/BCP(10nm)/Ag(150nm)

AFM-Bilder zeigen eine raue Oberfläche der Donorschicht. Aus dem IPCE-Spektrum wird ebenfalls ersichtlich, dass kein Photostrom zwischen 750 und 1000 nm gemessen werden

kann. Im Gegensatz dazu zeigen die UV/Vis-Transmissionsspektren der dünnen Filme von **44** (Abbildung 2.53) Absorptionsbanden im Bereich von 400 nm und 850 nm, in Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren in Lösung.

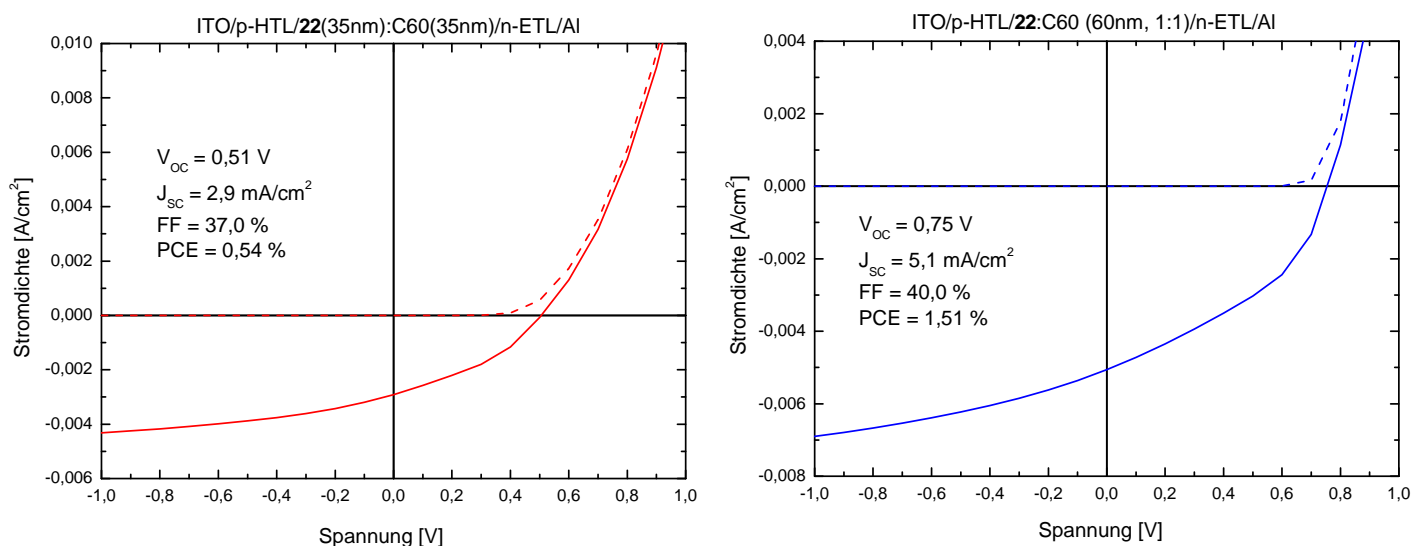


**Abbildung 2.53:** UV/Vis-Transmissionsspektren dünner Filme von **44** auf Glas/ITO-Substraten (5-10-15-20-25-30 nm)

#### 2.5.4 4,7-Bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**22**)

Auch Verbindung **22** wurde als Donorkomponente in organischen Solarzellen der Typen „planar-heterojunction“ (PHJ) und „bulk-heterojunction“ (BHJ) untersucht. Die Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Leo (Institut für Angewandte Photophysik, Universität Dresden) durchgeführt.

Die HOMO/LUMO-Energieniveaus der Verbindung **22** wurden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Dabei wurden Werte von - 5,1 eV für HOMO und - 3,4 eV für LUMO erhalten. Das Oligomer **22** wurde nach der Aufreinigung mittels „train sublimation“ in den PHJ- und BHJ-Bauelementen der Struktur ITO/p-HTL/aktive Schicht/n-ETL/Al verbaut. Als Akzeptor wurde C<sub>60</sub> verwendet. Wie aus der Abbildung 2.54 zu erkennen ist, zeigt das BHJ-Bauelement bessere elektrische Parameter, die zu einer höheren Gesamteffizienz von 1,51 % (PCE des PHJ-Bauteils 0,54 %) führen. Die Verbesserung der Effizienz sollte auf die Erzeugung von mehr Grenzfläche für die Dissoziation der Excitonen in Ladungsträger zurückzuführen sein.



**Abbildung 2.54:** Kennlinien der Solarzellenbauelemente mit **22** als Donor und  $C_{60}$  als Akzeptor im „planar-heterojunction“-Aufbau (PHJ) (links) und „bulk-heterojunction“-Aufbau (BHJ) (rechts)

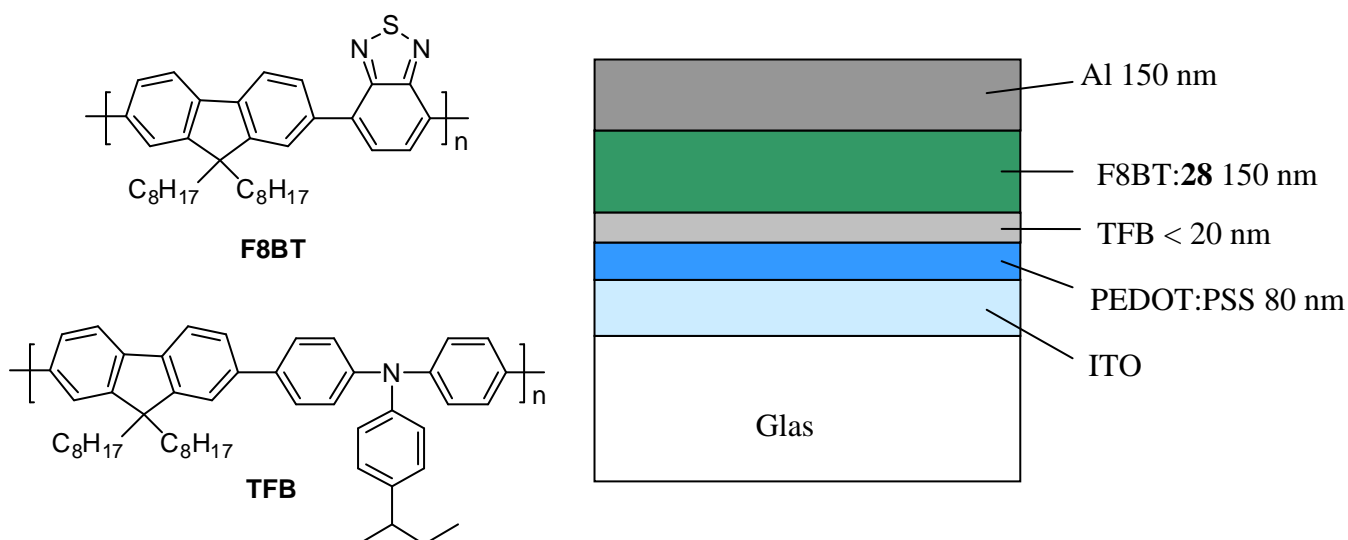
## 2.6 NIR-OLED-Untersuchungen

### 2.6.1 5,7-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (**28**)

Aufgrund der Emission im NIR-Bereich ( $\lambda_{\max}^{\text{PL}} = 723 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Exc}} = 570 \text{ nm}$ , in DCM) sowie der guten Löslichkeit in organischen Lösemitteln wurde Verbindung **28** auf ihre Eignung als Emittiermaterial in NIR-OLEDs untersucht. Die Untersuchungen hinsichtlich des Einsatzes in NIR-OLED-Bauelementen wurden in der Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. F. Cacialli* (University College London, UK) durchgeführt.

Zur Herstellung der Bauelemente wurde PEDOT:PSS auf vorgereinigtes und mit  $O_2$ -Plasma behandeltes ITO aufgeschleudert. Die dabei erhaltene Schichtdicke betrug ca. 80 nm (gemessen mit einem Dektak surface profilometer). Nach dem Tempern der Substrate bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  für 10 min wurde in Xylol gelöstes **TFB** (2 Gew.%) auf die PEDOT:PSS-Oberfläche aufgeschleudert. Die Substrate wurden bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1 h getempert und anschließend mit Xylol gewaschen, um lösliches **TFB** zu entfernen. Die so erzeugte sehr dünne **TFB**-Zwischenschicht dient hierbei als Excitonensperrschicht, um ein Quenching von Excitonen an der Elektrode zu reduzieren. Die aktive Schicht (Verbindung **28** in einer **F8BT**-Matrix) wird aus Xylol-Lösung (2 Gew.%) auf die Substratoberfläche aufgeschleudert. Die dabei erhaltene Schichtdicke betrug ca. 150 nm. Anschließend wurde eine Aluminiumelektrode (ca. 150 nm) im Vakuum aufgedampft.<sup>[140]</sup> *Abbildung 2.55* zeigt den schematischen Aufbau des NIR-OLED-Bauelements und die chemischen Strukturen von **TFB** und **F8BT**.





**Abbildung 2.55:** Chemische Strukturen von **TFB** und **F8BT** (links); NIR-OLED-Bauelement bestehend aus einer dünnen Schicht **F8BT:28** (rechts)

Wie in der *Abbildung 2.56* zu erkennen ist, wirkt sich eine Änderung der Zusammensetzung der aktiven Schicht stark auf die Elektrolumineszenz-Spektren aus. Mit steigender Konzentration der Verbindung **28** in der aktiven Schicht verringert sich die Lumineszenz-Intensität der Host-Verbindung (Bande bei ca. 580 nm). Die Anregungsenergie des **F8BT** wird vermutlich mittels resonanten Förster-Energietransfers (FRET) auf die Verbindung **28** übertragen. Die Ursache dafür liegt in den Energieniveaus von **28** und **F8BT**. Für **F8BT** wurden von Moons Werte von - 5,9 eV für HOMO und von - 3,5 eV für LUMO berichtet.<sup>[141]</sup> Der HOMO-Wert von - 5,3 eV für **28** wurde in der Arbeitsgruppe von *Dr. D. Caruana* (University College London, UK) gemessen. Der LUMO-Wert von **28** kann mit Hilfe der optischen Bandlücke aus dem *Kapitel 2.3.2* abgeschätzt werden. Dieser liegt im Bereich von - 3,5 eV und lässt somit auf den resonanten Förster-Energietransfer schließen. *Abbildung 2.57* zeigt prozentuellen Anteil der Lumineszenz > 640 nm. Des Weiteren wird in der *Abbildung 2.56* eine bathochrome Verschiebung der NIR-Emission mit steigender Konzentration der Verbindung **28** beobachtet, was auf eine Aggregatbildung zurückzuführen ist. Das Elektrolumineszenz-Spektrum der reinen Verbindung **28** im Film zeigt jedoch eine unerwartete Form; eventuell kristallisiert **28** jedoch, was zu einer morphologisch uneinheitlichen Schicht führt. Um dieses Phänomen zu erklären, wären weitere Messungen notwendig.

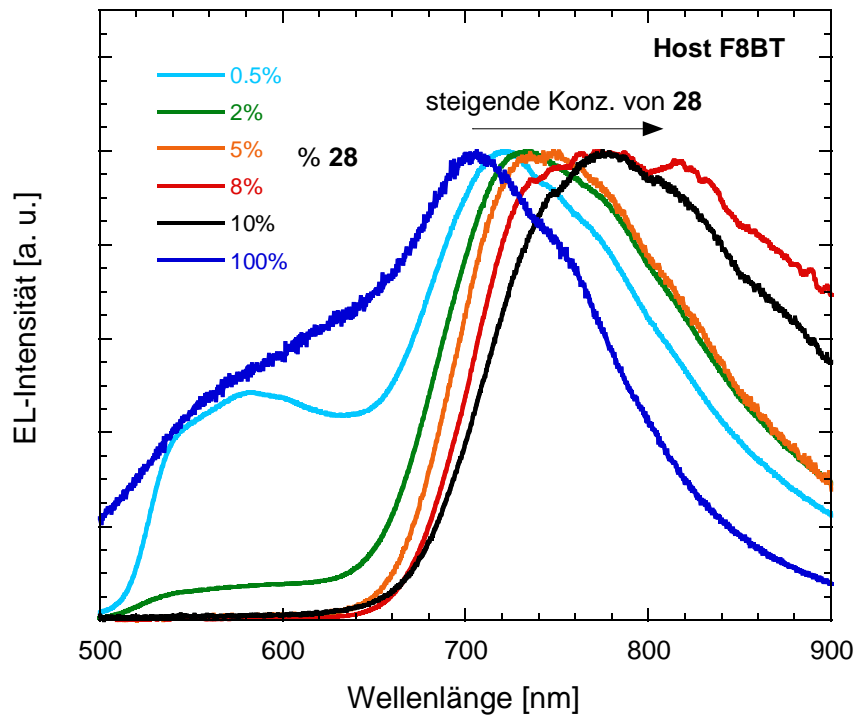


Abbildung 2.56: Elektrolumineszenz-Spektren der 28/F8BT-NIR-OLED-Bauelemente

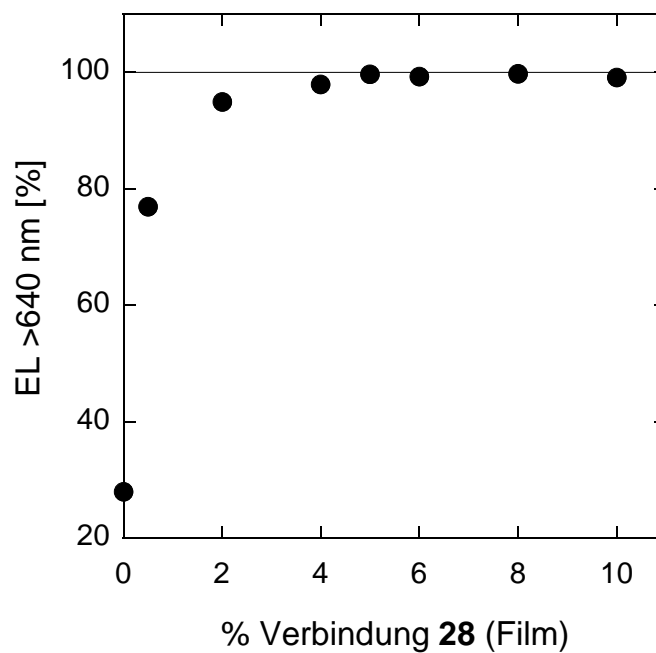


Abbildung 2.57: Elektrolumineszenz > 640 nm in % in Abhängigkeit des relativen Anteils an 28 in den 28/F8BT-NIR-OLED-Bauelementen

Die externen Quantenausbeuten der 28/F8BT-Bauelemente sind in der *Abbildung 2.58* dargestellt. Dabei zeigt das 28/F8BT(5/95)-Bauelement mit EQE = 0,9 % das beste Ergebnis.

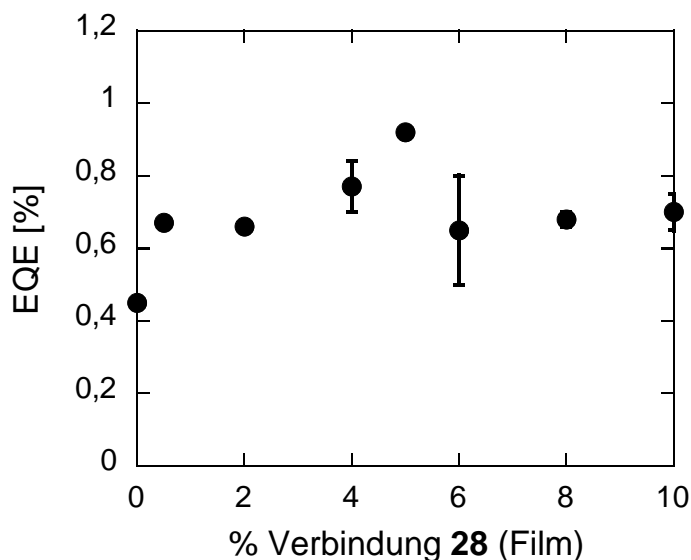


Abbildung 2.58: EL-Externe Quantenausbeuten (EQE) der **28**/**F8BT**-NIR-OLED-Bauelemente

Des Weiteren wurden auch Photolumineszenz-Spektren von **28**/**F8BT**-Blends aufgenommen (Abbildung 2.59). Dabei wird das beste Ergebnis mit einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von  $13 \pm 2$  % bei einem relativen Anteil an **28** von 2 % erreicht.

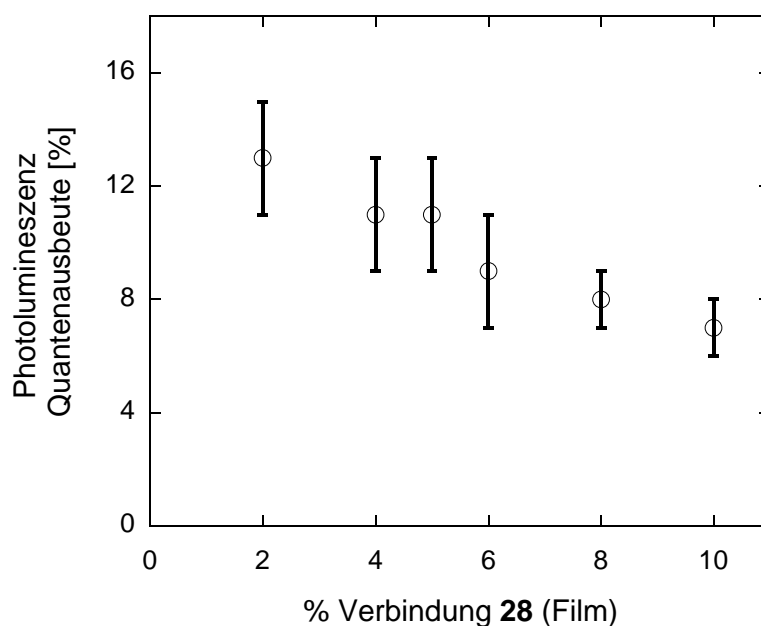


Abbildung 2.59: PL-Quantenausbeuten von **28**/**F8BT**-Blends in Abhängigkeit des relativen Anteils an **28**

## 2.7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurden verschiedene „Donor-Akzeptor“-Oligomere hergestellt. Hierbei wurde der Einfluss der Akzeptor-Einheit sowie der Ausdehnung der Oligothiophen-Donorkomponente auf die optischen Eigenschaften der Oligomere untersucht. Die

experimentellen Werte für die optische Bandlücke der Oligomere liegen zwischen 2,58 eV (Verbindung **6**) und 1,23 eV (Verbindung **44**). Es wurde ebenfalls festgestellt, dass Thieno[3,4-c][1,2,5]selenadiazol-Einheit in Kombination mit Oligothiophenderivaten zur stärksten bathochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsmaxima führt.

Synthese bzw. Aufreinigung von Oligomeren mit Terthiophenen als Donor-Baustein hat sich aufgrund der schlechten Löslichkeit der Endprodukte als sehr schwierig erwiesen. Beispielhaft konnte 4,7-Bis(5''-methyl[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**45**) nur mit einer Ausbeute von nur 2 % (im letzten Schritt) erhalten werden.

4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**2**), welches als Modellsubstanz für das vielversprechende „low bandgap“-Polymer **PCPDTBT** dient, wurde mittels XPS und UPS auf seine Grenzflächeneigenschaften auf Gold- und ITO-Oberflächen untersucht. Da sowohl im Copolymer **PCPDTBT** als auch im Oligomer **2** ähnliche Grenzflächenspezies gefunden wurden, kann Oligomer als Modellsubstanz für das Verhalten des Polymers betrachtet werden. Die Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen organischen Halbleitern und Substraten ist für Materialien, die Einsatz in organischen Solarzellen finden, sehr wichtig. Die Wechselwirkung an der Grenzfläche hat z. B. Einfluss auf den Ladungsträgertransport.

Außerdem wurden einige Oligomere auf die Eignung als Donorkomponente in organischen Solarzellen untersucht. OPV-Bauelemente, deren aktive Schicht aus einem Blend der Verbindung **15** als Sensibilisator und **P3HT/PCBM** besteht, führten bezogen auf das reine **P3HT/PCBM**-System bisher leider zur Abnahme in Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Gesamteffizienz. Ebenfalls lieferten Doppelschicht-(PHJ)-Solarzellen basierend auf den Donormaterialien **34** und **44** und Fullerenakzeptoren niedrige Gesamteffizienzen von < 0,1 % bzw. 0,3 %. Für Verbindung **22** wurde eine recht hohe Effizienz von 0,54 % (PHJ-Zelle) bzw. 1,51 % (BHJ-Zelle) beobachtet.

NIR-OLEDs, deren aktive Schicht aus einem Blend von Oligomer **28** in einer **F8BT**-Matrix [Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-benzothiadiazol)] besteht, zeigten NIR-Photolumineszenz-Quanteneffizienzen bis zu  $13 \pm 2$  %. Dabei hatte sich ein Verhältnis von (2/98) im **28/F8BT**-Bauelement als optimal erwiesen. Entsprechende NIR-OLEDs zeigten eine dominante (ab 5 % ausschließliche) Emission (EL) von der NIR-Komponente (Verbindung **28**) mit sehr vielversprechenden maximalen EQE-Werten von 0,9 % für den Blend mit 5 % (**28**).

## 3 Alternierende CPDTz/Akzeptor-Copolymere und Poly(CPDTz)

### 3.1 Erklärung

Mit dieser Erklärung möchte ich meinen Anteil bzw. den Anteil anderer zu den wissenschaftlichen Resultaten des Kapitels „Alternierende CPDTz/Akzeptor-Copolymere und Poly(CPDTz)“ (Teil dieser Dissertation) erläutern. Die Synthese der CPDTz-Monomere wurde von *Christof J. Kudla* entwickelt (noch teilweise unveröffentlicht). Die hier verwendeten CPDTz-Monomere wurden von mir analog zur Synthese von *Christof J. Kudla* hergestellt, die solubilisierenden Alkylketten wurden dabei variiert. Erste Resultate dieser gemeinsam durchgeführten Arbeiten wurden bereits publiziert:

C. J. Kudla, D. Dolfen, K. J. Schottler, J.-M. Koenen, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7864 (siehe Referenz [142]).

### 3.2 Einleitung und Motivation

Konjugierte, alternierende Copolymere, bestehend aus elektronenreichen (Donor) und elektronenarmen (Akzeptor) Einheiten (*Kapitel 1.2.5*), gehören einem der derzeitigen Schwerpunkte in der akademischen und industriellen Polymerforschung. Die Triebkraft liegt hauptsächlich in der Anwendung als polymere Donorkomponente in BHJ-Solarzellen. Die Kombination von 4,4-Dialkyl-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl CPDT mit Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl BT führt zum effizienten Copolymer PCPDTBT. In einem BHJ-Bauelement wurden von Peet *et al.* Effizienzen von bis zu 5,5 % für das PCPDTBT/PCBM-Paar berichtet. Einer der limitierenden Faktoren im System PCPDTBT/Akzeptor (Akzeptor = PC<sub>61</sub>BM und PC<sub>71</sub>BM) sind die niedrigen Leerlaufspannungen  $V_{OC} \approx 0,6 \text{ V}$ .<sup>[68]</sup> Eine vielversprechende Lösung dieser Problematik könnte der Ersatz des Donators CPDT durch ein stickstoffhaltiges Analogon CPDTz liefern (*Abbildung 3.1*). Da das HOMO-Niveau hauptsächlich durch den Donorbaustein im alternierenden Copolymer bestimmt wird, sollten die  $\beta$ -ständige Stickstoffe im CPDTz zur Erniedrigung des HOMO-Energieniveaus und dadurch zur höheren Leerlaufspannungen  $V_{OC}$  und zu einer erhöhten oxidativen Stabilität der D-A-Copolymere führen.<sup>[142]</sup>

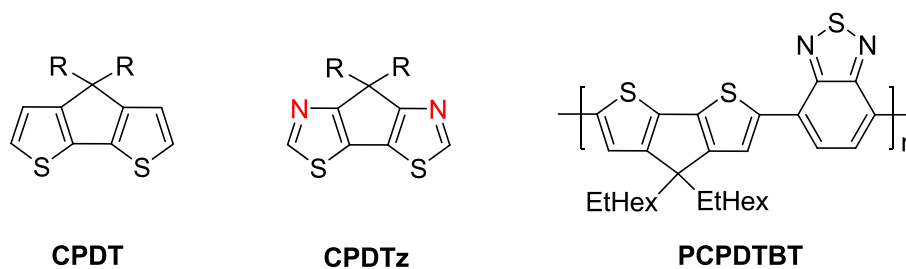


Abbildung 3.1: Chemische Strukturen von **CPDT**, **CPDTz** und **PCPDTBT**

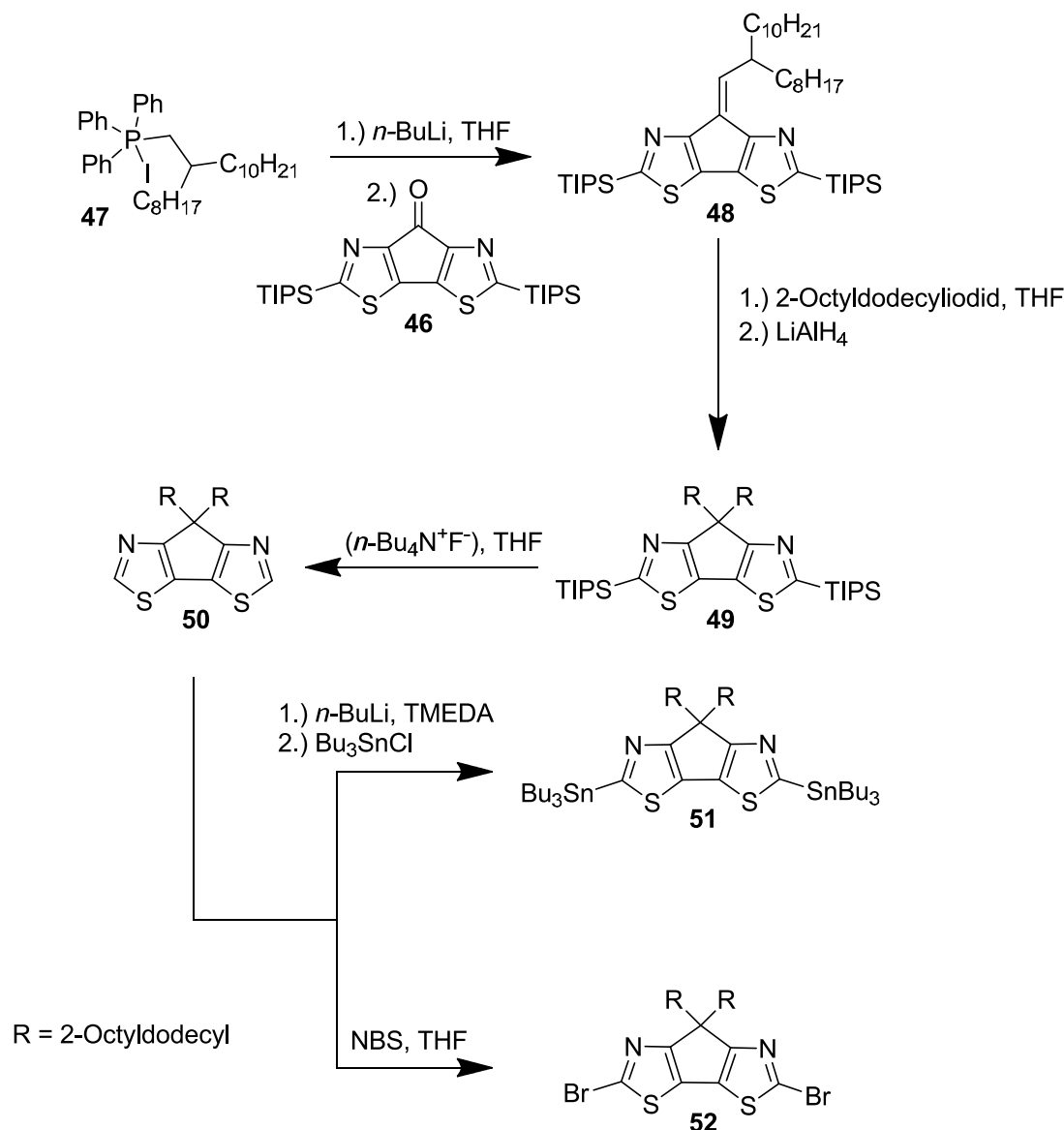
In Anlehnung an die oben genannte Überlegung steht zuerst die Synthese des Monomers 7,7-Dialkyl-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazole-2,5-diyl **CPDTz** im Mittelpunkt. Anschließend soll das **CPDTz**-Monomer mittels metallkatalysierter Kupplungsreaktionen zum Homopolymer **Poly(CPDTz)** oder mit bekannten Akzeptor-Bausteinen zu alternierenden Copolymeren verknüpft werden. Dabei sollen hohe Werte der Molekulargewichte  $M_n$  der synthetisierten Polymere von  $> 10.000$  g/mol erreicht werden. Dieses soll u.a. durch die Einführung langer, ausreichend solubilisierender Alkylketten (z. B. 2-Octyldodecyl) gewährleistet werden. Die Charakterisierung der **CPDTz**-Monomere erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie, der alternierenden Copolymere mittels NMR-Spektroskopie, GPC und UV/Vis- und PL-Spektroskopie. Zusätzlich wurden einige **CPDTz**-basierende Polymere für den Einsatz in BHJ-Solarzellen untersucht.

### 3.3 Synthese von CPDTz-Monomeren und CPDTz-basierenden Polymeren

#### 3.3.1 Synthese von CPDTz-Monomeren

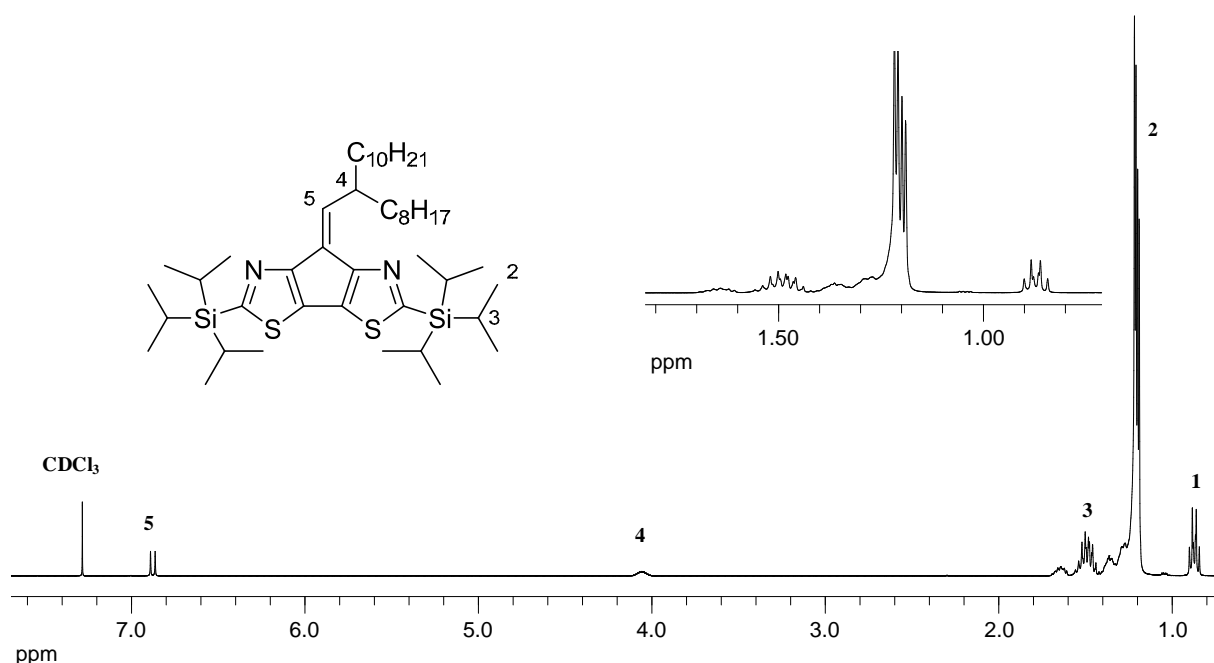
In diesem Kapitel wird die Synthese der **CPDTz**-basierenden Monomere diskutiert. Als Ausgangsmaterial zu den **CPDTz**-Monomeren dient kommerziell erhältliches Thiazol. Nach dem Schützen der  $\alpha$ -Position des Thiazols mit einer TIPS-Gruppe (Triisopropylsilyl-Gruppe) wurde es zu 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol (**90**) durch Umsetzung mit *n*-Buthyllithium und Brom umgewandelt. Beide Reaktionsstufen erfolgen in Anlehnung an Methoden von Stangeland *et. al.* und Sammakia *et. al.*.<sup>[143]</sup> Kupplung von 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol (**90**) mit 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol (**91**) und anschließende Umwandlung mit *n*-Buthyllithium und Ethyl-1-piperidincarboxylat in 2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-7-on (**46**) wurden in Anlehnung an Ie *et al.* durchgeführt.<sup>[144, 145]</sup> Das Zwischenprodukt (**91**) wurde ausgehend vom TIPS-geschützten Thiazol (in  $\alpha$ -Position) in Anlehnung an Methode von Zhu *et al.*<sup>[152]</sup> durch Metallierung mit *n*-Buthyllithium in Gegenwart vom *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin und anschließender

Umsetzung mit Tributylzinnchlorid hergestellt. Die nachfolgenden Schritte zu den CPDTz-Monomeren **51** und **52** sind schematisch in der *Abbildung 3.2* dargestellt. Das tricyclische Keton **46** wurde in einer Wittig-Reaktion mit Iod(2-octyldodecyl)triphenylphosphoran (**47**), welches zuvor mit *n*-Butyllithium in ein labiles Ylid überführt wurde, in das exocyclische Olefin **48** umgewandelt.<sup>[142, 146, 147]</sup> Aufgrund der Symmetrie des tricyclischen Systems spielt die *cis/trans*-Selektivität dieser Reaktion keine Rolle. Die Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit einem Eluentengemisch aus *n*-Hexan/DCM (9/1). Das Produkt in Form eines gelben Feststoffes wurde nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 60 °C mit einer Ausbeute von 99 % erhalten. Für die Herstellung von Iod(2-octyldodecyl)triphenylphosphoran (**47**) wurde zunächst 2-Octyldodecan-1-ol nach der Vorschrift von Letizia *et al.* in 9-(Iodmethyl)nonadecan (**86**) überführt.<sup>[148, 149]</sup> Die entstandene Verbindung wurde mit Triphenylphosphin in Toluol zum gewünschten Wittig-Reagenz **47** umgesetzt.<sup>[142, 150]</sup>



*Abbildung 3.2: Synthese der CPDTz-Monomere 51 und 52*

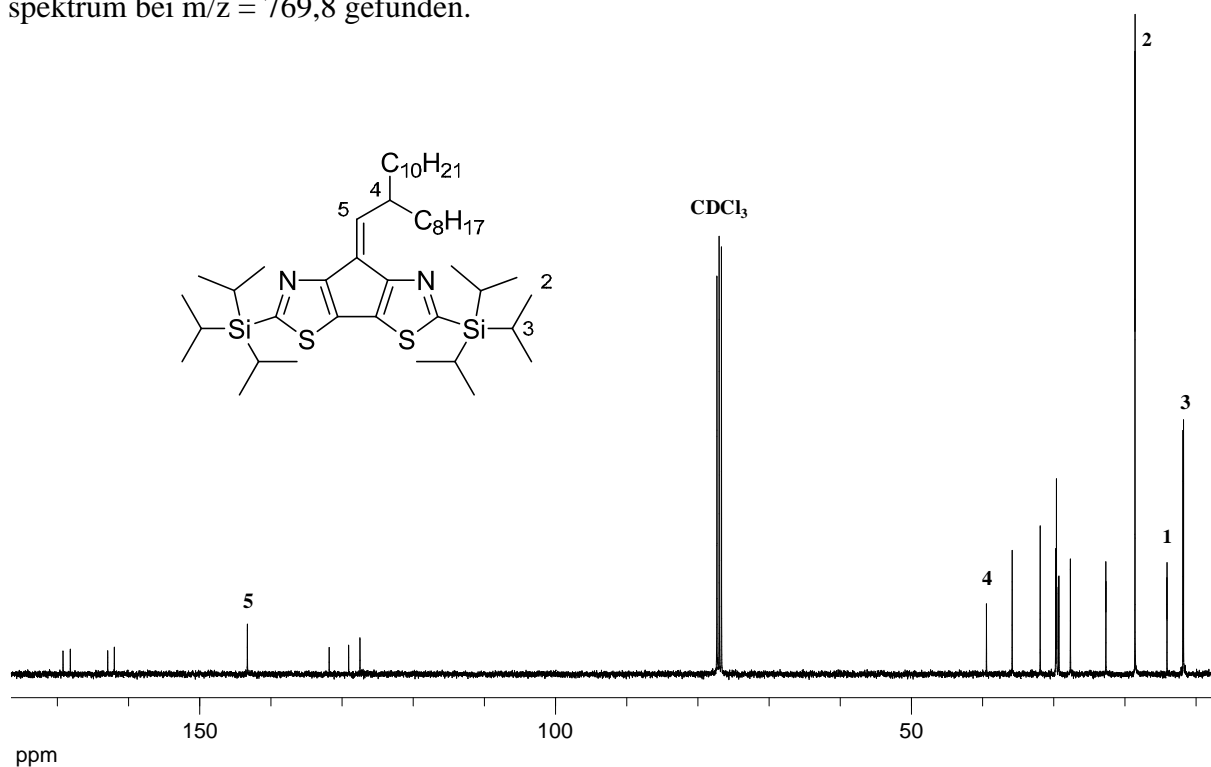
Im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbildung 3.3) von Verbindung **48** kann trotz der Überlagerung der Signale die Anwesenheit der Octyldodecyl- und TIPS-Gruppen nachgewiesen werden. Die Aufspaltung soll nun an diesem Beispiel stellvertretend für alle weiteren Verbindungen mit Octyldodecyl- und TIPS-Gruppen diskutiert werden. Neben den Multiplett-Signalen bei  $\delta = 1,15\text{-}1,42$ ;  $1,42\text{-}1,58$  und  $1,58\text{-}1,70$  ppm, spalten die endständigen Methylgruppen (1) der Octyldodecyl-Seitenkette im Hochfeld bei  $\delta = 0,83\text{-}0,92$  ppm zu zwei überlagerten Triplettsignalen mit einer Kopplungskonstante von  $^3J = 7,0$  Hz auf. Die Signale der TIPS-Gruppen können über das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eduktes identifiziert werden: Die Signale der Methylgruppen (2) der TIPS-Gruppen erscheinen als zwei Dubletts bei  $\delta = 1,17\text{-}1,23$  ppm mit der Kopplungskonstante von  $^3J = 7,4$  Hz. Diese Signale sowie die Signale der Protonen (3) bei  $\delta = 1,42\text{-}1,58$  ppm koppeln im  $^1\text{H}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum miteinander und überlagern sich mit den Signalen der Octyldodecyl-Seitenkette. Einen Nachweis der Verbindung **48** liefern die Protonensignale (4 und 5) bei  $\delta = 4,06$  und  $6,88$  ppm. Das Signal des am tertiären Kohlenstoff gebundenen Protons (4) ist aufgrund der Nähe zum aromatischen System tieffeldverschoben. Das direkt am der Doppelbindung gebundene Proton (5) spaltet, wie erwartet, in ein Dublett mit einer für Doppelbindungen charakteristischen Kopplungskonstante von  $^3J = 10,7$  Hz auf. Die Signale (4 und 5) zeigen im  $^1\text{H}^1\text{H-COSY}$ -Spektrum untereinander eine Kopplung, ihr Integralverhältnis beträgt wie erwartet 1:1.



