

Alternierende Donor/Akzeptor-Low-Bandgap-Copolymere: Darstellung und Anwendungen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. Nat.)

In der Wissenschaftsdisziplin Makromolekulare Chemie

eingereicht im

Fachbereich Chemie

Bergische Universität Wuppertal

Seyfullah Yilmaz

Geb. am 22.12.1976

in Velbert

Wuppertal, im Juni 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 2007 bis Juli 2011 an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Prof. Dr. U. Scherf angefertigt.

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20120412-112716-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20120412-112716-7>]

Herrn Prof. Dr. U. Scherf danke ich für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, seiner Diskussionsbereitschaft, seiner Betreuung sowie sein Vertrauen in mich.

Dekan: Prof. Dr. P. Wiesen

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Scherf (B. U. Wuppertal)

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Altenbach (B. U. Wuppertal)

„Das Wesen der Dinge hat die Angewohnheit, sich zu verstecken.“

Heraklit

Für meine Familie...

Abstract

π -conjugated polymers have reached an important role in semiconductor technologies. In particular so called donor/acceptor copolymers, which hold several advantages in applications like organic field effect transistors (OFETs) or solar cells compared to common conjugated polymers have emerged great attention. Low cost production, flexibility, large area devices with minimum weight and the preparation from solution are a few of the advantages. By exhibiting a low band gap these copolymers own absorption which can cover the whole visible spectral region or go beyond. These materials possess also increased charge carrier mobilities. Especially cyclopentadithiophene (CPDT) based copolymers are presented as potential candidates for the application in OFETs and solar cells.

The synthesis of the CPDT monomer as well of the acceptor monomers is discussed in chapter 2. The acceptor monomers include building blocks like benzo thiadiazole, benzo selenadiazole, quinoxaline, tetrafluoro benzene, silole, thieno thiadiazole and thieno pyrazine. Some of the building blocks were also extended by two thiophene spacers. The syntheses of the alternating copolymers were carried out by using stille cross coupling conditions catalyzed by palladium. The polymers have been characterized by NMR, GPC and UV/Vis analysis.

The optical properties of the copolymers were described in chapter 3. The properties of the polymers were measured in chloroform solutions and film layers prepared by spin coating from concentrated chloroform solutions. The spectra of the polymers show absorption maxima in the range from 500 to 900 nm, partially caused by the intramolecular charge transfer effect (ICT). The measuring of the absorption spectrum allows for determining the optical band gap.

The investigation of the charge carrier mobilities of the copolymers was carried out in a top contact and bottom gate configuration by measuring the thin film transistor characteristics. Highly n-doped silicium wafer was used as a gate electrode with a 300 nm thick thermal grown up silicium dioxide layer as gate isolator. The semiconducting layer was prepared by spin coating from chloroform or chloro benzene solution. In this manner layer thicknesses of 50 nm can be reached. The copolymers show particularly high mobilities and on/off ratios.

In chapter 5 the applications in organic solar cells are discussed. For this investigation the bulk hetero junction configuration is favoured, where the donor and acceptor materials are coated as a blend from solution. In bulk hetero junction solar cells molecular weights \overline{M}_n of more than 10.000 g/mol are required to guarantee an optimized package of the polymer chains in the film layer. Likewise the hybrid solar cell configuration was chosen to test the polymer as donor material with CdSe is the acceptor component.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
1.1 Allgemeine Einleitung.....	9
1.2 Organische Feldeffekttransistoren.....	16
1.3 Organische Solarzellen	22
1.4 Zielsetzung.....	26
2. Darstellung der alternierenden Low-Bandgap-Copolymere	28
2.1 Synthese und Charakterisierung von Cyclopentadithiophen.....	29
2.2 Synthese und Charakterisierung der Akzeptor-Monomere	31
2.3 Synthese und Charakterisierung der Donor-Akzeptor-Low-Bandgap Copolymere 40	
3. Optische Eigenschaften der alternierenden Low-Bandgap Copolymere	53
4. OFET-Eigenschaften	61
4.1 Charakteristische Kenngrößen eines Feldeffekt-Transistors.....	61
4.2 Transistor-Struktur	62
4.3 Allgemeine Bemerkung zur Diskussion der Transistorkennlinien.....	62
4.4 Diskussion der Transistorkennlinien der Low-Bandgap-Copolymere.....	64
5. Solarzellen-Eigenschaften	70
5.1 Charakteristische Größen einer Solarzelle.....	70
5.2 Organische Solarzellen aus PCPDTBT und sphärischer Cadmium-Selenid- Teilchen.....	72
5.3 Organische Solarzellen aus PCPDTTBTT, Fulleren-Derivaten und verschiedenen Additiven.....	76
5.4 „Bulk-Heterojunction“-Solarzelle mit PCPDTBSe und PCPDTTBS _e T als Donor	79
5.5 Abhängigkeit der Solarzelleneigenschaften von der thermischen Nachbehandlung	82
6. Zusammenfassung und Ausblick	84
6.1 Zusammenfassung.....	84

6.2 Ausblick.....	86
7. Experimenteller Teil	89
7.1 Geräte.....	89
7.2 Darstellung der Monomere.....	90
7.3 Darstellung der Copolymere	123
8. Literaturverzeichnis	138
9. Anhang	146
9.1 Danksagung.....	146

1. Einleitung

1.1 Allgemeine Einleitung

Unter dem Begriff Polymer versteht man eine chemische Verbindung, die aus einem oder mehreren gleichartigen Einheiten (Wiederholungseinheiten) aufgebaut ist. Das erste technische Polymer wurde durch Reaktion von weißem Milchsaft des Kautschukbaumes mit Schwefel von Charles Nelson Goodyear 1851 hergestellt, die zum elastischen Natur-Gummi führte. Darauf folgten die Synthesen von Celluloid (Brüder Hyatt 1869), Kunsthorn (Spitteler und Kirsche 1897), Phenolharzen (Baekeland 1907) usw. Lange Zeit wurde angenommen, dass alle Kunststoffe nur die Eigenschaft eines Isolators besitzen, da halbleitende Eigenschaften in Kunststoffen nicht gefunden werden konnten. Es wurde daher vermutet, dass eine intrinsische Leitfähigkeit in Polymeren nicht bestehen kann. Mit der Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylen durch Dotierung mit z.B. Jod konnten Hideki Shirakawa, Alan Heeger und Alan McDiarmid im Jahre 1976 diese Ansicht widerlegen. Diese Erkenntnis führte zu einem enormen Anstieg der Untersuchungen zu leitfähigen Polymeren. Der Grund für die hohe Leitfähigkeit von Polyacetylen lag nicht allein an der Dotierung. Die chemische Struktur von Polyacetylen zeigt auf, dass jedes Kohlenstoffatom in diesem Gerüst eine Einfach- und eine Doppelbindung eingeht. Diese Alternierung zwischen Einfach- und Doppelbindung wird als Konjugation bezeichnet. Derartige lineare π -konjugierte Systeme unterliegen einer sogenannten Peierls-Verzerrung. Zum Einen tritt die Verzerrung auf, um die Bindungsenergie zwischen den Kohlenstoffatomen zu maximieren. Zum Anderen minimiert sie in Abhängigkeit von der Bindungslängen-Alternierung entlang des Polymerrückgrats die Bandlücke. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Bandlücke und die Bindungsalternierung nicht in einem direkten Zusammenhang stehen. Dennoch ist für die Reduktion der Bindungslängen-Alternierung in eindimensionalen Systemen die Bandlücken-Reduzierung von Bedeutung.^[1]