**Abbildung 3.3:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7-(2-Octyldodecyliden)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**48**), gemessen in  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)



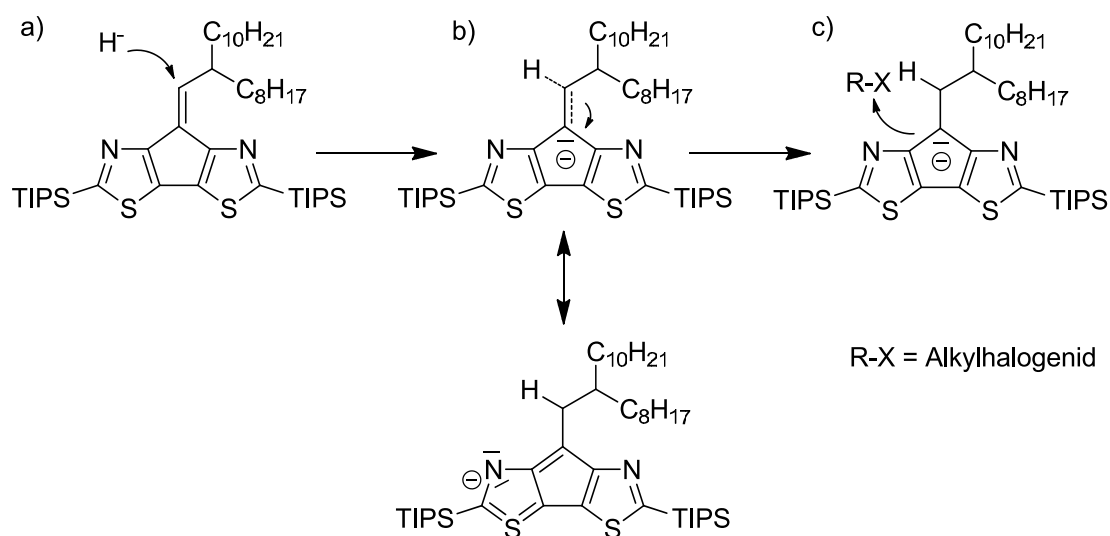
Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.4) können im aliphatischen Bereich aufgrund der Ähnlichkeit der Methylengruppen der Octyldodecyl-Seitenkette nicht alle erwarteten Signale identifiziert werden. Trotz dieser Tatsache können über das  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY-NMR-Spektrum und DEPT135-Experiment sieben Signale bei  $\delta = 11,8$ ; 11,8; 14,1; 14,1; 18,6; 18,6 und 39,4 ppm den Kohlenstoffatomen (3 und 2), den endständigen primären Kohlenstoffatomen der Octyldodecyl-Gruppe (1) und dem Kohlenstoffatom (4) zugeordnet werden. Das Signal von Kohlenstoff (3) erscheint aufgrund der Nähe zum Silizium hochfeldverschoben, das Signal von Kohlenstoff (4) aufgrund der Nähe zur Doppelbindung tieffeldverschoben (bezogen auf den aliphatischen Bereich). Aufgrund der Asymmetrie der Verbindung **48** können Signale für sieben quartäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 127,5$ ; 129,1; 131,8; 162,0; 162,9; 168,2 und 169,2 ppm) und ein tertiäres Kohlenstoffatom ( $\delta = 143,3$  ppm) im aromatischen Bereich gefunden werden. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-Spektrum. Der Molekülpeak von **48** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 769,8$  gefunden.



**Abbildung 3.4:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 7-(2-Octyldodecyliden)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**48**), gemessen in  $\text{CDCl}_3$  (101 MHz)

Zur Herstellung von 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**49**) wurde Verbindung **48** mit a) Lithiumaluminiumhydrid (Hydridaddition) und b) 9-(Iodmethyl)nonadecan (**86**) (Alkylierung) umgesetzt.<sup>[142]</sup> Die Regio-selektivität der Hydridaddition wird durch die Stabilisierung der negativen Ladung im

aromatischen Cyclopentadienid-Fünfring gewährleistet, die durch den Angriff des Hydrids auf die Doppelbindung entsteht (Abbildung 3.5). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einem Eluentengemisch aus *n*-Hexan/DCM (9/1) wurde das Produkt als leicht gelbes Öl mit einer Ausbeute von 93 % isoliert.



**Abbildung 3.5:** Reaktionsmechanismus (Regioselektivität) bei der Synthese der Verbindung **49**; a) Angriff des Hydrids auf die Doppelbindung; b) Stabilisierung der negativen Ladung durch Mesomerie; c) Alkylierung mit dem Alkylhalogenid R-X

Im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **49** sind die Signale im Vergleich zu **48** hochfeldverschoben, sie liegen zwischen  $\delta = 0,37$  und  $2,15$  ppm. Zu erwähnen sind die Signale bei  $\delta = 1,14$  ppm, die den endständigen Methylgruppen der TIPS-Gruppe zugeordnet werden können und aufgrund der Symmetrie des Moleküls im Vergleich zu **48** als ein einziges Dublett vorliegen. Das Dublettsignal bei  $\delta = 2,13$  ppm (4H) mit der Kopplungskonstante von  $^3J = 5,2$  Hz wird aufgrund der Tieffeldverschiebung den direkt am Aromaten gebundenen Methylengruppen zugeordnet. Im aliphatischen Bereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums können neben den Signalen der Octyldodecyl- und TIPS-Seitenketten die Signale der direkt am Aromaten gebundenen Methylengruppen bei  $\delta = 42,8$  ppm und die des Brücken-C-Atoms bei  $\delta = 52,4$  ppm beobachtet werden. Vergleichbare Verschiebungen der Signale dieser Kohlenstoffatome wurden auch bei CPDT-basierenden Molekülen beobachtet.<sup>[88]</sup> Den Nachweis der sekundären bzw. quartären Natur dieser Kohlenstoffatome liefert ein DEPT135-Experiment. Aufgrund der Symmetrie von **49** sind nur drei Signale im aromatischen Bereich ( $\delta = 131,2$ ,  $168,8$  und  $174,9$  ppm) zu finden. Der Nachweis dieser als quartäre Kohlenstoffatome erfolgt ebenfalls über ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-Spektrum. Der Molekülpeak von **49** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 1052,8$  gefunden.

Die Entschützung der Verbindung **49** mittels Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in THF lieferte das 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]bis(thiazol) (**50**).<sup>[142, 151]</sup> Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit einem Eluentengemisch aus *n*-Hexan/DCM (4/1) wurde das Produkt als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

Das Vorliegen des Produktes **50** konnte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Im aliphatischen Bereich sind das markante Aufspaltungsmuster der Octyldodecyl-Kette und die erwartete Abwesenheit der Signale der Protonen der TIPS-Gruppen zu erkennen. Zusätzlich erscheint im aromatischen Bereich ein Singulett bei  $\delta = 8,66$  ppm (2H). Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist das Fehlen der Signale der TIPS-Kohlenstoffatome zu beobachten. Im aromatischen Bereich sind drei Signale der Kohlenstoffatome zu finden, wovon zwei quartär ( $\delta = 128,0$  und  $171,6$  ppm) und eins tertiär ( $\delta = 151,4$  ppm) verknüpft sind. Die Unterscheidung der tertiären und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-DEPT135-NMR-Spektrum. Der Molekülpeak von **50** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 739,8$  gefunden.

Die Deprotonierung von **50** mittels *n*-Buthyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin und anschließende Umsetzung mit Tributylzinnchlorid erfolgten in Anlehnung an die Methode von Zhu *et al.*<sup>[152]</sup> Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Aluminiumoxid mit einem Eluentengemisch aus *n*-Hexan/DCM (9/1) wurde **51** als braunes Öl mit einer Ausbeute von 96 % erhalten.

Das Produkt **51** konnte u.a. per <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Im aliphatischen Bereich ist das charakteristische Aufspaltungsmuster der Octyldodecyl-Kette zu erkennen, das sich mit den Signalen der Protonen der am Zinnatom gebundenen Butylgruppe überlagert. Trotz der Überlagerung der Signale kann auch das Aufspaltungsmuster der Butylgruppe beobachtet werden. Die Signale erscheinen bei  $\delta = 0,88$ ;  $1,16$ ;  $1,34$  und  $1,59$  ppm. Erwartungsgemäß sind im aromatischen Bereich keine Signale zu beobachten. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum können neben den Signalen der Octyldodecyl-Gruppe zwei neue Signale bei  $\delta = 11,6$  und  $14,1$  ppm gefunden werden. Diese werden im DEPT135-Experiment entsprechend der Reihenfolge den sekundären und primären Kohlenstoffatomen zugordnet. Somit kann das Signal bei  $\delta = 11,6$  ppm dem am Zinnatom gebundenen Kohlenstoff, das bei  $\delta = 14,1$  ppm dem endständigen Kohlenstoffatom der Butylgruppe zugewiesen werden. Im aromatischen Bereich sind drei Signale der quartären Kohlenstoffatome ( $\delta = 131,1$ ,  $171,8$  und  $174,5$  ppm) zu finden. Der Nachweis dieser als quartäre Kohlenstoffatome erfolgt ebenfalls über <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-DEPT135-Spektrum. Zusätzlich wird im <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Signal

bei  $\delta = -43,3$  ppm beobachtet. Der Molekülpeak von **51** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 1318,0$  gefunden.

Die Herstellung von 2,5-Dibrom-7,7-bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)s **52** erfolgte mittels Bromierung von **50** mit NBS in THF.<sup>[142]</sup> Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit einem Eluentengemisch aus *n*-Hexan/DCM (4/1) wurde das Produkt **52** als Öl mit einer Ausbeute von 98 % isoliert.

Das Produkt **52** wurde u.a. per <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im aliphatischen Bereich ist das markante Aufspaltungsmuster der Octyldodecyl-Kette zu erkennen. Im Vergleich zum <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **50** ist erwartungsgemäß kein Signal im aromatischen Bereich zu beobachten. Im aromatischen Bereich des <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-DEPT135-NMR-Spektrums können im Vergleich zur Verbindung **50** drei quartäre Kohlenstoffatome ( $\delta = 130,3$ ;  $133,6$  und  $168,7$  ppm) gefunden werden. Auffallend ist die Verschiebung der Signallage für das bromsubstituierte C-Atom von  $\delta = 151,4$  ppm (Verbindung **50**) nach  $\delta = 133,6$  ppm (Verbindung **52**). Der Molekülpeak von **52** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 897,9$  gefunden.

### 3.3.2 Synthese von CPDTz-basierenden Polymeren

Zur Darstellung der alternierenden Donor/Akzeptor-Copolymere wurde 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**51**) mit den Akzeptor-Monomeren 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (**1**), 4,7-Bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**20**), 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**53**) und 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**54**) umgesetzt (Abbildung 3.6). Die Polykondensation nach Stille wurde in Gegenwart von PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und LiCl in Toluol bei 110 °C unter Argonatmosphäre innerhalb 3 Tage durchgeführt. Die Synthese der Verbindungen **1** und **20** wurden bereits im Kapitel 2.2 erläutert. Die Herstellung der Verbindungen **53** und **54** erfolgten in Analogie zur Synthese der Verbindungen **20** bzw. **21**. Dabei wurde als Zinnorganoverbindung (4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (**29**) verwendet. Die Wahl der Hexylgruppe in Position des Thiophenrings stützt auf die Arbeiten von Price *et al.*<sup>[153]</sup> Sie konnten durch Einführung der besser solubilisierenden Hexylketten in Position der Thiophenringe von Donor-Akzeptor-Polymeren eine Vergrößerung der Molekulargewichte bzw. eine Steigerung der Effizienz (von 3,85 % auf 4,31 %) von „bulk-heterojunction“-Solarzellen beobachten.<sup>[153]</sup>

Das Homopolymer Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)] (**55**, PCPDTz) wurde in einer Homopolykondensation nach Yamamoto<sup>[154, 155, 156]</sup> unter Zugabe

von Brombenzol als Endcapper, Ni(COD)<sub>2</sub> als Kupplungsreagenz, 2,2'-Bipyridyl und COD in Toluol bei 60 °C (72 h Reaktionszeit) hergestellt.

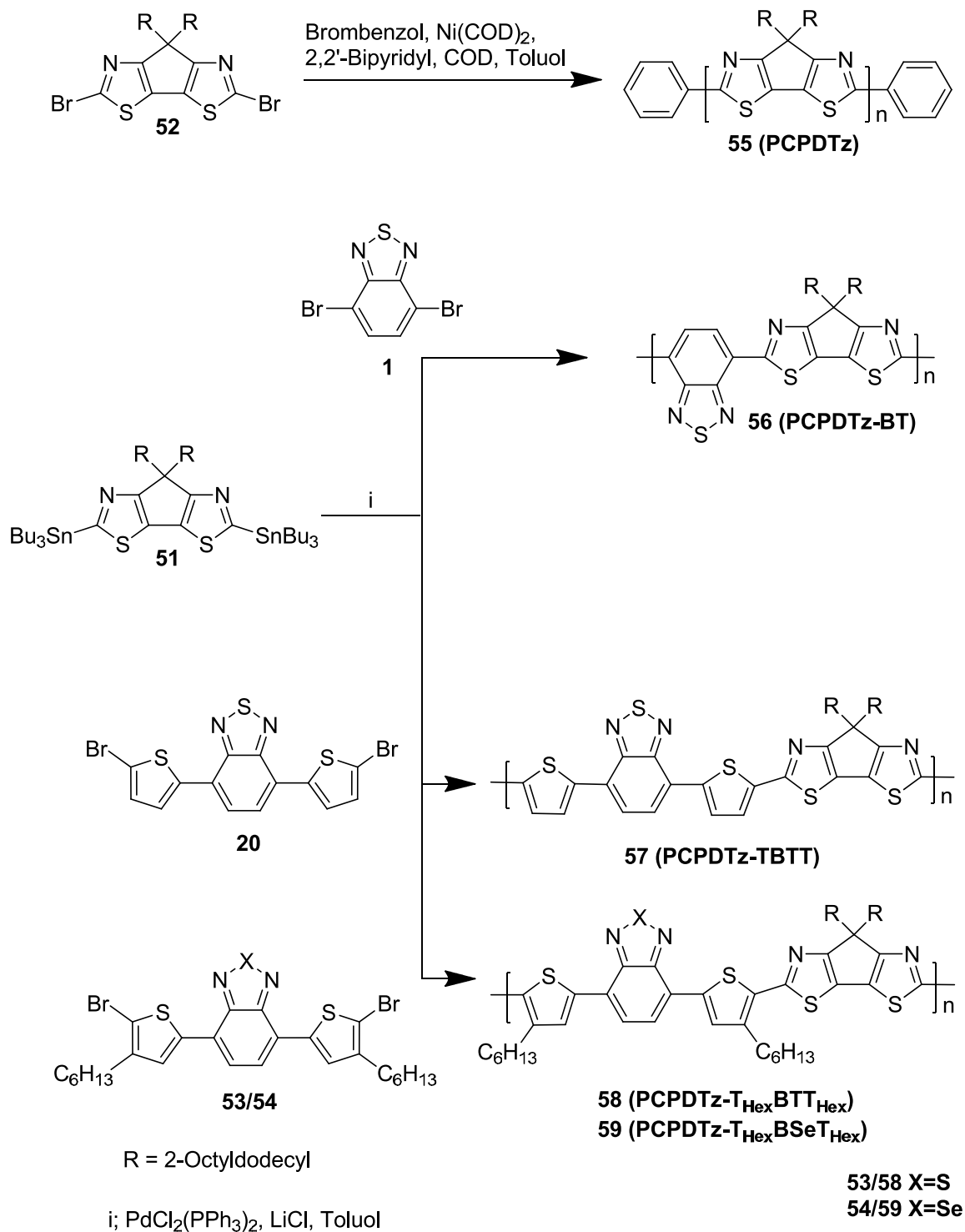


Abbildung 3.6: Syntheseschemata der CPDTz-basierenden Polymere

Die polymeren Reaktionsprodukte wurden zunächst direkt in Methanol gefällt. Die Rohpolymere wurden in Chloroform aufgenommen, mit wässriger Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat-Lösung versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt.<sup>[152]</sup> Nach Abtrennen der

organischen Phase wurden Polymere erneut in Methanol gefällt. Zur Reinigung wurden die ausgefallenen Polymere mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform extrahiert, wobei die hochmolekulare Chloroform-Fraktion weiter verwendet wurde.

Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)] (**55**, **PCPDTz**) wurde mit einer 34 %-igen Ausbeute erhalten. Im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Polymers **PCPDTz** finden sich die Signale der Protonen der Octyldodecyl-Kette bei  $\delta = 0,50 - 1,50$  und  $2,15$  ppm als breites Multiplett bzw. breites Singulett. Die Charakterisierung des Polymers **PCPDTz** mittels  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie war aufgrund der schlechten Löslichkeit des Polymers nicht möglich.

Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl-*alt*-benzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl] (**56**, **PCPDTz-BT**) wurde mit einer Ausbeute von 66 % erhalten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Copolymers **PCPDTz-BT** erscheinen die Signale der Octyldodecyl-Gruppe bei  $\delta = 0,44 - 2,00$  und  $2,26$  ppm ( $\alpha$ -Methylengruppe). Für die aromatischen Protonen der BT-Einheit wird ein breites Singulett bei  $\delta = 8,86$  ppm gefunden. Die Signale weisen ein Integralverhältnis von 39:2:1 auf, was den Erwartungen entspricht. Die Charakterisierung des Copolymers **PCPDTz-BT** mittels  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie war ebenfalls aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich.

Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl-*alt*-(bis(2-thienyl)(benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (**57**, **PCPDTz-TBTT**) wurde mit einer Ausbeute von 64 % isoliert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Copolymers **PCPDTz-TBTT** finden sich neben den Signalen der Protonen der Octyldodecyl-Kette drei Signale bei  $\delta = 7,62$ ;  $7,96$  und  $8,16$  ppm als breite Singuletts mit einem Integralverhältnis von 1:1:1. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Octyldodecyl-Gruppe zu erkennen, die teilweise überlappen. Die Signale der direkt am Aromaten gebundenen Methylengruppen erscheinen bei  $\delta = 42,2$  ppm und die des Brücken-C-Atoms bei  $\delta = 53,9$  ppm. Im aromatischen Bereich finden sich die erwarteten zehn Kohlenstoffsignale bei  $\delta = 124,0$ ;  $125,8$ ;  $126,2$ ;  $126,5$ ;  $128,5$ ;  $128,8$ ;  $141,0$ ;  $152,9$ ;  $160,1$  und  $172,4$  ppm.

Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl-*alt*-(bis(4-hexylthiophen-2-yl)(benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (**58**, **PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>**) und Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl-*alt*-(bis(4-hexylthiophen-2-yl)(benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (**59**, **PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BSe-T<sub>Hex</sub>**) wurden in Ausbeuten von 50 % bzw. 42 % erhalten. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden Polymere zeigen die Anwesenheit der Octyldodecyl- und Hexylgruppen. Zusätzlich sind

erwartungsgemäß Signale bei  $\delta = 7,92$  und  $8,05$  ppm (**58**) und  $\delta = 7,85$  und  $7,93$  ppm (**59**) im aromatischen Bereich der Spektren für beide Verbindungen zu erkennen. Für das Copolymer **PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>** konnte zudem ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Neben der Signale der Octyldodecyl- und Hexyl-Gruppen sind Signale der direkt am Aromaten gebundenen Methylengruppen bei  $\delta = 42,0$  ppm und die des Brücken-C-Atoms bei  $\delta = 53,5$  ppm zu erkennen. Im aromatischen Bereich finden sich die erwarteten zehn Kohlenstoffsignale bei  $\delta = 122,2; 125,8; 128,7; 131,5; 134,1; 139,0; 142,9; 152,8; 159,2$  und  $171,3$  ppm.

### 3.3.3 GPC-Untersuchungen der CPDTz-basierenden Polymere

Die Molekulargewichte der **CPDTz**-basierenden Polymere wurden mittels GPC in THF (**PCPDTz**, **PCPDTz-BT** und **PCPDTz-TBTT**) bzw. in Trichlorbenzol ( $135\text{ }^\circ\text{C}$ ) (**PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>** und **PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>**) als Eluenten bestimmt (Tabelle 8).

Polymer	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	PD
<b>PCPDTz</b>	32.400	89.800	2,8
<b>PCPDTz-BT</b>	14.300	22.200	1,6
<b>PCPDTz-TBTT</b>	12.000	18.600	1,6
<b>PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub></b>	11.100	21.000	1,9
<b>PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub></b>	10.400	21.400	2,1

Tabelle 8: Molekulargewichte und Polydispersitäten (PD) der **CPDTz**-basierenden Polymere

Die mittels Yamamoto-Kupplung erzielbaren Molekulargewichte (bei **PCPDTz**) liegen typischerweise erheblich höher als die bei der Darstellung vergleichbarer Verbindungen mittels Pd-katalysierter Kupplungsreaktionen.<sup>[157]</sup> Der Einbau von zusätzlichen Thiophen-spacern in **PCPDTz-TBTT** führt zu einer schlechteren Löslichkeit des Polymers, was sich in etwas geringeren Molekulargewichten widerspiegelt. Hierbei liegen die Molekulargewichte des **PCPDTz-TBTTs** ( $\bar{M}_n = 12.000$  g/mol,  $\bar{M}_w = 18.600$  g/mol) etwas niedriger als die Molekulargewichte von **PCPDTz-BT** ( $\bar{M}_n = 14.300$  g/mol,  $\bar{M}_w = 22.200$  g/mol). Die Polymere **PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>** und **PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** weisen ähnliche Molekulargewichte auf.

## 3.4 Ionisierungspotentiale der CPDTz-basierenden Polymere

Die Ionisierungspotentiale der **CPDTz**-basierenden Polymere wurden mittels Photoelektronenspektroskopie (AC-2 von Riken Keiki) gemessen. Diese Methode erlaubt die

Messung der Ionisierungspotentiale sehr einfach unter gewöhnlichen Umgebungsbedingungen. Dagegen erfolgen die UPS-Messungen unter Ultrahochvakuumbedingungen.

Tabelle 9 fasst die Ionisierungspotentiale der CPDTz-Polymere zusammen.

Polymer	HOMO (AC-2) [eV]
PCPDTz	5,40
PCPDTz-BT	5,40
PCPDTz-TBTT	5,39
PCPDTz-T <sub>Hex</sub> BTT <sub>Hex</sub>	5,29
PCPDTz-T <sub>Hex</sub> BSeT <sub>Hex</sub>	5,20

Tabelle 9: Ionisierungspotentiale der CPDTz-basierenden Polymere

Alle Polymere weisen Ionisierungspotentiale unter 5 eV auf, was eine gute Stabilität der synthetisierten Verbindungen gegenüber Luftsauerstoff verspricht. Beim Vergleich der HOMO-Energieniveaus von PCPDTz-BT (5,40 eV) und PCPDTBT (4,90)<sup>[158, 159]</sup> ist die erwartete Erniedrigung des HOMO-Energieniveaus zu beobachten, was auf den Einbau der Stickstoffatome im CPDTz-Baustein zurückzuführen ist.

### 3.5 Optische Eigenschaften

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der CPDTz-Polymere wurden sowohl im Film als auch in Lösung (Chloroform) aufgenommen (Abbildung 3.7).

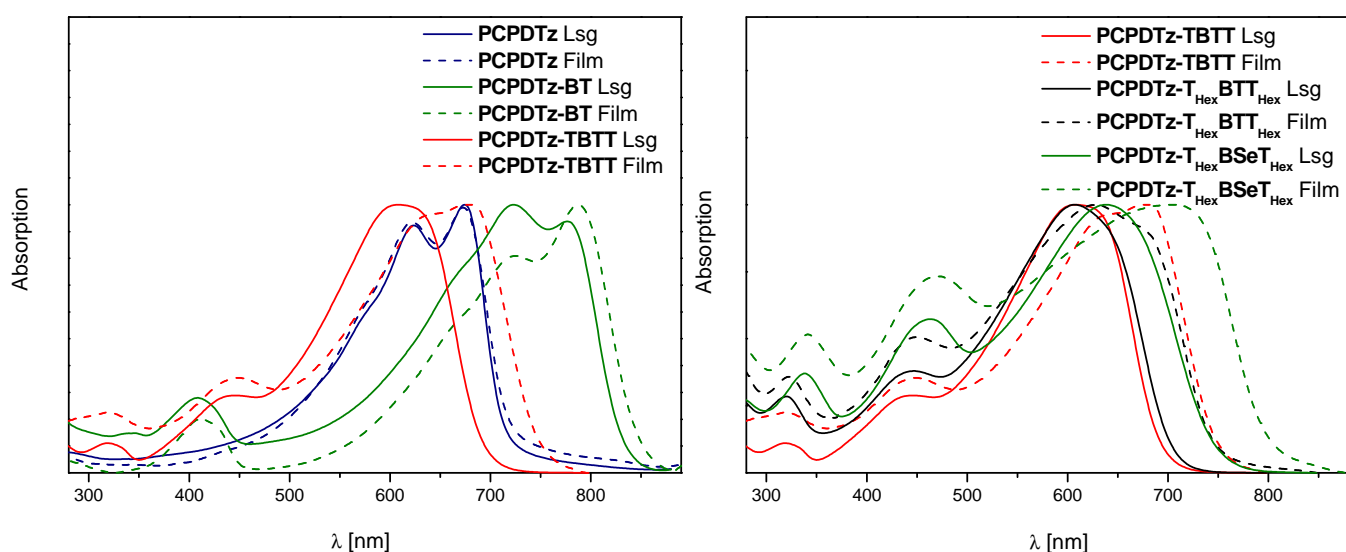
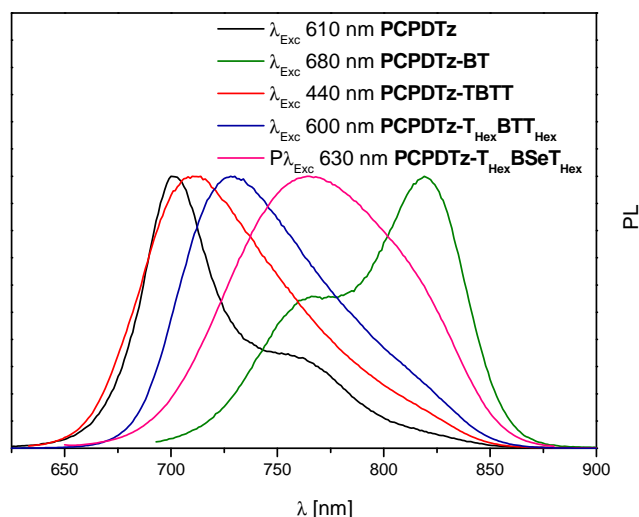


Abbildung 3.7: UV/Vis-Spektren von PCPDTz, PCPDTz-BT und PCPDTz-TBTT im Film und in Lösung (Chloroform) (links); UV/Vis-Spektren von PCPDTz-TBTT, PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub> und PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub> im Film und in Lösung (Chloroform) (rechts)



Alle Polymere zeigen in den UV/Vis-Spektren intensive und breite Absorptionsbanden im langwelligen Bereich. Die UV/Vis-Spektren von **PCPDTz** sind in Lösung (Chloroform) und im Film fast identisch und zeigen ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 675$  bzw. 673 nm. Die Abwesenheit der Verschiebung zwischen Lösung und Film führt zur Annahme, dass im Festkörper keine intermolekulare Ordnung vorliegt. Die Absorptionsmaxima sind gegenüber dem Absorptionsmaximum des **PCPDTs** (566 nm für  $\bar{M}_n = 9.000$  g/mol und  $\bar{M}_w = 16.300$  g/mol)<sup>[160]</sup> bathochrom verschoben. Außerdem treten im UV/Vis-Spektrum von **PCPDTz** sowohl in Lösung als auch im Film feinstrukturierte Absorptionsspeaks auf, was auf sehr definierte, weitgehend planare  $\pi$ -Elektronensysteme der konjugierten Hauptkette hinweist. Das UV/Vis-Spektrum von **PCPDT** zeigt dagegen nur ein unstrukturiertes, langwelliges Absorptionsmaximum.<sup>[160]</sup> Eine bathochrome Verschiebung der PL-Maxima - 639 nm (**PCPDT**)<sup>[160]</sup> bzw. 701 nm (**PCPDTz**) - wird ebenfalls beobachtet.

Aus dem Vergleich der UV/Vis- und PL-Spektren (*Abbildung 3.7* und *Abbildung 3.8*) der alternierenden Donor/Akzeptor-Polymere **PCPDTz-BT** und **PCPDT-TBTT** wird deutlich, dass das langwellige Absorptionsmaximum des **PCPDTz-BT** ein deutlich langwelligeres Absorptionsmaximum aufweist als **PCPDT-TBTT**, was auf einen stärker ausgeprägten Donor-Akzeptor-Charakter schließen lässt. Weiterhin lässt sich aus den UV/Vis-Spektren von **PCPDTz-BT** in Lösung und im Film (bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande) auf eine Aggregation im Festkörper schließen.



**Abbildung 3.8:** PL-Spektren der CPDTz-Polymere in Lösung (Chloroform)

Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren (*Abbildung 3.7*) der alternierenden Donor/Akzeptor-Polymere **PCPDTz-TBTT** und **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>** fällt auf, dass die Absorptionsverhalten

der Polymere in Lösung und im Film nahezu identisch sind. Interessanterweise wird im PL-Spektrum (Abbildung 3.8) eine hypsochrome Verschiebung von 18 nm beim Übergang von **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>** zu **PCPDTz-TBTT** beobachtet; eventuell verhindern die Hexylsubstituenten eine weitgehende Planarisierung des angeregten Zustands.

Die UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>** und **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** (Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8) zeigen eine erwartete bathochrome Verschiebung beim Übergang von **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>** zu **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>**. Diese ist auf eine größere Aufspaltung der HOMO- und LUMO-Energieniveaus im Donor-Akzeptorsystem (siehe Abbildung 1.9) im Selen-basierten Copolymer zurückzuführen.

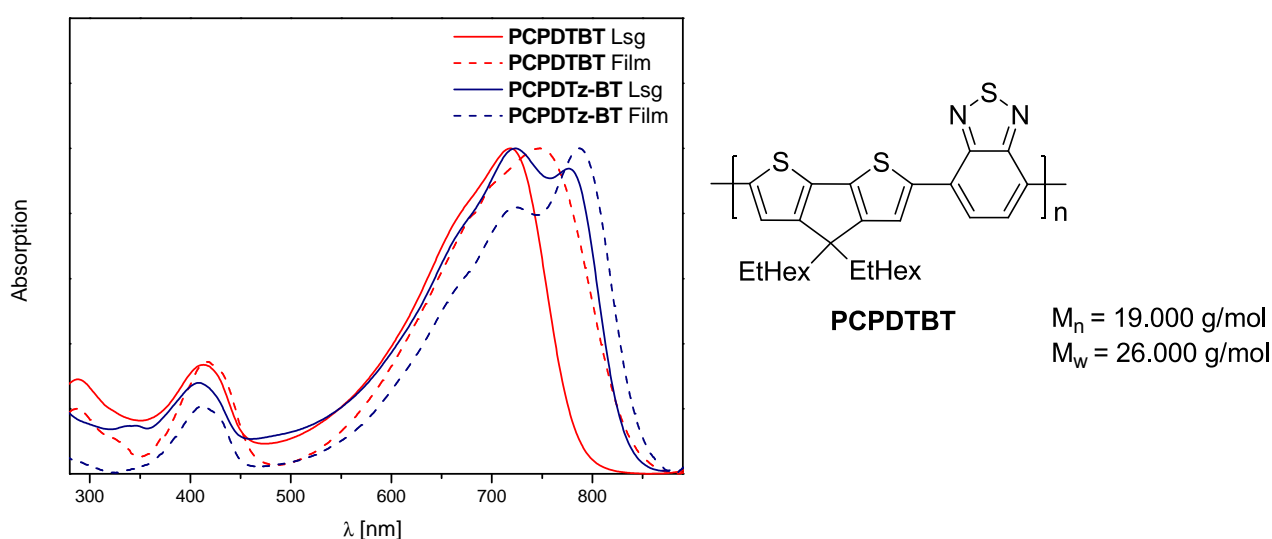


Abbildung 3.9: UV/Vis-Spektren von **PCPDTz-BT** und **PCPDTBT** im Film und in Lösung (Chloroform)

Polymer	$\lambda_{\max, \text{langw.}}^{\text{Abs}}$ [nm] <sub>Film</sub>	$\lambda_{\max, \text{langw.}}^{\text{Abs}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$\lambda_{\max}^{\text{PL}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$E_g^{\text{opt}}$ [eV] <sub>Film</sub>
<b>PCPDTz</b>	622, 673	623, 675	701	1,72
<b>PCPDTz-BT</b>	722, 787	723, 777	820	1,46
<b>PCPDTBT</b> <sup>[‡, S. 57]</sup>	747	718	794	1,49
<b>PCPDTz-TBTT</b>	680	607	710	1,66
<b>PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub></b>	628	607	728	1,66
<b>PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub></b>	704	638	764	1,55

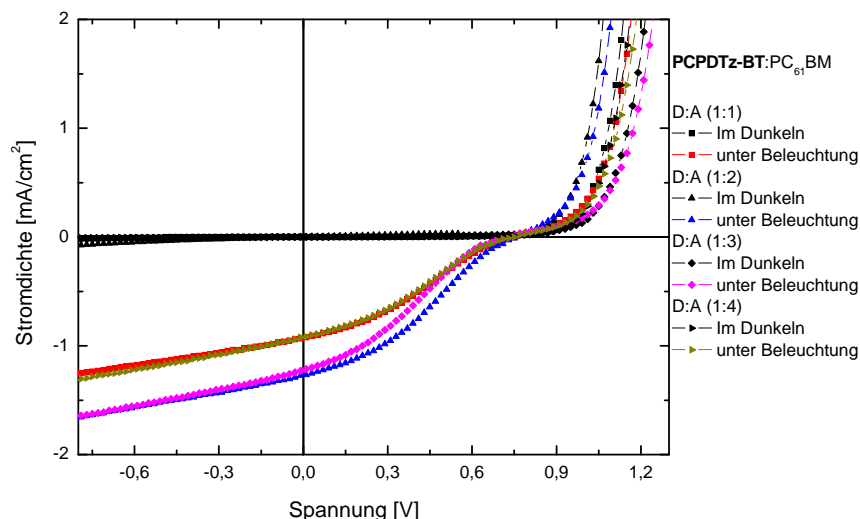
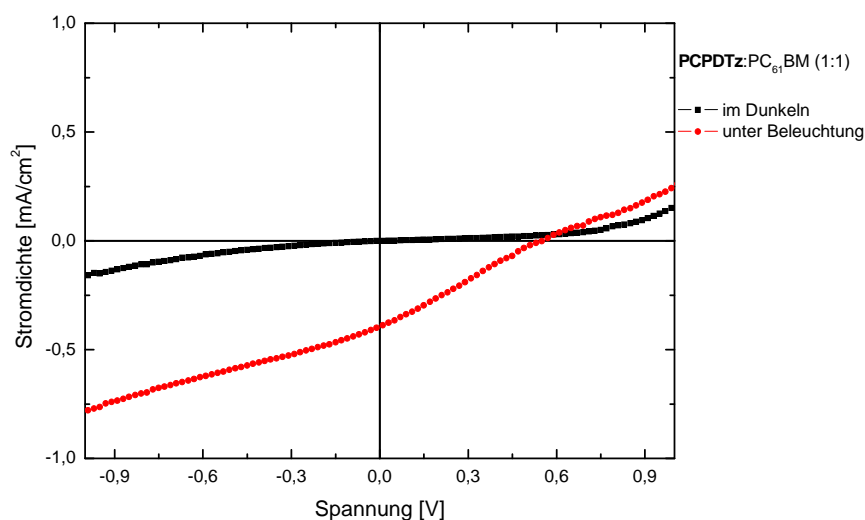
Tabelle 10: Optische Eigenschaften der CPDTz-basierenden Polymere und von **PCPDTBT** (rot)

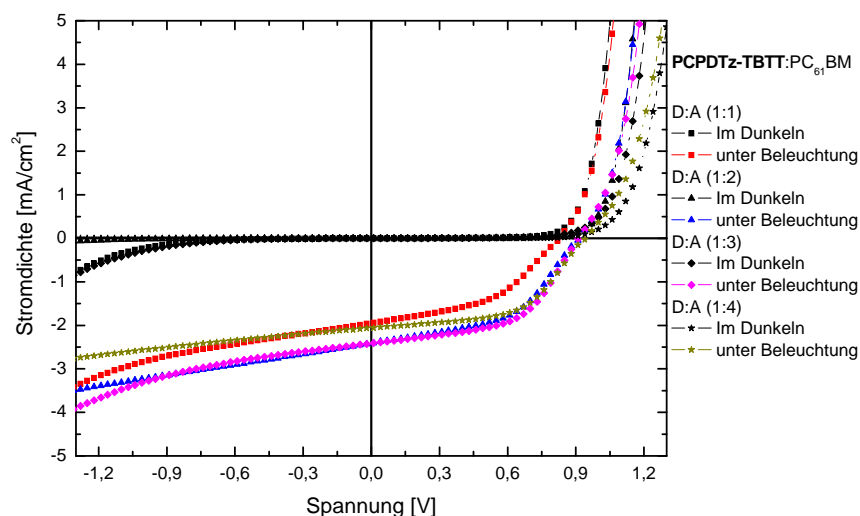
Beim Vergleich der UV/Vis-Spektren von **PCPDTz-BTs** und **PCPDTBT**, sowohl im Film als auch in Lösung, ist jeweils eine bathochrome Verschiebung beim Übergang zum **CPDTz-**

Copolymer zu erkennen (Abbildung 3.9). Tabelle 10 zeigt zusammengefasst die optischen Eigenschaften der CPDTz-basierten Polymere. Die optischen Daten von PCPDTBT sind als Vergleich mit aufgenommen.