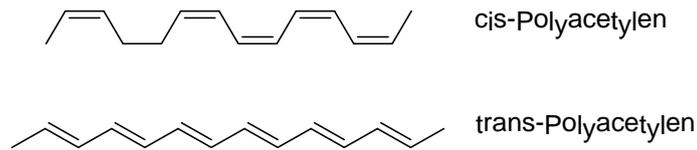


Abbildung 1.1.1: cis- und trans-Polyacetylen

π -Konjugation ist nicht auf lineare Ketten beschränkt, sondern kann auch in cyclischen Strukturen auftreten. Butadien ist ein Beispiel für ein offenkettiges, konjugiertes System. Benzol, Styrol, Fluoren und Thiophen sind dagegen Beispiele für cyclische (aromatische) konjugierte Systeme.^[2]

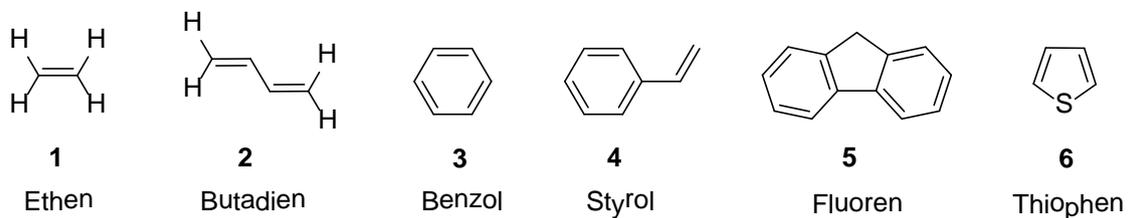


Abbildung 1.1.2: Chemische Struktur von Ethen und Beispiele für lineare und cyclische konjugierte Systeme

Das Kohlenstoffatom liegt normalerweise in der sp^3 -Hybridisierung vor, d.h. die s- und p-Orbitale sind entartet. Damit geht das Kohlenstoffatom vier Bindungen zu vier Nachbaratomen ein und nimmt je nach Größe der Bindungspartner eine Tetraeder- oder verzerrte Tetraederstruktur ein. In konjugierten Systemen hat jedes Kohlenstoffatom drei Nachbaratome, mit denen es 3 entartete σ -Bindungen eingeht.^[2] Dies geschieht durch die sp^2 -Hybridisierung von 3 Atomorbitalen des Kohlenstoffs, z. B. der 2s-, 2p_x- und 2p_y-Orbitale. Das vierte Orbital 2p_z liegt senkrecht zur σ -Bindungs-Ebene.^[2] Dessen Überlappung mit einem zweiten p_z-Orbital eines benachbarten Kohlenstoffatoms stellt die π -Bindung dar. Somit steuert jedes Kohlenstoffatom, das an der Konjugation direkt beteiligt ist, ein π -Elektron bei. Die entscheidende Eigenschaft der π -Konjugation ist, dass die π -Elektronen, im Gegensatz zu σ -Elektronen, über das gesamte Doppelbindungssystem delokalisiert sind. Das Vorhandensein von π -Elektronen-Systemen führt zu Besonderheiten von organischen Materialien wie Lichtabsorption und -emission im sichtbaren Bereich,

Ladungsträgergenerierung und -transport.^[2] π -konjugierte Polymere stellen heutzutage für Forschung und Technik wichtige Materialien dar. Sie gewinnen immer mehr an wissenschaftlichem Interesse als elektronische Halbleiter. Anwendungsgebiete dieser organischen Materialien sind organische Solarzellen^[3-17], Feldeffekt-Transistoren^[5-7,9,11,13,14], organische lichtemittierende Dioden (OLED)^[5-7,9,11,13-14,18-22] usw. Wichtige Vertreter von π -konjugierten Polymeren sind Poly(para-phenylen) (PPP)^[23,24], Poly(para-phenylenvinyl) (PPV)^[11,21,24], Polypyrrol (PPy) und Polythiophen (PT)^[18,24,25].

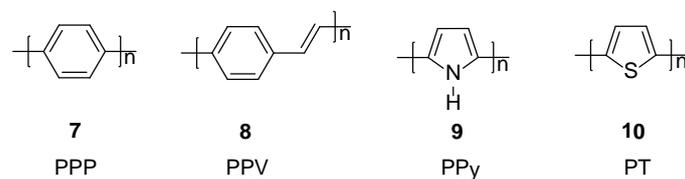
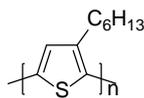


Abbildung 1.1.3: Chemische Strukturen wichtiger π -konjugierter Polymere

Polymere Halbleiter beginnen mittlerweile ihre anorganischen Analoga aus den oben genannten Anwendungsgebieten zu verdrängen. Durch neuartige Verarbeitungstechnologien aus Lösung werden flexible^[9,18,26-30], großflächige^[3,10,21,26-31] und kostengünstige^[3,10,16,18,26-28,31] Filmschichten mit geringem Gewicht^[9] möglich. Als ideal für die Effizienz einer OFET- bzw. Solarzelle erweisen sich Polymere mit guter Löslichkeit bzw. mit hoher Strukturordnung.^[25,32-33] Während Oligomere oder „kleine Moleküle“ den Vorteil aufweisen, dass sie sich im Festkörper in Filmschichten kristallin anordnen, was zu hohen Ladungsträgermobilitäten führt, liegt ein Vorteil bei Polymeren in der Verarbeitbarkeit aus Lösung.^[25] Ein Problem, das bei der Verwendung von organischen Halbleitern auftritt, ist die relative Empfindlichkeit dieser Materialien gegenüber Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit.^[9,25] Die Oxidationsempfindlichkeit organischer Materialien liegt in dem niedrigen Ionisationspotential (kleiner als 5,0 eV), hervorgerufen durch ein hoch liegendes HOMO-Energieniveau (highest occupied molecular orbital).^[9,25,31] Im Fall von regioregulärem Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) nimmt die Oxidierbarkeit mit zunehmender Kettenlänge zu. Regioirreguläres P3HT ist bei gleicher Kettenlänge stabiler.^[9,25]



11

P3HT

Abbildung 1.1.4: Poly(3-hexylthiophen) (P3HT)

Innerhalb einer Substanzklasse besteht ein Zusammenhang zwischen HOMO-Energie, π -Elektronen-Topologie und effektiver Konjugationslänge.^[25] Betrachtet man z.B. die Substanzklasse der Polythiophene, so resultiert eine ausgedehntere effektive Konjugation in HOMO-Leveln höherer Energie, und führt somit zu einer höheren Oxidierbarkeit.^[9,25] McCulloch et al. fanden heraus, dass, neben der Anzahl an Wiederholungseinheiten, auch die Art und Anzahl der Substituenten eine wichtige Rolle spielt. Sie nimmt starken Einfluss auf die Kettenkonformation, z.B. Störung der Konjugation bzw. Planarität des Moleküls, wie es bei regioirregulären Polyalkylthiophenen der Fall ist (siehe Abbildung 1.1.5).^[25,34]

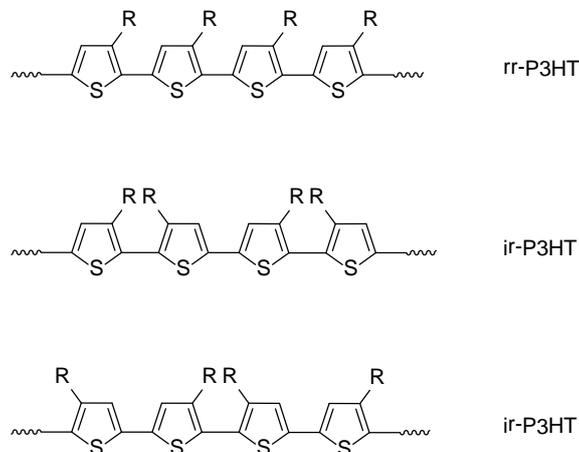
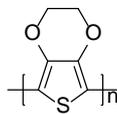


Abbildung 1.1.5: regioreguläres und regioirreguläres P3HT

Die Konjugation störende, sperrige Substituenten setzen das HOMO-Energieniveau herab und reduzieren somit die Oxidierbarkeit. Gleichzeitig führt dies zu einer Reduktion der intermolekularen Ordnung. Elektronenarme Substituenten führen ebenfalls zu einer elektronischen Stabilisierung des Polymeren.^[9,25] Elektronenreiche

Substituenten dagegen heben das HOMO-Level weiter an, wie in Polyethyldioxythiophen (PEDOT).^[25]

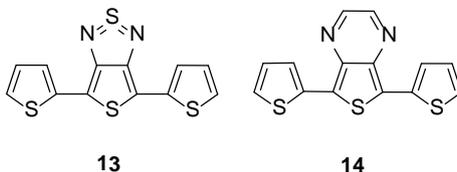


12

PEDOT

Abbildung 1.1.6: Beispiel für ein elektronenreiches Polythiophen Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT)^[25]

Die Einführung eines Elektronenakzeptor-Bausteins in Polythiophene z.B. führt zu einer Absenkung des HOMO-Energieniveaus und der HOMO-LUMO-Bandlücke.^[13-14,35-36] Von den hieraus abgeleiteten Polymeren mit einer niedrigen Bandlücke wird unter anderem ein Ladungsträgertransport sowohl von Elektronen als auch von Löchern erwartet.^[37] In Abbildung 1.1.7 sind einige Beispiele für derartige Elektronenakzeptor-Bausteine aufgeführt.



13

14

Abbildung 1.1.7: Beispiele für Oligothiophene mit elektronenziehenden Funktionalitäten (links 4,6-Dithien-2-ylthieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol, rechts 5,7-Dithien-2-ylthieno[3,4-b]pyrazin)^[36]

Daraus resultierende Polymere zeigen gegenüber Oxidation und Photooxidation eine höhere Stabilität.^[9,35] Eine effektive Methode zum Aufbau solcher Polymere bildet die alternierende Anordnung von sogenannten Donor- und Akzeptor-Einheiten.^[4-5,15,18-19,23,26,31,37-38,39-44] Pionierarbeit leisteten hier Havinga et al.^[18,45-46] Der Vorteil dieser Methode ist, dass unsubstituierte oder substituierte Thiophen-, Pyrrol- oder Phenylen-Monomere mit elektronenziehenden funktionellen Gruppen mit

komplementären Thiophen- oder Phenylen-Monomeren unter Kreuzkupplungs-Bedingungen verknüpft werden können (siehe Abbildung 1.1.8).^[4,9,31,42,45,47]

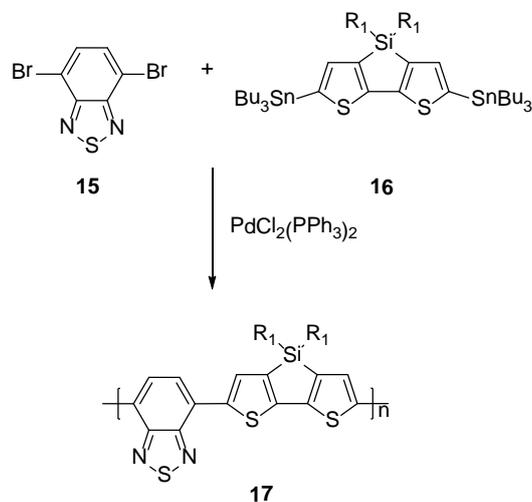


Abbildung 1.1.8: Beispiel für eine Kreuzkupplung nach Stille zu alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymeren ($R_1 = \text{Alkyl}$)^[45]

In den resultierenden, alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymeren beobachtet man eine push-pull-Wechselwirkung, bei der z.B. photoinduziert ein intramolekularer Ladungstransfer (ICT) vom Donor zum Akzeptor stattfindet, wobei man im Absorptionsspektrum eine Absorptionsbande mit niedriger Anregungsenergie beobachtet.^[5,15,26,43,46,48-49] Havinga et al. konnten erstmals aufzeigen, dass alternierende Donor-Akzeptor-Polymere im Gegensatz zu All-Donor-Polymeren, wie z.B. P3HT, bei längeren Wellenlängen absorbieren.^[31,45] Durch die mittels Kombination elektronenarmer und elektronenreicher Komponenten hervorgerufene Polarisierung werden die Wechselwirkungen zwischen den Polymersträngen durch elektrostatische Wechselwirkungen erhöht. Diese Wechselwirkung kann zur Optimierung der Morphologie im Film führen.^[46] Als Elektronendonator-Baustein werden in solchen, konjugierten Polymeren meist elektronenreiche Heteroaromaten wie Thiophene oder Pyrrole und deren substituierte Derivate eingesetzt.^[26] Hier hat sich vor allem auch das 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen (CPDT, siehe Abbildung 1.1.9) als geeigneter Kandidat hervorgetan,^[3,7,10,13,43,50] das erstmals 1968 von Kraak et al. synthetisiert wurde.^[43,51-53] Einen weiteren potentiellen Kandidaten stellt das Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen (BDT) dar.^[40]