### 3.6 OPV-Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus Untersuchungen zu BHJ-Solarzellen mit PCPDTz, PCPDTz-BT oder PCPDTz-TBTT als Donorkomponente beschrieben. Die Erforschung der neuen Materialien hinsichtlich des Einsatzes in BHJ-Bauelementen wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. P. Heremans (IMEC, Leuven, Belgien) durchgeführt. Dabei wurden die CPDTz-Polymere mit dem Elektronenakzeptor PC<sub>61</sub>BM vermischt und als aktive Schicht in BHJ-Solarzellen untersucht. Die Schichtdicke der aktiven Schicht in allen Bauelementen betrug ca. 75 nm. Die Struktur der BHJ-Bauelemente war Glas/ITO/-PEDOT:PSS/aktive Schicht/Ca-Ag.





**Abbildung 3.10:** Strom-Spannungskennlinien der „bulk-heterojunction“-Solarzellen aus Donor/ $PC_{61}BM$ -Systemen (Donor: **PCPDTz**, **PCPDTz-BT** oder **PCPDTz-TBTT**). Die Prozessierung erfolgte durch „spincoating“ aus *o*-Dichlorbenzol-Lsg.

Abbildung 3.10 stellt die IV-Kennlinien der „bulk-heterojunction“-Solarzellen vor, die in der aktiven Schicht als Donorkomponenten die Polymere **PCPDTz**, **PCPDTz-BT** oder **PCPDTz-TBTT** enthalten. Das Bauelement mit **PCPDTz** als Donor führt zu einer sehr geringen Effizienz von nur 0,05 % (Füllfaktor 22,7 %; siehe *Tabelle 11*). Die Bauelemente mit den alternierenden Copolymeren liefern Effizienzen zwischen 0,20 und 1,20 %. Ein Grund für die bisher recht niedrige Effizienz (0,20-0,30 %) der Bauelemente mit **PCPDTz-BT** als Donorkomponente sind u.a. die niedrigen Füllfaktoren (28,0-31,0 %) und geringen Kurzschlussströme. Niedrige Füllfaktoren sind oft ein Hinweis auf einen unbalancierten Ladungstransport, der zum Aufbau von Raumladung in den Bauelementen führt.<sup>[30, 161]</sup> Außerdem können geringe Kurzschlussströme und niedrige Füllfaktoren durch schlechte Dissoziationseffizienz der Elektron-Loch-Paare<sup>[162]</sup> sowie ungünstige Morphologien der aktiven Schicht entstehen. Da das berechnete LUMO-Energieniveau des **PCPDTz-BT** nah am LUMO-Energieniveau von  $PC_{61}BM$  (-3,7 eV)<sup>[163]</sup> liegt, wurden ebenfalls Bauelemente mit **PCPDTz-BT** und  $PC_{71}BM$  (tieferliegendes Energieniveau) mit und ohne Zusatz von 1,8-Octandithiol als Prozessierungsadditiv in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. V. Dyakonov (Universität Würzburg) untersucht. Der Austausch von  $PC_{61}BM$  gegen  $PC_{71}BM$  führte jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung der Bauelementeffizienz. Die Effizienzen der Bauelemente auf der Basis von **PCPDTz-TBTT** liegen im Bereich von 0,73-1,20 %, verbunden mit höheren Füllfaktoren (45,6-57,7 %). Eine Variation der löslichkeitsvermittelnden Seitenketten und des Molekulargewichts der Polymere sowie die Verwendung

unterschiedlicher Lösemittelgemische sollen in weiterführenden Experimenten zu einer Optimierung der Blendmorphologie führen. *Tabelle 11* zeigt zusammengefasst die elektrischen Parameter der **CPDTz**-basierenden BHJ-Solarzellen.

Aktive Schicht	V <sub>OC</sub> [V]	J <sub>SC</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
<b>PCPDTz/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/1)	0,55	0,40	22,7	0,05
<b>PCPDTz-BT/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/1)	0,73	0,93	30,0	0,20
<b>PCPDTz-BT/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/2)	0,76	1,28	31,0	0,30
<b>PCPDTz-BT/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/3)	0,73	1,23	28,0	0,25
<b>PCPDTz-BT/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/4)	0,75	0,93	30,0	0,30
<b>PCPDTz-TBTT/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/1)	0,83	1,96	45,6	0,73
<b>PCPDTz-TBTT/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/2)	0,92	2,42	50,5	0,90
<b>PCPDTz-TBTT/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/3)	0,91	2,42	53,8	1,20
<b>PCPDTz-TBTT/PC<sub>61</sub>BM</b> (1/4)	0,94	2,08	57,7	0,93

*Tabelle 11: Elektrische Parameter der CPDTz-basierenden BHJ-Solarzellen*

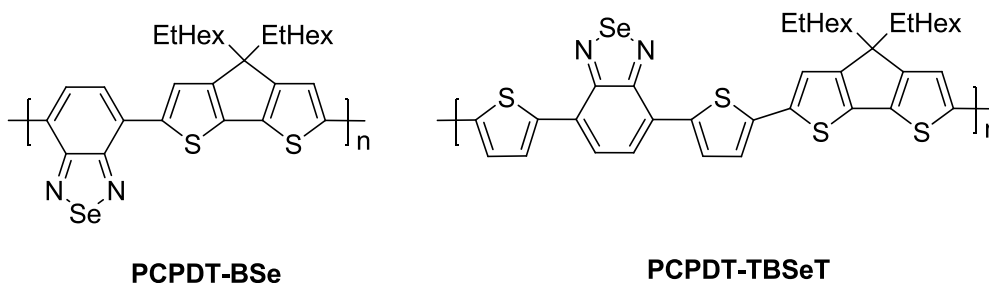
### 3.7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Herstellung neuartiger, **CPDTz**-basierender Polymere und Copolymere vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass der Ersatz des Donors **CPDT** durch einen stickstoffhaltigen **CPDTz** in der Kombination mit der Benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-Einheit **BT** zu einer Erniedrigung des HOMO-Energieniveaus um 0,5 eV führt. Die Polymere **PCPDTz**, **PCPDTz-BT** und **PCPDTz-TBTT** wurden mit bisher mäßigem Erfolg als Donorkomponenten in BHJ-Solarzellen eingesetzt. Das beste Ergebnis lieferte das **PCPDTz-TBTT/PC<sub>61</sub>BM**-System (1/3) mit der Effizienz von 1,20 %. Strategien für die Verbesserung der Bauelemente und eine Optimierung der Blendmorphologie sind eine Variation der löslichkeitsvermittelnden Seitenketten sowie der Erhöhung der Molekulargewichte der Polymere sowie die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittelgemische und Additive. Zusammenfassend wurde eine neue Klasse an Donor/Akzeptor-Copolymeren entwickelt, die aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften für Anwendungen in organischen Solarzellen potentiell interessant ist.

## 4 Alternierende Copolymere auf der Basis von Benzo[c]-[1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl-Einheiten

### 4.1 Einleitung und Motivation

Häufig verwendete Ansätze zur Erzeugung der Materialien mit einer kleinen Bandlücke wurden schon im *Kapitel 1.2.5* erläutert. Eine der verwendeten Strategien basiert auf dem Donor-Akzeptor-Konzept (D-A-Konzept), wo ein intramolekularer „charge transfer“ entlang der Kette mit alternierenden elektronenreichen und elektronenarmen Bausteinen stattfindet.<sup>[47, 48, 49, 164, 165, 166]</sup> Benzothiadiazol-Derivate haben sich als vielversprechende Akzeptoreinheiten in D-A-Systemen erwiesen, die aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften in „low bandgap“-Copolymeren für OPV- und OLED-Bauelemente Anwendung finden.<sup>[167, 168]</sup> Der Ersatz des Schwefelatoms durch ein Selenatom führt zur Klasse der sog. Benzoselenadiazol-Copolymere. Da das Selenatom im Vergleich zum Schwefelatom einen größeren Radius und eine geringere Elektronegativität aufweist, resultiert eine weitere bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptions- und Emissionsbanden.<sup>[124, 169]</sup> Als elektronenreiche Donorbausteine der D-A-Copolymere eignen sich 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl-Einheiten **CPDT** besonders gut. Diese besitzen eine koplanare Struktur mit der Möglichkeit, die löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen am Brückenkohlenstoff variieren zu können.<sup>[170]</sup> Die Kombination der Benzo[c]-[1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl-Einheit und der 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl-Einheit führt zur Bildung des Copolymers **PCPDT-BSe**. **PCPDT-TBSeT** unterscheidet sich von **PCPDT-BSe** durch zwei zusätzliche Thiophen-Spacereinheiten. Die chemischen Strukturen von **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** sind in *Abbildung 4.1* dargestellt.



*Abbildung 4.1:* Chemische Strukturen von **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT**

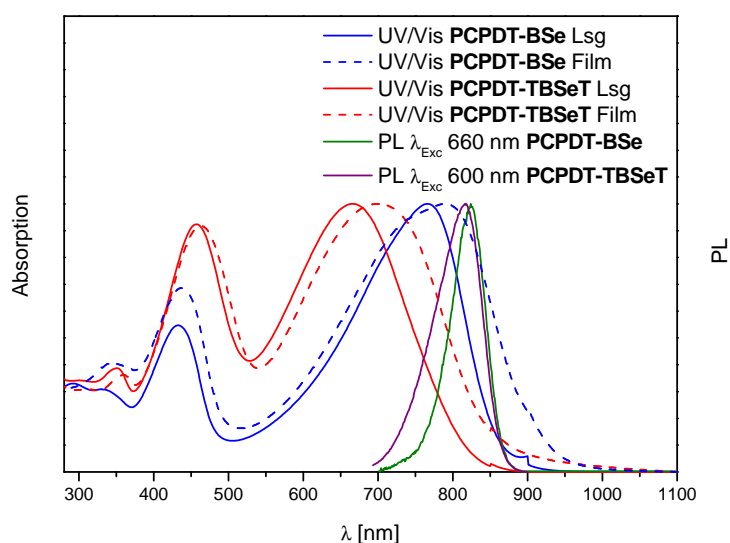
Die Synthesen der beiden Verbindungen **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** wurden schon von Jung *et al.*<sup>[171]</sup> bzw. Yilmaz *et al.*<sup>[119]</sup> vorgestellt und werden daher im Folgenden nicht näher beschrieben.

In diesem Kapitel werden dagegen Anwendungen der selenbasierenden D-A-Polymere **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** in NIR-OLED beschrieben; die Resultate sind im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am University College London in der Gruppe von *Prof. F. Cacialli* entstanden. Dabei stand die Optimierung der Effizienz der Bauelemente im Mittelpunkt, wobei die aktive Schicht aus konjugierten Polymeren mit größerer Bandlücke bestand. Zusätzlich wird auf die Herstellung und Charakterisierung der NIR-OLED-Bauelemente sowie auf „charge-transfer“-Prozesse in den verwendeten Blends eingegangen. Die Synthese der Copolymere **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** wurde von *Seyfullah Yilmaz* (Arbeitskreis *Prof. Dr. Scherf*, Universität Wuppertal) durchgeführt.

## 4.2 Optische Eigenschaften und GPC-Untersuchungen von PCPDT-BSe und PCPDT-TBSeT

Die Absorptions- und Emissionseigenschaften der Polymere **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** sind in *Abbildung 4.2* bzw. *Tabelle 12* aufgeführt. Wie erwartet sind die langwelligeren Absorptionsmaxima des Copolymers **PCPDT-BSe** im Vergleich zum **PCPDT-TBSeT** durch den stärkeren Donor-Akzeptor-Charakter sowohl im Film als auch in Lösung bathochrom verschoben. Bezüglich der Molekulargewichte führt die Einführung der alkylkettenlosen Thiophene aufgrund der resultierenden schlechteren Löslichkeit des Copolymers zu einer Verringerung des Molekulargewichtes.

Ein Vergleich der UV/Vis- und PL-Spektren der Copolymere **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** zeigt erwartungsgemäß eine bathochrome Verschiebung sowohl in Absorption als auch in Photolumineszenz für das selenhaltige Copolymers (*Tabelle 10* und *Tabelle 12*; siehe *Kapitel 4.1*).



**Abbildung 4.2:** UV/Vis-Spektren von **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** im Film und in Lösung (Chloroform); PL-Spektren in Lösung (Chloroform)

Polymer	$\lambda_{\max, \text{ langw. }}^{\text{Abs}}$ [nm] <sub>Film</sub>	$\lambda_{\max, \text{ langw. }}^{\text{Abs}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$\lambda_{\max}^{\text{PL}}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$E_g^{\text{opt}}$ [eV] <sub>Film</sub>
PCPDT-BSe	789	765	824	1,37
PCPDT-TBSeT	700	666	817	1,46
Polymer	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	PD	
PCPDT-BSe	18.900	31.800	1,7	
PCPDT-TBSeT	10.400	20.200	1,9	

Tabelle 12: Optische Eigenschaften und Molekulargewichte von PCPDT-BSe und PCPDT-TBSeT

### 4.3 NIR-OLED-Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der NIR-OLED-Untersuchungen für PCPDT-BSe und PCPDT-TBSeT erläutert, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. F. Cacialli (University College London, UK) entstanden sind.

#### 4.3.1 Präparation der OLED-Bauelemente

Für die Herstellung der Proben wurden die ITO-Substrate mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad vorgereinigt, mit O<sub>2</sub>-Plasma behandelt und mit einer PEDOT:PSS-Schicht bedeckt. Nach dem Tempern der Substrate bei 180 °C für 10 min wurde das in Toluol gelöste Polymergemisch (2 Gew.%) auf die PEDOT:PSS-Oberfläche aufgeschleudert. Anschließend wurden Elektroden aus Calcium und Aluminium im Vakuum aufgedampft. Alle Schritte nach dem Aufschleudern der PEDOT:PSS-Schicht erfolgten in einer Stickstoffatmosphäre. *Abbildung 4.3* zeigt einen schematischen Aufbau der NIR-OLED-Bauelemente.

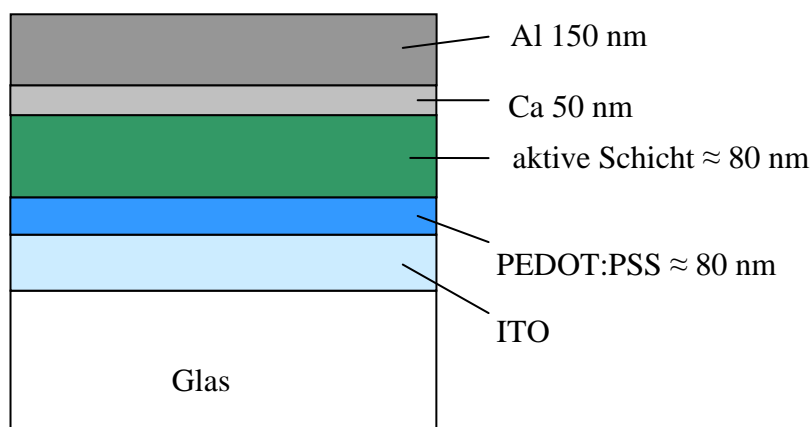


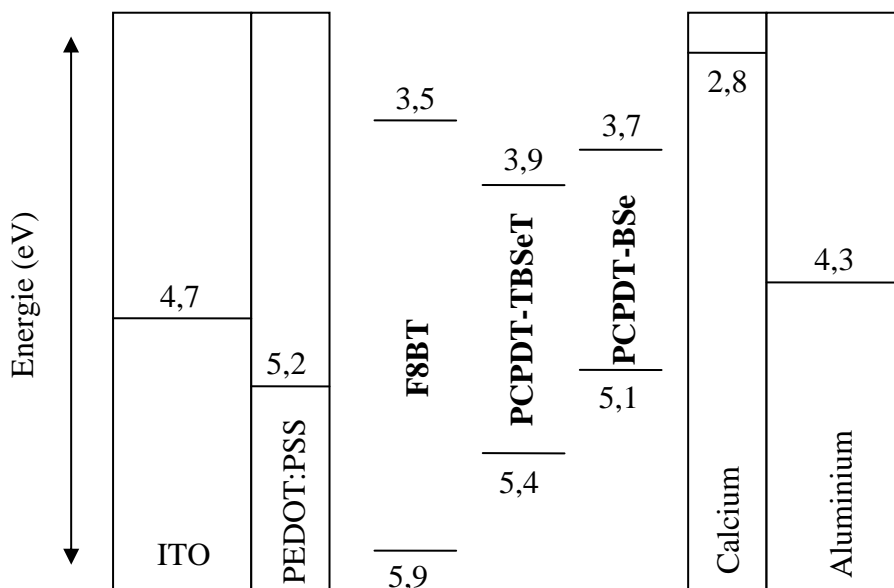
Abbildung 4.3: Struktur der NIR-OLED-Bauelemente



### 4.3.2 Ergebnisse der NIR-OLED-Untersuchungen

Die aktive Schicht der NIR-OLED-Bauelemente wurde als sogenanntes Wirt-Gast-System aufgebaut: Dabei wurden die Gast-Polymere **PCPDT-BSe** oder **PCPDT-TBSeT** mit dem Wirtspolymer Poly(9,9-di-*n*-octylfluoren-*co*-benzothiadiazol) **F8BT** vermischt und als Blend auf die PEDOT:PSS-Oberfläche aufgeschleudert.

Abbildung 4.4 zeigt die Energieniveaus der Polymere, die bei der Fabrikation der Bauelemente eingesetzt wurden. Alle drei Polymere **F8BT**, **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** besitzen LUMO-Energieniveaus unterhalb des Fermi-Niveaus von Calcium (2,8 eV), was eine leichte Elektroneninjektion erlaubt. Die HOMO-Energien von **F8BT** (5,9 eV) und **PCPDT-TBSeT** (5,4 eV) befinden sich unterhalb des Fermi-Niveaus der Anode, die HOMO-Energie von **PCPDT-BSe** (5,1 eV) etwas oberhalb. Deshalb kann auch erwartet werden, dass die „light turn-on“-Spannungen der NIR-Bauelemente niedriger sind als die für das **F8BT**-Bauelement (3,1 V) (Tabelle 13). Das wird auch für beide IR-Materialien beobachtet. Die Bauelemente mit **PCPDT-TBSeT** (1,3 V) weisen eine niedrigere „light turn-on“-Spannung als die mit **PCPDT-BSe** (2,9 V) auf.



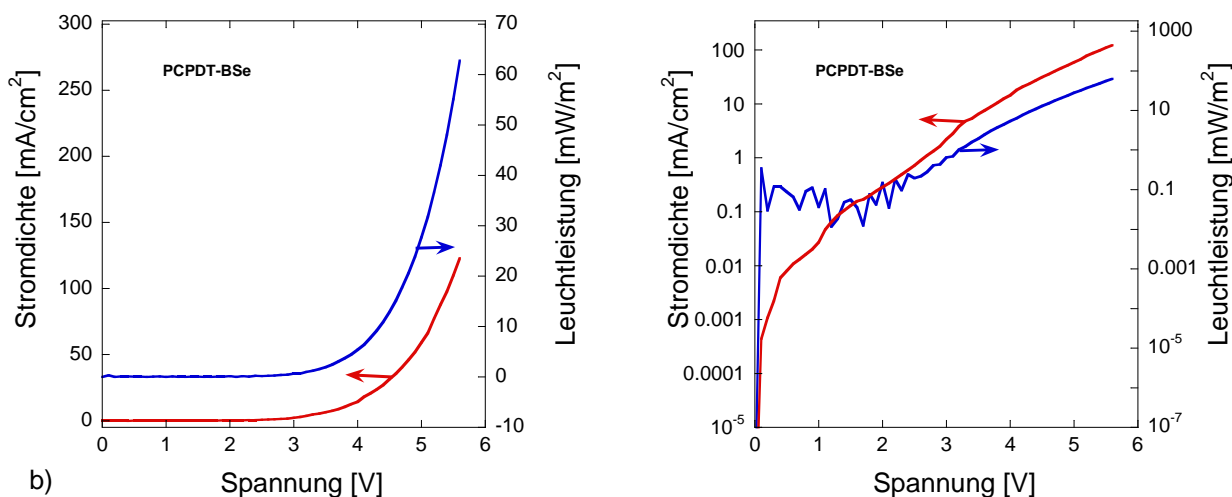
**Abbildung 4.4:** Energieniveaudiagramm der Materialien, die bei der Fabrikation der Bauelemente eingesetzt werden. ITO,<sup>[172]</sup> PEDOT:PSS,<sup>[173]</sup> F8BT,<sup>[141]</sup> Calcium<sup>[173]</sup> und Aluminium.<sup>[172]</sup> Die HOMO-Energieniveaus von **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. D. Caruana (University College London, UK) gemessen. Dabei wurden 0,05 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat-Lsg. (in Acetonitril) als Elektrolyt, Ferrocen als interner Standard und Ag/Ag<sup>+</sup> als Referenzpotential verwendet. Als Arbeitselektroden wurden eine Goldelektrode (für **PCPDT-BSe**) bzw. Kohlenstoffelektrode (für **PCPDT-TBSeT**)

eingesetzt.<sup>[174, 175]</sup> Die Energie-Werte für die LUMO-Energieniveaus wurden über die optische Bandlücke aus Tabelle 12 berechnet.

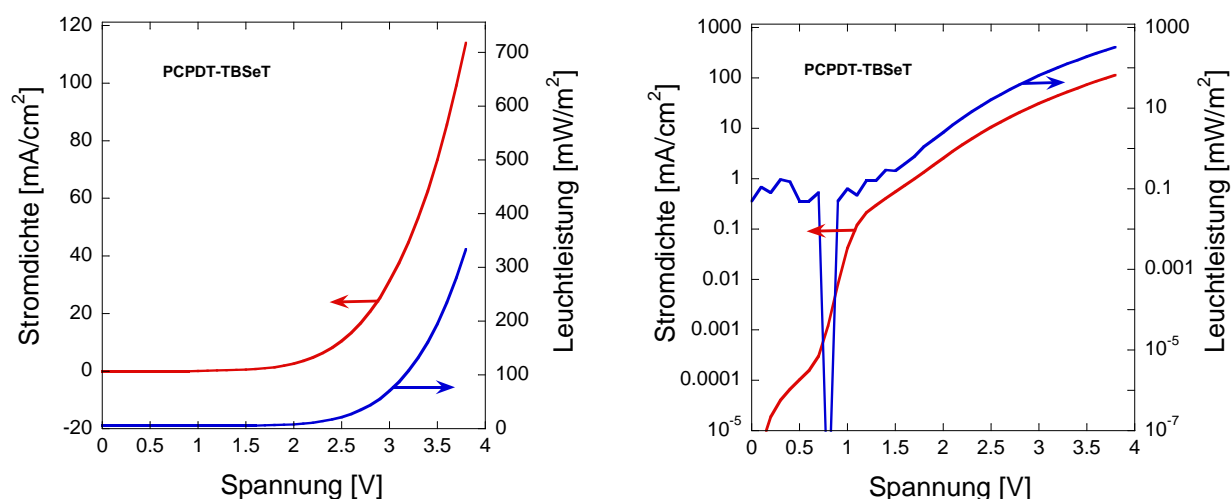
Aktive Schicht	EQE [%]	„light turn-on“- Spannung $V_{on}$ [V] @ 0,2 mW/m <sup>2</sup>	max. Leuchtleistung [mW/m <sup>2</sup> ] @ 4 mA
<b>F8BT</b>	0,49 ± 0,14	3,1 ± 0,1	2800 ± 1200
<b>PCPDT-BSe</b>	0,00036 ± 0,00007	2,9 ± 0,2	55 ± 21
<b>F8BT/PCPDT-BSe</b> (95/5)	0,14 ± 0,02	7,3 ± 0,2	1400 ± 93
<b>PCPDT-TBSeT</b>	0,026 ± 0,004	1,3 ± 0,2	410 ± 72
<b>F8BT/PCPDT-TBSeT</b> (95/5)	0,24 ± 0,02	3,0 ± 0,1	3700 ± 800

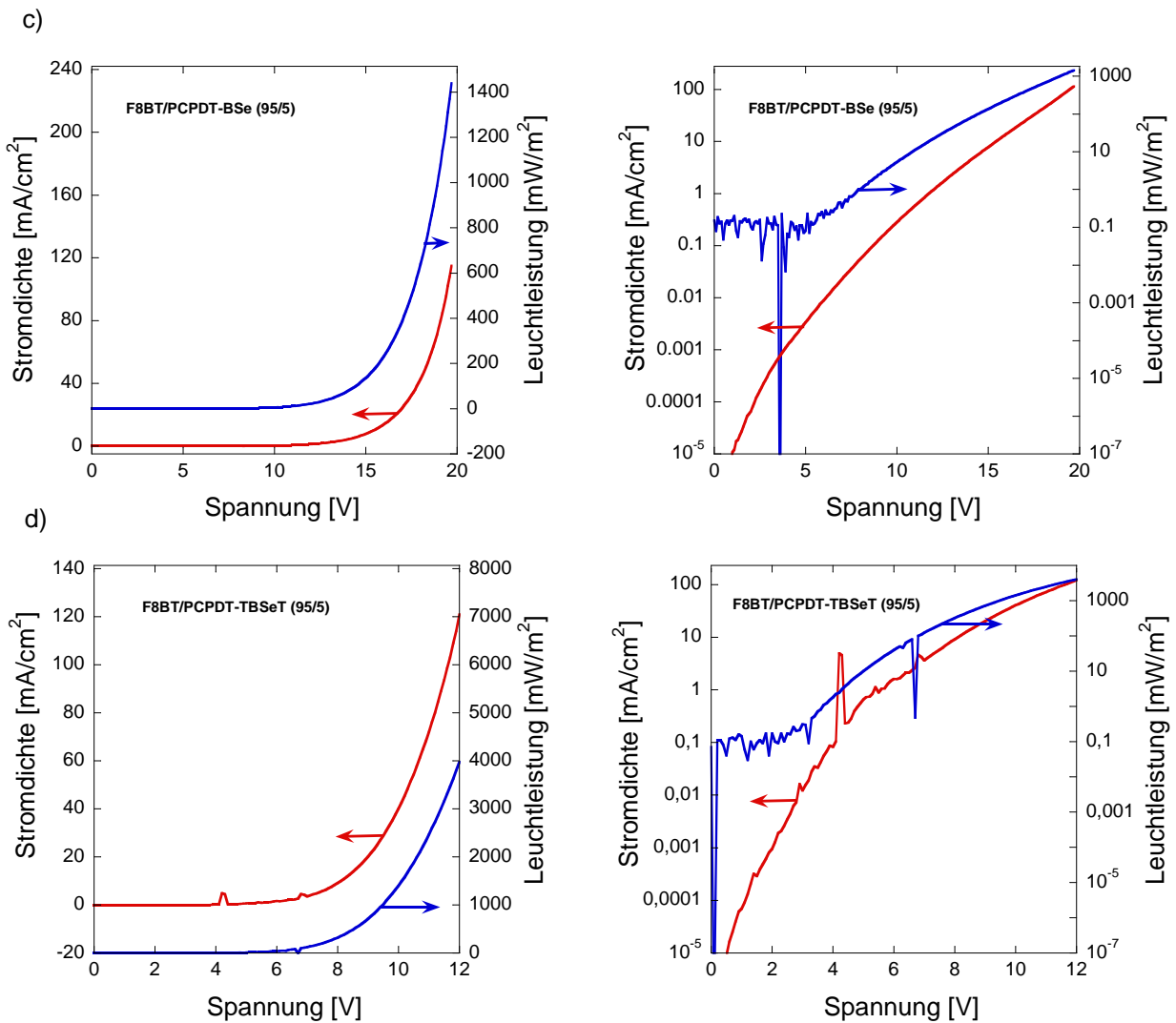
**Tabelle 13:** Elektrische Eigenschaften der Bauelemente. Die „light turn-on“-Spannung ist definiert als Spannung, bei der eine gemessene Lichtleistung von 0,2 mW/m<sup>2</sup> erreicht wird. Die maximale Leuchtleistung („max. light output“) wurde bei Strömen gemessen, die nicht größer als 4 mA (114 mA/cm<sup>2</sup>) sind.

a)



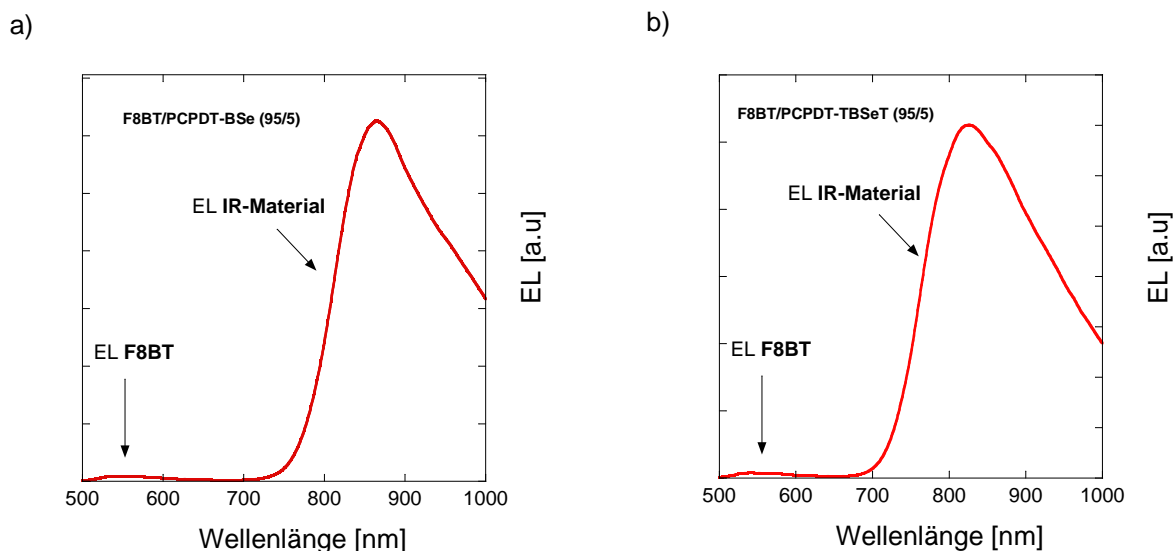
b)





**Abbildung 4.5:** IVL-Charakteristika (Strom-Spannung-Leuchtleistung-Charakteristika) von a) PCPDT-BSe-basierten Bauelementen b) PCPDT-TBSeT-basierten Bauelementen c) F8BT/PCPDT-BSe-(95/5)-basierten Bauelementen d) F8BT/PCPDT-TBSeT-(95/5)-basierten Bauelementen. Links: Lineardarstellung; rechts: Semi-log-Darstellung.

Die Stromdichten und Leuchtleistungen der Bauelemente als Funktion der Spannung sind in *Abbildung 4.5* dargestellt. Die logarithmische Darstellung dient zur besseren Erkennung der „light turn-on“-Spannung. Die IVL-Daten (Strom-Spannung-Leuchtleistung-Charakteristika) der Blend-basierten Bauelemente zeigen signifikante Verbesserung der Emissionseigenschaften gegenüber den Bauelementen aus reinem PCPDT-BSe bzw. PCPDT-TBSeT in der aktiven Schicht. *Abbildung 4.6* zeigt die Elektrolumineszenzspektren der Bauelemente. Daraus wird ersichtlich, dass für die F8BT-basierten Blends der Großteil der Emission (> 99 %) vom NIR-Material stammt. In beiden Fällen wird eine gute Ladungs/Energie-Übertragung von F8BT zum NIR-Material beobachtet.



**Abbildung 4.6:** Elektrolumineszenzspektren der NIR-OLED-Bauelemente. a) **F8BT/PCPDT-BSe**-Bauelement b) **F8BT/PCPDT-TBSeT**-Bauelement. Die Spektren wurden an einem Andor Newton-Spektrometer (bei 18 V für (a) und bei 10 V für (b)) gemessen.

Die Energieniveaus HOMO (CV) und LUMO (geschätzt mittels optischer Bandlücke) der beiden IR-Polymere liegen innerhalb der Energieniveaus von **F8BT** (Abbildung 4.4). Die NIR-Polymere agieren deshalb als „Dotiermittel“ innerhalb der Bandlücke des **F8BTs**.

Weiterhin wurde die Konzentration von **PCPDT-TBSeT** in den **F8BT/PCPDT-TBSeT**-Blends variiert. (1 %, 2 %, 5 % und 10 % (Gew.)). Dabei wurden Veränderungen der Elektrolumineszenz (EL) in Abhängigkeit von der Konzentration von **PCPDT-TBSeT** beobachtet (Abbildung 4.7). Mit Erhöhung der Konzentration von **PCPDT-TBSeT** sind eine Erniedrigung der EL-Emission des **F8BTs** und eine bathochrome Verschiebung der Emissionsbande des NIR-Materials zu sehen. Das Letztere sollte auf intermolekulare Wechselwirkungen (Aggregatbildung) zurückzuführen sein. Bei Konzentrationen  $\leq 2$  % liegt das EL-Emissionsmaximum im Bereich des Photolumineszenzmaximums des Lösungsspektrums. Das deutet an, dass bei diesen Konzentrationen das **PCPDT-TBSeT** als isoliertes Molekül vorliegt.

*Tabelle 14* fasst einige Eigenschaften der **F8BT/PCPDT-TBSeT**-basierten Bauelemente zusammen. Das Bauelement mit 2 % **PCPDT-TBSeT** zeigt dabei die höchste EL-Quantenausbeute ( $0,30 \pm 0,05$  %). Das deutet darauf hin, dass 2 % die optimale Konzentration an **PCPDT-TBSeT** zu sein scheint, bevor intermolekulare Wechselwirkungen, verbunden mit EL-Löschung, an Bedeutung gewinnen.

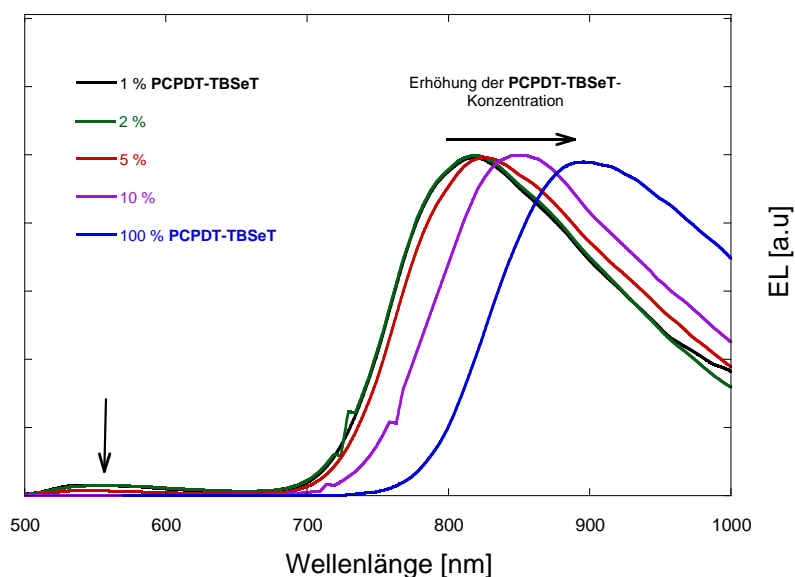


Abbildung 4.7: Einfluss der **PCPDT-TBSeT**-Konzentration auf die Elektrolumineszenz der **F8BT/PCPDT-TBSeT**-Bauelementen

Konzentration von PCPDT-TBSeT	EQE [%]	$\lambda_{\max}^{\text{EL}}$ [nm]
1 %	$0,19 \pm 0,03$	816
2 %	$0,30 \pm 0,05$	816
5 %	$0,24 \pm 0,02$	824
10 %	$0,23 \pm 0,01$	851
100 %	$0,026 \pm 0,004$	895

Tabelle 14: EL-Eigenschaften der **F8BT/PCPDT-TBSeT**-basierten Bauelemente in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Blends

**F8BT/PCPDT-TBSeT**-Blends (Filme durch „spincoating“ aus Toluol (Konz. 2 Gew.%) auf Kieselglas) zeigen in der Photolumineszenz einen der Elektrolumineszenz ähnlichen spektralen Trend (Abbildung 4.8). Hier tragen aber beide Komponenten (**F8BT** und **PCPDT-TBSeT**) zur Photolumineszenz bei. Die PL-Quantenausbeuten betragen  $\eta_{\text{PL}} = 4 \pm 1 \%$  für den **F8BT/PCPDT-TBSeT**-(95/5)-Blend und  $\eta_{\text{PL}} = 2 \pm 0,5 \%$  für den **F8BT/PCPDT-BSe**-(95/5)-Blend. Dabei wurde nur der NIR-Anteil berücksichtigt.

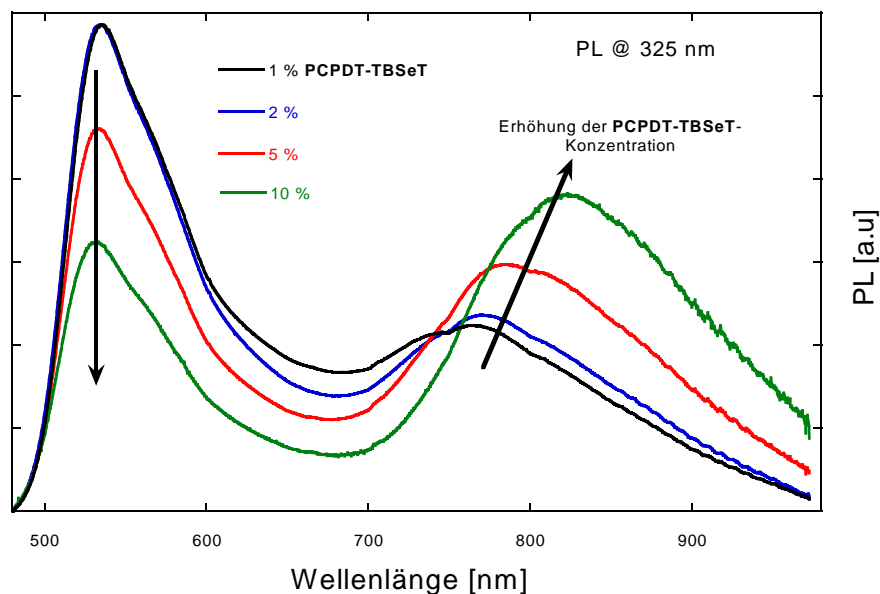


Abbildung 4.8: Einfluss der PCPDT-TBSeT-Konzentration auf die Photolumineszenzspektren von PCPDT-TBSeT/F8BT-Blends

Auch Blends mit anderen Wirtspolymeren wurden hergestellt und untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle 15 zusammengefasst. Die Elektrolumineszenzeigenschaften sind in allen Fällen schlechter als die der F8BT/PCPDT-TBSeT-Blends.