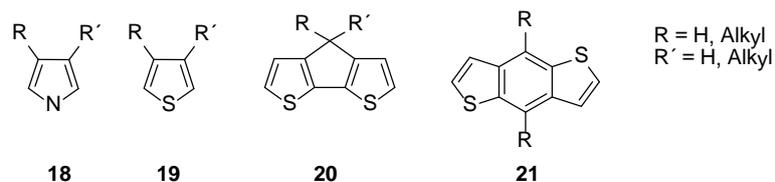


Abbildung 1.1.9: Elektronendonorbausteine für Donor-Akzeptor-Copolymere Pyrrol, Thiophen, Cyclopentadithiophen und Benzodithiophen

Beim CPDT sind analog zum Fluoren die Thiophen-Ringe zusätzlich über eine Methylen-Kohlenstoff-Brücke miteinander verbunden. Mit dieser starren Anordnung liegt CPDT planar vor und trägt damit zur Planarisierung des Polymerrückgrates und damit zu einer ausgedehnteren π -Konjugation im Vergleich zu Polythiophen bei, was wiederum zu einer niedrigeren HOMO-LUMO-Bandlücke führt.^[3,26,43] Die Wasserstoffatome der Methylenbrücke lassen sich durch eine einfache Substitution durch z.B. Alkyl-Ketten ersetzen, ohne dabei die π -Konjugation im Polymer zu unterbrechen.^[3,8,26]

Bredas et al. fanden einen Zusammenhang zwischen der Bindungslängen-Alternierung und der Bandlücke in Polythiophen-Ketten. Sie konnten aufzeigen, dass die Einführung von geeigneten chinoiden Strukturen in das aromatische Polymerrückgrat die Bindungslängen-Alternierung und somit auch die Bandlücke durch die Senkung des LUMO-Energieniveaus reduzieren kann.^[1,31,47-48,55] Die minimale Bandlücke ist an dem Punkt zu finden, wo die Beiträge von aromatischer und chinoider Resonanz-Struktur zum Energie-Grundzustand ausgeglichen sind, so dass die Bindungslängenalternierung aufgehoben ist.^[18] In Abbildung 1.1.10 sind drei typische Akzeptor-Komponenten aufgeführt, die unterschiedlich starke Neigungen zur Bildung von chinoider Resonanz-Struktur haben. Der chinoider Charakter nimmt vom Chinoxalin über Benzothiadiazol zum Thienopyrazin hin zu. Dies hat zur Folge, dass die Bindungslängenalternierung abnimmt und die Bandlücke stark reduziert wird.^[26,47] Der teilweise Verlust der Aromatizität in der Polymer-Hauptkette wird durch die Aromatisierung der annelierten Pyrazin- und Thiadiazol-Ringe kompensiert.^[48] Der zunehmende chinoider Charakter der Polymer-Hauptkette bewirkt auch eine

zunehmende Planarisierung des Polymerrückgrates, was eine starke intermolekulare π - π -Wechselwirkung der Polymerstränge im Film unterstützen kann.^[26]

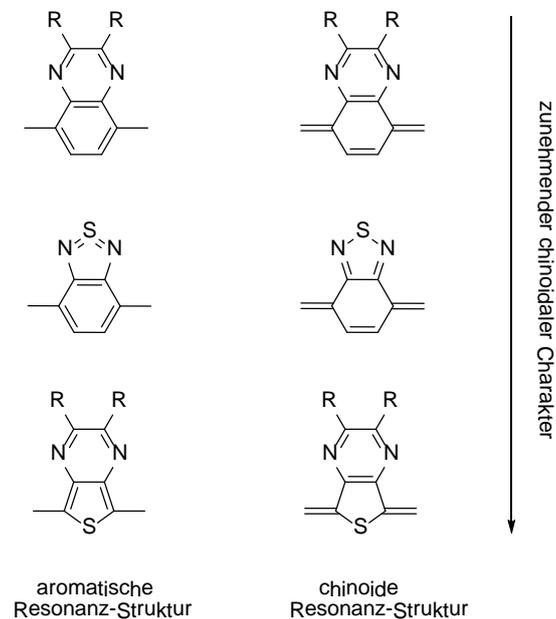


Abbildung 1.1.10: Aromatische und chinoide Resonanz-Strukturen einiger Akzeptorbausteine

1.2 Organische Feldeffekttransistoren

Mit der Vorstellung eines komplett aus organischen Materialien bestehenden Feldeffekttransistors im Jahre 1988 durch die Philips Research Laboratories in Eindhoven nahm das Interesse an organischen Feldeffekttransistoren stetig zu.^[25] Die Entwicklung von billigen elektronischen Bauteilen wie RFID's (radio frequency identification tags), Active-Matrix-Displays etc. zur Informationsspeicherung und Übertragung wurde möglich. Aus organischen Materialien hergestellte FET's werden als Dünnschichttransistoren (thin film transistor, TFT) aufgebaut. Dabei unterscheidet man zwischen verschiedenen Bauweisen, der Top- und der Bottom-Gate- bzw. zwischen Top- und Bottom-Kontakt-Anordnung (siehe Abbildung 1.2.1).^[25] In der Top-Gate-Anordnung bildet die unterste Schicht das Substrat (z.B. eine Polymerfolie) auf der sich Source- und Drain-Elektroden befinden. Darauf folgt eine Schicht aus dem Halbleiter, der durch eine Dielektrikumschicht von der Gate-Elektrode getrennt

ist. Zwischen der Source- und der Drain-Elektrode soll der Stromfluss geschaltet werden, der von der Gate-Elektrode gesteuert wird.

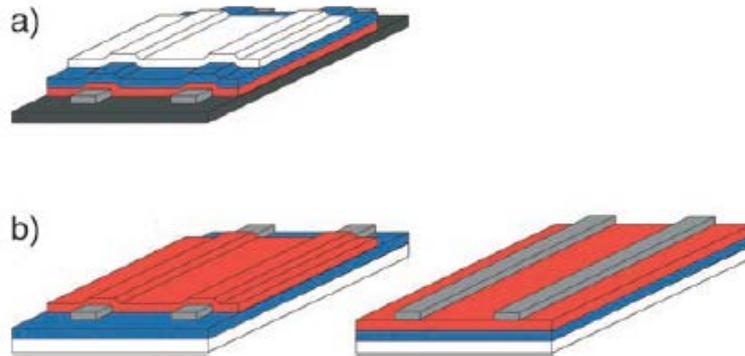


Abbildung 1.2.1: Aufbau des Feldeffekt-Transistors: a) Top-Gate-Anordnung; b) Bottom-Gate-Anordnung; links: Bottom-Kontakt, rechts: Top-Kontakt; schwarz: Substrat; grau: Source- und Drain-Elektrode; rot Halbleiter; blau: Isolator; weiß: Gate-Elektrode^[25]

Der Bereich, den die drei Elektroden einschliessen, wird dabei als der Leistungskanal bezeichnet. Der Abstand zwischen der Source- und der Drain-Elektrode gibt die Kanallänge wieder. Die Kanalbreite wird durch die Länge der Source- und der Drain-Elektrode bestimmt. In der Bottom-Gate-Anordnung bildet wiederum das Substrat die unterste Schicht, auf der sich die Gate-Elektrode befindet. In vielen Fällen übernimmt ein Silizium-Wafer die Rolle sowohl als Substrat wie auch als Gate-Elektrode.^[25] Die nächste Schicht besteht aus dem Dielektrikum (z.B. thermisch aufgewachsenes Siliziumdioxid). Als nächste Schicht können entweder die Source- und Drain-Elektroden angeordnet sein (Bottom-Contact), darüber dann die Halbleiterschicht. Zum anderen kann die nächste Schicht aus dem Halbleiter bestehen, auf der die Source- und Drain-Elektrode liegen (Top-Contact).

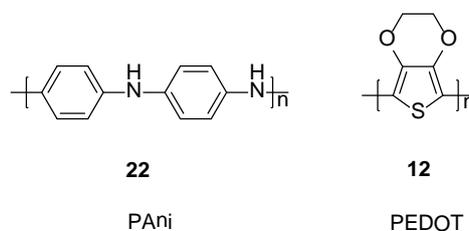


Abbildung 1.2.2: Strukturen von neutralem Polyanilin (PAni) und Polyethylenedioxythiophen (PEDOT)

Die Top-Contact-Bauweise stellt für gedruckte Transistoren die gängige Methode dar, bei der die einzelnen Bestandteile nach und nach aufgebracht werden. Leitfähige Polymere wie z.B. dotiertes Polyanilin (PAni) oder Polyethyldioxythiophen (PEDOT) haben sich als Elektrodenmaterial bewährt.^[25] Als Dielektrikum werden Polymere mit Isolator-Eigenschaft und hoher Kapazität eingesetzt, wie z.B. Polyvinylphenol (PVP), Polyvinylalkohol (PVA), Polyimid (PI) oder Polymethylmethacrylat (PMMA).^[25]

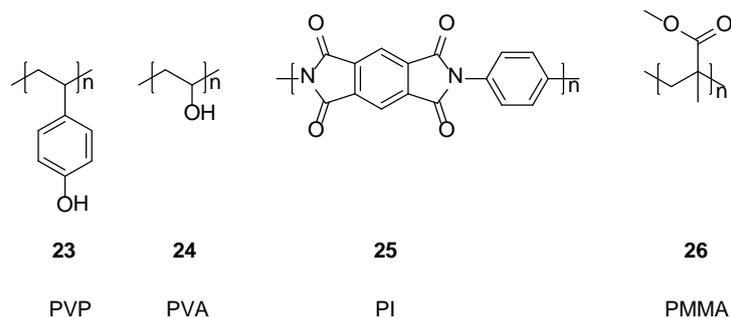


Abbildung 1.2.3: Strukturen von PVP, PVA, PI und PMMA

In Abbildung 1.2.4 ist die Schaltung eines Feldeffekttransistors in Bottom-Gate-Anordnung abgebildet. Mit dem Anlegen einer Spannung U_G (negativ für p- und positiv für n-Halbleiter) an der Gate-Elektrode wird ein elektrisches Feld senkrecht zum FET erzeugt.^[25]

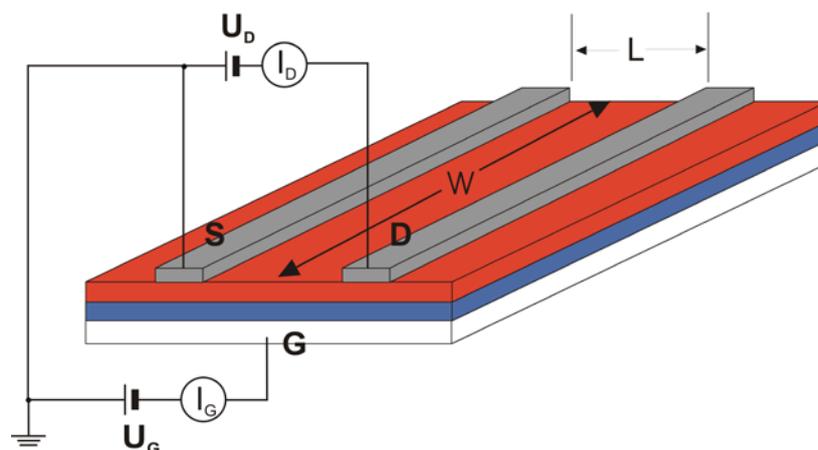


Abbildung 1.2.4: Schaltung eines OFET: U_D : Drain-Spannung; I_D : Drain-Strom; L : Kanallänge; W : Kanalbreite; S : Source-Elektrode; D : Drain-Elektrode; G : Gate-Elektrode; U_G : Gate-Spannung; I_G : Gate-Strom^[25]

An der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und dem Gate-Isolator sammeln sich Ladungsträger (positiv für p- und negativ für n-Halbleiter) an. Durch das gleichzeitige Anlegen einer Spannung U_D an der Drain-Elektrode können Löcher/Elektronen von der Source- zur Drain-Elektrode transportiert werden. Hieraus werden der „An“- und „Aus“-Zustand definiert. „An“, wenn Spannung an der Gate-Elektrode angelegt wird, und „Aus“ im Spannungs-freien Zustand ($U_G = 0$). Die Ladungsträgermobilität μ_{FET} ist ein Maß für die räumliche Beweglichkeit der Ladungsträger, daraus folgt die Leistungsaufnahme des Transistors.^[25]

Ein Beispiel für ein organisches Molekül mit einer hohen Ladungsträgermobilität von $1,0^{[55-57]}$ bzw. $1,5^{[58]}$ cm^2/Vs stellt Pentacen dar (bisherige höchste Mobilität wurde in Rubren mit $20\text{-}40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht^[59]). In OFET's mit Pentacen als Halbleiter-Material, in denen gewöhnlich das Pentacen aufgedampft wird, wird der Ladungstransport durch die optimale Überlappung der π -Orbitale im kristallinen Festkörper garantiert.^[57]