Wirt-Polymer	PCPDT-TBSeT Konzentration in [Gew. %]	EQE [%]	Emission von PCPDT-TBSeT [%]
F8BT/TFB (1/1)	5	$0,18 \pm 0,01$	70
F8BT/PFB (1/1)	5	$0,10 \pm 0,02$	62
MDMO-PPV	0	$1,09 \pm 0,10$	-
	1	$0,16 \pm 0,02$	46
	2	$0,076 \pm 0,006$	74
	3	$0,067 \pm 0,01$	78
	5	$0,038 \pm 0,02$	93
F8BT/P3HT (5 %)	0	$1,69 \pm 0,25$	-
	1	$0,16 \pm 0,03$	46
	2	$0,14 \pm 0,02$	71
	5	$0,09 \pm 0,01$	95
	10	$0,08 \pm 0,01$	99

Tabelle 15: Eigenschaften der PCPDT-TBSeT-basierenden NIR-OLED-Bauelemente mit anderen Wirtspolymeren

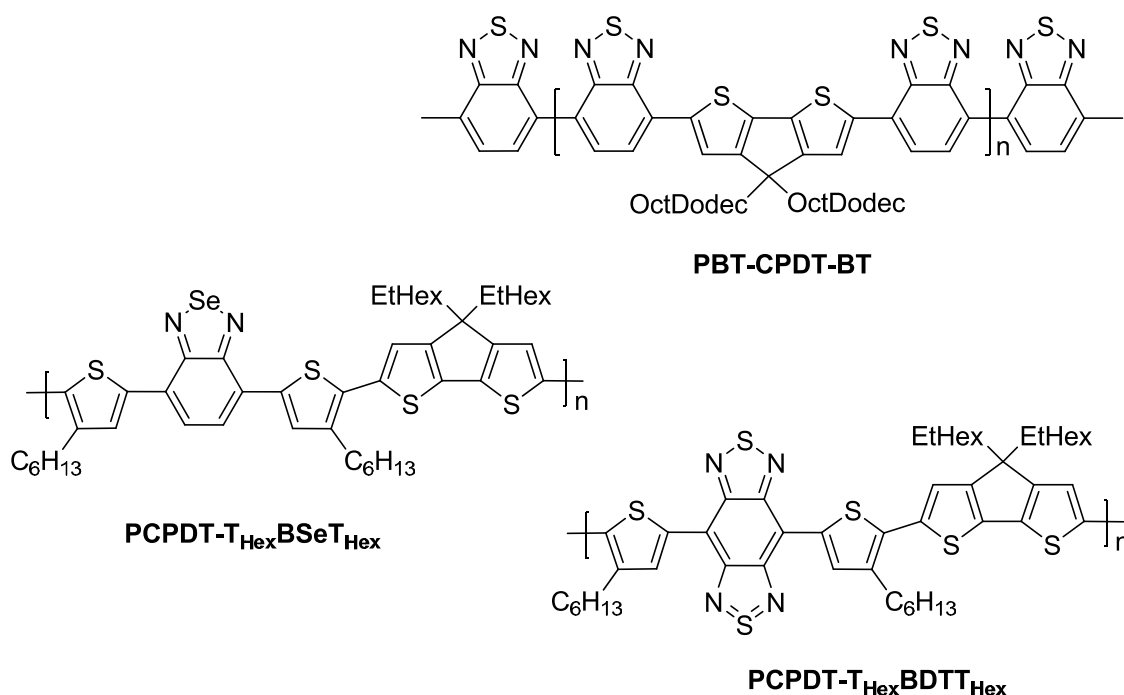
## 4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Copolymere **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** (Abbildung 4.1) auf ihre Eignung als NIR-Emitter in NIR-OLEDs untersucht. Dabei wurden die Polymere **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** sowohl ohne als auch mit Wirtspolymeren in der aktiven Schicht der NIR-emittierenden Bauelemente eingebaut. Das beste Ergebnis lieferte ein Bauelement mit einem **F8BT/PCPDT-TBSeT**-Blend (98/2), das eine EL-Quantenausbeute von  $0,30 \pm 0,05 \%$  und einen NIR-Emissionsanteil von mehr als 99 % zeigte. Für einen **F8BT/PCPDT-TBSeT**-(95/5)-Blend wurde eine PL-Quantenausbeute von  $\eta_{\text{PL}} = 4 \pm 1 \%$  ermittelt, für einen **F8BT/PCPDT-BSe**-(95/5)-Blend von  $\eta_{\text{PL}} = 2 \pm 0,5 \%$ , wobei nur der NIR-Anteil berücksichtigt wurde.

## 5 Alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere auf CPDT-Basis

### 5.1 Einleitung und Motivation

Dieses Kapitel beschreibt nun die Synthese von drei neuen **CPDT**-basierenden, alternierenden D-A-Copolymeren (*Abbildung 5.1*). Durch Einführung abgewandelter Akzeptor-Bausteine (**PBT-CPDT-BT** im Vergleich zum **PCPDTBT**) oder löslichkeitsvermittelnder Gruppen (**PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** im Vergleich zum **PCPDT-TBSeT** (*Kapitel 4*)) in die bekannten Polymerstrukturen können optische Bandlücke und HOMO-LUMO-Energieniveaus verändert werden. Die Einführung zusätzlicher Hexylgruppen in 3- bzw. 4-Positionen der Thiophen-Spacereinheiten stützt auf die Arbeiten von Price *et al.*<sup>[153]</sup> Sie konnten dadurch in D-A-Copolymeren eine Erhöhung der Molekulargewichte beobachten. Die Einführung der  $2\lambda^4\delta^2$ -Benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol-Akzeptor-Einheit soll zu einem D-A-Copolymer mit sehr niedriger Energielücke führen (**PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>**).



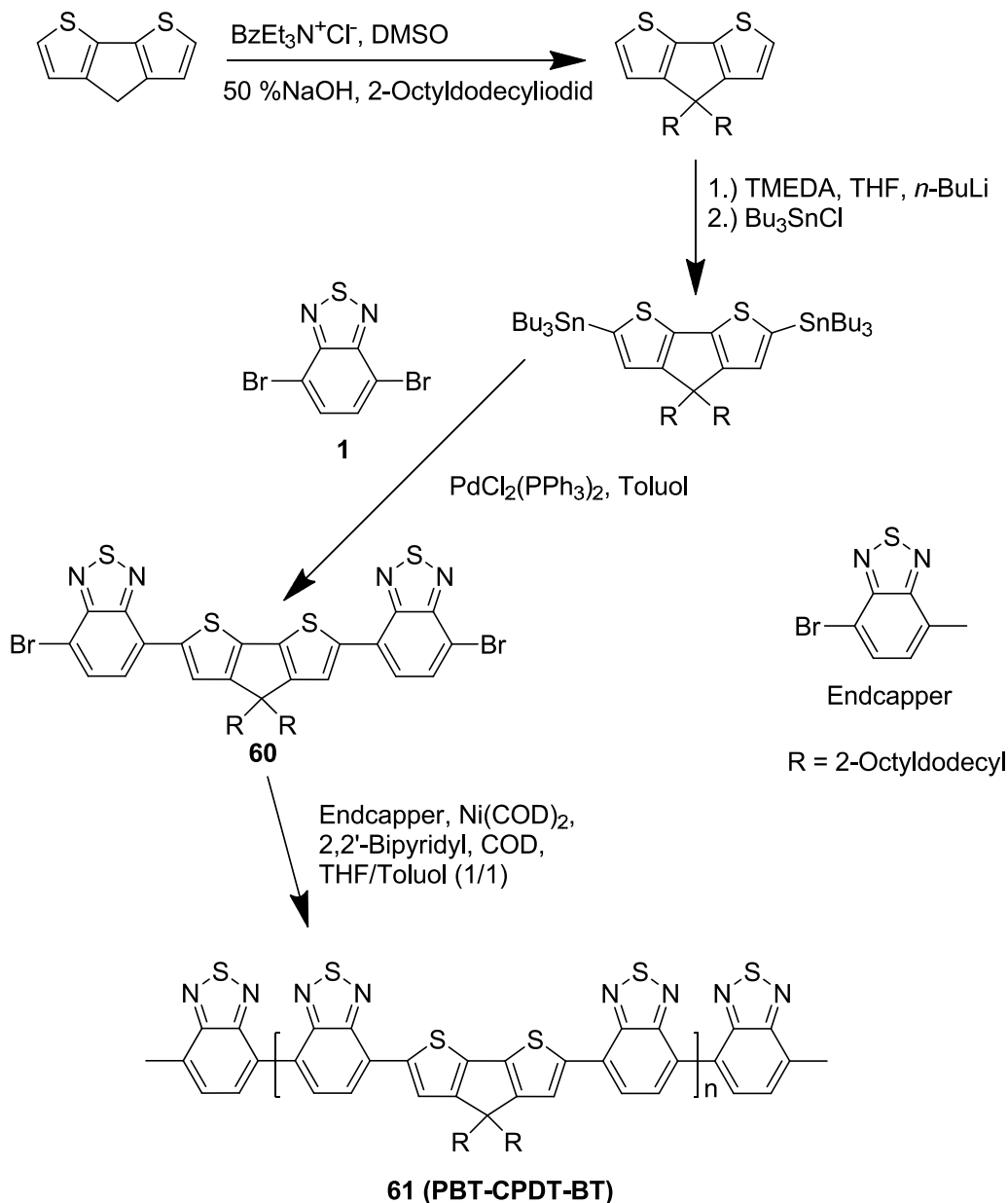
*Abbildung 5.1:* Chemische Strukturen von **PBT-CPDT-BT**, **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** und **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>**

Die Charakterisierung der Monomere erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie, der alternierenden Copolymere mittels NMR-Spektroskopie, GPC und UV/Vis- und PL-Spektroskopie. Zusätzlich wurde **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** als aktive Donor-komponente von BHJ-Solarzellen eingesetzt.



## 5.2 Synthese der Monomere und Polymere

Als Ausgangsmaterial für 7,7'-(4,4-Bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(4-bromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (**60**) wurde 4*H*-Cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen **CPDT**<sup>[†, S. 34]</sup> verwendet (Abbildung 5.2).



**Abbildung 5.2:** Syntheschema von **PBT-CPDT-BT** (Poly[4,4'-(4,4-bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)])

Zunächst wurde **CPDT** in Anlehnung an die Methode von Zhu *et al.*<sup>[152]</sup> bisalkyliert, indem es mit 9-(Iodmethyl)nonadecan (**86**) unter Zugabe von NaOH und Benzyltriethylammoniumchlorid in DMSO umgesetzt wurde. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan) vorgereinigt. Danach wurde es ohne weitere Reinigung ebenfalls in

Anlehnung an die Methode von Zhu *et al.*<sup>[152]</sup> durch Deprotonierung der alkylierten **CPDT**-Verbindung mittels *n*-Buthyllithium in Gegenwart vom *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin und anschließender Umsetzung mit Tri-*n*-butylzinnchlorid in (4,4-Bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(tributylstannan) (**87**) überführt. Sowohl das alkylierte als auch stanniierte Zwischenprodukt konnten aufgrund der ähnlichen Polaritäten der Zwischenprodukte und der eingesetzten Edukte nicht säulenchromatographisch gereinigt werden. Um Rückschlüsse über erfolgreichen Dialkylierung und Distannylierung ziehen zu können, wurde die verunreinigte Distannylverbindung (**87**) mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht. Im aromatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnte nur ein Singulett bei  $\delta = 6,86$  ppm beobachtet werden, das ein Hinweis für die Bildung der gewünschten Zwischenverbindung gibt.

Der nachfolgende Schritt war eine Stille-Kupplung mit 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**1**). Das distannylierte **CPDT** (**87**) wurde in Toluol gelöst und zu einem Gemisch aus 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**1**) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (31 mg, 44,50  $\mu$ mol) in Toluol bei 110 °C langsam zugetropft. Um Nebenreaktionen zu Oligo- und Polymeren zu unterdrücken, wurde die Verbindung **1** im siebenfachen Überschuss eingesetzt. Dabei trug die langsame Zugabe der Dibromverbindung **1** ebenfalls zur Bildung des gewünschten Monomers **60** bei. Durch die Einführung der Benzothiadiazol-Substituenten wurde eine Veränderung in der Polarität gegenüber den Edukten geschaffen, die eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit einem Eluentengemisch aus *n*-Hexan/DCM (7/3) ermöglichte. Das Produkt **60** wurde als roter Feststoff erhalten.

Das Produkt **60** konnte per <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Im aliphatischen Bereich ist das markante Aufspaltungsmuster der Octyldodecyl-Kette zu erkennen (siehe Kapitel 3.3). Zusätzlich erscheinen im aromatischen Bereich drei Signale bei  $\delta = 7,72$ ; 7,85 und 8,09 ppm mit einem relativen Integralverhältnis von 1:1:1. Die Signale bei  $\delta = 7,72$  und 7,85 ppm werden aufgrund der Aufspaltung zum Dublett mit der Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J = 7,8 Hz den Protonen der Benzothiadiazol-Einheiten zugeordnet. Das Signal bei  $\delta = 8,09$  ppm (Singulett) wird den  $\beta$ -ständigen Protonen am **CPDT** zugewiesen. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum können neben den Signalen der Octyldodecylketten die Signale der direkt am Aromaten gebundenen Methylengruppen bei  $\delta = 43,8$  ppm und die des Brücken-C-Atoms (des **CPDTs**) bei  $\delta = 53,1$  ppm beobachtet werden. Ähnliche Verschiebungen der Signale dieser Kohlenstoffatome wurden schon bei **CPDT**-basierenden Molekülen beobachtet.<sup>[88]</sup> Den Nachweis der sekundären und quartären Natur dieser Kohlenstoffatome liefert das DEPT135-Experiment. Es sind zehn Signale im aromatischen Bereich ( $\delta = 111,4$ ; 123,8; 124,4; 128,2;

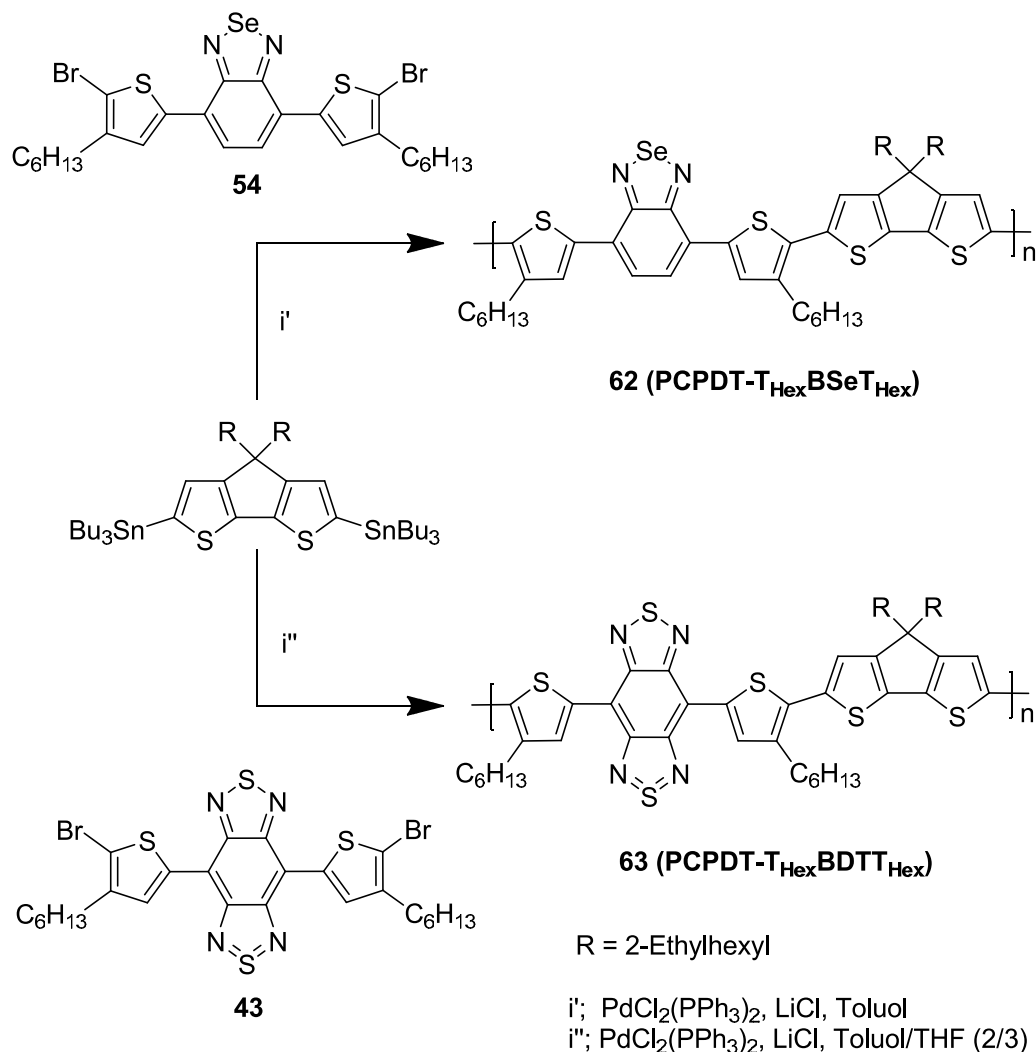
132,7; 139,5; 139,8; 151,8; 154,1 und 159,7 ppm) zu sehen. Das Signal bei  $\delta = 111,4$  ppm wird dem Kohlenstoffatom zugeordnet, das direkt an das Bromatom gebunden ist. Die Unterscheidung der tertiären ( $\delta = 123,8$ ; 124,4 und 132,7 ppm) und quartären Kohlenstoffatome erfolgt über  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT135-NMR-Spektrum. Der Molekülpeak von **60** wird im FD-Massenspektrum bei  $m/z = 1165,8$  gefunden.

Zur Herstellung des Polymers Poly[4,4'-(4,4-bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)] (**61**, **PBT-CPDT-BT**) wurde Monomer **60** in einer Reaktion nach Yamamoto<sup>[154, 155, 156]</sup> unter Zugabe von 4-Brom-7-methylbenzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol (**18**) als Endcapper, Ni(COD)<sub>2</sub> als Kupplungsreagenz, 2,2'-Bipyridyl und COD in THF/Toluol (1/1) bei 60 °C über 72 h umgesetzt. Das polymere Reaktionsprodukt wurde direkt in Methanol gefällt. Das Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen, mit wässriger Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat-Lösung versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt.<sup>[152]</sup> Nach Abtrennen der organischen Phase wurde erneut in Methanol gefällt. Zur Reinigung wurden die ausgefallenen Polymere mit Methanol, Aceton, *n*-Hexan, Ethylacetat und Chloroform extrahiert. Das gewünschte Polymer **PBT-CPDT-BT** wurde als blauer Feststoff aus der Chloroform-Fraktion in 47 %-iger Ausbeute isoliert.

Im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Polymers **PBT-CPDT-BT** finden sich die Signale der Protonen der Octyldodecyl-Kette bei  $\delta = 0,60 - 1,90$  und 2,14 ppm als breites Multiplett bzw. breites Singulett. Für die aromatischen Protonen werden drei Signale bei  $\delta = 8,10$ , 8,30 und 8,63 ppm beobachtet. Diese Signale erscheinen als breite Singulettssignale mit einem relativen Integralverhältnis von 1:1:1. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der direkt am Aromaten gebundenen Methylengruppen bei  $\delta = 44,0$  ppm und die des Brücken-C-Atoms bei  $\delta = 54,5$  ppm zu erkennen. Im aromatischen Bereich finden sich zehn Kohlenstoffsignale bei  $\delta = 123,8$ ; 124,1; 127,4; 128,2; 131,4; 139,6; 140,4; 152,7; 154,4 und 159,7 ppm.

Zur Darstellung der alternierenden Donor/Akzeptor-Copolymere **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** (**62**) und **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>** (**63**) wurde das (4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(tributylstannan)<sup>[†, S. 34]</sup> mit Akzeptor-Monomeren 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (**54**) bzw. 4,8-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)-2λ<sup>4</sup>δ<sup>2</sup>-benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]-thiadiazol (**43**) umgesetzt (Abbildung 5.3). Die Polykondensation wurde unter Zugabe von PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und LiCl über 72 h durchgeführt. Die Synthesen der Akzeptoren **43** und **54** wurden bereits in *Kapiteln* 2.2.4 bzw. 3.3.2

beschrieben. Die Aufreinigung der Polymere erfolgte wie für Polymer **PBT-CPDT-BT** beschrieben.



**Abbildung 5.3:** Syntheseschemata zu **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** (Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl-alt-(bis(4-hexylthiophen-2-yl)(benzo[c][1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)]) und **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>** (Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl-alt-(bis(4-hexylthiophen-2-yl)-((2λ<sup>4</sup>δ<sup>2</sup>-benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol)-4,8-diyl)-5,5'-diyl)])

Nach Extraktion mit Methanol, Aceton, *n*-Hexan, Ethylacetat und Chloroform wurde **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** in einer 42 %-igen Ausbeute als grüner Feststoff aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

Im aliphatischen Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des Copolymers **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** finden sich die Signale der Protonen der Ethylhexyl- und Hexylketten bei δ = 0,60 – 2,10 und 2,86 ppm als breites Multiplett bzw. breites Singulett (siehe Kapitel 2.2). Für die aromatischen Protonen werden erwartungsgemäß drei Signale bei δ = 7,10; 7,76 und

7,90 ppm beobachtet. Diese Signale erscheinen als breite Singulettssignale mit einem relativen Integralverhältnis von 1:1:1. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Ethylhexyl- und Hexylketten zu erkennen. Die Signale der direkt am Aromaten gebundenen Methylengruppen erscheinen bei  $\delta = 43,5$  ppm und die des Brücken-C-Atoms bei  $\delta = 54,4$  ppm. Im aromatischen Bereich finden sich die erwarteten elf Signale bei  $\delta = 120,6$ ; 121,5; 125,5; 127,0; 130,9; 134,5; 136,2; 137,0; 137,5; 140,1 und 158,4 ppm.

Das Polymer **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>** wurde nach Extraktion mit Methanol, Aceton, *n*-Hexan, Ethylacetat, THF und Chloroform in einer 44 %-igen Ausbeute als brauner Feststoff aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

Im aliphatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Polymers **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>** finden sich die Signale der Protonen der Ethylhexyl- und Hexylketten bei  $\delta = 0,60 - 2,25$  und 3,03 ppm als breites Multiplett bzw. breites Singulett. Für die aromatischen Protonen werden unerwartet drei Signale bei  $\delta = 7,09$ , 7,28 und 8,93 ppm beobachtet. Diese Signale erscheinen als breite Singulettssignale mit einem relativen Integralverhältnis von 1:2:2.

### 5.3 Optische Eigenschaften und GPC-Untersuchungen der CPDT-basierenden Polymere

Die Absorptionsspektren der CPDT-Polymere wurden sowohl in Chloroform als auch im Film aufgenommen. Alle Polymere zeigen in den UV/Vis-Spektren breite, intensive Absorptionsbanden im langwelligen Bereich. *Abbildung 5.4* zeigt die UV/Vis- und PL-Spektren von **PBT-CPDT-BT**. Als Vergleich sind zusätzlich die Spektren des bekannten Polymers **PCPDTBT** abgebildet. Die Einführung weiterer **BT**-Akzeptoren führt sowohl in den UV/Vis-Spektren als auch in den PL-Spektren von **PBT-CPDT-BT** im Vergleich zu den Spektren von **PCPDTBT** zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden. Eine mögliche Erklärung dafür ist der nichtplanare Aufbau der **BT-BT**-Einheit, was zu einer Verringerung der  $\pi$ -Konjugation der Hauptkette führt. Allerdings sind die optischen Bandlücken der beiden Polymere im Film nahezu identisch und liegen im Bereich von 1,5 eV (*Tabelle 16*).

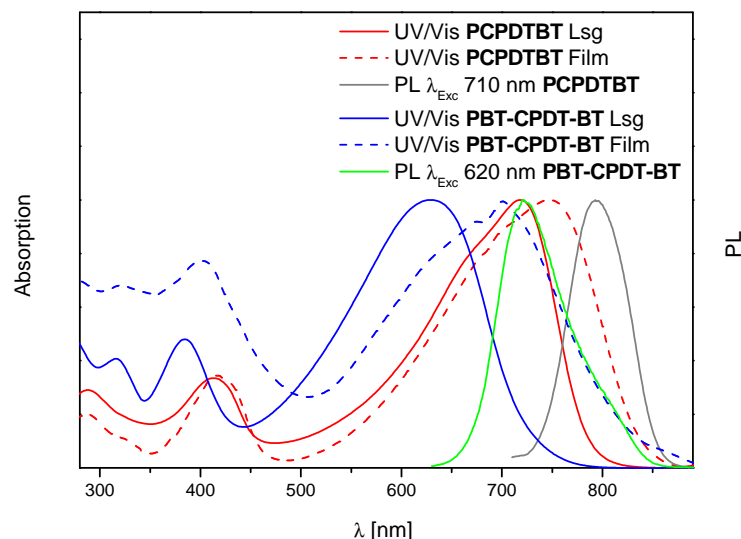


Abbildung 5.4: UV/Vis-Spektren von **PBT-CPDT-BT** und **PCPDTBT** im Film und in Lösung (Chloroform); PL-Spektren in Lösung (Chloroform)

Der Vergleich der Absorptionsspektren von **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** mit **PCPDT-TBSeT** (Abbildung 5.5) zeigt, dass die UV/Vis-Spektren von **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** im Vergleich zu den Spektren des **PCPDT-TBSeTs** sowohl im Film als auch in Lösung hypsochrom verschoben sind. Eine mögliche Erklärung könnte in der zusätzlichen Alkylsubstitution der Thiophen-Bausteine liegen, die die Planarität des Rückgrates beeinflussen und somit die Konjugation des  $\pi$ -Elektronensystems reduzieren. Die PL-Spektren von beiden Polymeren dagegen sind nahezu identisch mit  $\lambda_{\max} = 808$  (**PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>**) bzw. 817 nm (**PCPDT-TBSeT**).

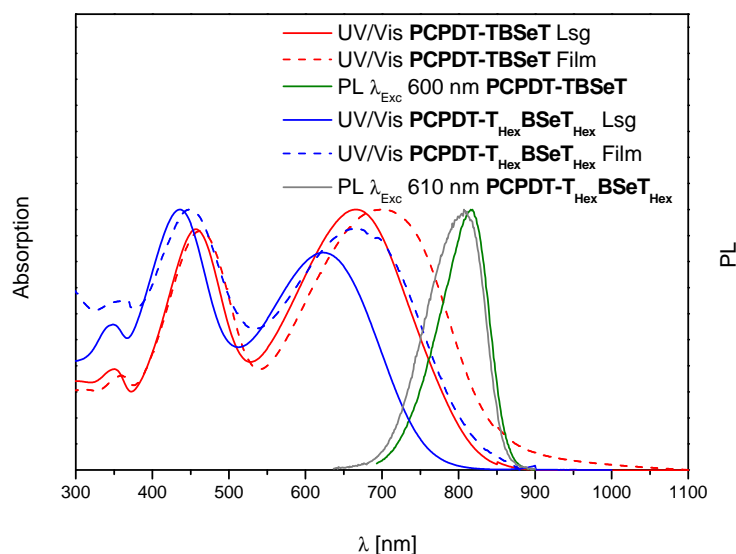


Abbildung 5.5: UV/Vis-Spektren von **PCPDT-TBSeT** und **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** im Film und in Lösung (Chloroform); PL-Spektren in Lösung (Chloroform)

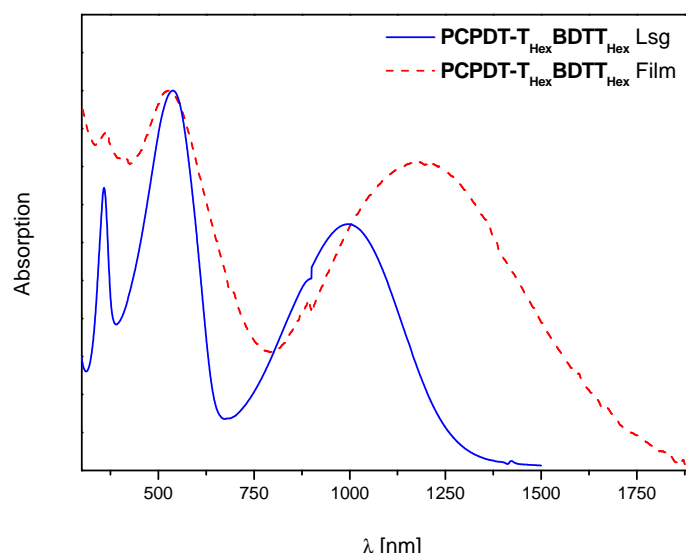


Abbildung 5.6: UV/Vis-Spektren von  $PCPDT-T_{Hex}BDTT_{Hex}$  im Film und in Lösung (Chloroform)

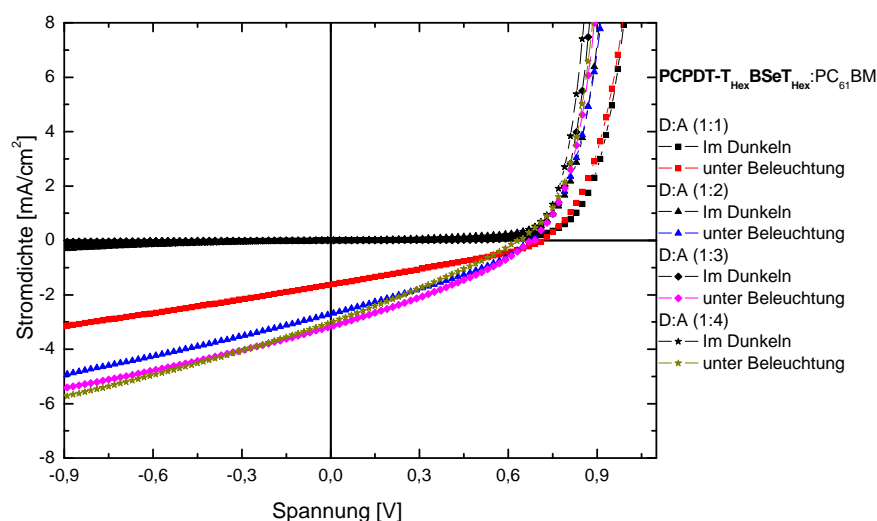
Abbildung 5.6 zeigt die UV/Vis-Spektren von  $PCPDT-T_{Hex}BDTT_{Hex}$  im Film und in Lösung. Die bathochrome Verschiebung von 186 nm beim Übergang von Lösung zum Film deuten auf intermolekulare Wechselwirkungen im Festkörper hin (optische Bandlücke von  $PCPDT-T_{Hex}BDTT_{Hex}$  im Film ca. 0,72 eV). Die Molekulargewichte der CPDT-basierenden Polymere wurden mittels GPC bei 135 °C mit Trichlorbenzol als Eluent bestimmt (Tabelle 16).

Polymer	$\lambda_{max, langw.}^{Abs}$ [nm] <sub>Film</sub>	$\lambda_{max, langw.}^{Abs}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$\lambda_{max}^{PL}$ [nm] <sub>Lsg</sub>	$E_g^{opt}$ [eV] <sub>Film</sub>
PBT-CPDT-BT	701	629	723	1,51
<b>PCPDTBT<sup>[‡, S. 57]</sup></b>	<b>747</b>	<b>718</b>	<b>794</b>	<b>1,49</b>
PCPDT- $T_{Hex}$ BSe $T_{Hex}$	666	623	808	1,51
<b>PCPDT-TBSe<math>T^{[‡, S. 34]}</math></b>	<b>700</b>	<b>666</b>	<b>817</b>	<b>1,46</b>
PCPDT- $T_{Hex}BDTT_{Hex}$	1180	994	---	0,72
Polymer	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w$ [g/mol]	PD	
PBT-CPDT-BT	15.500	129.900	8,4	
<b>PCPDTBT<sup>[‡, S. 57]</sup></b>	<b>19.000</b>	<b>26.000</b>	<b>1,4</b>	
PCPDT- $T_{Hex}$ BSe $T_{Hex}$	7.100	13.200	1,9	
<b>PCPDT-TBSe<math>T^{[‡, S. 34]}</math></b>	<b>10.400</b>	<b>20.200</b>	<b>1,9</b>	
PCPDT- $T_{Hex}BDTT_{Hex}$	6.200	10.900	1,8	

Tabelle 16: Optische Eigenschaften und Molekulargewichte der CPDT-basierenden Polymere

## 5.4 OPV-Untersuchungen von PCPDT- $T_{Hex}$ BSeT $T_{Hex}$

Untersuchungen an BHJ-Solarzellen mit PCPDT- $T_{Hex}$ BSeT $T_{Hex}$  als Donorkomponente wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Heremans (IMEC, Leuven, Belgien) durchgeführt. Dabei wurde das Polymer mit dem Elektronenakzeptor PC<sub>61</sub>BM vermischt und als aktive Schicht in BHJ-Solarzellen eingesetzt. Die Schichtdicke der aktiven Schicht in allen Bauelementen betrug ca. 75 nm. Die aktiven Schichten wurden in den BHJ-Bauelementen der Struktur Glas/ITO/PEDOT:PSS/aktive Schicht/Ca-Ag getestet.



**Abbildung 5.7:** Strom-Spannungskennlinien der BHJ-Solarzellen aus PCPDT- $T_{Hex}$ BSeT $T_{Hex}$ /PC<sub>61</sub>BM. Die Prozessierung erfolgte durch „spincoating“ aus einer o-Dichlorbenzol-Lsg.

Abbildung 5.7 zeigt die Kennlinien der BHJ-Solarzellen, die als aktive Schicht das Polymer PCPDT- $T_{Hex}$ BSeT $T_{Hex}$  enthalten. Die elektrischen Eigenschaften sind in der Tabelle 17 zusammengefasst. Die limitierenden Faktoren für niedrige Effizienzen der Bauelemente sind die kleinen Füllfaktoren und recht geringen Kurzschlussströme. Interessanterweise liefert der Vergleich der elektrischen Parameter von PCPDT- $T_{Hex}$ BSeT $T_{Hex}$  mit denen von PCPDT- $T_{Hex}$ BSeT<sup>[171]</sup> (Tabelle 17, rote Schrift) nicht den Trend, der von Price *et al.*<sup>[153]</sup> bei ähnlichen Copolymeren beobachtet wurde.



Aktive Schicht	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
PCPDT-T <sub>Hex</sub> BSeT <sub>Hex</sub> /PC <sub>61</sub> BM (1/1)	0,72	1,63	29,0	0,34
PCPDT-T <sub>Hex</sub> BSeT <sub>Hex</sub> /PC <sub>61</sub> BM (1/2)	0,68	2,71	30,0	0,58
PCPDT-T <sub>Hex</sub> BSeT <sub>Hex</sub> /PC <sub>61</sub> BM (1/3)	0,69	3,16	30,0	0,67
PCPDT-T <sub>Hex</sub> BSeT <sub>Hex</sub> /PC <sub>61</sub> BM (1/4)	0,65	3,02	28,0	0,54
PCPDT-TBSeT/PC <sub>61</sub> BM <sup>[171]</sup> (1/3)	0,54	5,42	38,3	1,12

Tabelle 17: Elektrische Parameter der PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>-basierten BHJ-Bauelemente

## 5.5 Zusammenfassung

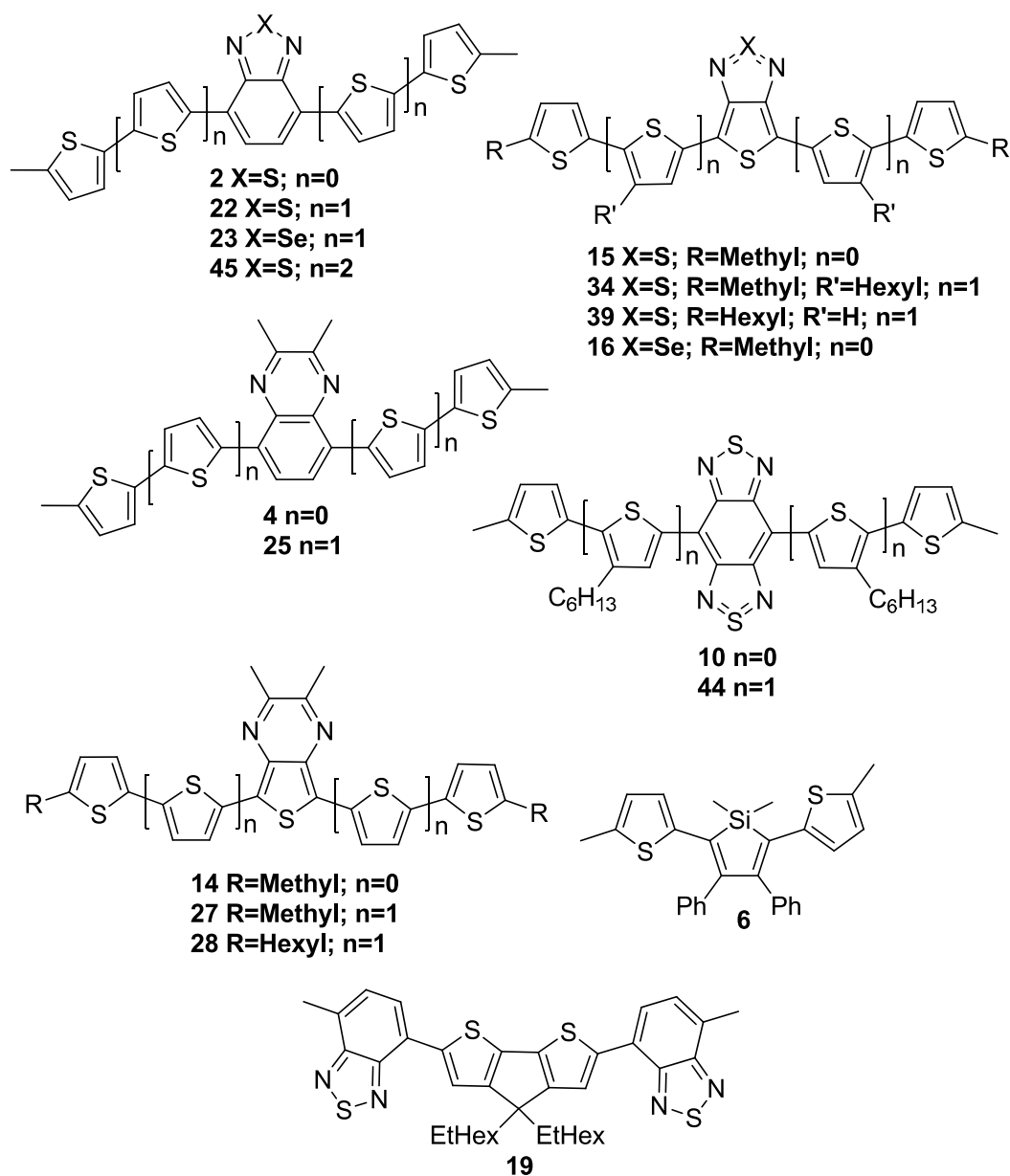
Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Herstellung der D-A-Copolymere **PBT-CPDT-BT**, **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** und **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>** vorgestellt. Durch Einführung einer weiteren **BT**-Akzeptor-Einheit (**PBT-CPDT-BT** im Vergleich zum **PCPDTBT**) konnte eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden beobachtet werden. Das Polymer **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>** weist eine optische Bandlücke von 0,72 eV auf. Das Polymer **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** wurde auf die Eignung in den organischen Solarzellen untersucht. OPV-Bauelemente, deren aktive Schicht aus einem Blend der Verbindung **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** und PC<sub>61</sub>BM besteht, zeigten kleine Kurzschlussströme, Füllfaktoren und niedrige Gesamteffizienzen. Das beste Ergebnis lieferte ein BHJ-Bauelement mit einem **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>/PC<sub>61</sub>BM (1/3)**-Blend als aktive Schicht mit einer Gesamteffizienz von 0,67 %.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthese und die Charakterisierung neuartiger konjugierter Donor/Akzeptor-Oligomere und -Polymere diskutiert. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden verschiedene übergangsmetallkatalysierte Kupplungsmethoden (nach „Stille“, „Yamamoto“ und „Kumada“) eingesetzt.

Im *Kapitel 2* wurde die Herstellung neuartiger Donor/Akzeptor-Oligomere vorgestellt (*Abbildung 6.1*).



*Abbildung 6.1: Chemische Strukturformeln der Donor/Akzeptor-Oligomere*

Der Einfluss der Struktur der Akzeptor-Einheit sowie der Größe der Donorkomponente auf die optischen Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Oligomere wurde eingehend untersucht. Die experimentellen Werte für optische Bandlücke der Oligomere liegen zwischen 2,58 eV (Verbindung **6**) und 1,23 eV (Verbindung **44**). Es wurde ebenfalls festgestellt, dass Thieno[3,4-c][1,2,5]selenadiazol-Einheit in Kombination mit Thiophenderivaten zu den kleinsten HOMO/LUMO-Bandlücken führt. 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]-thiadiazol (**2**), welches als Modelltrimer für das vielversprechende „low bandgap“-Polymer **PCPDTBT** dient, wurde mit XPS und UPS auf seine Grenzflächeneigenschaften untersucht. Da sowohl im Polymer **PCPDTBT** als auch im Oligomer **2** sehr ähnliche Grenzflächeneffekte beobachtet wurden, kann das Trimer als geeignetes Modell für das entsprechende Polymer betrachtet werden. Einige Oligomere wurden auf die Eignung in den organischen Solarzellen getestet. OPV-Bauelemente, deren aktive Schicht aus einem Blend der Verbindung **15** und **P3HT/PCBM** bestand, führten, bezogen auf reine **P3HT/PCBM**-Systeme, zu einer Abnahme im Kurzschlussstrom, Füllfaktor und in der Gesamteffizienz. Ebenfalls lieferten Zweischicht-Solarzellen basierend auf Donormaterialien **34** und **44** niedrige Gesamteffizienzen von < 0,1 % bzw. 0,3 %. Für die Verbindung **22** wurde eine Steigerung der Gesamteffizienz von 0,54 % (PHJ-Zelle) auf 1,51 % (BHJ-Zelle) beobachtet. NIR-OLEDs, deren aktive Schicht aus der Verbindung **28** und **F8BT** [Poly(9,9'-dioctylfluoren-co-benzothiadiazol)] bestand, zeigten Photolumineszenz-Effizienzen bis zu  $13 \pm 2$  % (**28/F8BT** (2/98)) und NIR-Elektrolumineszenz-Effizienzen von bis zu 0,9 % (**28/F8BT**(5/95)).

Im *Kapitel 3* wurde die Synthese neuartiger, **CPDTz**-basierter Polymere (*Abbildung 6.2*) beschrieben. Damit wurde eine neue Klasse von Donor/Akzeptor-Materialien entwickelt, die sich aufgrund der interessanten Eigenschaften besonders für potentielle Anwendungen in organischen Solarzellen eignen. Es konnte gezeigt werden, dass der Ersatz des Donors **CPDT** durch **CPDTz** in der Kombination mit Benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-Einheit **BT** als Akzeptorbaustein zur Erniedrigung des HOMO-Energieniveaus um 0,5 eV führt. Das sollte eine enorme Erhöhung der Stabilität gegen Luftsauerstoff bewirken. Die Polymere **PCPDTz**, **PCPDTz-BT** und **PCPDTz-TBTT** wurden als Donorkomponenten in den BHJ-Solarzellen untersucht. Das beste Ergebnis lieferte das **PCPDTz-TBTT/PC<sub>61</sub>BM**-System (1/3) mit der Gesamteffizienz von 1,20 %. Die Ergebnisse zeigen, dass die **CPDTz**-basierende Polymere möglicherweise eine Anwendung als Donormaterial in zukünftigen organischen Solarzellen finden können. Ihre Effizienz muss aber noch beträchtlich verbessert werden. Passende Strategien für die Verwirklichung dieses Ziels können in der Variation der löslichkeitsvermittelnden Seitenketten und des Molekulargewichts der Polymere sowie in

Verwendung unterschiedlicher Lösemittelgemische/Additive für die Optimierung der Morphologie gefunden werden.

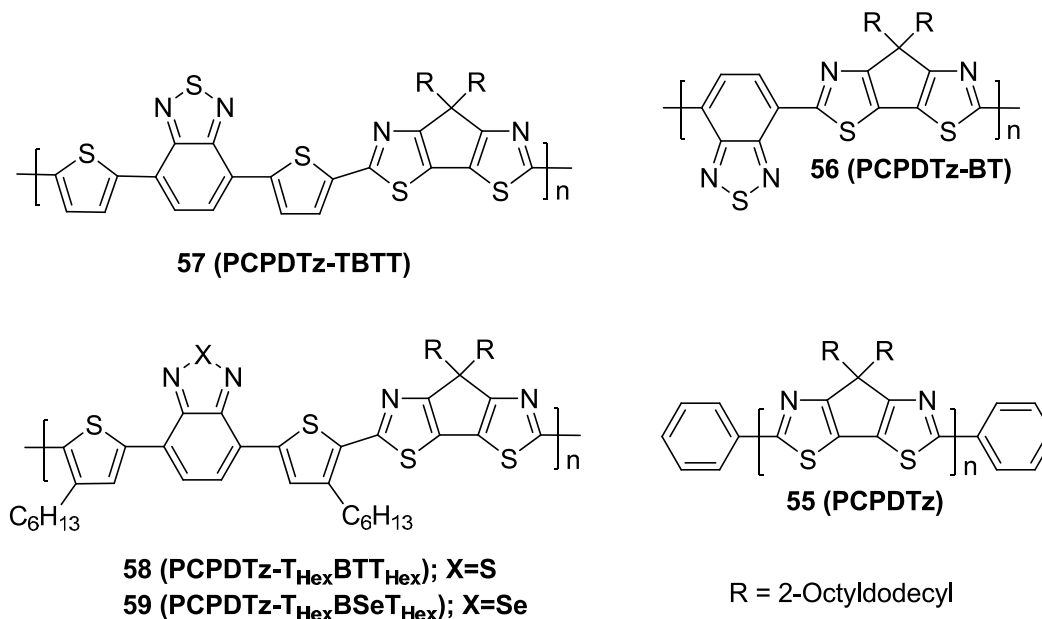


Abbildung 6.2: Chemische Strukturformeln der CPDTz-Polymere

Im Kapitel 4 wurden die Polymere **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** auf die Eignung in NIR-OLEDs getestet. Dabei wurden die Polymere **PCPDT-BSe** und **PCPDT-TBSeT** sowohl ohne als auch mit Wirtsmolekülen als aktive Schicht der NIR-Bauelemente verwendet. Das beste Ergebnis lieferte ein Bauelement mit **F8BT/PCPDT-TBSeT** (98/2) als aktive Schicht, das eine EL-Quantenausbeute von  $0,30 \pm 0,05$  % und einen NIR-Emissionsanteil von mehr als 99 % zeigte. Die Bauelemente mit dem Polymer **PCPDT-BSe** zeigten sowohl mit dem reinen Copolymer als auch im Blend mit **F8BT** im Vergleich zu den Bauelementen basierend auf **PCPDT-TBSeT** deutlich schlechtere Resultate. Für einen **F8BT/PCPDT-TBSeT**-(95/5)-Blend wurde eine PL-Quantenausbeute von  $\eta_{\text{PL}} = 4 \pm 1$  % ermittelt, für einen **F8BT/PCPDT-BSe**-(95/5)-Blend von  $\eta_{\text{PL}} = 2 \pm 0,5$  %, wobei nur der NIR-Anteil berücksichtigt wurde.

Im Kapitel 5 wurde die Synthese neuartiger, **CPDT**-basierender „low bandgap“-Copolymere beschrieben (Abbildung 6.3). Hierbei wurde der elektronenreiche **CPDT**-Baustein mit elektronenarmen Akzeptorbausteinen in einer C-C-Kupplungsreaktion umgesetzt. Durch Einführung einer weiteren **BT**-Akzeptoreinheit (**PBT-CPDT-BT** im Vergleich zum **PCPDTBT**) konnte eine hypsochrome Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden beobachtet werden. Das Polymer **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BDTT<sub>Hex</sub>** weist eine optische Bandlücke von 0,72 eV auf. Das Polymer **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** wurde auf die Eignung in organischen Solarzellen untersucht. OPV-Bauelemente, deren aktive Schicht aus einem Blend der Verbindung **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>** und PC<sub>61</sub>BM bestand, führten zu kleinen Kurzschluss-

strömen, Füllfaktoren und damit zur niedrigen Gesamteffizienzen. Das beste Ergebnis lieferte das **PCPDT-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>**/PC<sub>61</sub>BM (1/3)-Bauelement mit der Gesamteffizienz von 0,67 %.

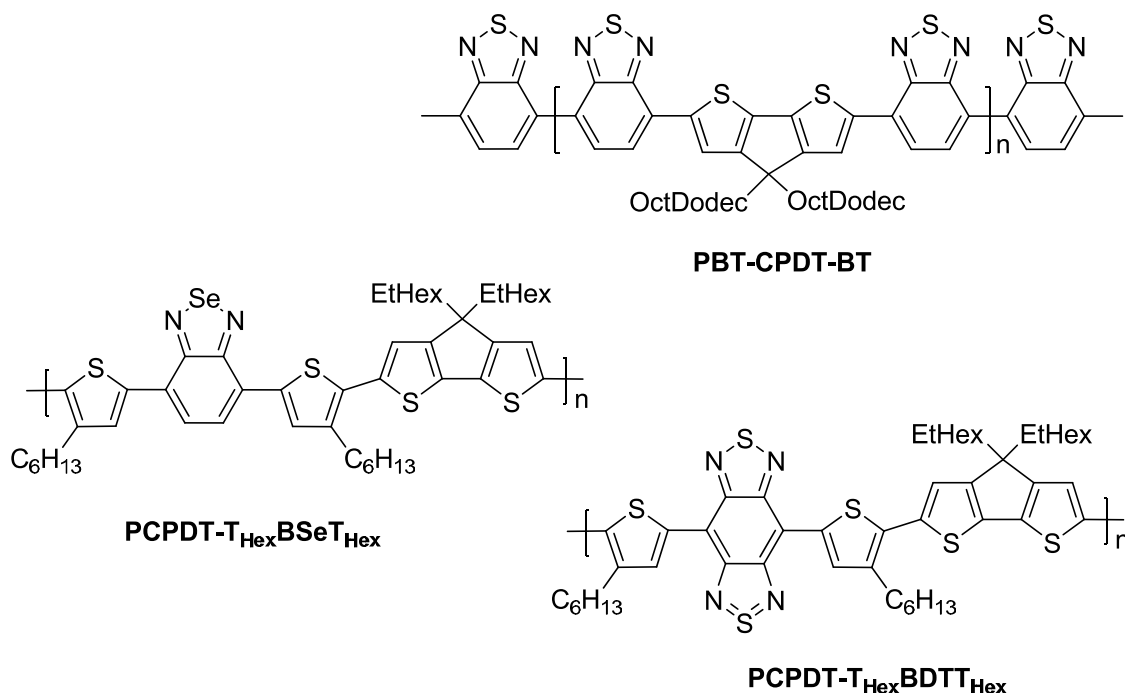


Abbildung 6.3: Chemische Strukturformeln der CPDT-Polymere

## 6.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthese und die Charakterisierung neuartiger, konjugierter D-A-Oligomere und -Polymere diskutiert. Es wurde eine neue Klasse von Polymere auf der Basis von **CPDTz** entwickelt, die sich aufgrund der interessanten Eigenschaften besonders für Anwendungen in organischen Solarzellen eignen können. Ihre Leistung aber muss noch optimiert werden. Passende Strategien für die Optimierung der Blend-Morphologie sind eine Variation der löslichkeitsvermittelnden Seitenketten sowie des Molekulargewichts der Polymere. Als alternative Alkylreste können sowohl verzweigte Seitenketten (z. B. 1-Brom-3,7-dimethyloctan oder 2-Bromdodecan) als auch lange unverzweigte Seitenketten (1-Ioddodecan) verwendet werden. Ebenfalls könnte die Syntheseroute zu **CPDTz** vermutlich vereinfacht werden (Abbildung 6.4). Zunächst könnte das 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol (**90**) mittels Yamamoto-Kupplung in das 2,2'-Bis(triisopropylsilyl)5,5'-bithiazol (**92**) umgewandelt werden. Mittels *n*-Buthyllithium in Gegenwart vom *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin könnte das 2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol (**92**) deprotoniert werden und durch anschließende Umsetzung mit Dibrommethan zur Verbindung **64** führen. Der letzte Schritt soll durch sofortige und schnelle Zugabe des Dibrommethans erfolgen, um Nebenreaktionen zu unterdrücken. Ein Überschuss

am Dibrommethan könnte ebenfalls hilfreich sein. Anschließend könnten die Alkylreste nach der Methode von Zhu *et al.*<sup>[88, 152]</sup> eingeführt werden, indem die Verbindung **64** mit Alkylhalogenid unter Zugabe von KOH und KI in DMSO umgesetzt wird.

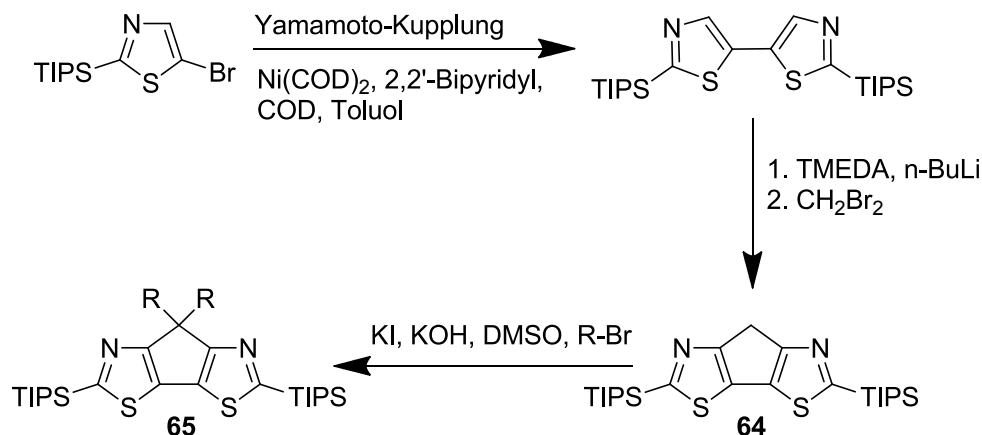


Abbildung 6.4: Mögliche Synthese für CPDTz-Monomere

Weitere Copolymere wären durch Umsetzung des elektronenreichen CPDTz-Bausteins mit anderen Akzeptor-Bausteinen wie Chinoxalin, Thieno[3,4-b]pyrazin oder Silol zugänglich.

In der Literatur wurde auf vielversprechende Eigenschaften des Polymers **TQ1** hingewiesen (Abbildung 6.5).<sup>[176]</sup> Dieses ist einfach herzustellen und zeigt breite Absorptionsbanden, optische Bandlücke von 1,70 eV und zum PCBM passende Energieniveaus, die eine Leerlaufspannung über 0,9 V ermöglichen. Ein PCE-Wert von 6 % wurde für **TQ1**-basierte BHJ-Bauelemente berichtet.

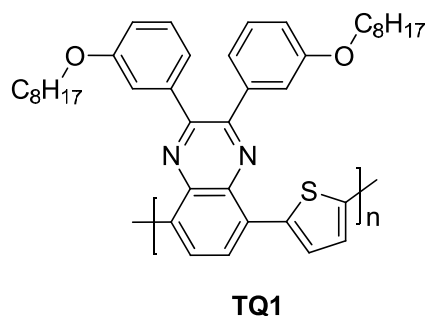


Abbildung 6.5: Chemische Strukturformel von TQ1

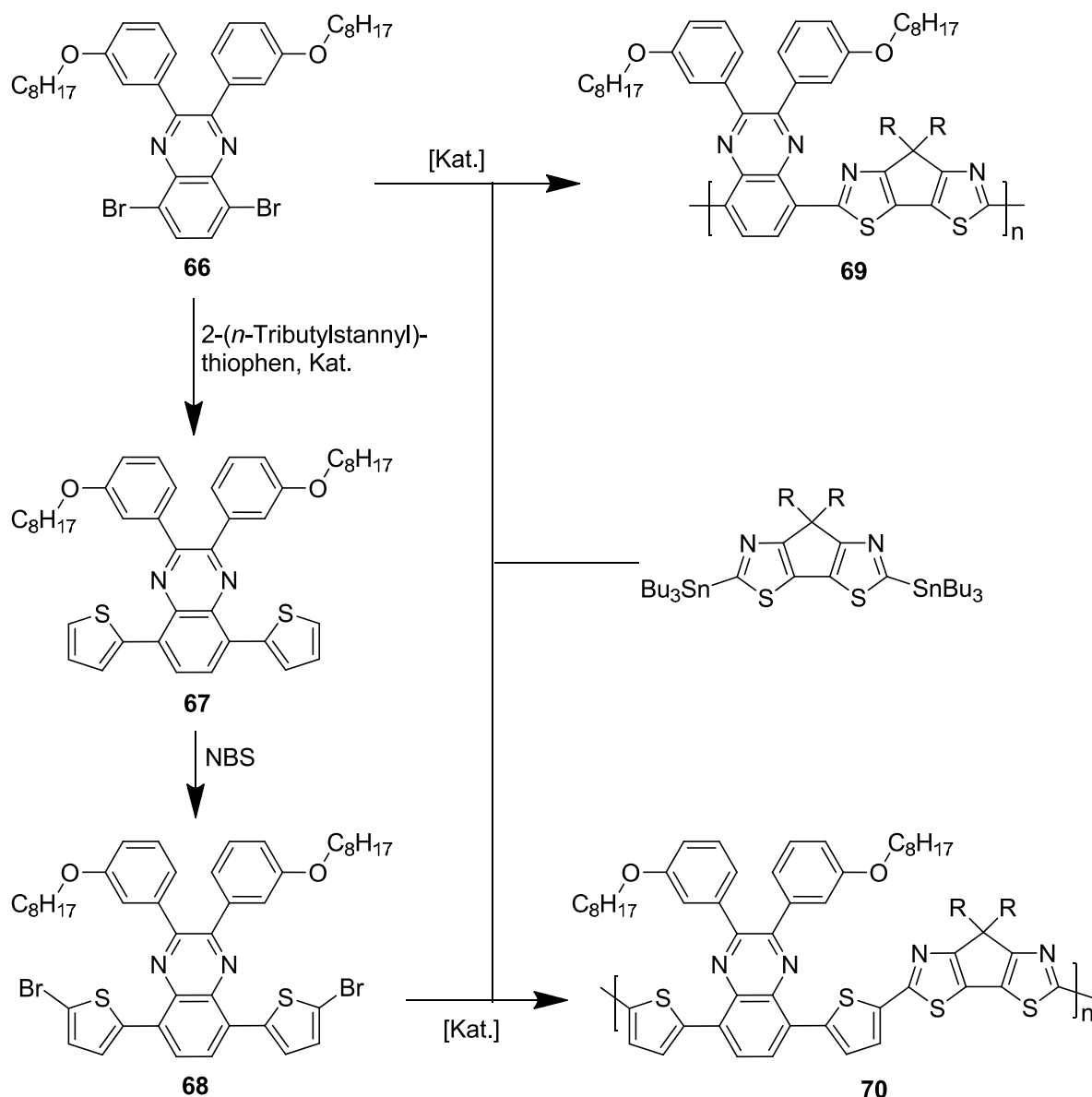


Abbildung 6.6: Mögliche Synthesen von **69** und **70**

Demzufolge können CPDTz-basierten Copolymere **69** und **70** synthetisiert werden (Abbildung 6.6). Die Ausgangsverbindung **66** kann nach einer Synthesevorschrift von Wang *et al.*<sup>[176]</sup> hergestellt werden und durch anschließende Stille-Kupplung in die Verbindung **67** umgewandelt werden. Die Bromierung mit NBS in DMF oder THF sollte die entsprechende Umsetzung zum 5,8-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-bis(3-(octyloxy)phenyl)chinoxalin (**68**) ermöglichen.<sup>[177, 178]</sup> In einer Kreuzkupplung der Bausteine **66** und **68** mit distannyliertem CPDTz nach Stille könnten die Copolymere **69** und **70** erhalten werden. Durch die erfolgreiche Entwicklung von neuartigen D-A-Copolymeren sollte eine weitere Optimierung von organischen Solarzellen vom BHJ-Typ möglich sein.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Materialien

Alle verwendeten Edukte wurden von den Firmen ABCR GmbH R Co. KG, Fisher Scientific GmbH oder Sigma-Aldrich Chemie GmbH käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für Reaktionen unter Inertbedingungen wurde Schutzgas Argon verwendet.

### 7.2 Geräte

#### NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf einem ARX 400 bzw. Avance III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker unter Verwendung deuterierter Lösemittel gemessen. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben. Die Kopplungskonstante  $J$  wird in Hz angegeben. Als Referenz dient das  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -Signal des verwendeten deuterierten Lösemittels.

Die Messwerte werden in folgender Reihenfolge angegeben:

Experiment-NMR (Messfrequenz, Lösemittel, Temperatur):  $\delta$  [ppm] =  $\delta$ -Wert (Spinmultiplizität; ggf. Anzahl der Kerne; ggf. Zuordnung; ggf. Kopplungskonstante).

Die Spinmultiplizitäten werden folgendermaßen abgekürzt:

d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, dt = Dublett vom Triplett. Der Zusatz  $\psi$  steht für „Pseudo“, b für breit (z. B.  $\psi\text{s} \equiv$  Pseudosingulett,  $\text{bs} \equiv$  breites Singulett).

#### Massenspektrometrie

Die GC-MS-Analyse wurde auf einem GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu durchgeführt. Als Ionisierungsmethode wurde Elektronenstoßionisation (EI) verwendet; die Ionisierungsenergie betrug 70 eV.

Die APLI-Messungen wurden mit einem micrOTOF (KrF\*-Laser ATLEX-SI ATL) der Firma Bruker Daltronik durchgeführt.

Die FD-Massenspektren wurden an einem Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD (MPI für Polymerforschung, Mainz) aufgenommen.



### UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco aufgezeichnet.

### Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenzspektren wurden mit einem CARY Eclipse F2500 Fluoreszenzspektrometer der Firma Varian gemessen.

### Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde mit einem Perkin Elmer 240 B gemessen.

### Präparative Säulenchromatographie

Bei den säulenchromatographischen Reinigungen wurde Kieselgel 60 der Firma Roth (Korngröße 0,06 – 0,02 mm) oder Aluminiumoxid (+ 10 Gew % Wasser) aktiv neutral der Firma Merck (Korngröße 0,02 - 0,003 mm) verwendet.

### Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV<sub>254</sub> der Firma Macherey-Nagel durchgeführt (Schichtdicke 0,2 mm). Die Visualisierung erfolgte mittels einer UV-Lampe bei 254 und 366 nm.

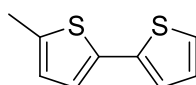
### Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Messungen wurden mit PSS SDV linear M GPC-Säulen (8,0 x 300 mm) durchgeführt. Als Laufmittel wurde THF verwendet (Flussrate 1 ml/min). Zur Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards eingesetzt. Als Detektoren wurden Agilent Multiwellenlängendetektor G1315D und Agilent Brechungsindexdetektor verwendet.

Die Messungen bei Hochtemperatur-GPC wurden an einem Waters Alliance 2000 durchgeführt (RI-Detektor, 135 °C, Laufmittel: 1,3,5-Trichlorbenzol, Injektvolumen: 200µl, Säulen: PLgel Guard (Vorsäule) und PLgel MIXED-B; MPI für Polymerforschung, Mainz).

## 7.3 Synthesen

### 7.3.1 5-Methyl-2,2'-bithiophen (71)



In 60 ml trockenem THF werden Magnesiumspäne (1,37 g, 56,48 mmol) vorgelegt. Anschließend wird unter starkem Rühren 2-Brom-5-methylthiophen (6,44 ml, 56,48 mmol)

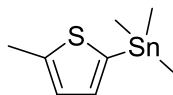
langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur zu einer Mischung aus 2-Bromthiophen (4,92 ml, 50,83 mmol) und Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (44 mg, 80,20 μmol) in 60 ml trockenem THF unter Eiskühlung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Rückfluss gerührt, anschließend auf 1 N Salzsäure gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit 2 N Natronlauge gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen des Lösemittels im Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan) wird eine leicht gelbliche Flüssigkeit mit 72 % (6,55 g, 36,60 mmol) Ausbeute erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 305 K): δ = 2,43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 6,61-6,65 (m, 1H); 6,92-6,97 (m, 2H); 7,03-7,07 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,4 Hz); 7,11-7,15 (m, 1H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 305 K): δ = 15,6; 123,4; 124,0; 124,2; 126,3; 128,1; 135,2; 138,0; 139,6. GC-MS(EI, 70 eV): t<sub>R</sub> = 12,3 min, m/z = 180 [M]<sup>+</sup>.

### 7.3.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die Stannylierung von Thiophenderivaten

Das Thiophenderivat (1 eq.) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (1,3 eq) werden in trockenem THF bei -78 °C unter Argon vorgelegt. Anschließend wird eine 1,6 M *n*-BuLi-Lösung (1,3 eq) langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Die Reaktionsmischung wird erst 20 min bei -78 °C und dann 40 min bei RT gerührt und anschließend wieder auf -78 °C abgekühlt. Dann wird eine 1 M Me<sub>3</sub>SnCl-Lösung (in *n*-Hexan) oder Bu<sub>3</sub>SnCl (1,1 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit ges. wässr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird meist ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

#### 7.3.2.1 Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (72)

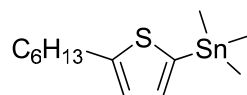


Die Stannylierung erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift (7.3.2), wobei 2-Methylthiophen (4,40 ml, 45,45 mmol) als Ausgangssubstanz, 1 M Me<sub>3</sub>SnCl-Lösung als Stannylierungsreagenz und 60 ml THF als Lösemittel verwendet werden. Es werden 11,02 g, 42,23 mmol (93 %) Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (72) als farbloses Öl isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 323 K): δ = 0,39 (s, 9H, CH<sub>3</sub><sub>Sn</sub>, <sup>2</sup>J (<sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 57,5 Hz, <sup>2</sup>J (<sup>117</sup>Sn, <sup>1</sup>H) = 55,0 Hz); 2,59 (d, 3H, CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J = 1,0 Hz); 6,92-6,95 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 3,1 Hz, <sup>4</sup>J = 1,0 Hz); 7,03-7,06 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,1 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 323 K): δ

= -7,9 ( $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 371,0 \text{ Hz}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 354,8 \text{ Hz}$ ); 15,4; 127,2; 135,6; 135,7; 145,8.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (93 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 323 K):  $\delta = -29,8$  (s,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 371,2 \text{ Hz}$ ). GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 3,8 \text{ min}$ ,  $m/z = 262$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

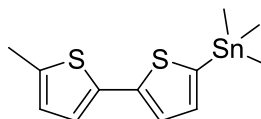
### 7.3.2.2 Trimethyl(5-hexylthiophen-2-yl) stannan (73)



Die Stannylierung erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift (7.3.2), wobei 2-Hexylthiophen (5,35 ml, 29,71 mmol) als Ausgangssubstanz und 1 M  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ -Lösung als Stannylierungsreagenz werden. Es werden 9,37 g, 28,22 mmol (95 %) Trimethyl(5-hexylthiophen-2-yl)stannan (**73**) als farbloses Öl isoliert.

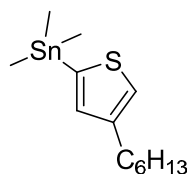
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,41$  (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{Sn}$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 57,4 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{117}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 54,9 \text{ Hz}$ ); 0,92-0,98 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 6,9 \text{ Hz}$ ); 1,33-1,48 (m, 6H); 1,69-1,79 (m, 2H); 2,87-2,94 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J = 7,8 \text{ Hz}$ ); 6,94-6,97 (d, 1H,  $^3J = 3,2 \text{ Hz}$ ); 7,06-7,08 (d, 1H,  $^3J = 3,2 \text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = -7,8$  ( $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 370,5 \text{ Hz}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 354,2 \text{ Hz}$ ); 14,5; 22,9; 29,3; 30,2; 31,9; 32,1; 125,7; 135,0; 135,4; 152,1. GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 7,4 \text{ min}$ ,  $m/z = 332$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.2.3 Trimethyl(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)stannan (74)



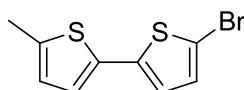
Die Synthese erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift (7.3.2). Es wird von 5-Methyl-2,2'-bithiophen (**75**) (1,69 g, 9,37 mmol) und 1 M  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ -Lösung als Stannylierungsreagenz ausgegangen. Die säulenchromatographische Reinigung (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Ethylacetat/ $\text{Et}_3\text{N}$  (98/2/3)) liefert eine farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 90 % (2,90 g, 8,43 mmol).

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 0,32$  (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{Sn}$ ,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 58,0 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{117}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 54,9 \text{ Hz}$ ); 2,41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6,59-6,60 (1H, d,  $^3J = 3,6 \text{ Hz}$ ); 6,88-6,90 (1H, d,  $^3J = 3,5 \text{ Hz}$ ); 6,99-7,01 (1H, d,  $^3J = 3,4 \text{ Hz}$ ); 7,12-7,13 (1H, d,  $^3J = 3,4 \text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = -7,8$  ( $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 372,5 \text{ Hz}$ ,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 356,2 \text{ Hz}$ ); 15,7; 123,8; 124,7; 126,3; 135,4; 136,2; 137,2; 139,3; 143,5.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (93 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = -26,7$  (s). GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 7,4 \text{ min}$ ,  $m/z = 345$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**7.3.3 (4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (29)**

In 50 ml trockenem THF wird frisch destilliertes Diisopropylamin (9,35 ml, 66,67 mmol) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgelegt und mit 1,6 M *n*-BuLi-Lösung (41,67 ml, 66,67 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 5 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten, dann auf Raumtemperatur aufgewärmt und zu einer Lösung aus 3-Hexylthiophen (11,99 ml, 66,67 mmol) in 250 ml THF unter Argon bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird erst 20 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 40 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Danach wird eine 1 M  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ -Lösung in *n*-Hexan (66,67 ml, 66,67 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit ges. wässr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und anschließend mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Es werden 20,08 g, 60,67 mmol (91 %) einer leicht gelben Flüssigkeit erhalten.

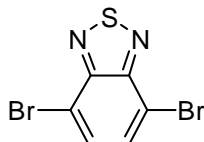
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 0,36$  (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{Sn}$ ,  $^2\text{J} (^{119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 57,4$  Hz,  $^2\text{J} (^{117}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 54,9$  Hz); 0,85–0,94 (t, 3H,  $^3\text{J} = 7,0$  Hz); 1,25–1,40 (m, 6H); 1,58–1,77 (m, 2H); 2,60–2,67 (t, 2H,  $^3\text{J} = 7,9$  Hz); 7,01 (s, 1H); 7,20 (s, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = -7,9$  ( $^1\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 370,6$  Hz,  $^1\text{J} (^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 353,9$  Hz); 14,5; 23,0; 29,5; 30,3; 31,0; 32,0; 125,9; 137,1; 137,5; 144,9.  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (93 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = -28,9$  (s). GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 7,6$  min,  $m/z = 332$  [ $\text{M}]^+$ .

**7.3.4 5-Brom-5'-methyl-2,2'-bithiophen (76)**

Eine Suspension aus NBS (395 mg, 2,22 mmol) in 5 ml DMF wird zu einer Lösung aus 5-Methyl-2,2'-bithiophen (**75**) (400 mg, 2,22 mmol) in 10 ml DMF bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  getropft. Anschließend wird 1,5 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Wasser gegeben und mit DCM extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether) gereinigt. Erhalten werden 410 mg, 1,58 mmol (71 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3[\text{D}_1]$ , 305 K):  $\delta = 2,48$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6,62–6,67 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 3,4$  Hz,  $^4\text{J} = 0,9$  Hz); 6,79–6,84 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3,7$  Hz); 6,87–6,91 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3,5$  Hz); 6,91–6,95 (d, 1H,  $^3\text{J} = 3,7$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3[\text{D}_1]$ , 305 K):  $\delta = 15,3$ ; 110,1; 123,0; 123,9; 126,0; 130,4; 134,0; 139,3; 139,7. GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 15,6$  min,  $m/z = 258$  (M) $^+$ .

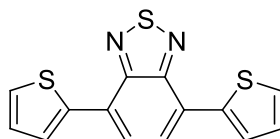
### 7.3.5 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (1)



Zu einer Lösung aus Benzo[c][1,2,5]thiadiazol (25,00 g, 183,59 mmol) in 225 ml HBr (47 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) wird Brom (28,22 ml, 550,77 mmol) innerhalb von einer Stunde bei 60 °C zugetropft. Nach Zugabe von 800 ml einer 47 %-iger HBr-Lösung wird das Reaktionsgemisch weitere 24 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen der entstandenen Suspension auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus 5 l Methanol/Ethanol (1/1) werden 47,23 g, 161,56 mmol (88 %) Produkt in Form gelber Nadeln erhalten.

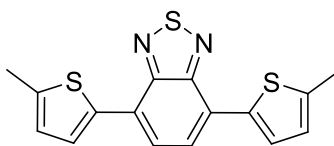
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 7,64$  (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 114,1$ ; 132,7; 153,2. MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 402,8$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ .

### 7.3.6 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (77)



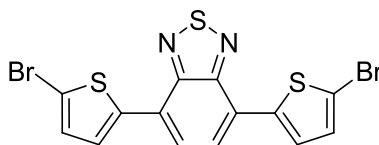
Die Synthese erfolgt nach der Arbeitsvorschrift (7.3.14). 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (1) (1,59 g, 5,40 mmol), 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (4,03 g, 10,80 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (57 mg, 81,00  $\mu\text{mol}$ ) werden in 30 ml trockenem THF unter Argon vorgelegt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform) und anschließende Umkristallisation aus *n*-Hexan liefern 1,10 g, 3,67 mmol (68 %) eines roten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 7,13\text{-}7,16$  (dd, 2H,  $^3\text{J} = 5,1$  Hz,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz); 7,39–7,41 (d, 2H,  $^3\text{J} = 5,1$  Hz); 7,80 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8,03–8,04 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 126,1$ ; 126,1; 127,3; 127,9; 128,4; 139,5; 152,8. MS (ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 408,9$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ .

**7.3.7 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (2)**

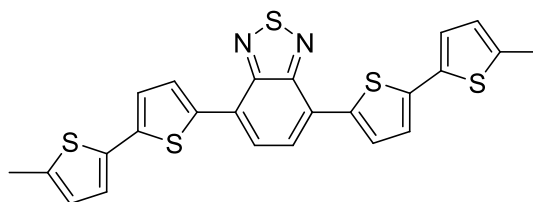
Die Synthese erfolgt der Vorschrift aus (7.3.14). 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (**1**) (1,00 g, 3,40 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) (1,77 g, 6,80 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (36 mg, 51,00  $\mu\text{mol}$ ) werden in 30 ml trockenem DMF unter Argon vorgelegt und 12 h bei 110 °C erhitzt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (3/2)) liefert 329 mg, 0,99 mmol (29 %) eines roten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,50$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,78-6,80 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz,  $^4\text{J} = 1,0$  Hz); 7,69 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,80-7,83 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 15,9$ ; 125,5; 125,9; 126,8; 127,9; 137,3; 142,2; 152,8. MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 436,9$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ . UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 262 (0,46); 318 (1,00); 467 (0,53). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 450$  nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 601$  nm.

**7.3.8 4,7-Bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (20)**

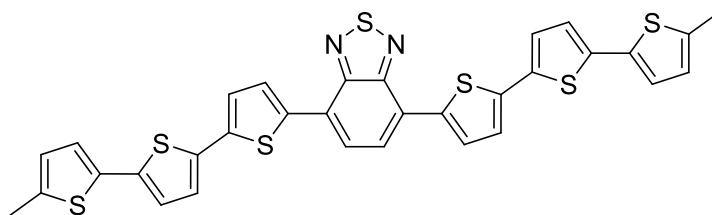
4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**77**) (1,50 g, 4,99 mmol) wird unter Argon in 40 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Unter Lichtausschluss wird langsam eine Suspension aus NBS (2,66 g, 14,97 mmol) in 60 ml THF zu der Mischung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei -78 °C und dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wird auf 250 ml Wasser gegeben und die entstandene Suspension mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingengt. Durch Umkristallisation aus Chloroform (ca. 1 l) werden 1,75 g, 3,84 mmol (77 %) eines dunkelroten Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 7,10\text{-}7,13$  (d, 2H,  $^3\text{J} = 4,1$  Hz); 7,73 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,74-7,76 (d, 2H,  $^3\text{J} = 4,1$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 115,1$ ; 125,4; 125,7; 127,7; 131,1; 140,9; 152,5. MS(FD):  $m/z = 457,4$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**7.3.9 4,7-Bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (22)**

Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**20**) (2,55 g, 5,57 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) (8,63 g, 22,28 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (195 mg, 0,28 mmol) werden in einem Gemisch aus 150 ml trockenem Toluol und 50 ml THF unter Argon vorgelegt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen mit Chloroform verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird zuerst mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform) vorgereinigt und anschließend aus *n*-Hexan/Chloroform (98/2) (ca. 5 L) umkristallisiert, wodurch 1,10 g, 2,23 mmol (40 %) eines grau-roten Feststoffes erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta$  = 2,46 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,64-6,68 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz,  $^4\text{J} = 1,0$  Hz); 7,02-7,05 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz); 7,11-7,13 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz); 7,75 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,95-7,98 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta$  = 15,5; 124,3; 124,5; 125,4; 125,9; 126,5; 128,7; 135,2; 137,9; 139,6; 140,2; 152,8. MS(FD):  $m/z = 491,5$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . UV/Vis(DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 268 (0,57); 362 (1,00); 513 (0,87). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 500$  nm (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 652$  nm.