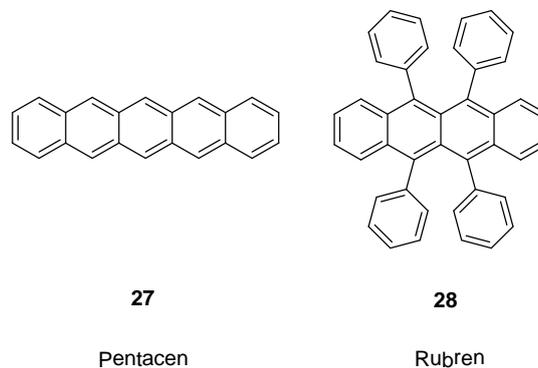
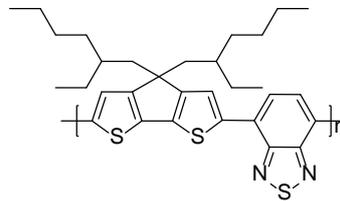


Abbildung 1.2.5: Chemische Struktur von Pentacen und Rubren

Der Grad der Orbital-Überlappung ist also abhängig von der Festkörper-Morphologie und wird stark von der Oberfläche beeinflusst, auf der die Schichten aufwachsen.^[57] Für P3HT wurden Mobilitäten von bis zu $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht.^[60] Müllen et al. berichteten über eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $3,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für Poly[2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] (PCPDTBT). Dieser hohe Wert wird auf die optimierte

kristalline Struktur des Copolymers zurückgeführt, die durch die Erhöhung des Molekulargewichtes und spezielle Filmbildungstechniken ermöglicht wurde.^[61]



29

PCPDTBT

Abbildung 1.2.6: Chemische Struktur von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] (PCPDTBT)

Die Ladungsträgermobilität μ_{FET} kann über eine Auftragung des Source-Drain-Stromes I_{D} gegen die Drainspannung U_{D} (Ausgangskennlinie) bei verschiedenen Gate-Spannungen U_{G} ermittelt werden. In Abbildung 1.2.7 ist eine Kennlinie für das Polymer Poly(3-hexylthiophen) P3HT zu sehen.^[25]

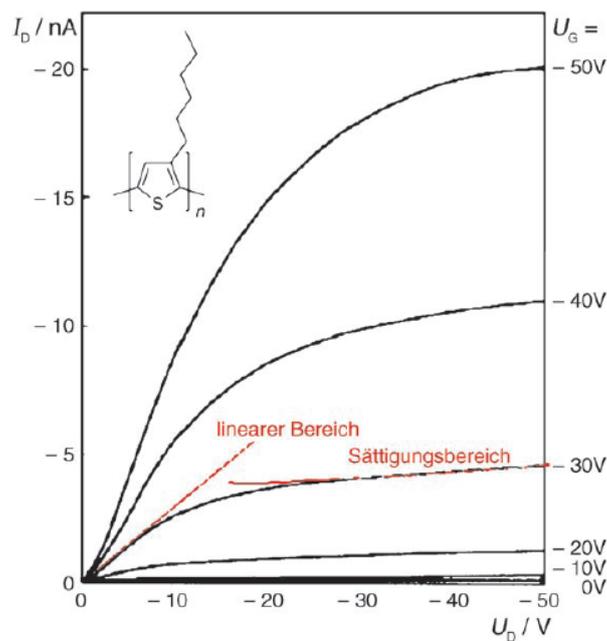


Abbildung 1.2.7: Ausgangskennlinie von P3HT^[25]

Wie für ein Halbleiter-Material mit FET-Eigenschaften zu erwarten, steigt der Source-Drain-Strom bei niedrigen Spannungen linear mit der Drain-Spannung (linearer Bereich). Bei höheren Spannungen geht der Source-Drain-Strom in einen Sättigungsbereich über. Trägt man für den linearen Bereich den Source-Drain-Strom gegen die Gate-Spannung bei konstanter Drain-Spannung auf (Transferkennlinie), so lässt sich die Feldeffekt-Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FET,lin}}$ direkt aus der Steigung bestimmen. Im Sättigungsbereich kann die Ladungsträgermobilität $\mu_{\text{FET,sat}}$ ebenfalls aus der Steigung in der Auftragung $I_D^{1/2}$ gegen U_G (Strom-Spannungs-Kurve) bestimmt werden.^[25] Die Ladungsträgermobilität von organischen Halbleitern ist von der Gate-Spannung und der Temperatur abhängig, so dass die aus den Gleichungen bzw. Auftragungen ermittelten Werte μ nur als Richtwerte anzusehen sind.^[25,56] Als Materialien für organische Feldeffekttransistoren kommen sowohl konjugierte Moleküle, Oligomere wie auch Polymere in Frage. Ein Vorteil vieler konjugierter Moleküle ist ihre hohe Kristallinität, wodurch die Moleküle eine hoch geordnete Struktur einnehmen. Dadurch werden intermolekulare Wechselwirkungen begünstigt, die einen positiven Einfluss auf die Ladungsträgermobilität haben. Doch aufgrund der geringen Löslichkeit der meisten molekularen Halbleiter sind der Verarbeitbarkeit der Verbindungen aus Lösung Grenzen gesetzt. Es haben sich Methoden etabliert, die diese Löslichkeitsprobleme beheben sollen, nämlich die Verwendung von löslichen und verarbeitbaren Vorstufen- oder Precursor-Verbindungen. Hierdurch können die selbst wenig oder nicht löslichen Halbleiter als Film aus Lösung aufgebracht werden (z.B. für Pentacen und andere Acene).^[25] Die Einführung von löslichkeitsvermittelnden Substituenten führt zu einem höheren Molekulargewicht von Oligomeren und Polymeren.^[24,56] Sehr schwer lösliche Oligothiophene werden z.B. durch die Einführung von Alkylgruppen in α - und ω -Stellung leichter löslich. Ausserdem kann hiermit auch die Ladungsträgermobilität durch eine höhere Ordnung der Moleküle im Kristall erhöht werden.^[25] Eine Einführung von Alkylgruppen in die α - und β -Position von Oligothiophenen erhöht zwar ebenfalls die Löslichkeit der Halbleiter, kann aber durch sterische Hinderung zu einer Störung der intra- und intermolekularen Ordnung und einer Reduktion der Ladungsträgermobilität im Vergleich zu unsubstituierten Oligothiophenen führen, besonders für Substituenten in ortho,ortho-Position (Abbildung 1.2.8, unten).^[25]

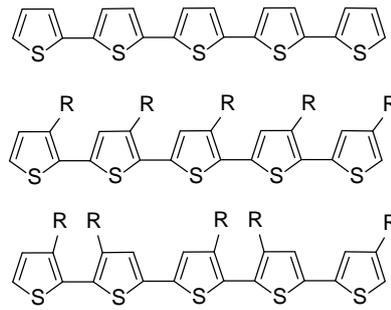
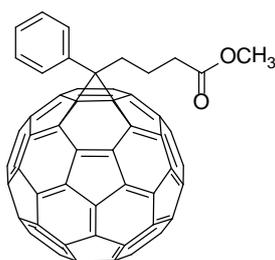


Abbildung 1.2.8: Chemische Strukturen von Oligithiophenen (unsubstituiert, regioregulär und regioirregulär)

1.3 Organische Solarzellen

Die direkte Energiegewinnung aus dem Sonnenlicht durch den Einsatz von Photovoltaik-Technologien gehört zu den wichtigen Aufgabengebieten, um den wachsenden Bedarf an Energie global zu decken.^[26,62-63] Durch den Einsatz fossiler und nuklearer Rohstoffe und damit verbundenen ökologischen Schäden ist man zukünftig zunehmend auf andere Energie-Quellen angewiesen.^[62] Solarzellen stellen eine erneuerbare und umweltfreundliche Alternative dar.^[3-4,19,26,41,43,64-67] Die organische Solarzelle ist schon seit über 50 Jahren bekannt, doch wurde ihr lange Zeit keine Beachtung geschenkt.^[62,67-68] Erst durch das zunehmende Interesse an erneuerbaren Energien und dem Erfolg der organischen lichtemittierenden Dioden (OLED) gewann auch die Solarzelle auf Basis organischer Materialien wieder an Interesse. Die Solarzelle ähnelt vom Aufbau her der OLED.^[62] Während die Forschung in den Anfangsjahren nur mühselig Fortschritte in der Erhöhung der Effizienz von organischen Solarzellen machte, gelangen einigen Arbeitsgruppen wie Bazan et al., Yu et al. in den letzten Jahren große Erfolge.^[2,69-70] Wichtige Gründe, herkömmliche auf Silizium basierende Solarzellen durch π -konjugierte organische Polymere zu ersetzen, sind folgende: Organische Polymere lassen sich leicht als Lösung per Aufschleudern oder Rakeltechnik (Nassprozess) als Film aufbringen. Für Filmschichten wird relativ wenig Material verbraucht, da die Filmschichtdicken ca. 100 nm betragen.^[2] Weitere Vorteile von Solarzellen auf organischer Basis gegenüber Silizium-Solarzellen könnten Kostenvorteile^[3-4,31,41,44,66-67,71], geringeres spezifisches Gewicht^[4,31,41,67,72] und die Möglichkeit des Aufbaus von

flexiblen^[4,31,41,44,66-67,72] bzw. großflächigen Zellen sein^[3-4,31,44,66,72]. Durch die chemische Modifikation der Polymere können Parameter wie Konjugation, Bandlücke, Valenz- und Leitungsband-Energien, Art des Ladungstransportes, wie auch die Löslichkeit und andere strukturabhängige Eigenschaften verändert werden.^[2,43] Dies sind wichtige Faktoren, die die Effizienz der Solarzellen beeinflussen können.^[4,43] Die Vielzahl an funktionellen Gruppen bzw. die Möglichkeit, je nach Bedarf Polymere, Oligomere, Dendrimere usw. einsetzen zu können, macht die Anzahl der Material-Kombinationen sehr groß.^[2] Als Methode zur Darstellung von organischen Solarzellen hat sich das Konzept der Bulk-Heterojunction-Solarzelle bewährt.^[3,19,26,28,31,41,43-44,63-64,66-67,70-71,73-75] Hierbei wird ein Komposit/Blend bestehend aus einem p-Typ- (Donor) und einem n-Typ-Material (Akzeptor) aus Lösung als Film aufgetragen.^[26,31,66] Damit wird die Grenzfläche zwischen beiden Materialien maximiert, was zu einer effizienteren Ladungsseparation führt.^[26,41]



30

Abbildung 1.3.1: [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyrylsäuremethylester (PC₆₁BM)

Als geeignete n-Typ-Materialien haben sich lösliche Derivate des Fullerenes, wie z.B. der [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyrylsäuremethylester (PC₆₁BM) aufgrund seines ultraschnellen Elektronentransfers wie auch exzellentem Ladungstransports bewährt.^[10,19,26-27,40,63,70] Aber auch anorganische Materialien wie Cadmiumselenid (CdSe-Nanopartikel), deren elektronische wie optische Eigenschaften von der Teilchengröße abhängen, eignen sich als Akzeptor-Material.^[44] P3HT, regioreguläres Poly(3-hexylthiophen), stellt ein konjugiertes Polymer dar, das als Donorkomponente von Bulk-Heterojunction-Solarzellen intensiv untersucht wurde.^[3,10,19,31,44,49,74,70,72] Schwerpunkte der Untersuchungen waren der Einfluss des Molekulargewichtes bzw.

der Polydispersität auf die Solarzellen-Effizienz, sowie die Morphologie-Kontrolle durch Tempern bzw. durch den Einsatz verschiedener Lösungsmittel.^[19] Für P3HT wurden bisher ca. 5 % Effizienz mit [6,6]-Phenyl-C₆₁-butyrylsäuremethylester als Akzeptor erreicht.^[4-5,12,31,41,43,65-66,74,76] Ein Nachteil von P3HT ist, dass die Absorption sich nicht über das gesamte Sonnen-Lichtspektrum erstreckt (nur bis ~650 nm, Bandlücke ca. 2,0 eV).^[3-4,10,12,26,31,43,49,65,70,76-77] Daher ist die Suche nach Materialien mit verbesserten Absorptions-Eigenschaften zur Optimierung der aktiven Schicht von Solarzellen notwendig.^[3-4,31,70,74,76-77] Polymere mit CPDT-Bausteinen sind hier aufgrund ihrer gegenüber Oligo- und Polythiophenen ausgedehnteren π -Konjugation interessant. Hier ergibt sich ein synthetischer Ansatz, um die polymere Donorkomponente organischer Solarzellen zu optimieren.^[63] Alternierende Donor-Akzeptor-Polymere mit intramolekularen Ladungstransfer ermöglichen durch ihre niedrige Bandlücke und das breite Absorptionsspektrum eine effektivere Absorption des Sonnenlichtes und eine verbesserte Ladungsträgerbeweglichkeit.^[3,5,12,17,19,28,33,40,76-78] CPDT-basierte Copolymere mit hoher Ladungsträgermobilität und verbesserter Lichtumwandlungs-Effizienz von bis zu 5,5 % wurden als potentielle Donor-Komponenten für organische Solarzellen vorgestellt, wie z.B. das Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-*alt*-4,7-benzo[c][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTBT) von Li et al. und Peet et al.^[63,69]