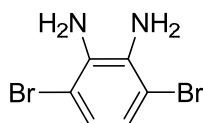
**7.3.10 4,7-Bis(5''-methyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (45)**

Eine Lösung aus 5-Brom-5'-methyl-2,2'-bithiophen (**76**) (250 mg, 0,96 mmol) in 2 ml THF wird langsam zu einer Suspension aus Magnesiumspänen (23 mg, 0,96 mmol) und 5 ml trockenem THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h unter Rückfluss gerührt und nach Abkühlen langsam zu einer Mischung aus 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**20**) (202 mg, 0,44 mmol) und  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  (0,80 mg, 1,44  $\mu\text{mol}$ ) in 50 ml THF unter Eiskühlung getropft. Nach 12 h Rühren unter Rückfluss wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, in heißem Chloroform (ca. 800 ml) gelöst und

säulenchromatographisch über eine kurze Säule gereinigt. Nach Abkühlen der entstandenen Lösung fällt das Produkt in Form eines rot-violetten Feststoffes aus (7 mg, 8,80  $\mu\text{mol}$ , 2 %).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 2,51$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,69-6,71 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,5$  Hz,  $^4\text{J} = 0,9$  Hz); 7,01-7,02 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,5$  Hz); 7,04-7,06 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz); 7,18-7,20 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,7$  Hz); 7,25-7,27 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,9$  Hz); 7,86 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 8,05-8,07 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,8$  Hz). MS(FD):  $m/z = 656,6$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . UV/Vis(DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 262 (0,52); 391 (1,00); 534 (0,98). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 530$  nm (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 676$  nm; 701 nm.

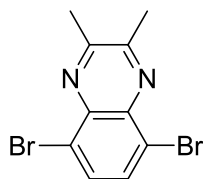
### 7.3.11 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (78)



4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**1**) (3,20 g, 10,89 mmol) wird in 150 ml Ethanol bei 0 °C unter Argon vorgelegt.  $\text{NaBH}_4$  (7,83 g, 206,91 mmol) wird langsam dazugeben und das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösemittels wird der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Es werden 2,62 g, 9,91 mmol (91 %) Produkt als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 3,83$  (bs, 4H,  $\text{H}_{\text{Amin}}$ ); 6,78 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 110,0$ ; 123,5; 134,0. LC-MS(ESI):  $t_{\text{R}} = 11,2$  min,  $m/z = 266,9$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

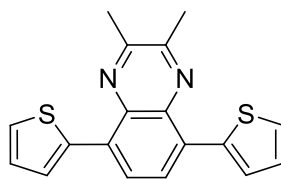
### 7.3.12 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin (3)



3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin (**78**) (2,60 g, 9,78 mmol) wird in 130 ml Eisessig unter Argonatmosphäre vorgelegt und mit 2,3-Butandion (0,86 ml, 9,78 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 130 °C gerührt. Alle flüchtigen Komponenten werden destillativ entfernt und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es werden 2,61 g, 8,31 mmol (85 %) eines orangen Pulvers erhalten.

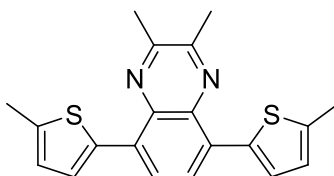
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,74$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 7,76 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 23,5$ ; 123,3; 132,5; 139,7; 155,9. MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 424,8$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ .



**7.3.13 2,3-Dimethyl-5,8-di(thiophen-2-yl)chinoxalin (79)**

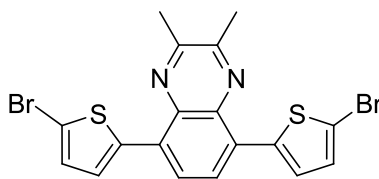
Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin (**3**) (2,39 g, 7,56 mmol), 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (4,80 ml, 15,11 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (80 mg, 0,11 mmol) werden in 30 ml trockenem Toluol unter Argon vorgelegt und 12 h bei 110 °C gerührt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (2/3)) gereinigt. Erhalten werden 2,42 g, 7,48 mmol (99 %) des gewünschten Produkts in Form von gelben Flocken.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 305 K): δ = 2,73 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 7,08-7,13 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 5,1 Hz, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz); 7,40-7,45 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 5,1 Hz, <sup>4</sup>J = 1,0 Hz); 7,78-7,80 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz, <sup>4</sup>J = 1,0 Hz); 7,95 (s, 2H, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 305 K): δ = 23,1; 126,4; 126,8; 127,1; 128,8; 130,9; 137,6; 139,3; 152,8. MS(ESI, AgNO<sub>3</sub>): m/z = 431,0 [M+Ag]<sup>+</sup>.

**7.3.14 2,3-Dimethyl-5,8-bis(5-methylthiophen-2-yl)chinoxalin (4)**

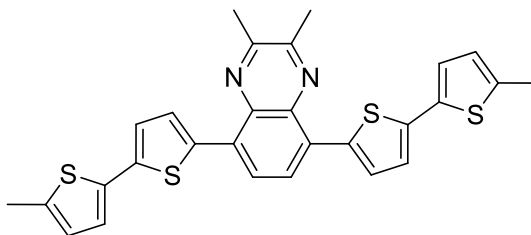
Eine Suspension aus 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin (**3**) (1,21 g, 3,83 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)-stannan (**72**) (2,00 g, 7,76 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (40 mg, 57,45 μmol) in 35 ml trockenem Toluol wird 12 h auf 110 °C unter Argon erhitzt. Die Reaktionsmischung wird nach Abkühlen mit Chloroform verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Ethylacetat (95/5)) liefert 1,14 g, 3,26 mmol (85 %) eines orange-roten Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 323 K): δ = 2,50 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,74 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6,76-6,77 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz); 7,56-7,59 (d, 2H, d, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz); 7,86 (s, 2H, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 323 K): δ = 15,7; 23,1; 125,4; 125,8; 126,7; 130,8; 137,1; 137,6; 143,3; 152,4. MS(FD): m/z = 349,9 [M]<sup>+</sup>. UV/Vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 279 (1,00); 314 (0,71); 419 (0,45). PL λ<sub>Exc</sub> = 300 nm (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 549 nm.

**7.3.15 5,8-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dimethylchinoxalin (24)**

Eine Suspension aus 2,3-Dimethyl-5,8-di(thiophen-2-yl)chinoxalin (**79**) (501 mg, 1,55 mmol) in 100 ml DMF wird auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Argon abgekühlt. Unter Lichtausschluss wird langsam eine Suspension aus NBS (552 mg, 3,10 mmol) in 40 ml DMF zu der Mischung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zuerst 1 h bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  und anschließend 11 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird auf Wasser gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Es wird ein gelb-oranger Feststoff in 62 %-iger (407 mg, 0,96 mmol) Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,74$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 7,04-7,06 (d, 2H,  $^3\text{J} = 4,1$  Hz); 7,44-7,47 (d, 2H,  $^3\text{J} = 4,1$  Hz); 7,90 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 22,9$ ; 117,2; 125,0; 125,7; 129,4; 130,3; 136,9; 140,1; 153,1. MS(FD):  $m/z = 480,2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**7.3.16 2,3-Dimethyl-5,8-bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)chinoxalin (25)**

Variante 1:

Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 5,8-Dibrom-2,3-dimethylchinoxalin (**3**) (278 mg, 0,88 mmol), Trimethyl(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)stannan (**74**) (600 mg, 1,75 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (10 mg, 13,20  $\mu\text{mol}$ ) werden in 15 ml trockenem Toluol unter Argon vorgelegt und 12 h bei  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (1/1)) wird ein orange-roter Feststoff in 40 %-iger (182 mg, 0,35 mmol) Ausbeute erhalten.

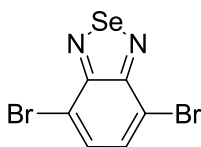
Variante 2:

Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 5,8-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dimethylchinoxalin (**24**) (120 mg, 0,25 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) (131 mg, 0,50 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (3 mg, 3,75  $\mu\text{mol}$ ) werden in 15 ml trockenem Toluol unter Argon vorgelegt und 12 h bei  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach der säulenchromatographischen

Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (1/1)) wird das Produkt mit einer Ausbeute von 42 % (54 mg, 0,11 mmol) als orange-roter Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 2,47$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,79 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,66-6,68 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz,  $^4\text{J} = 1,0$  Hz); 7,03-7,05 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz); 7,09-7,11 (d, 2H,  $^3\text{J} = 4,1$  Hz); 7,71-7,73 (d, 2H,  $^3\text{J} = 4,1$  Hz); 7,95 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 15,5$ ; 22,7; 123,2; 123,9; 125,7; 126,4; 127,3; 130,8; 135,8; 137,7; 137,9; 139,7; 140,7; 152,4. MS(FD):  $m/z = 514,5$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . UV/Vis(DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 281 (0,71); 356 (0,84); 468 (1,00). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 450$  nm (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 595$  nm.

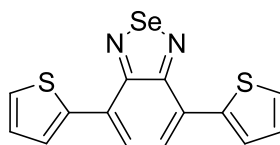
### 7.3.17 4,7-Dibromobenzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (**80**)



Benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (25,00 g, 0,14 mol) und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (43,65 g, 0,14 mol) werden in 280 ml konz. Schwefelsäure vorgelegt. Anschließend wird Brom (14,35 ml, 0,28 mol) hinzugeben. Das Reaktionsgemisch wird 1,25 h bei Raumtemperatur gerührt und danach auf Eiswasser gegossen. Nach Filtration wird das Rohprodukt aus ca. 3 l Ethylacetat umkristallisiert. Erhalten werden 6,02 g, 18,20 mmol (13 %) 4,7-Dibromobenzo[*c*][1,2,5]-selenadiazol (**80**) als gelbe Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 7,61$  (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 116,8$ ; 132,3; 157,6. MS(FD):  $m/z = 341,2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.18 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (**81**)

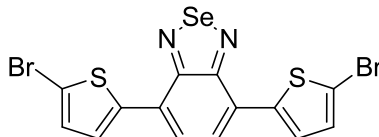


Die Synthese erfolgt nach der Arbeitsvorschrift in (7.3.14). 4,7-Dibromobenzo[*c*][1,2,5]-selenadiazol (**80**) (2,50 g, 7,33 mmol), 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (10,00 g, 26,80 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (77 mg, 0,11 mmol) werden in 120 ml trockenem eines THF/Toluol-Gemisches (1/1) unter Argon vorgelegt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (2/3)) liefert 2,35 g, 6,74 mmol (92 %) eines roten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 7,15\text{-}7,18$  (dd, 2H,  $^3\text{J} = 5,0$  Hz,  $^3\text{J} = 3,7$  Hz); 7,43-7,46 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 5,0$  Hz,  $^4\text{J} = 1,0$  Hz); 7,70 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,95-7,98 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,7$

Hz,  $^4J = 1,0$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 126,1; 127,5; 127,6; 127,7; 128,1; 139,9; 158,2$ . MS(APLI):  $m/z = 347,9$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

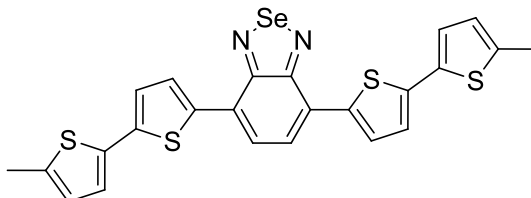
### 7.3.19 4,7-Bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**21**)



4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**81**) (1,00 g, 2,88 mmol) wird in 30 ml Chloroform und 30 ml Eisessig gelöst und unter Lichtausschluss portionsweise mit NBS (1,54 g, 8,64 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Chloroform (ca. 700 ml) umkristallisiert. Erhalten werden 630 mg, 1,24 mmol (43 %) eines dunkelroten Feststoffes.

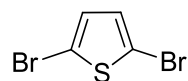
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 7,16\text{-}7,20$  (d, 2H,  $^3J = 4,0$  Hz); 7,74 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,74-7,77 (d, 2H,  $^3J = 4,0$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 115,5; 125,5; 127,3; 127,4; 130,8; 141,3; 158,0$ . MS(APLI):  $m/z = 503,7$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.20 4,7-Bis(5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**23**)



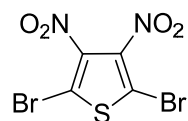
Die Synthese von 4,7-Bis(5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**23**) erfolgt analog zur Vorschrift in (7.3.9). Dabei wird von 4,7-Bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**21**) (350 mg, 0,69 mmol) ausgegangen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (1/1)) werden 178 mg, 0,33 mmol (48 %) eines violetten Feststoffes erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 2,55$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,74-6,77 (dd, 2H,  $^3J = 3,5$  Hz,  $^4J = 1,0$  Hz); 7,11-7,14 (d, 2H,  $^3J = 3,5$  Hz); 7,19-7,22 (d, 2H,  $^3J = 3,9$  Hz); 7,78 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,97-8,00 (d, 2H,  $^3J = 3,9$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 15,5; 124,1; 124,4; 125,6; 126,5; 127,4; 128,6; 135,3; 138,4; 139,8; 140,1; 158,4$ . MS(APLI):  $m/z = 539,9$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . UV/Vis(DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 277 (0,39); 366 (1,00); 553 (0,55). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 545$  nm (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 711$  nm.

**7.3.21 2,5-Dibromthiophen (82)**

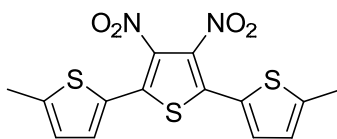
Thiophen (9,52 ml, 118,85 mmol) wird in 300 ml Chloroform gelöst und eine Brom-Lsg. (12,18 ml, 237,7 mmol) in 50 ml Chloroform hinzu getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Danach wird mit ges. wässr. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingengt. Die anschließende Destillation (34 °C, 2x10<sup>-2</sup> mbar) liefert das Produkt in 84 %-iger (24,15 g, 99,83 mmol) Ausbeute als farblose Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 305 K): δ = 6,79 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 305 K): δ = 111,9; 130,9. GC-MS(EI, 70 eV): t<sub>R</sub> = 2,9 min, m/z = 242 [M]<sup>+</sup>.

**7.3.22 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (11)**

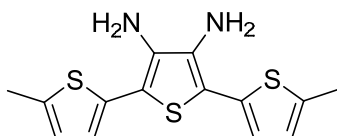
140 ml Nitriersäure (70 ml rauchender HNO<sub>3</sub> und 70 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) werden bei 0 °C vorgelegt. 2,5-Dibromthiophen (**82**) (4,66 ml, 41,33 mmol) wird portionsweise zur Nitriersäure zugegeben und die Lösung 30 min bei 0 °C und dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 200 ml Eiswasser gegossen. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Methanol, wobei 4,71 g, 14,05 mmol (34 %) eines leicht grauen Pulvers erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 305 K): δ = ---. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 305 K): δ = 113,3; 127,3. MS(FD): m/z = 331,5 [M]<sup>+</sup>. Elementaranalyse: berechnet für C<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S: C 14,47 %; H 0 %; N 8,44 %; S 9,66 %; gemessen: C 14,49 %; H 0,41 %; N 8,36 %; S 10,15 %.

**7.3.23 5,5''-Dimethyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (12)**

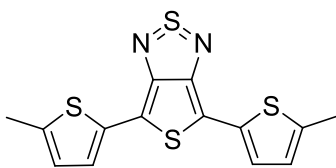
Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**11**) (300 mg, 0,90 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) (470 mg, 1,80 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (10 mg, 13,50  $\mu\text{mol}$ ) werden in 10 ml trockenem DMF unter Argon vorgelegt und 24 h bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (3/2)) werden 200 mg, 0,55 mmol (61 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,47$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,74-6,78 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz); 7,25-7,29 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 15,8$ ; 125,9; 127,3; 132,0; 134,6; 135,1; 147,5. MS(FD):  $m/z = 365,8$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**7.3.24 5,5''-Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (13)**

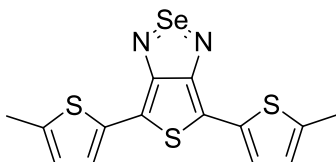
5,5''-Dimethyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (**12**) (2,51 g, 6,85 mmol) wird in 40 ml Ethanol und 50 ml konz. Salzsäure suspendiert, mit einer Mischung aus  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (38,64 g, 0,17 mol) in 35 ml Ethanol versetzt und anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf eiskalte 10 N Natronlauge gegossen und mit Toluol extrahiert. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit Toluol ausgekocht. Die vereinigte organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Chloroform) werden 1,90 g, 6,23 mmol (91 %) eines grün-braunen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,41$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3,40 (bs, 4H,  $\text{H}_{\text{Amin}}$ ); 6,63-6,66 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,4$  Hz); 6,77-6,80 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,4$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 15,7$ ; 110,4; 124,1; 126,2; 133,4; 133,8; 139,0. MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 329,0$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ .

**7.3.25 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (15)**

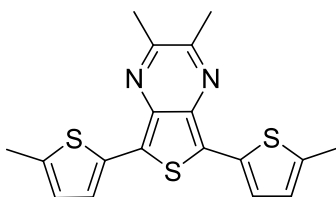
5,5''-Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (**13**) (341 mg, 1,11 mmol) wird unter Argon in 15 ml Pyridin gelöst. Nach gleichzeitiger Zugabe von *N*-Thionylanilin (0,25 ml, 2,22 mmol) und Chlortrimethylsilan (0,96 ml, 7,55 mmol) wird die Reaktionslösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 2 N eiskalte wässr. Salzsäure gegeben. Nachfolgend wird mit DCM extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Weitere Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (1/1)) liefert 283 mg, 0,84 mmol (76 %) eines blauen Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 323 K): δ = 2,53 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6,73-6,77 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz, <sup>4</sup>J = 1,0 Hz); 7,34-7,37 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 305 K): δ = 15,8; 112,2; 124,5; 126,9; 133,1; 141,0; 156,2. MS(ESI, AgNO<sub>3</sub>): m/z = 440,9 [M+Ag]<sup>+</sup>. UV/Vis(DCM): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 310 (1,00); 371 (0,89); 651 (0,49). Ionisierungspotential (AC-2) = 5,11 eV.

**7.3.26 4,6-Bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]selenadiazol (16)**

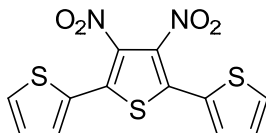
5,5''-Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (**13**) (200 mg, 0,65 mmol) wird unter Argon in 20 ml DCM gelöst und mit festem Selendioxid (144 mg, 1,30 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend von Lösemittel befreit. Die Aufreinigung geschieht mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM/Et<sub>3</sub>N (95/5)) und liefert 104 mg, 0,27 mmol (42 %) eines grünen Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 2,49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6,71-6,74 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz, <sup>4</sup>J = 0,9 Hz); 7,29-7,32 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 15,9; 109,9; 124,1; 126,9; 133,9; 140,9; 163,0. MS(ESI, AgNO<sub>3</sub>): m/z = 488,8 [M+Ag]<sup>+</sup>. UV/Vis(DCM): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 341 (1,00); 392 (0,77); 765 (0,34).

**7.3.27 2,3-Dimethyl-5,7-bis(5-methylthiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (14)**

5,5''-Dimethyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (**13**) (517 mg, 1,69 mmol) wird unter Argon in 60 ml Methanol suspendiert und mit 2,3-Butandion (0,21 ml, 2,37 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2,5 h bei 60 °C gerührt und anschließend destillativ von flüchtigen Komponenten befreit. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (3/2)) liefert 551 mg, 1,54 mmol (91 %) eines tief rosa gefärbten Feststoffes.

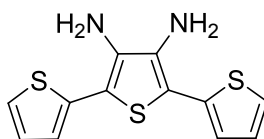
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 353 K): δ = 2,49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,58 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6,67-6,72 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 3,4 Hz, <sup>4</sup>J = 0,9 Hz); 7,36-7,39 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 353 K): δ = 15,5; 23,7; 123,8; 124,9; 125,9; 133,1; 138,0; 141,0; 153,3. MS(FD): m/z = 356,3 [M]<sup>+</sup>. UV/Vis(DCM): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 310 (1,00); 352 (0,89); 523 (0,50). PL λ<sub>Exc</sub> = 305 nm (DCM): λ<sub>max</sub> = 714 nm.

**7.3.28 3',4'-Dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (35)**

Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**11**) (3,00 g, 9,04 mmol), Tributyl(thiophen-2-yl)stannan (6,75 g, 18,08 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (98 mg, 0,14 mmol) werden in 80 ml trockenem THF unter Argon vorgelegt und 12 h bei 65 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Durch säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (1/1)) werden 2,75 g, 8,14 mmol (90 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

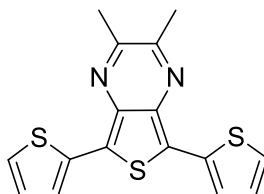
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 305 K): δ = 7,14-7,20 (m, 2H); 7,52-7,56 (m, 2H); 7,58-7,62 (m, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 305 K): δ = 128,1; 128,4; 131,1; 131,2; 133,8; 136,0. MS(ESI, AgNO<sub>3</sub>): m/z = 444,9 [M+Ag]<sup>+</sup>.



**7.3.29 [2,2':5',2''-Terthiophen]-3',4'-diamin (83)**

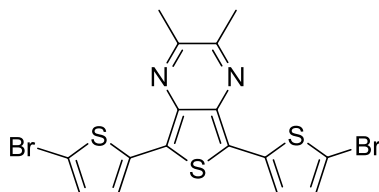
Die Synthese von [2,2':5',2''-Terthiophene]-3',4'-diamin (**83**) erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.24), wobei 3',4'-Dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (**35**) (200 mg, 0,59 mmol) als Edukt eingesetzt wird. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Chloroform) werden 155 mg, 0,55 mmol (94 %) eines grün-braunen Feststoffes isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 3,55$  (bs, 4H,  $\text{H}_{\text{Amin}}$ ); 7,00-7,05 (m, 4H); 7,19-7,23 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 110,3$ ; 124,2; 124,4; 128,2; 133,9; 136,1. MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 386,9$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ .

**7.3.30 2,3-Dimethyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (84)**

2,3-Dimethyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (**84**) wird nach der Vorschrift in (7.3.27) synthetisiert, wobei [2,2':5',2''-Terthiophene]-3',4'-diamin (**83**) (145 mg, 0,52 mmol) als Edukt verwendet wird. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Chloroform) werden 107 mg, 0,33 mmol (63 %) eines tief rosa gefärbten Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,58$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 7,02-7,06 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 5,1$  Hz,  $^3\text{J} = 3,8$  Hz); 7,28-7,31 (d, 2H,  $^3\text{J} = 5,1$  Hz); 7,55-7,58 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,8$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 24,1$ ; 123,9; 124,9; 126,5; 127,8; 135,0; 138,3; 154,1. MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 434,9$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ .

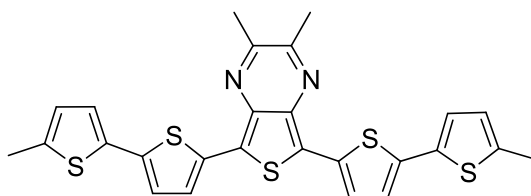
**7.3.31 5,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (26)**

2,3-Dimethyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (**84**) (200 mg, 0,61 mmol) wird unter Argon in 10 ml THF gelöst und auf  $-78$  °C abgekühlt. Unter Lichtausschluss wird langsam eine Suspension aus NBS (217 mg, 1,22 mmol) in 10 ml THF zu der Mischung zugetropft.

Die Reaktionsmischung wird 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird auf Wasser gegeben. Die entstandene Suspension wird mit Chloroform extrahiert und über Kieselgel mit Chloroform als Eluent filtriert. Nach Einengen des Lösemittels wird das Rohprodukt durch Umkristallisation (30 ml, Toluol/Ethanol (1/1)) aufgereinigt, wodurch 234 mg, 0,48 mmol (79 %) isoliert werden.

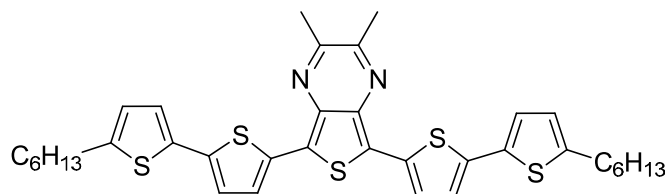
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,56$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,96-6,99 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,9$  Hz); 7,15-7,19 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,9$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 24,0$ ; 114,3; 123,3; 124,2; 130,2; 136,3; 138,2; 154,5. MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 592,7$  [ $\text{M+Ag}$ ] $^+$ .

### 7.3.32 2,3-Dimethyl-5,7-bis(5'-methyl-2,2'-bithiophen-5-yl)thieno[3,4-b]pyrazin (27)



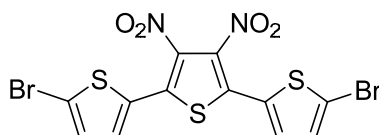
Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 5,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (**26**) (180 mg, 0,37 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) (193 mg, 0,74 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (4 mg, 5,55  $\mu\text{mol}$ ) werden in 30 ml trockenem Toluol unter Argon vorgelegt und 12 h bei  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Rohprodukt wird zuerst mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform) vorgereinigt und anschließend durch Umkristallisation aus Chloroform (ca. 100 ml) aufgereinigt, wodurch 125 mg, 0,24 mmol (65 %) eines violetten Feststoffes erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 323 K):  $\delta = 2,53$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,71 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,71-6,73 ( $\psi$ s, 2H); 7,07-7,09 (d, 2H,  $^3\text{J} = 2,4$  Hz); 7,09-7,12 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,4$  Hz); 7,50-7,53 (d, 2H,  $^3\text{J} = 2,9$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 323 K):  $\delta = 15,2$ ; 23,4; 123,3; 123,6; 125,1; 126,0; 133,3; 135,3; 137,0; 138,3; 138,4; 139,4; 153,2. MS(FD):  $m/z = 520,0$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . UV/Vis(DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 274 (0,69); 388 (1,00); 571 (0,79). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 560$  nm (DCM):  $\lambda_{\text{max}} = 722$  nm.

**7.3.33 5,7-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (28)**

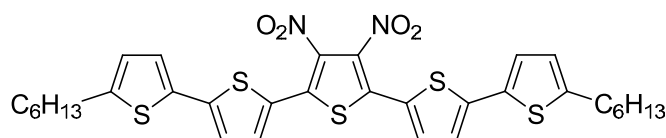
Die Herstellung von 5,7-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (**28**) erfolgt analog der Vorschrift in (7.3.32). 5,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin (**26**) (250 mg, 0,51 mmol), Trimethyl(5-hexylthiophen-2-yl)stannan (**73**) (338 mg, 1,02 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6 mg, 7,65 μmol) werden in 40 ml trockenem THF unter Argon vorgelegt und 12 h bei 65 °C gerührt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM(3/2)) aufgereinigt. Es werden 145 mg, 0,22 mmol (43 %) eines violetten Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 323 K): δ = 0,85-1,00 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,29-1,50 (m, 12H); 1,69-1,79 (m, 4H); 2,66 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 2,80-2,86 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz); 6,70-6,75 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,1 Hz); 7,03-7,10 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz); 7,46-7,52 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 323 K): δ = 14,0; 22,6; 23,5; 28,8; 30,3; 31,6; 31,6; 123,2; 123,4; 123,6; 124,9; 125,1; 133,3; 135,0; 138,3; 138,2; 145,7; 153,2. MS(APLI): m/z = 660,2 [M]<sup>+</sup>. UV/Vis(DCM): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 273 (0,68); 390 (1,00); 571 (0,82). PL λ<sub>Exc</sub> = 570 nm (DCM): λ<sub>max</sub> = 723 nm.

**7.3.34 5,5''-Dibrom-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (36)**

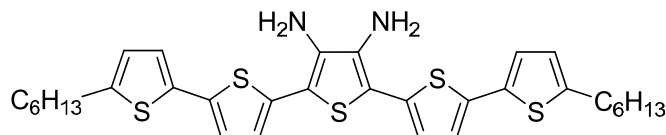
3',4'-Dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (**35**) (1,53 g, 4,52 mmol) wird unter Argon in 25 ml DMF bei 0 °C vorgelegt. NBS (1,77 g, 9,94 mmol) wird in 25 ml DMF suspendiert und langsam zu der Mischung zugetropft. Die Mischung wird für 1 h bei dieser Temperatur gehalten, danach 1 h bei Raumtemperatur und 12 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Methanol gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die Umkristallisation aus 400 ml Ethylacetat/Chloroform (3/2) liefert 1,65 g, 3,35 mmol (74 %) eines orangen Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 323 K): δ = 7,14-7,16 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4,0 Hz); 7,26-7,28 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4,0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 323 K): δ = 119,7; 120,4; 129,1; 131,4; 131,8; 133,2. MS(FD): m/z = 494,7 [M]<sup>+</sup>.

**7.3.35 5,5''-Dihexyl-3'',4''-dinitro-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinguethiophen (37)**

Die Herstellung des Produktes erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 5,5''-Dibrom-3'',4''-dinitro-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-terthiophen (**36**) (3,00 g, 6,05 mmol), Trimethyl(5-hexylthiophen-2-yl)stannan (**73**) (4,0 g, 12,10 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (64 mg, 90,75 μmol) werden in 100 ml trockenem THF unter Argon vorgelegt und 12 h bei 65 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Durch säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (1/1)) werden 2,28 g, 3,39 mmol (56 %) eines braun-roten Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,85-0,95 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 6,8 Hz); 1,29-1,44 (m, 12H); 1,63-1,74 (m, 4H); 2,77-2,85 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz); 6,73-6,76 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,6 Hz); 7,11-7,16 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 3,9 Hz); 7,43-7,47 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4,0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 14,5; 22,9; 29,1; 30,5; 31,7; 31,8; 124,0; 125,7; 125,8; 132,6; 133,0; 134,0; 135,1; 144,6; 148,5. MS(APLI): m/z = 670,1 [M]<sup>+</sup>.

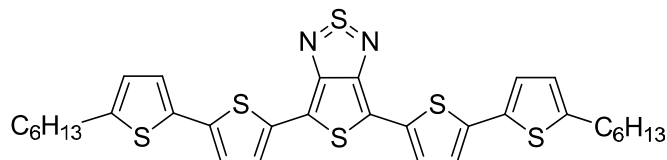
**7.3.36 5,5''-Dihexyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinguethiophen]-3'',4''-diamin (38)**

5,5''-Dihexyl-3'',4''-dinitro-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinguethiophen (**37**) (1,00 g, 1,49 mmol) wird in 15 ml Ethanol und 20 ml konz. Salzsäure suspendiert, mit einer Mischung aus SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (8,41 g, 37,25 mmol) in 10 ml Ethanol versetzt und anschließend 12 h bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf eiskalte 10 N Natronlauge gegossen und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 1) DCM; 2) DCM/EA (4/1)) werden 865 mg, 1,42 mmol (95 %) eines rot-braunen Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,85-0,88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz); 1,26-1,39 (m, 12H); 1,61-1,68 (m, 4H); 2,74-2,79 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz); 3,74 (bs, 4H, H<sub>Amin</sub>); 6,66-6,69 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz); 6,94-6,96 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,8 Hz); 6,96-6,98 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz); 7,03-7,05 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,7 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ =

15,6; 24,0; 30,2; 31,6; 32,9; 32,9; 111,7; 124,8; 124,9; 125,7; 126,4; 135,1; 135,4; 135,6; 137,6; 147,2. MS(APLI):  $m/z = 610,2 [M]^+$ .

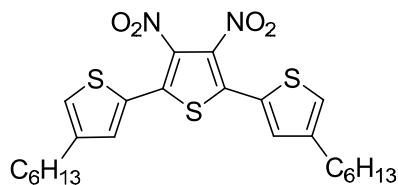
### 7.3.37 4,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (39)



Die Synthese von 4,6-Bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**39**) erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.25), wobei 5,5''-Dihexyl-[2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinque-thiophen]-3'',4''-diamin (**38**) (327 mg, 0,54 mmol) als Edukt eingesetzt wird. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM(3/2)) werden 341 mg, 0,54 mmol (99 %) eines grünen Feststoffes isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 300 K):  $\delta = 0,88\text{-}0,97$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J = 7,0$  Hz); 1,30-1,47 (m, 12H); 1,66-1,77 (m, 4H); 2,79-2,81 (t, 4H,  $^3J = 7,5$  Hz); 6,70-6,74 (d, 2H,  $^3J = 3,6$  Hz); 7,05-7,08 (d, 2H,  $^3J = 3,5$  Hz); 7,08-7,11 (d, 2H,  $^3J = 3,9$  Hz); 7,43-7,46 (d, 2H,  $^3J = 3,9$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 300 K):  $\delta = 14,1$ ; 22,6; 28,8; 30,3; 31,5; 31,6; 112,1; 123,7; 124,0; 124,9; 125,1; 133,2; 134,4; 138,0; 146,1; 156,4. MS(FD):  $m/z = 641,3 [M]^+$ . UV/Vis(DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 310 (0,52); 413 (1,00); 711 (0,63). Ionisierungspotential (AC-2) = 4,64 eV.

### 7.3.38 4,4''-Dihexyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (30)

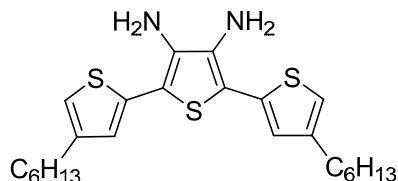


Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen (**11**) (2,24 g, 6,75 mmol), (4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (**29**) (4,47 g, 13,50 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (70 mg, 0,10 mmol) werden in 80 ml trockenem THF unter Argon vorgelegt und 24 h bei 65 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (1/1)) werden 3,39 g, 6,68 mmol (99 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,82\text{-}0,95$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,40 (m, 12H); 1,56-1,68 (m, 4H); 2,60-2,67 (t, 4H,  $^3J = 7,7$  Hz); 7,22-7,25 (d, 2H,  $^4J = 0,8$  Hz); 7,36-

7,39 (d, 2H,  $^4J = 1,3$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 15,0$ ; 22,9; 29,2; 30,6; 30,6; 31,9; 126,8; 127,8; 132,8; 134,8; 135,5; 145,3. MS(APLI):  $m/z = 507,2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

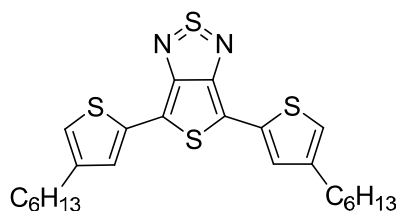
### 7.3.39 4,4''-Dihexyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (31)



4,4''-Dihexyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophen (**30**) (3,39 g, 6,69 mmol) wird in 100 ml Ethanol und 100 ml konz. Salzsäure suspendiert, mit  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (22,64 g, 0,10 mol) versetzt und anschließend 12 h bei 70 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf eiskalte 10 N Natronlauge gegossen und mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, 1) DCM; 2) DCM/EA (8/2)) werden 1,82 g, 4,08 mmol (61 %) eines braunen Öls erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,83\text{-}0,94$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,20-1,40 (m, 12H); 1,56-1,68 (m, 4H); 2,56-2,64 (t, 4H,  $^3J = 7,6$  Hz); 3,73 (bs, 4H,  $\text{H}_{\text{Amin}}$ ); 6,86-6,88 (d, 2H,  $^4J = 1,1$  Hz); 6,92-6,94 (d, 2H,  $^4J = 1,4$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 14,5$ ; 23,0; 29,3; 30,6; 30,8; 32,0; 110,4; 118,8; 125,4; 133,6; 135,7; 144,4. MS(FD):  $m/z = 445,9$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

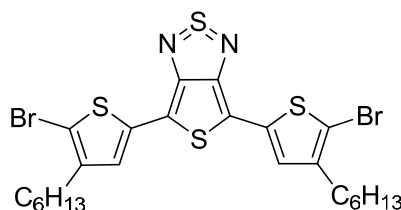
### 7.3.40 4,6-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (32)



4,4''-Dihexyl-[2,2':5',2''-terthiophen]-3',4'-diamin (**31**) (748 mg, 1,67 mmol) wird unter Argon in 25 ml Pyridin gelöst. Nach gleichzeitiger Zugabe von *N*-Thionylanilin (0,38 ml, 3,34 mmol) und Chlortrimethylsilan (1,44 ml, 11,36 mmol) wird die Reaktionslösung 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 2 N eiskalte wässr. Salzsäure gegeben. Nachfolgend wird mit DCM extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Weitere Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM(4/1)) liefert 630 mg, 1,34 mmol (80 %) eines blauen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,85\text{-}0,95$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 6,8$  Hz); 1,28-1,44 (m, 12H); 1,62-1,72 (m, 4H); 2,59-2,67 (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz); 6,93-6,96 (d, 2H,  $^4\text{J} = 0,9$  Hz); 7,38-7,42 (d, 2H,  $^4\text{J} = 1,1$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 14,5$ ; 23,0; 29,3; 30,7; 30,8; 32,0; 112,7; 120,7; 125,9; 134,8; 145,1; 156,4. MS(APLD):  $m/z = 474,1$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

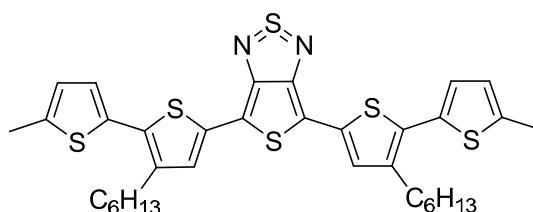
### 7.3.41 4,6-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (33)



4,6-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**32**) (1,08 g, 2,27 mmol) wird unter Argon in 80 ml THF gelöst und auf  $-78$  °C abgekühlt. Anschließend wird eine Suspension aus NBS (849 mg, 4,77 mmol) in 60 ml THF langsam zum Reaktionsgemisch getropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h zuerst bei  $-78$  °C und dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Chloroform wird mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (4/1)) liefert 1,36 g, 2,16 mmol (95 %) eines blauen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,85\text{-}0,90$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,0$  Hz); 1,26-1,38 (m, 12H); 1,56-1,64 (m, 4H); 2,53-2,57 (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz); 7,18 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz, THF [ $\text{D}_8$ ], 300 K):  $\delta = 14,3$ ; 23,4; 29,7; 30,2; 30,6; 32,5; 110,3; 112,3; 125,6; 135,4; 144,3; 157,1. MS(FD):  $m/z = 630,5$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.42 4,6-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (34)

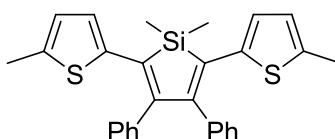


Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 4,6-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol (**33**) (369 mg, 0,58 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) (303 mg, 1,16 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (6 mg, 8,70  $\mu\text{mol}$ ) werden in 20 ml trockenem THF unter Argon vorgelegt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Aufreinigung erfolgt

mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (7/3)). Erhalten werden 170 mg, 0,26 mmol (44 %) eines grünen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, THF [ $\text{D}_8$ ], 300 K):  $\delta = 0,87\text{-}0,93$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,30-1,47 (m, 12H); 1,66-1,73 (m, 4H); 2,49 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,75-2,80 (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz); 6,73-6,76 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,5$  Hz,  $^4\text{J} = 1,1$  Hz); 6,98-7,00 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,5$  Hz); 7,49 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz, THF [ $\text{D}_8$ ], 300 K):  $\delta = 13,4$ ; 14,2; 22,5; 24,8; 29,2; 30,4; 31,7; 111,7; 125,6; 125,8; 127,2; 131,5; 132,3; 133,5; 140,0; 140,3; 156,5. MS(FD):  $m/z = 664,7$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . UV/Vis(DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 315 (0,65); 408 (1,00); 703 (0,60). Ionisierungspotential (AC-2) = 4,96 eV.

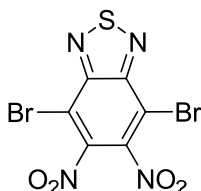
### 7.3.43 1,1-Dimethyl-2,5-bis(5-methylthiophen-2-yl)-3,4-diphenyl-1H-silol (6)



2,5-Dibrom-1,1-dimethyl-3,4-diphenyl-1H-silol (**5**) (400 mg, 0,95 mmol) wird nach einer Literaturvorschrift<sup>[110]</sup> synthetisiert und in einer Stille-Kupplungsreaktion nach (7.3.14) mit Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) (496 mg, 1,90 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (10 mg, 14,25  $\mu\text{mol}$ ) in 30 ml trockenem DMF unter in 12 h bei 110 °C umgesetzt. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (4/1)) liefert 325 mg, 0,71 mmol (75 %) eines gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 0,59$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,44-6,47 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,5$  Hz,  $^4\text{J} = 0,9$  Hz); 6,58-6,60 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,5$  Hz); 6,86-6,90 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,03-7,10 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = -1,2$ ; 15,8; 125,0; 127,2; 128,6; 129,9; 130,3; 131,4; 139,4; 140,3; 141,4; 151,7. MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 563,0$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ . UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 296 (0,36); 427 (1,00). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 425$  nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 536$  nm.

### 7.3.44 4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (7)



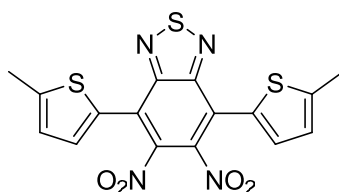
200 ml Nitriersäure (100 ml rauchender Salpetersäure und 100 ml konz. Schwefelsäure) werden bei 0 °C vorgelegt und innerhalb von etwa 30 min portionsweise mit 4,7-Dibrombenzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) (18,00 g, 61,20 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die



Reaktionsmischung kurz bei 0 °C nachgerührt, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Das sich bei der Reaktion bildende Brom wird mit Argon aus dem Gasraum verdrängt. Anschließend wird der Ansatz auf 1,5 l Eiswasser gegossen, der Feststoff abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Eine chromatographische Aufreinigung (Kieselgel, Chloroform) liefert 8,11 g, 21,42 mmol (35 %) eines hell-gelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = \text{---}$ .  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 110,8; 144,9; 151,6$ . GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 6,3$  min,  $m/z = 384$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . Elementaranalyse: berechnet für  $\text{C}_6\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ : C 18,77 %; H 0 %; N 14,59 %; S 8,35 %; gemessen: C 19,93 %; H 0,60 %; N 14,08 %; S 8,19 %.

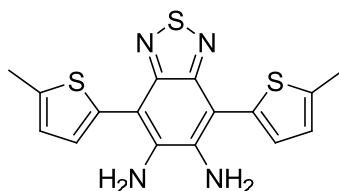
### 7.3.45 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (8)



Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (7) (1,03 g, 2,68 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (72) (1,40 g, 5,36 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (28 mg, 0,04 mmol) werden in 30 ml trockenem THF unter Argon vorgelegt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Chloroform (2/3)) liefert 1,05 g, 2,52 mmol (94 %) eines orange-braunen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 2,58$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 6,85-6,90 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,7$  Hz,  $^4\text{J} = 1,0$  Hz); 7,28-7,33 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,7$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 15,9; 121,3; 127,0; 127,4; 131,7; 141,4; 147,6; 152,3$ . MS(ESI,  $\text{AgNO}_3$ ):  $m/z = 524,9$  [ $\text{M}+\text{Ag}$ ] $^+$ .

### 7.3.46 4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin (9)

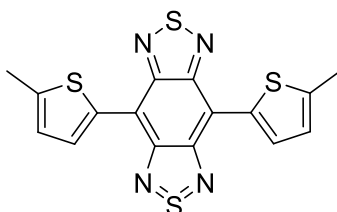


4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (8) (457 mg, 1,09 mmol) und Eisenpulver (609 mg, 10,90 mmol) werden in 35 ml Eisessig vorgelegt und 30 min bei 60 °C kräftig gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf eiskalte 5 N Natronlauge gegossen und

mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Chloroform) werden 384 mg, 1,07 mmol (98 %) eines braunen Feststoffes isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 2,53-2,58 (d, 6H, CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J = 0,7 Hz); 4,40 (bs, 4H, H<sub>Amin</sub>); 6,84-6,88 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz, <sup>4</sup>J = 1,1 Hz); 7,10-7,13 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 3,4 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 15,8; 107,4; 125,9; 128,8; 133,2; 139,5; 142,0; 151,1. MS(ESI, AgNO<sub>3</sub>): m/z = 464,9 [M+Ag]<sup>+</sup>.

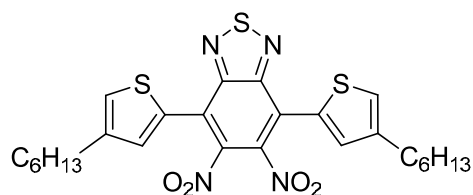
### 7.3.47 4,8-Bis(5-methylthiophen-2-yl)-2λ<sup>4</sup>δ<sup>2</sup>-benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (10)



4,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin (**9**) (384 mg, 1,07 mmol) wird unter Argon in 20 ml Pyridin gelöst. Nach gleichzeitiger Zugabe von *N*-Thionylanilin (0,24 ml, 2,14 mmol) und Chlortrimethylsilan (0,92 ml, 7,28 mmol) wird die Reaktionslösung 24 h bei 80 °C gerührt und anschließend auf 2 N eiskalte wässr. Salzsäure gegeben. Es wird mit DCM extrahiert und das Lösemittel abdestilliert. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform(1/4)) und Umkristallisation aus 400 ml Chloroform führen zu 192 mg, 0,49 mmol (46 %) eines türkis gefärbten Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 353 K): δ = 2,65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 7,00 (bs, 2H); 8,79 (bs, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 353 K): δ = 15,5; 108,2; 126,8; 133,2; 137,9; 146,2; 151,3. MS(FD): m/z = 385,4 [M]<sup>+</sup>. UV/Vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 348 (1,00); 754 (0,30). PL λ<sub>Exc</sub> = 740 nm (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 838 nm.

### 7.3.48 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (40)

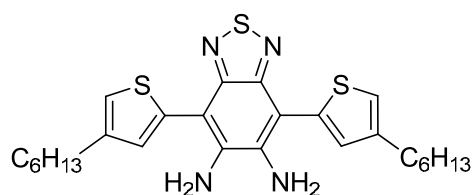


Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 4,7-Dibrom-5,6-dinitrobenzo[c]-[1,2,5]thiadiazol (**7**) (2,95 g, 7,68 mmol), (4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (**29**) (5,09 g, 15,36 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (84 mg, 0,12 mmol) werden in 80 ml trockenem

Toluol unter Argon vorgelegt und 24 h unter Rückfluss gerührt. Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (7/3)) liefert 3,32 g, 5,91 mmol (77 %) eines braun-roten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta$  = 0,84-0,91 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,0$  Hz); 1,25-1,37 (m, 12H); 1,58-1,65 (m, 4H); 2,61-2,67 (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz); 7,28-7,31 (d, 2H,  $^4\text{J} = 1,3$  Hz); 7,31-7,34 (d, 2H,  $^4\text{J} = 0,9$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta$  = 14,3; 22,7; 28,9; 30,3; 30,3; 31,7; 121,4; 126,7; 129,1; 132,3; 141,4; 144,5; 152,1. MS(FD):  $m/z = 557,0$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

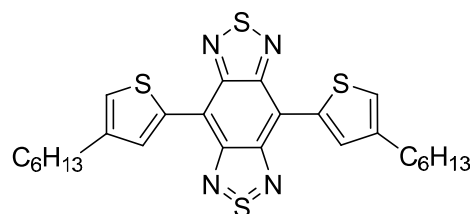
### 7.3.49 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin (**41**)



Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.46). Als Edukt wird 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-5,6-dinitrobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**40**) (3,09 g, 5,53 mmol) verwendet. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (1/4)) werden 1,9 g, 3,82 mmol (69 %) Produkt in Form eines orange-braunen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta$  = 0,85-0,96 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,29-1,47 (m, 12H); 1,64-1,75 (m, 4H); 2,66-2,74 (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz); 4,45 (bs, 4H,  $\text{H}_{\text{Amin}}$ ); 7,16 (s, 2H); 7,21 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta$  = 14,5; 23,0; 29,5; 30,7; 30,9; 32,0; 107,5; 122,0; 130,2; 135,2; 139,5; 143,9; 151,1. MS(APLI):  $m/z = 498,2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.50 4,8-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4$ $\delta^2$ -benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]-thiadiazol (**42**)

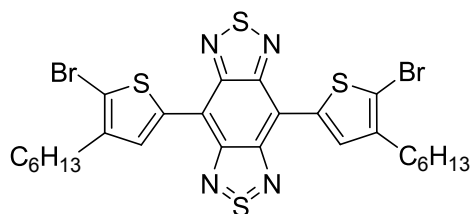


4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-5,6-diamin (**41**) (1,01 g, 2,02 mmol) wird unter Argon in 20 ml Pyridin gelöst. Nach gleichzeitiger Zugabe von *N*-Thionylanilin (0,45 ml, 4,04 mmol) und Chlortrimethylsilan (1,74 ml, 13,74 mmol) wird die Reaktionslösung 24 h bei 80 °C gerührt und anschließend auf 2 N eiskalte wässr. Salzsäure gegeben. Nachfolgend wird mit DCM extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel

abdestilliert. Eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/-Chloroform(3/2)) liefert 577 mg, 1,09 mmol (54 %) eines türkis gefärbten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 320 K):  $\delta = 0,94\text{-}1,00$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,1$  Hz);  $1,28\text{-}1,45$  (m, 12H);  $1,77\text{-}1,84$  (m, 4H);  $2,78\text{-}2,83$  (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz);  $7,31$  (s, 2H);  $8,81$  (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 320 K):  $\delta = 14,1; 22,7; 29,1; 30,6; 30,7; 31,8; 113,8; 126,3; 134,1; 137,4; 144,2; 151,3$ . MS(FD):  $m/z = 525,5$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

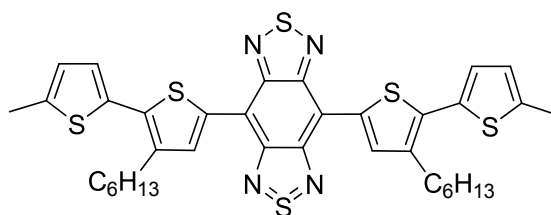
### 7.3.51 4,8-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (43)



4,8-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (**42**) (577 mg, 1,10 mmol) wird unter Argon in 120 ml THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird eine Suspension aus NBS (411 mg, 2,31 mmol) in 40 ml THF langsam zum Reaktionsgemisch getropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h zuerst bei 0 °C und dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Chloroform wird mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (4/1)) liefert 703 mg (93 %) eines türkis gefärbten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, THF [ $\text{D}_8$ ], 323 K):  $\delta = 0,92\text{-}1,00$  (t, 6H,  $^3\text{J} = 7,0$  Hz);  $1,35\text{-}1,55$  (m, 12H);  $1,70\text{-}1,80$  (m, 4H);  $2,65\text{-}2,74$  (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,6$  Hz);  $8,61$  (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz, THF [ $\text{D}_8$ ], 323 K):  $\delta = 14,2; 23,4; 29,8; 30,3; 30,6; 32,5; 113,1; 117,5; 133,9; 138,5; 143,6; 151,4$ . MS(FD):  $m/z = 685,4$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.52 4,8-Bis(3-hexyl-5'-methyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (44)

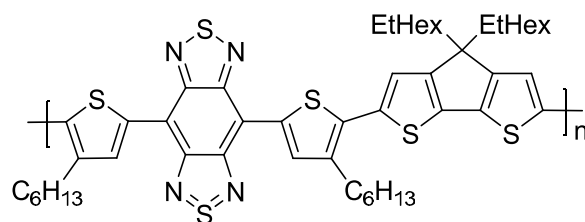


Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). 4,8-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazol (**43**) (150 mg, 0,22 mmol), Trimethyl(5-methylthiophen-2-yl)stannan (**72**) (115 mg, 0,44 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (2 mg, 3,33  $\mu\text{mol}$ )

werden in 40 ml Gemisch aus trockenem Toluol und THF (3/1) unter Argon vorgelegt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (7/3)) gereinigt. Es werden 78 mg, 0,11 mmol (49 %) eines grau-braunen Feststoffes erhalten.

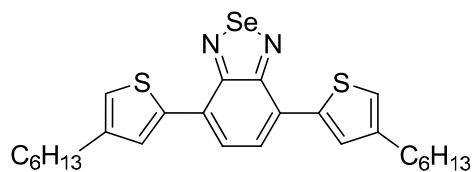
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 333 K):  $\delta$  = 0,92-0,99 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,1$  Hz); 1,35-1,55 (m, 12H); 1,78-1,88 (m, 4H); 2,58 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2,90-2,97 (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,8$  Hz); 6,81–6,84 (dd, 2H,  $^3\text{J} = 3,6$  Hz,  $^4\text{J} = 1,0$  Hz); 7,16–7,21 (d, 2H,  $^3\text{J} = 3,5$  Hz); 8,89 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 333 K):  $\delta$  = 14,4; 15,6; 22,9; 29,6; 29,8; 30,7; 32,0; 113,1; 126,3; 126,6; 134,4; 135,6; 136,3; 137,8; 140,4; 141,1; 151,6. MS(FD):  $m/z = 719,5$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . UV/Vis(DCM):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 361 (1,00); 406 (0,82); 853 (0,65).

**7.3.53 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl-*alt*-(bis(4-hexylthiophen-2-yl)-((2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol)-4,8-diyl)-5,5'-diyl)] (PCPDT- $\text{T}_{\text{Hex}}$ BDTT $\text{T}_{\text{Hex}}$ ) (63)**



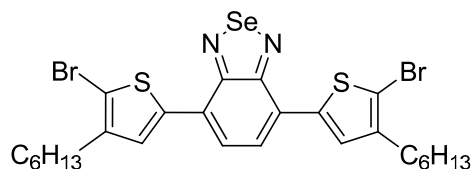
In einem Schlenkrohr werden 4,8-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)-2 $\lambda^4\delta^2$ -benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]-thiadiazol (**43**) (184 mg, 0,27 mmol), (4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(tributylstannan) $^{[\dagger, \text{S. } 34]}$  (265 mg, 0,27 mmol), LiCl (25 mg, 0,59 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (28 mg, 40,50  $\mu\text{mol}$ ) in 50 ml eines trockenen Gemisches aus Toluol/THF (2/3) unter Argon vorgelegt und 3 d bei 80 °C unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionslösung wird in Methanol gefällt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform und Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat-Lösung (6,00 g in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese in Methanol gefällt. Das Polymer wird mit Methanol, Aceton, *n*-Hexan, Ethylacetat, THF und Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Fraktion wird zur Charakterisierung genutzt (110 mg, 0,12 mmol, 44 %, brauner Feststoff).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 373 K):  $\delta$  = 0,60–2,25 (bm); 3,03 (bs); 7,09 (bs); 7,28 (bs); 8,93 (bs). GPC (TCB, 135 °C, RI-Detektor):  $M_n = 6.200$  g/mol,  $M_w = 10.900$  g/mol, PD = 1,8. UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 360 (0,74); 538 (1,00); 994 (0,65). UV/Vis(Film):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 367 (0,89); 526 (1,00); 1180 (0,81).

**7.3.54 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (85)**

Die Herstellung von 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**85**) erfolgt analog zur Vorschrift in (7.3.18). 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]selenadiazol (**80**) (1,12 g, 3,29 mmol), (4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (**29**) (2,18 g, 6,58 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (35 mg, 49,35 μmol) werden in 60 ml trockenem THF/Toluol-Gemisch (1/2) unter Argon vorgelegt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (3/2)) liefert 1,10 g, 2,14 mmol (65 %) eines dunkelroten Feststoffes.

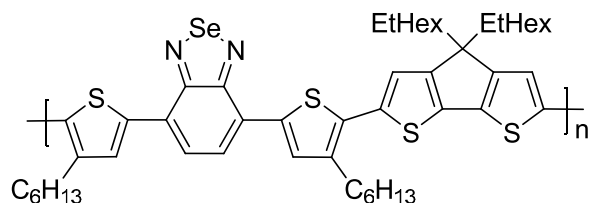
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,85-0,94 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz); 1,27-1,43 (m, 12H); 1,63-1,72 (m, 4H); 2,63-2,69 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz); 7,03–7,06 (d, 2H, <sup>4</sup>J = 1,0 Hz); 7,70 (s, 2H, H<sub>Ar</sub>); 7,83-7,86 (d, 2H, <sup>4</sup>J = 1,3 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 14,5; 23,0; 29,4; 30,8; 30,9; 32,0; 122,4; 126,0; 127,6; 129,2; 139,4; 144,3; 158,4. MS(APLI): m/z = 516,1 [M]<sup>+</sup>.

**7.3.55 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (54)**

Einer Suspension aus NBS (717 mg, 4,03 mmol) in 30 ml THF wird zu einer Lösung aus 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**85**) (989 mg, 1,92 mmol) in 40 ml THF bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Chloroform verdünnt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/DCM (4/1)). Es werden 1,23 g, 1,82 mmol (95 %) eines grau-roten Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,83-0,95 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz); 1,27-1,43 (m, 12H); 1,57-1,67 (m, 4H); 2,53-2,63 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz); 7,64 (s, 2H); 7,72 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 14,5; 23,0; 29,3; 29,9; 30,0; 31,9; 112,7; 125,0; 126,7; 127,7; 138,9; 142,9; 157,7. MS(APLI): m/z = 673,9 [M]<sup>+</sup>.

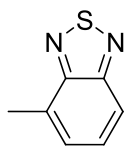
**7.3.56 Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl-*alt*-(bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl] PCPDT- $T_{\text{Hex}}\text{BSe}T_{\text{Hex}}$  (62)**



Die Herstellung des Polymers erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.53). Es wird von 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol (**54**) (439 mg, 0,65 mmol) ausgegangen. Die Reaktion wird mit 30 ml Toluol als Lösemittel bei 110 °C durchgeführt. Nach Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, *n*-Hexan, Ethylacetat und Chloroform werden 250 mg, 0,27 mmol (42 %) eines grünen Feststoffes aus der Chloroform-Fraktion erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta$  = 0,60–2,10 (bm); 2,86 (bs); 7,10 (bs); 7,76 (bs); 7,90 (bs).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta$  = 11,2; 14,5; 23,0; 23,2; 27,8; 29,1; 29,7; 30,0; 30,9; 32,0; 34,6; 35,5; 43,5; 54,4; 120,6; 121,5; 125,5; 127,0; 130,9; 134,5; 136,2; 137,0; 137,5; 140,1; 158,4. GPC (TCB, 135 °C, RI-Detektor):  $M_n$  = 7.100 g/mol,  $M_w$  = 13.200 g/mol, PD = 1,9. UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 346 (0,56); 436 (1,00); 623 (0,83). UV/Vis(Film):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 349 (0,64); 450 (1,00); 666 (0,93); 696 (0,89, sh). PL  $\lambda_{\text{Exc}}$  = 610 nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 808 nm. Ionisierungspotential (AC-2) = 4,99 eV.

**7.3.57 4-Methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (17)**

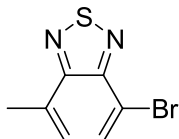


Die Herstellung von 4-Methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**17**) wurde in Zusammenarbeit mit *Nils Fröhlich* durchgeführt.

2,3-Diaminotoluol (8,30 g, 67,94 mmol) und *N*-Thionylanilin (16,80 ml, 0,15 mol) werden in 110 ml Toluol vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird für 3 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösemittel abdestilliert und der Rückstand in DCM aufgenommen. Die organische Lösung wird mit 10 % wässr. Salzsäure gewaschen und anschließend mit Aktivkohle versetzt. Nach Abfiltrieren der Aktivkohle wird die Lösung eingeeengt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM) aufgereinigt (7,66 g, 50,96 mmol, 75 %, gelbes Öl).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,70$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 7,32 (m, 1H); 7,46 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 6,8$  Hz,  $^3\text{J} = 8,8$  Hz); 7,79 (d, 1H,  $^3\text{J} = 8,8$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 18,3$ ; 119,1; 128,4; 130,0; 131,9; 155,1; 155,6. GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 4,9$  min,  $m/z = 150$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.58 4-Brom-7-methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**18**)

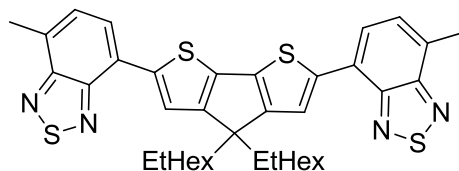


Die Synthese von 4-Brom-7-methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**18**) wurde in Zusammenarbeit mit *Nils Fröhlich* durchgeführt.

4-Methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**17**) (5,00 g, 33,30 mmol) wird in 50 ml HBr (47 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) gelöst und mit Brom (1,70 ml, 33,30 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei 80 °C erhitzt. Das farblose Produkt wird in DCM aufgenommen und die organische Phase mit ges. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Es wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösemittel befreit. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, DCM), wobei 4,96 g, 21,65 mmol (65 %) eines gelben Feststoffes erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 2,65$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 7,22 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 7,33$  Hz,  $^4\text{J} = 1,1$  Hz); 7,71 (d, 1H,  $^3\text{J} = 7,33$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 305 K):  $\delta = 17,6$ ; 111,2; 128,6; 131,3; 132,0; 153,2; 155,2. GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 6,8$  min,  $m/z = 230$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.59 7,7'-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(4-methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (**19**)

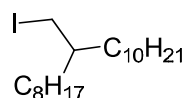


Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.14). (4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(tributylstannan)<sup>[†, S. 34]</sup> (1,01 g, 1,03 mmol), 4-Bromo-7-methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**18**) (472 mg, 2,06 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (11 mg, 15,45  $\mu\text{mol}$ ) werden in 50 ml eines Gemisches aus trockenem Toluol und THF (4/1) unter Argon vorgelegt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol (1/1)) aufgereinigt. Es werden 703 mg, 1,01 mmol (98 %) eines roten Feststoffes erhalten.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 295 K):  $\delta = 0,58\text{-}0,65$  (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 0,88-1,07 (m, 18H); 1,94-2,04 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2,72 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 7,34-7,38 (d, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $^3\text{J} = 7,4$  Hz); 7,71-7,75 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,92-7,97 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 295 K):  $\delta = 10,9$ ; 14,3; 18,1; 23,0; 27,6; 28,6; 34,3; 35,3; 43,0; 54,1; 122,2; 124,2; 126,1; 128,6; 129,5; 138,5; 139,8; 152,0; 156,0; 158,8. MS(FD):  $m/z = 698,3$  [ $\text{M}$ ] $^+$ . UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 312 (0,51); 371 (0,62); 514 (1,00). PL  $\lambda_{\text{exc}} = 510$  nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 658$  nm.

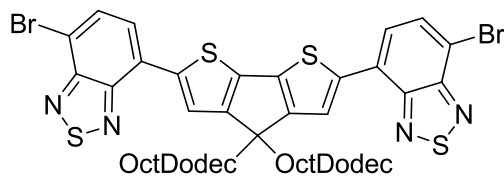
### 7.3.60 9-(Iodmethyl)nonadecan (86)



2-Octyldodecan-1-ol (100,00 ml, 0,28 mol), Imidazol (22,90 g, 0,34 mol) und Triphenylphosphin (88,30 g, 0,34 mol) werden in 400 ml DCM vorgelegt und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird Iod (81,90 g, 0,32 mol) langsam portionsweise unter Rühren zur Lösung gegeben. Nach beendeter Zugabe wird für 15 min bei 0 °C und anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Gemisch mit einer wässr.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung versetzt wird. Die organische Phase wird abgetrennt, mehrfach mit Wasser und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird destillativ entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan) gereinigt. Es werden 111,80 g, 0,27 mol (98 %) eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 300 K):  $\delta = 0,91$  (t, 3H,  $^3\text{J} = 7,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 0,91 (t, 3H,  $^3\text{J} = 7,1$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 1,12-1,18 (m, 1H); 1,21-1,38 (m, 32H); 3,29 (d, 2H,  $^3\text{J} = 4,6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 300 K):  $\delta = 14,1$ ; 16,8; 22,7; 22,7; 26,5; 29,3; 29,3; 29,5; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 31,9; 34,4; 38,7. GC-MS(EI, 70 eV):  $t_{\text{R}} = 3,0$  min,  $m/z = 281$  [ $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$ ] $^+$ .

### 7.3.61 7,7'-(4,4-Bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl)bis(4-bromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (60)



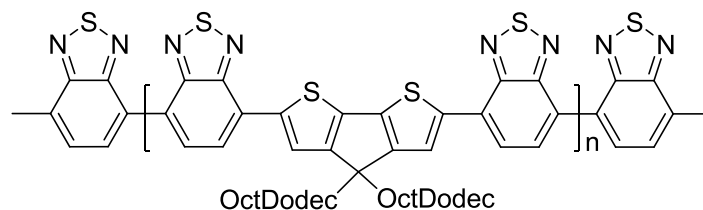
4*H*-Cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen<sup>[†, S. 34]</sup> (3,00 g, 16,82 mmol) und Benzyltriethylammoniumchlorid (205 mg, 0,90 mmol) werden in 50 ml DMSO unter Argon vorgelegt und auf 80 °C aufgewärmt. Anschließend werden nacheinander 6 ml Natronlauge (Gew.-50%)

und 9-(Iodmethyl)nonadecan (**86**) (16,46 g, 40,30 mmol) dazu gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Diethylether aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan) vorgereinigt und ohne weitere Reinigung zu (4,4-Bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(tributylstannan) (**87**) nach (7.3.2) umgesetzt.

(4,4-Bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(tributylstannan) (**87**) (1,17 g, 0,89 mmol) als Rohprodukt wird unter Argon in 45 ml Toluol gelöst und zum Gemisch aus 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**1**) (1,83 g, 6,23 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (31 mg, 44,50 μmol) in 25 ml Toluol bei 110 °C langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird 12 h bei 110 °C gerührt. Nach Abdestillieren des Lösemittels wird das Rohprodukt mehrmals mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (7/3)) gereinigt. Erhalten werden 555 mg eines roten Feststoffes.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,70–0,80 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz); 0,82–1,30 (m, 72H); 2,02–2,08 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 4,7 Hz); 7,70–7,74 (d, 2H, H<sub>Ar</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz); 7,82–7,87 (d, 2H, H<sub>Ar</sub>, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz); 8,09 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 14,5; 14,6; 22,9; 23,0; 26,8; 29,6; 29,7; 29,9; 30,0; 30,0; 30,1; 30,2; 32,1; 32,2; 34,0; 35,7; 43,8; 53,1; 111,4; 123,8; 124,4; 128,2; 132,7; 139,5; 139,8; 151,8; 154,1; 159,7. MS(FD): m/z = 1165,8 [M]<sup>+</sup>.

### 7.3.62 Poly[4,4'-(4,4-bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)] (PBT-CPDT-BT) (**61**)

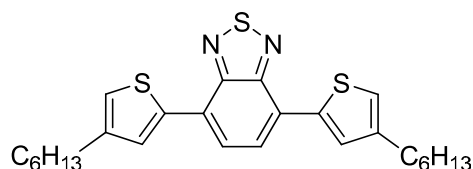


In einem Schlenkrohr werden 7,7'-(4,4-Bis(2-octyldodecyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*:5,4-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)bis(4-bromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol) (**60**) (200 mg, 0,17 mmol), 4-Brom-7-methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**18**) (2 mg, 8,50 μmol) als Endcapper, Ni(COD)<sub>2</sub> (113 mg, 0,41 mmol), 2,2'-Bipyridyl (64 mg, 0,41 mmol) und COD (0,05 ml, 0,41 mmol) unter Argon in einem Gemisch aus 30 ml THF/Toluol (1/1) vorgelegt und 3 d bei 60 °C unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionslösung wird in Methanol gefällt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform und Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat-Lösung (6,00 g in 100 ml H<sub>2</sub>O) versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese in Methanol gefällt. Das Polymer wird mit Methanol, Aceton, *n*-Hexan, Ethylacetat und

Chloroform extrahiert. Das gewünschte Polymer wird als blauer Feststoff aus der Chloroform-Fraktion isoliert (80 mg, 79,52  $\mu\text{mol}$ , 47 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 323 K):  $\delta = 0,60\text{--}1,90$  (bm); 2,14 (bs); 8,10 (bs); 8,30 (bs); 8,63 (bs).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  [ $\text{D}_1$ ], 323 K):  $\delta = 14,0$ ; 19,7; 22,6; 26,6; 29,3; 29,5; 29,7; 29,9; 31,9; 32,8; 34,1; 35,5; 37,5; 44,0; 54,5; 123,8; 124,1; 127,4; 128,2; 131,4; 139,6; 140,4; 152,7; 154,4; 159,7. GPC (TCB, 135  $^\circ\text{C}$ , RI-Detektor):  $M_n = 15.500$  g/mol,  $M_w = 129.900$  g/mol, PD = 8,4. UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 316 (0,41); 384 (0,48); 629 (1,00). UV/Vis(Film):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 324 (0,68); 401 (0,77); 673 (0,92, sh); 701 (1,00). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 620$  nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 723$  nm.

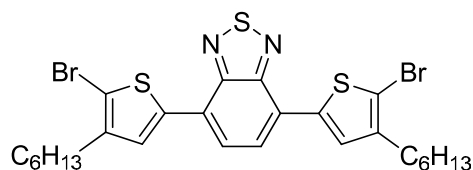
### 7.3.63 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (88)



Die Herstellung von 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**88**) erfolgt analog zur Vorschrift in (7.3.18). 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (**1**) (1,12 g, 3,81 mmol), (4-Hexylthiophen-2-yl)trimethylstannan (**29**) (2,52 g, 7,62 mmol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (40 mg, 57,15  $\mu\text{mol}$ ) werden in 40 ml trockenem Toluol unter Argon vorgelegt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (4/1)) werden 1,25 g, 2,67 mmol (70 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,85\text{--}0,92$  (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,1$  Hz); 1,27-1,42 (m, 12H); 1,63-1,71 (m, 4H); 2,63-2,69 (t, 4H,  $^3\text{J} = 7,7$  Hz); 7,03-7,06 (d, 2H,  $^4\text{J} = 1,0$  Hz); 7,81 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ); 7,92-7,94 (d, 2H,  $^4\text{J} = 1,2$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 14,5$ ; 23,0; 29,4; 30,7; 30,9; 32,0; 122,1; 125,8; 126,2; 129,3; 139,1; 144,7; 152,8. MS(APLI):  $m/z = 468,2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.64 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (53)

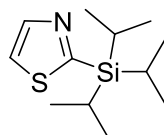


Eine Suspension aus NBS (796 mg, 4,47 mmol) in 30 ml THF wird zu einer Lösung aus 4,7-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**88**) (1,00 mg, 2,13 mmol) in 40 ml THF

bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Chloroform verdünnt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend eingengt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (95/5)), wobei 907 mg, 1,45 mmol (68 %) eines orangen Feststoffes erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,85-0,93 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz); 1,26-1,42 (m, 12H); 1,59-1,67 (m, 4H); 2,57-2,63 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz); 7,70 (s, 2H); 7,73 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 15,6; 24,0; 30,3; 31,0; 31,1; 33,0; 113,2; 126,2; 126,5; 129,2; 139,7; 144,5; 153,5. MS(APLI): m/z = 626,0 [M]<sup>+</sup>.

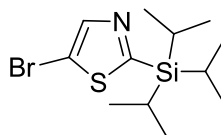
### 7.3.65 2-(Triisopropylsilyl)thiazol (89)



Thiazol (33,39 ml, 0,47 mol) wird unter Argon in 50 ml THF bei -78 °C vorgelegt. Eine 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (325,00 ml, 0,52 mol) wird dem Reaktionsgemisch langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 1 h bei -78 °C gerührt, bevor Chlortriisopropylsilan (100,26 g, 0,52 mol) hinzugegeben wird. Die Reaktionslösung wird 1 h bei -78°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend mit Ethylacetat verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösemittel befreit. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (1/4)). Es werden 83,35 g, 0,34 mol (73 %) eines blass-gelben Öls erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 1,06–1,14 (d, 18H, CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz); 1,37-1,45 (sept, 3H, CH, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz); 7,51–7,54 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,0 Hz); 8,12–8,14 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 3,0 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 11,9; 18,8; 121,3; 145,7; 169,9. MS(APLI): m/z = 242,2 [M]<sup>+</sup>.

### 7.3.66 5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol (90)

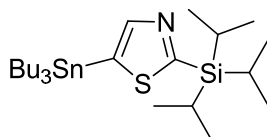


2-(Triisopropylsilyl)thiazol (89) (40,12 g, 0,17 mol) wird unter Argon bei -78 °C in 300 ml trockenem THF gelöst. Eine 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (103,84 ml, 0,17 mol) wird dem Reaktionsgemisch langsam zugetropft. Die Lösung wird 1 h bei -78°C gerührt und

anschließend mit Brom (8,51 ml, 0,17 mol) versetzt. Es wird noch 10 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt, bevor die Lösung weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Zur Reaktionslösung wird Ethylacetat gegeben und nacheinander mit ges. wässr.  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung, ges. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird eingengt und das Rohprodukt mittel Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/Chloroform (2/3)) gereinigt. Nach Aufreinigung werden 42,20 g, 0,13 mol (79 %) eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 1,10\text{--}1,15$  (d, 18H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,5$  Hz); 1,35-1,45 (sept, 3H,  $\text{CH}$ ,  $^3\text{J} = 7,5$  Hz); 7,98 (s, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 11,8; 18,7; 111,8; 147,3; 173,8$ . MS(APLI):  $m/z = 322,1$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

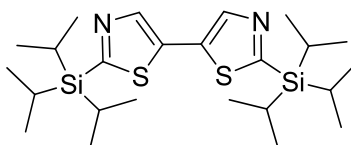
### 7.3.67 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol (91)



Die Herstellung von 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol (**91**) erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.2). Als Ausgangsverbindung wird 2-(Triisopropylsilyl)thiazol (**89**) (40,02 g, 0,17 mol) verwendet. Es werden 88,50 g, 0,17 mol (100 %) eines hell-braunen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,83\text{--}0,88$  (t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,3$  Hz); 1,08-1,13 (m, 24); 1,24-1,33 (m, 6H); 1,37-1,45 (sept, 3H,  $\text{CH}$ ,  $^3\text{J} = 7,5$  Hz); 1,49-1,56 (m, 6H); 8,07 (s, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 11,4; 12,1; 14,0; 18,9; 27,4; 29,2; 130,3; 151,8; 174,4$ . MS(FD):  $m/z = 531,2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

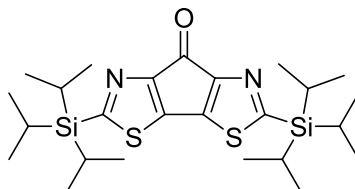
### 7.3.68 2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol (92)



5-Brom-2-(triisopropylsilyl)thiazol (**90**) (41,59 g, 0,13 mol), 5-(Tributylstannyl)-2-(triisopropylsilyl)thiazol (**91**) (68,87 g, 0,13 mol) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (1,82 g, 2,60 mmol) werden in 350 ml trockenem Toluol unter Argon vorgelegt und 12 h bei  $80^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und im Vakuum eingengt. Zu der entstandenen Suspension werden 100 ml *n*-Hexan gegeben und der Feststoff von den Flüssigkeiten abgetrennt. Nach Umkristallisation aus 1100 ml Ethylacetat/Chloroform (10/1) werden 40,46 g, 84,50 mmol (65 %) Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 1,07\text{--}1,17$  (d, 36H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,6$  Hz); 1,37-1,46 (sept, 6H,  $\text{CH}$ ,  $^3\text{J} = 7,5$  Hz); 8,17 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 11,9$ ; 18,8; 131,2; 143,6; 170,8. MS(FD):  $m/z = 479,2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

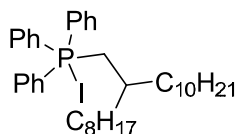
### 7.3.69 2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-7-on (46)



2,2'-Bis(triisopropylsilyl)-5,5'-bithiazol (**92**) (10,00 g, 20,79 mmol) wird in 120 ml trockenem THF in der Hitze gelöst. Anschließend wird die Lösung unter ständigem Rühren auf  $-40$  °C abgekühlt. Eine 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (29,89 ml, 47,82 mmol) wird dem Reaktionsgemisch innerhalb von 10 min zugetropft. Die Lösung wird 30 min bei  $-40$  °C gerührt und innerhalb von 30 min auf  $0$  °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 2 h bei  $0$  °C gerührt, bevor Ethyl-1-piperidincarboxylat (4,17 ml, 27,03 mmol) hinzugegeben wird. Die Lösung wird 1 h gerührt und anschließend auf Wasser gegossen. Nach Extraktion mit Ethylacetat wird die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, DCM) liefert 8,26 g, 16,22 mmol (78 %) eines roten Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 1,09\text{--}1,16$  (d, 36H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3\text{J} = 7,5$  Hz); 1,38-1,47 (sept, 6H,  $\text{CH}$ ,  $^3\text{J} = 7,5$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 11,9$ ; 18,7; 146,1; 158,3; 174,8; 180,1. MS(FD):  $m/z = 505,5$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.70 Iod(2-octyldodecyl)triphenylphosphoran (47)

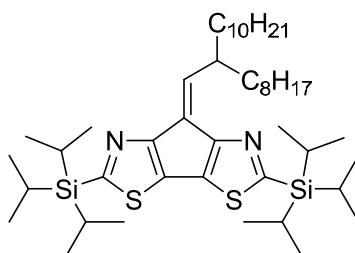


Triphenylphosphin (25,56 g, 97,44 mmol) und 9-(Iodmethyl)nonadecan (**86**) (39,80 g, 97,44 mmol) werden in 200 ml trockenem Toluol unter Argon 3 d bei  $110$  °C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösemittels wird das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 1) DCM; 2) DCM/Ethanol (9/1)) aufgereinigt und bei  $60$  °C im Hochvakuum getrocknet. Es werden 38,56 g, 57,49 mmol (59 %) eines grauen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,78\text{--}0,85$  (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 0,92-1,32 (m, 32H); 1,79 (bs, 1H,  $\text{CH}$ ); 2,93-3,00 (dd, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2\text{J}(^3\text{P}, ^1\text{H}) = 13,0$  Hz,  $^3\text{J}(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 5,9$  Hz);

7,57–7,64 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>); 7,66–7,74 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>); 7,81–7,87 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 14,5; 14,5; 22,9; 23,0; 26,1; 28,0–28,3 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 49,1 Hz); 29,4; 29,5; 29,6; 29,6; 29,7; 29,8; 29,8; 32,0; 32,1; 33,3 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 3,8 Hz); 34,6; 34,7; 117,9–118,4 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 85,4 Hz); 128,7–128,8 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 12,0 Hz); 131,0–131,1 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 12,0 Hz); 132,2–132,3 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 9,8 Hz); 133,4–133,5 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 9,8 Hz); 136,0 (d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 2,7 Hz). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C}-NMR (162 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 22,5. MS(FD): m/z = 542,8 [M-X]<sup>+</sup> (X = Iod).

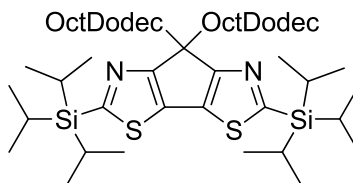
### 7.3.71 7-(2-Octyldodecyliden)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (48)



Iod(2-octyldodecyl)triphenylphosphoran (**47**) (5,99 g, 8,93 mmol) wird in 60 ml THF bei -78 °C unter Argon vorgelegt. Eine 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (5,58 ml, 8,93 mmol) wird innerhalb von 10 min zugegeben. Nach 30 min Rühren wird 2,5-Bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-7-on (**46**) (4,12 g, 8,13 mmol) in 30 ml THF schnell dazugeben. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min gerührt. Nach Quenchen mit Wasser wird mit Ethylacetat extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (9/1)). Nach dem Trocknen bei 60 °C im Hochvakuum werden 6,19 g, 8,05 mmol (99 %) Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 300 K): δ = 0,83–0,92 (m, 6H, CH<sub>3</sub>); 1,15–1,42 (m, 64H); 1,42–1,58 (m, 8H); 1,58–1,70 (m, 2H); 4,06 (m, 1H); 6,86–6,89 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 10,7 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub> [D<sub>1</sub>], 300 K): δ = 11,8; 11,8; 14,1; 14,1; 18,6; 18,6; 22,7; 22,7; 27,7; 29,3; 29,3; 29,6; 29,6; 29,6; 29,7; 31,9; 35,8; 39,4; 127,5; 129,1; 131,8; 143,3; 162,0; 162,9; 168,2; 169,2. MS(FD): m/z = 769,8 [M]<sup>+</sup>.

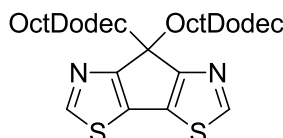
**7.3.72 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']-bis(thiazol) (49)**



7-(2-Octyldodecyliden)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**48**) (6,19 g, 8,02 mmol) und 9-(Iodmethyl)nonadecan (**86**) (3,93 g, 9,62 mmol) werden in 110 ml THF unter Argon bei 0 °C vorgelegt und portionsweise mit Lithiumaluminiumhydrid (609 mg, 16,04 mmol) versetzt. Anschließend wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und vorsichtig mit Wasser gequencht. Nach Extraktion mit Ethylacetat wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (9/1)). Nach dem Trocknen bei 60 °C im Hochvakuum werden 7,84 g, 7,46 mmol (93 %) Produkt als leicht gelbes Öl isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,37–0,45 (m, 2H); 0,60–0,68 (m, 4H); 0,76–1,30 (m, 108H); 1,37–1,45 (m, 6H); 2,12–2,15 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 5,2 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 12,1; 14,5; 19,0; 23,0; 26,7; 27,4; 29,6; 29,7; 29,9; 29,9; 30,0; 30,0; 30,1; 30,2; 30,4; 32,2; 32,2; 33,0; 34,0; 34,7; 37,4; 42,8; 52,4; 131,2; 168,8; 174,9. MS(FD): m/z = 1052,8 [M]<sup>+</sup>.

**7.3.73 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (50)**



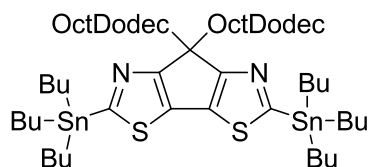
7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(triisopropylsilyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**49**) (8,25 g, 7,83 mmol) wird in 50 ml THF unter Argon bei 0 °C vorgelegt und mit 1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup>-Lösung in THF (19,58 ml, 19,58 mmol) versetzt. Dann wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, auf Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösemittel eingengt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (4/1)) aufgereinigt. Das Produkt wird bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet, wobei 5,73 g, 7,75 mmol (99 %) eines farblosen Öls erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,34–0,40 (m, 2H); 0,70–0,95 (m, 36H); 1,02–1,32 (m, 40H); 2,08–2,14 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 5,2 Hz); 8,66 (s, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz,



CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K):  $\delta$  = 14,5; 23,0; 23,0; 26,5; 29,6; 29,7; 29,8; 29,9; 29,9; 30,0; 30,0; 32,2; 32,2; 33,9; 34,9; 42,3; 53,2; 128,0; 151,4; 171,6. MS(FD):  $m/z$  = 739,8 [M]<sup>+</sup>.

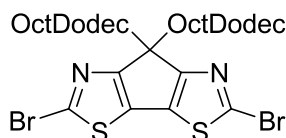
### 7.3.74 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (51)



7,7-Bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**50**) (5,40 g, 7,28 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (2,19 ml, 14,56 mmol) werden in trockenem THF bei –78 °C unter Argon vorgelegt. Anschließend wird eine 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan (10,24 ml, 16,38 mmol) langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 15 min bei –78 °C, 45 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wieder auf –78 °C abgekühlt. Es wird Bu<sub>3</sub>SnCl (4,44 ml, 16,38 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit Wasser versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *n*-Hexan/DCM (9/1)) gereinigt und bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet. Erhalten werden 9,17 g, 6,99 mmol (96 %) eines braunen Öls.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K):  $\delta$  = 0,35–0,43 (m, 2H); 0,66–0,93 (m, 52H); 1,02–1,29 (m, 54H); 1,29–1,38 (m, 12H); 1,52–1,68 (m, 12H); 2,07–2,13 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 5,1 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (151 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K):  $\delta$  = 11,6; 14,1; 14,5; 23,0; 26,7; 27,5; 29,2; 29,7; 29,7; 29,9; 30,0; 30,0; 30,2; 32,3; 33,8; 35,0; 42,4; 52,2; 131,1; 171,8; 174,5. <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR (224 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K):  $\delta$  = –43,3 (s). MS(FD):  $m/z$  = 1318,0 [M]<sup>+</sup>.

### 7.3.75 2,5-Dibrom-7,7-bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (52)



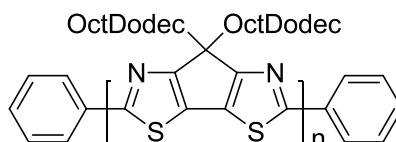
Eine Suspension aus NBS (756 mg, 4,25 mmol) in 15 ml THF wird zu einer Lösung aus 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**50**) (1,43 g, 1,93 mmol) in 20 ml trockenem THF unter Argon bei 0 °C langsam zugetropft. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf Wasser gegossen und mit DCM extrahiert. Die

organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösemittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM (4/1)) wird das Produkt bei 60 °C im Hochvakuum getrocknet. Es werden 1,70 g, 1,89 mmol (98 %) eines leicht rosa gefärbten Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,36\text{--}0,42$  (m, 2H); 0,76-0,98 (m, 36H); 1,07–1,32 (m, 40H); 2,02–2,07 (d, 4H,  $^3J = 5,2$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 14,6$ ; 23,0; 26,7; 29,7; 29,9; 29,9; 29,9; 30,0; 30,1; 32,2; 32,2; 34,0; 35,2; 41,8; 54,4; 130,3; 133,6; 168,7. MS(FD):  $m/z = 897,9$  [ $\text{M}$ ] $^+$ .

### 7.3.76 Synthese von CPDTz-basierten Polymeren

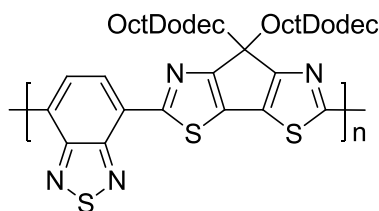
#### 7.3.76.1 Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)] (PCPDTz) (55)



In einem Schlenkrohr werden 2,5-Dibrom-7,7-bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**52**) (522 mg, 0,52 mmol), Brombenzol (4 mg, 29,00  $\mu\text{mol}$ ) als Endcapper,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (382 mg, 1,39 mmol), 2,2'-Bipyridyl (217 mg, 1,39 mmol) und COD (0,17 ml, 1,39 mmol) unter Argon in trockenem Toluol vorgelegt und 3 d bei 60 °C unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionslösung wird in Methanol gefällt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform und Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat-Lösung (6,00 g in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese in Methanol gefällt. Das Polymer wird mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform extrahiert. Das gewünschte Polymer wird als blauer Feststoff aus der Chloroform-Fraktion isoliert (131 mg, 0,18 mmol, 34 %).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,50\text{--}1,50$  (bm); 2,15 (bs). GPC (THF, RI-Detektor, DAD WL 254 nm, DAD WL 570 nm):  $M_n = 32.400$  g/mol,  $M_w = 89.800$  g/mol, PD = 2,8. UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 623 (0,92); 675 (1,00). UV/Vis(Film):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 622 (0,94); 673 (1,00). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 610$  nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 701$  nm. Ionisierungspotential (AC-2) = 5,40 eV.

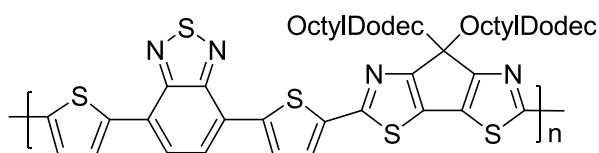
**7.3.76.2 Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl-alt-benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl] (PCPDTz-BT) (56)**



In einem Schlenkrohr werden 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol) (**51**) (1,03 g, 0,78 mmol), 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol (**1**) (230 mg, 0,78 mmol), LiCl (73 mg, 1,72 mmol) und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (55 mg, 78,00 μmol) in 25 ml trockenem Toluol unter Argon vorgelegt und 3 d bei 110 °C unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionslösung wird in Methanol gefällt. Das Rohprodukt wird mit Chloroform und Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat-Lösung (6,00 g in 100 ml H<sub>2</sub>O) versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese in Methanol gefällt. Das Polymer wird mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Fraktion wird zur Charakterisierung genutzt (449 mg, 0,51 mmol, 66 %, grün-blauer Feststoff).

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,44-2,00 (bm, 78H); 2,26 (bs, 4H); 8,86 (bs, 2H, H<sub>Ar</sub>). GPC (THF, RI-Detektor, DAD WL 254 nm, DAD WL 650 nm): M<sub>n</sub> = 14.300 g/mol, M<sub>w</sub> = 22.200 g/mol, PD = 1,6. UV/Vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 409 (0,28); 723 (1,00); 777 (0,94). UV/Vis(Film): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 411 (0,21); 722 (0,82); 787 (1,00). PL λ<sub>Exc</sub> = 680 nm (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 820 nm. Ionisierungspotential (AC-2) = 5,40 eV.

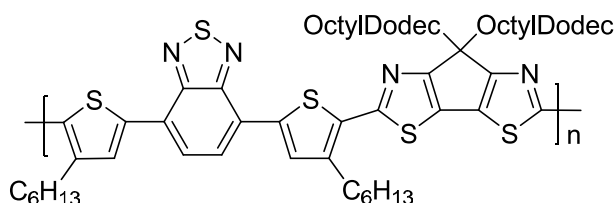
**7.3.76.3 Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl-alt-(bis(2-thienyl)(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (PCPDTz-TBTT) (57)**



Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.76.2). Es wird 4,7-Bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**20**) (323 mg, 0,71 mmol) als Ausgangsstoff verwendet. Das gewünschte Polymer wird als blauer Feststoff aus der Chloroform-Fraktion isoliert (468 mg, 0,45 mmol, 64 %).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 0,68\text{-}1,38$  (bm, 78H); 2,25 (bs, 4H); 7,62 (bs, 2H); 7,96 (bs, 2H); 8,16 (bs, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 353 K):  $\delta = 14,2; 22,8; 26,9; 29,5; 29,6; 29,8; 29,9; 29,9; 30,0; 30,2; 32,1; 35,7; 42,2; 53,9; 124,0; 125,8; 126,2; 126,5; 128,5; 128,8; 141,0; 152,9; 160,1; 172,4$ . GPC (THF, RI-Detektor, DAD WL 254 nm, DAD WL 550 nm):  $M_n = 12.000$  g/mol,  $M_w = 18.600$  g/mol, PD = 1,6. UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 320 (0,11); 442 (0,28); 607 (1,00). UV/Vis(Film):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 323 (0,23); 448 (0,35); 634 (0,96, sh); 680 (1,00). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 440$  nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 710$  nm. Ionisierungspotential (AC-2) = 5,39 eV.

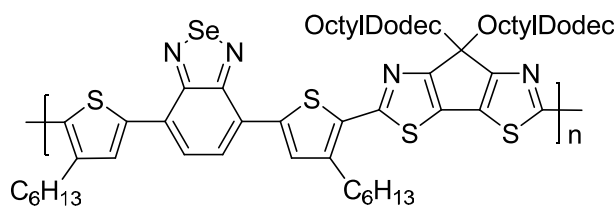
**7.3.76.4 Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl-alt-(bis(4-hexylthiophen-2-yl)(benzo[c][1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BTT<sub>Hex</sub>) (58)**



Die Synthese erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.76.2). Es wird 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**53**) (432 mg, 0,69 mmol) als Ausgangsstoff verwendet. Das gewünschte Polymer wird als blauer Feststoff aus der Chloroform-Fraktion isoliert (415 mg, 0,34 mmol, 50 %).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 0,60\text{-}1,59$  (bm); 1,84 (bs); 2,23 (bs); 3,04 (bs); 7,92 (bs); 8,05 (bs).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$  [ $\text{D}_2$ ], 300 K):  $\delta = 14,5; 14,5; 14,6; 23,0; 23,1; 26,9; 29,7; 29,8; 29,9; 30,0; 30,0; 30,1; 30,2; 30,3; 30,9; 32,0; 32,1; 32,2; 32,3; 34,2; 35,5; 42,0; 53,5; 122,2; 125,8; 128,7; 131,5; 134,1; 139,0; 142,9; 152,8; 159,2; 171,3$ . GPC (TCB, 135 °C, RI-Detektor):  $M_n = 11.100$  g/mol,  $M_w = 21.000$  g/mol, PD = 1,9. UV/Vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 320 (0,28); 444 (0,38); 607 (1,00). UV/Vis(Film):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (rel. Abs) = 323 (0,36); 448 (0,51); 628 (1,00); 682 (0,89, sh). PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 600$  nm ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 728$  nm. PL  $\lambda_{\text{Exc}} = 620$  nm (Film):  $\lambda_{\text{max}} = 745$  nm. Ionisierungspotential (AC-2) = 5,29 eV.

**7.3.76.5 Poly[7,7-bis(2-octyldodecyl)-7H-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']bis(thiazol)-2,5-diyl-alt-(bis(4-hexylthiophen-2-yl)(benzo[c][1,2,5]selenadiazol-4,7-diyl)-5,5'-diyl)] (PCPDTz-T<sub>Hex</sub>BSeT<sub>Hex</sub>) (59)**



Die Herstellung erfolgt nach der Vorschrift in (7.3.76.2). Es wird 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (**54**) (450 mg, 0,67 mmol) als Ausgangsstoff verwendet. Das gewünschte Polymer wird als türkis gefärbter Feststoff aus der Chloroform-Fraktion isoliert (356 mg, 0,28 mmol, 42 %).

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>2</sub>-CDCl<sub>2</sub> [D<sub>2</sub>], 300 K): δ = 0,60–1,58 (bm); 1,83 (bs); 2,23 (bs); 3,03 (bs); 7,85 (bs); 7,93 (bs). GPC (TCB, 135 °C, RI-Detektor): M<sub>n</sub> = 10.400 g/mol, M<sub>w</sub> = 21.400 g/mol, PD = 2,1. UV/Vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 338 (0,37); 463 (0,57); 638 (1,00). UV/Vis(Film): λ<sub>max</sub> [nm] (rel. Abs) = 341 (0,52); 469 (0,73); 704 (1,00). PL λ<sub>Exc</sub> = 630 nm (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 764 nm. PL λ<sub>Exc</sub> = 470 nm (Film): λ<sub>max</sub> = 811 nm. Ionisierungspotential (AC-2) = 5,20 eV.

## 8 Anhang

### 8.1 Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die vielfältige Hilfsbereitschaft und finanzielle Unterstützung. Besonders möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, einen Auslandsaufenthalt am University College London, UK zu absolvieren. Die wissenschaftliche Freiheit sowie die Teilnahme an internationalen Konferenzen trugen enorm zu meiner persönlichen Entwicklung bei.

Frau *Dr. Sybille Allard* danke ich ebenfalls für die enorme Hilfe bei der Suche nach der finanziellen Unterstützung und dem passenden Arbeitskreis für den Auslandsaufenthalt. Ohne ihre Hilfe wäre es höchstwahrscheinlich nicht möglich gewesen. Herrn *Prof. F. Cacialli* danke ich für die Gelegenheit den Auslandsaufenthalt in seinen Laboren am University College London zu absolvieren. Außerdem danke ich ihm und Herrn *Dr. Oliver Fenwick* für ihre fachliche und persönliche Unterstützung während dieser Zeit.

Ein besonderer Dank gilt der „Scherf-group“, die durch das gute Arbeitsklima in der Makromolekularen Chemie dafür sorgte, dass die Zeit nicht nur durch viel Arbeit, sondern auch durch viel Freude geprägt wurde. Herrn *Eduard Preis*, Herrn *Daniel Dolfen*, Herrn *Jan Moritz Koenen* sowie Frau *Kristina Schottler* danke ich zusätzlich für die Ratschläge theoretischer und praktischer Natur. Meiner Laborkollegin Frau *Andrea Gutacker* danke ich für sehr nette Arbeitsatmosphäre. Frau *Ana Marques* danke ich für die interkulturellen Konversationen und die Möglichkeit, Englisch zu praktizieren.

Ein ebenso großer Dank geht an meine Kolleginnen und Kollegen in London, die mir den dortigen Aufenthalt zu einem unvergessenen Erlebnis gemacht haben und enorme Hilfe bei den OLED-Untersuchungen geleistet haben.

An dieser Stelle danke ich auch allen, die durch die Aufnahme von Spektren und Durchführung von Analysen zu dieser Arbeit beigetragen haben. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn *Andreas Siebert* und Frau *Ilka Polanz*. Herrn *Jürgen Dönecke* danke ich für die GC-MS-Analysen. Frau *Sylwia Adamczyk*, Frau *Anke Helfer* und Frau

*Sandra Seywald* (Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz) danke ich für die Aufnahme der GPC-Spektren. Bei Herrn *Stefan Türk* vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz und Frau *Anke Helfer* bedanke ich mich für die Aufnahme von Massenspektren. Für die Messung der HOMO-Energien danke ich Herrn *Dr. Heiko Thiem*, Herrn *Dr. Duy-Vu Pham*, Herrn *Dennis Weber* von der Evonik Industries AG in Marl sowie Frau *Kristina Schottler*.

Herrn *Prof. Dr. T. Chassé*, Herrn *Dr. Peisert*, Herrn *Umut Aygül* und Herrn *Holger Hintz* (Universität Tübingen) danke ich für die Grenzflächenuntersuchungen an den Oligomeren. Zusätzlich danke ich Herrn *Umut Aygül* für die fachliche Unterstützung.

Herrn *Prof. P. Heremans* (IMEC, Belgien), Herrn *David Cheyngs* sowie Herrn *Hadipour Afshin* danke ich für die OPV-Messungen der Oligomere bzw. Polymere.

Herrn *Prof. Dr. Christoph J. Brabec* und seinen Mitarbeitern (Universität Erlangen-Nürnberg) danke ich für die OPV-Messungen am Oligomer **15**.

Herrn *Prof. Dr. K. Leo*, Herrn *Dr. Debdutta Ray* sowie Herrn *Dr. Moritz Riede* (Institut für Angewandte Photophysik, Universität Dresden) danke ich für die OPV-Messungen am Oligomer **22**.

Herrn *Dr. Michael Forster* und Herrn *Jan Moritz Koenen* sei herzlich gedankt für die Vorkorrektur dieser Arbeit. Herrn *Peter Kupfer* danke ich ebenfalls für das Korrekturlesen meiner Dissertation, der sich, obwohl aus einer nichtchemischen Fachrichtung, sehr viel Mühe gegeben hat.

Frau *Kerstin Müller* danke ich für ihre stetig gute Laune und moralische Unterstützung.

Ganz besonders danke ich natürlich meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglichten, mich jederzeit unterstützten und mir auch in den schwierigen Zeiten meines Studiums Kraft und Motivation gegeben haben. Meiner Frau *Julia Breusov* (geb. *Gorr*) sei herzlich gedankt, die meiner Arbeit viel Verständnis und Geduld entgegenbrachte.

## 8.2 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

### 8.2.1 Allgemein

AFM	Atomic Force Microscopy (dt.: Rasterkraft-Mikroskopie)
APLI	Atmospheric Pressure Laser Ionization
BHJ	Bulk-heterojunction
Bu	Butyl
COSY	correlation spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
d	day (dt.: Tag)
ETL	Elektron transport layer
eq.	Äquivalent
EQE	external quantum efficiency (dt.: externe Quantenausbeute)
ESI	Elektrospray-Ionisation
FD	Felddesorption
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
Glg	Gleichung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	hour (dt.: Stunde)
H <sub>Ar</sub>	Arylwasserstoff (am Benzolring)
HOMO	highest occupied molecular orbital
HTL	Hole transport layer
Hz	Hertz
IR	Infrarot
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
Lsg.	Lösung



---

LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Molarität
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
MS	Massenspektrometrie
$M_w$	Massenmittel der Molmasse
N	Normalität
NIR	Nahes Infrarot
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OctDodec	2-Octyldodecyl
OFET	Organic field effect transistor
OLED	Organic light emitting diode
OPV	Organic photovoltaic
OTf	Triflat
OTos	Tosylat
PCE	<b>power conversion efficiency</b>
PD	Polydispersität
Ph	Phenyl
PL	Photolumineszenz
ppm	parts per million
rel. Abs.	relative Absorption
RT	Raumtemperatur
sh	Schulter
T	Temperatur
$t_R$	Retentionszeit
UV/Vis	Ultravioletter/Sichtbarer Spektralbereich
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{Exc}$	Anregungswellenlänge (eng.: excitation)

$\delta$  Chemische Verschiebung [ppm]

### 8.2.2 Verbindungen

AcOH	Essigsäure
BSe	Benzo[c][1,2,5]selenadiazol
BT	Benzo[c][1,2,5]thiadiazol
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
F8BT	Poly(2,7-(9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren- <i>alt</i> -benzothiadiazol)
ITO	Indium-Zinnoxid
LDA	Lithiumdiisopropylamin
MDMO-PPV	Poly-((2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy)- <i>para</i> -phenylen-vinylen)
MeOH	Methanol
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
Ni(COD) <sub>2</sub>	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -Dichlorbenzol
P3HT	Poly(3-Hexylthiophen)
PC <sub>61</sub> BM	[6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> -buttersäuremethylester
PC <sub>71</sub> BM	[6,6]-Phenyl-C <sub>71</sub> -buttersäuremethylester
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrensulphonat)
PFB	Poly((9,9-dioctylfluoren)- <i>alt</i> -bis- <i>N,N'</i> -(4-butylphenyl)-bis- <i>N,N'</i> -phenyl-1,4-phenylenediamine)
PhNSO	<i>N</i> -Thionylanilin

---

TCB	1,3,5-Trichlorbenzol
TFB	Poly((9,9-dioctylfluoren)- <i>alt</i> - <i>N</i> -(4-butylphenyl)diphenylamin)
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMSCl	Chlortrimethylsilan

### 8.3 Literaturverzeichnis

- [1] E. Zirkler, *Asphalt, ein Werkstoff durch die Jahrtausende*, Giesel Verlag **2001**.
- [2] Microsoft Corporation, *Microsoft Encarta Professional* **2003**.
- [3] C. Goodyear, *United States Patent Office* **1844**, Patent No. 3, 633.
- [4] J. W. Hyatt, *United States Patent Office* **1865**, Patent No. 50, 359.
- [5] L. H. Baekeland, *Chemiker Zeitung* **1909**, 33, 317.
- [6] H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1082.
- [7] G. Wilke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5150.
- [8] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Comm.* **1977**, 578.
- [9] F. Wudl *et al.*, *United States Patent* **1993**, Patent Number. 5,189, 136.
- [10] H. A. Reisch, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 552.
- [11] U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 477.
- [12] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, 4, 711.
- [13] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 70.
- [14] J. Wörle, H. Rost, *Kunststoffe* **2010**, 4, 82.
- [15] H. Rost, W. Mildner, *Kunststoffe International* **2008**, 6, 98.
- [16] "2008 Solar Technologies Market Report: Jan. 2010", **2010**, NREL Report TP-6A2-46025; DOE/GO-102010-2867.
- [17] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
- [18] M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2009**, 17, 183.
- [19] W. Guter, J. Schöne, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, A. Wekkeli, E. Welsler, E. Oliva, A. W. Bett, F. Dimroth, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 223504.
- [20] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, 19, 84
- [21] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.

- [22] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [23] P. Heremans, D. Cheyns, B. P. Rand, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1740.
- [24] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4097.
- [25] M. D. McGehee, M. A. Topinka, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 675.
- [26] C. R. McNeill, H. Frohne, J. L. Holdsworth, P. C. Dastoor, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2503.
- [27] M. Chiesa *et al.*, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 559.
- [28] F. Yang, M. Shtein, S. R. Forrest, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 37.
- [29] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222.
- [30] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62.
- [31] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7.
- [32] P. A. van Hal, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 41.
- [33] Y. X. Liu, M. A. Summers, S. R. Scully, M. D. McGehee, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 093521.
- [34] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- [35] P. A. van Hal, *Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven* **2003**.
- [36] I. Bruder, *Dissertation, Universität Stuttgart* **2009**.
- [37] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, J. V. Manca, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 904.
- [38] X. Wang, D. Liu, J. Li, *Front. Chem. China* **2010**, *5*, 45.
- [39] K. Triyana, T. Yasuda, K. Fijita, T. Tsutsui, *Thin Solid Films* **2005**, *477*, 198.
- [40] B. P. Karsten, *Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven* **2010**.
- [41] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- [42] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Picku, R. A. Poirier, *Synth. Metals* **1998**, *96*, 177.
- [43] F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3382.

- [44] L. Wen, B. C. Duck, P. C. Dastoor, S. C. Rasmussen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4576.
- [45] J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808.
- [46] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761.
- [47] E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 119.
- [48] E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299.
- [49] G. Brocks, A. Tol, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1838.
- [50] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- [51] E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954.
- [52] H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1235.
- [53] A. P. Kulkarni, Y. Zhu, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1553.
- [54] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [55] G. Yu, S. Yin, Y. Liu, J. Chen, X. Xu, X. Sun, D. Ma, X. Zhan, Q. Peng, Z. Shuai, B. Tang, D. Zhu, W. Fang, Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6335.
- [56] P. Coppo, M. L. Turner, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1123.
- [57] J. Zhang, W. Cai, F. Huang, E. Wang, C. Zhong, S. Liu, M. Wang, C. Duan, T. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2011**, *44*, 894.
- [58] W.-Y. Lee, K.-F. Cheng, T.-F. Wang, C.-C. Chueh, W.-C. Chen, C.-S. Tuan, J.-L. Lin, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1919.
- [59] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. M. W. Blom, B. de Boer, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 531.
- [60] H. Fan, H. Shang, Y. Li, X. Zhan, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 133302.
- [61] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2872.
- [62] K. Schulze, M. Riede, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, K. Leo, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 074511.

- [63] V. Dyakonov, M. Pfeiffer, Organische Solarzellen, *FVS•PV-Uni-Netz Workshop* **2003**, 93.
- [64] W. Zhang, J. Smith, S. E. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, J. Kirkpatrick, S. Ashraf, T. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11437.
- [65] V. D. Mihailetschi, J. K. J. van Duren, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, J. M. Kroon, M. T. Rispens, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 43.
- [66] T. B. Singh, N. Marjanovic, P. Stadler, M. Auinger, G. J. Matt, S. Gunes, N. S. Sariciftci, R. Schwodiauer, S. Bauer, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 083714.
- [67] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85.
- [68] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
- [69] N. E. Coates, I.-W. Hwang, J. Peet, G. C. Bazan, D. Moses, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 072105.
- [70] M. Punke, *Dissertation, Universität Karlsruhe* **2007**.
- [71] D. Y. Kim, D. W. Song, N. Chopra, P. De Somer, F. So, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2260.
- [72] I. J. MacDonald, T. J. Dougherty, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 105.
- [73] G. M. Davies, R. J. Aarons, G. R. Motson, J. C. Jeffery, H. Adams, S. Faulkner, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2004**, 1136.
- [74] N. M. Shavaleev, L. P. Moorcraft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward, *Chem.–Eur. J.* **2003**, *9*, 5283.
- [75] G. Accorsi, G. Verri, M. Bolognesi, N. Armaroli, C. Clementi, C. Miliani, A. Romani, *Chem. Commun.* **2009**, 3392.
- [76] W. A. Gambling, *Endeavour* **1992**, *16*, 17.
- [77] K. N. Bourdakos, D. Dissanayake, T. Lutz, S. R. P. Silva, R. J. Curry, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 153311.

- [78] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. H. Kan, U. Banin, *Science* **2002**, 295, 1506.
- [79] R. J. Curry, W. P. Gillin, A. P. Knights, R. Gwilliam, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 2271.
- [80] Y. X. Yang, R. T. Farley, T. T. Steckler, S. H. Eom, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, J. G. Xue, *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 044509.
- [81] J. Morgado, F. Cacialli, R. H. Friend, R. Iqbal, G. Yahioglu, L. R. Milgrom, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 552.
- [82] E. L. Williams, J. Li, G. E. Jabbour, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 083506.
- [83] R. J. Curry, W. P. Gillin, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1380.
- [84] L. H. Slooff, A. Polman, F. Cacialli, R. H. Friend, G. A. Hebbink, F. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 2122.
- [85] J. V. Caspar, E. M. Kober, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 630.
- [86] K. F. Freed, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 6272.
- [87] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 145.
- [88] A. Tsami, *Dissertation, Universität Wuppertal* **2008**.
- [89] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 5048.
- [90] Y.-H. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 6963.
- [91] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [92] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- [93] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 629.
- [94] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 156.
- [95] E. Bellmann, S. E. Shaheen, S. Thayumanavan, S. Barlow, R. H. Grubbs, S. R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1668.
- [96] M. Groß, *Dissertation, Universität München* **2000**.
- [97] M. Schreil, *Dissertation, Universität Dresden* **2004**.



- [98] G. Bidan, A. De Nicola, V. Enée, S. Guillerez, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1052.
- [99] S. Guillerez, G. Bidan, *Synth. Met.* **1998**, *93*, 123.
- [100] J. E. Milne, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13029.
- [101] A. Iraqi, G. W. Barken, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 25.
- [102] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504.
- [103] E. Burda, W. Hummel, H. Gröger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9693.
- [104] A. L. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978.
- [105] W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3033.
- [106] L. S. Liebeskind, R. W. Fengl, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5359.
- [107] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5905.
- [108] F. S. Mancilha, B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira Jr., F. H. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924.
- [109] M. J. Edelmann, J.-M. Raimundo, N. F. Utesch, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta.* **2002**, *85*, 2195.
- [110] A. J. Boydston, Y. Yin, B. L. Pagenkopf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3724.
- [111] T. Uno, K. Takagi, M. Tomoeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 1909.
- [112] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 570.
- [113] J. Roncali, M. Giffard, P. Frere, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 689.
- [114] L. Wen, S. C. Rasmussen, *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *37*, 387.
- [115] M. C. R. Delgado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2516.
- [116] G. Qian, B. Dai, M. Luo, D. Yu, J. Zhan, Z. Zhang, D. Ma, Z. Y. Wang, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6208.
- [117] P. Vanelle, C. T. Liegois, J. Meuche, J. Maldonado, M. P. Crozet, *Heterocycles* **1997**,

- 45, 955.
- [118] M. Jørgensen, F. C. Krebs, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6004.
- [119] S. Yilmaz, *Dissertation, Universität Wuppertal* **2011**.
- [120] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletête, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732.
- [121] Q. Hou, Y. Xu, W. Yang, M. Yuan, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887.
- [122] M. Sun, Q. Niu, B. Du, J. Peng, W. Yang, Y. Cao, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 988.
- [123] Y. Xia, J. Luo, X. Deng, X. Li, D. Li, X. Zhu, W. Yang, Y. Cao, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 511.
- [124] R. Yang, R. Tian, Q. Hou, W. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7453.
- [125] J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012.
- [126] X. Li, W. Zeng, Y. Xia, W. Yang, Y. Cao, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 4321.
- [127] G. Sotgiu, M. Zambianchi, G. Barbarella, C. Botta, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2245.
- [128] A. Caprita, R. Rossi, C. A. Veracini, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1919.
- [129] F. C. Krebs, H. Spanggaard, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *88*, 363.
- [130] W. Mammo, S. Admassie, A. Gadisa, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1010.
- [131] E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2823.
- [132] B. Souharce, *Dissertation, Universität Wuppertal* **2008**.
- [133] P. Bauerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 335.
- [134] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102.
- [135] U. Aygül, *Diplomarbeit, Universität Tübingen* **2009**.
- [136] T. Schwieger, X. Lui, H. Peisert, B. Adolphi, N. Kiriya, M. Knupfer, *J. Appl. Phys.*

- 2005, 97, 123712.
- [137] H. Hintz, H. Peisert, U. Aygül, F. Latteyer, I. Biswas, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, T. Chassé, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 269.
- [138] S. S. Sharma, G. D. Sharma, J. A. Mikroyannidis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 1219.
- [139] H. Gommans, B. Verreet, B. P. Rand, R. Muller, J. Poortmans, P. Heremans, J. Genoe, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3686.
- [140] J. Ellingsen, *Masterarbeit, University College London* **2010**.
- [141] E. Moons, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2002**, 14, 12235.
- [142] C. J. Kudla, D. Dolfen, K. J. Schottler, J.-M. Koenen, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, *Macromolecules* **2010**, 43, 7864.
- [143] E. L. Stangeland, T. Sammakia, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2381.
- [144] B. Y. Ie, M. Nitani, M. Karakawa, H. Tada, Y. Aso, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 907.
- [145] G. K. S. Prakash, C. York, Q. Liao, K. Koatian, G. A. Olah, *Heterocycles* **1995**, 40, 79.
- [146] B. E. Mavanoff, A. B. Reitz, B. A. Duhl-Emswiler, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 217.
- [147] E. Vedejs, C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3948.
- [148] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9679.
- [149] S. Jung, *Diplomarbeit, Universität Wuppertal* **2010**.
- [150] Organikum: *Organisch-chemisches Grundpraktikum, Auflage 21*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2001**.
- [151] E. Westman, R. Stromberg, *Nucleic Acids Res.* **1994**, 22, 2430.
- [152] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, 40, 1981.
- [153] S. C. Price, A. C. Stuart, W. You, *Macromolecules* **2010**, 43, 4609.
- [154] T. Kanbara, N. Saito, T. Yamamoto, K. Kubota, *Macromolecules* **1991**, 24, 5883.

- [155] T. Yamamoto, *Progr. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 1153.
- [156] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- [157] H. G. Nothofer, *Dissertation, Universität Potsdam* **2001**.
- [158] C. Brabec, V. Dyakonov, U. Scherf, *Organic Photovoltaics*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2008**.
- [159] X. Gong, M.-H. Tong, S. H. Park, M. Liu, A. Jen, A. J. Heeger, *Sensors* **2010**, *10*, 6488.
- [160] U. Asawapirom, *Dissertation, Universität Wuppertal* **2003**.
- [161] V.D. Mihailetschi, J. Wildeman, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 126602.
- [162] M. M. Mandoc, W. Veurman, L. J. A. Koster, B. de Boer, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2167.
- [163] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15.
- [164] A. Ajayaghosh, *Chem Soc Rev* **2003**, *32*, 181.
- [165] I. H. Jung, Y. K. Jung, J. Lee, J.-H. Park, H. Y. Woo, J.-I. Lee, H. Y. Chu, H.-K. Shim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7148.
- [166] M. Chen, E. Perzon, M. R. Andersson, S. Marcinkevicius, S. K. M. Jönsson, M. Fahlman, M. Berggren, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3570.
- [167] S. Zhang, Y. Guo, H. Fan, Y. Liu, H.-Y. Chen, G. Yang, X. Zhan, Y. Liu, Y. Li, Y. Yang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5498.
- [168] J. Mei, N. C. Heston, S. V. Vasilyeva, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1482.
- [169] F. Huang, L. Hou, H. Shen, R. Yang, Q. Hou, Y. Cao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2521.
- [170] K.-C. Li, Y.-C. Hsu, J.-T. Lin, C.-C. Yang, K.-H. Wei, H.-C. Lin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2073.
- [171] I. H. Jung, H. Kim, M.-J. Park, B. Kim, J.-H. Park, E. Jeong, H. Y. Woo, S. Yoo, H.-K. Shim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1423.

- [172] M. Koppe, H.-J. Egelhaaf, G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, P. Schilinsky, C. N. Hoth, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1.
- [173] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1679.
- [174] S. Trasatti, *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955.
- [175] M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Sensfuss, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 13.
- [176] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellström, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5240.
- [177] A. Gadisa, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, F. Zhang, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3836.
- [178] D. Gedefaw, Y. Zhou, S. Hellström, L. Lindgren, L. M. Andersson, F. Zhang, W. Mammo, O. Inganäs, M. R. Andersson, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5359.