Die Effizienz einer organischer Solarzelle wird durch drei Parameter charakterisiert: der Leerlaufspannung U_{OC} , dem Kurzschlussstrom I_{SC} bzw. Kurzschlussstromdichte J_{SC} und dem Füllfaktor FF .^[74,79] Sie stehen mit der Umwandlungseffizienz (PCE) einer Solarzelle in folgendem Zusammenhang:

$$PCE = \frac{J_{SC} * U_{OC} * FF}{I_p * M}$$

Hierbei ist I_p die Leistungsdichte des einfallenden Lichts und M ist ein Korrekturfaktor für spektralen „mismatch“.^[74] Die Leerlaufspannung U_{OC} und der Kurzschlussstrom I_{SC} werden in Bulk-Hetero-Junction Solarzellen stark von den HOMO/LUMO-Energieniveaus und der Bandlücke beeinflusst.^[77,79] Ein hoch gelegenes HOMO-Energieniveau des Donors führt zu einer niedrigen

Leerlaufspannung und limitiert somit die Solarzellenleistung.^[25,79] Ein niedrig gelegenes HOMO-Energieniveau der Donor-Komponente erhöht dagegen die Leerlaufspannung (U_{OC}).^[33,40,77,79] Durch eine Reduzierung der Bandlücke ist es möglich, mehr Sonnenlicht zu absorbieren und so den Kurzschlussstrom I_{SC} zu erhöhen.^[79] Um hohe Effizienzen in der Solarzelle zu erreichen, müssen die Donor-Polymere also gewisse Kriterien erfüllen:

(a) Das Polymer muss eine ausreichende Löslichkeit aufweisen, um eine Verarbeitung aus der Lösung und eine gute Mischbarkeit mit dem Fulleren-Derivat (oder generell n-Typ-Material) zu gewährleisten.^[10,28,31,33,74]

(b) Das Polymer sollte ein hohes Molekulargewicht besitzen.^[33,38]

(c) Das Polymer muss eine niedrige Bandlücke und ein breites Absorptionsspektrum besitzen, um möglichst viel Sonnenlicht zu absorbieren.^[28,74]

(d) Das Polymer muss über eine hohe Lochbeweglichkeit μ für einen effizienten Ladungstransport verfügen.^[28,31,33,74]

(e) Das Polymer sollte über eine geringe Dielektrizitätskonstante ϵ verfügen. Anorganische Materialien wie z.B. Silizium oder Cadmiumtellurid (CdTe) besitzen eine geringe statische Dielektrizitätskonstante ϵ . Für die meisten konjugierten Polymere liegt ϵ zwischen 3,5 und 5,5. Ist ϵ zu groß, so wird die Separierung von photogenerierten Elektronen und Löchern behindert.^[62]

Viele Polymere erfüllen diese Bedingungen nur teilweise. Daher ist es eine große Herausforderung, geeignete Polymere herzustellen, die alle Bedingungen erfüllen.^[74] Nur wenige Polymere, abgesehen vom P3HT, haben bisher die 5 %-Hürde erreicht oder überschritten.^[73-74] Dazu zählen die Polymere

a) Poly[dodecylthieno[3,4-b]thiophen-2-carboxylat-*alt*-4,8-didodecyloxybenzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen] (PTB1) (5,6 %)^[70],

b) Poly[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazol-2,7-diyl]-*alt*-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl] (PCDTBT) (6,1 %)^[38],

c) Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (PCPDTBT) (5,8 %)^[69] und

- d) Poly[naphtho[2,1-b:3,4-b']dithiophen]-*alt*-[4,7-bis(4-(2-ethylhexylthiophen)-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol] (PNDT-4DTBT) (5,1 %) ^[79] (siehe Abbildung 1.3.2).

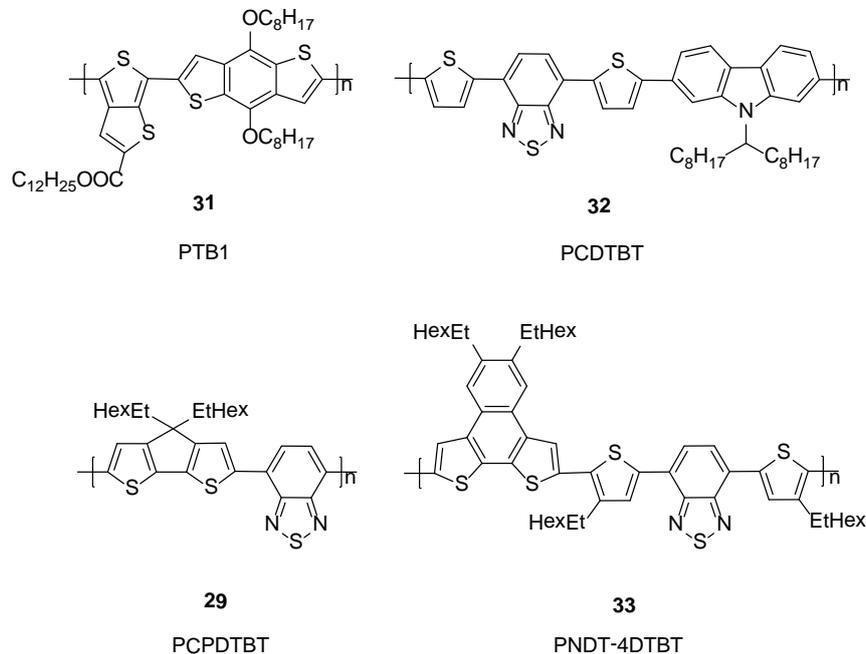
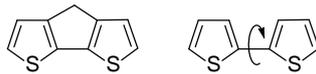


Abbildung 1.3.2: Chemische Strukturen der Polymere PTB1, PCDTBT, PCPDTBT und PNDT-4DTBT

1.4 Zielsetzung

Konjugierte Polymere auf die gewünschten (oben aufgeführten) Eigenschaften hin anzupassen, ist eine wissenschaftliche und technische Herausforderung. Polythiophene haben sich als geeignete Materialien für die Anwendungen als Halbleiter-Materialien hinreichend bewährt, zeigen jedoch Grenzen in den erreichbaren Eigenschaften. In dieser Arbeit soll die Synthese und Charakterisierung neuer Low-Bandgap-Polymere auf der Basis von Thiophen-Bausteinen vorgestellt werden. Zur Darstellung der Low-Bandgap-Polymere soll auf die Methode der alternierenden Verknüpfung von Donor- und Akzeptor-Segmenten zurückgegriffen werden. Als Donor-Baustein wurde das Cyclopentadithiophen (CPDT) eingesetzt.



34

Abbildung 1.4.1: Struktur von CPDT und Bithiophen

Wie oben bereits erwähnt, ist das CPDT aufgrund der Methylen-Brücke planar aufgebaut. Diese Teilplanarisierung trägt damit zu einer ausgedehnteren π -Konjugation bei.

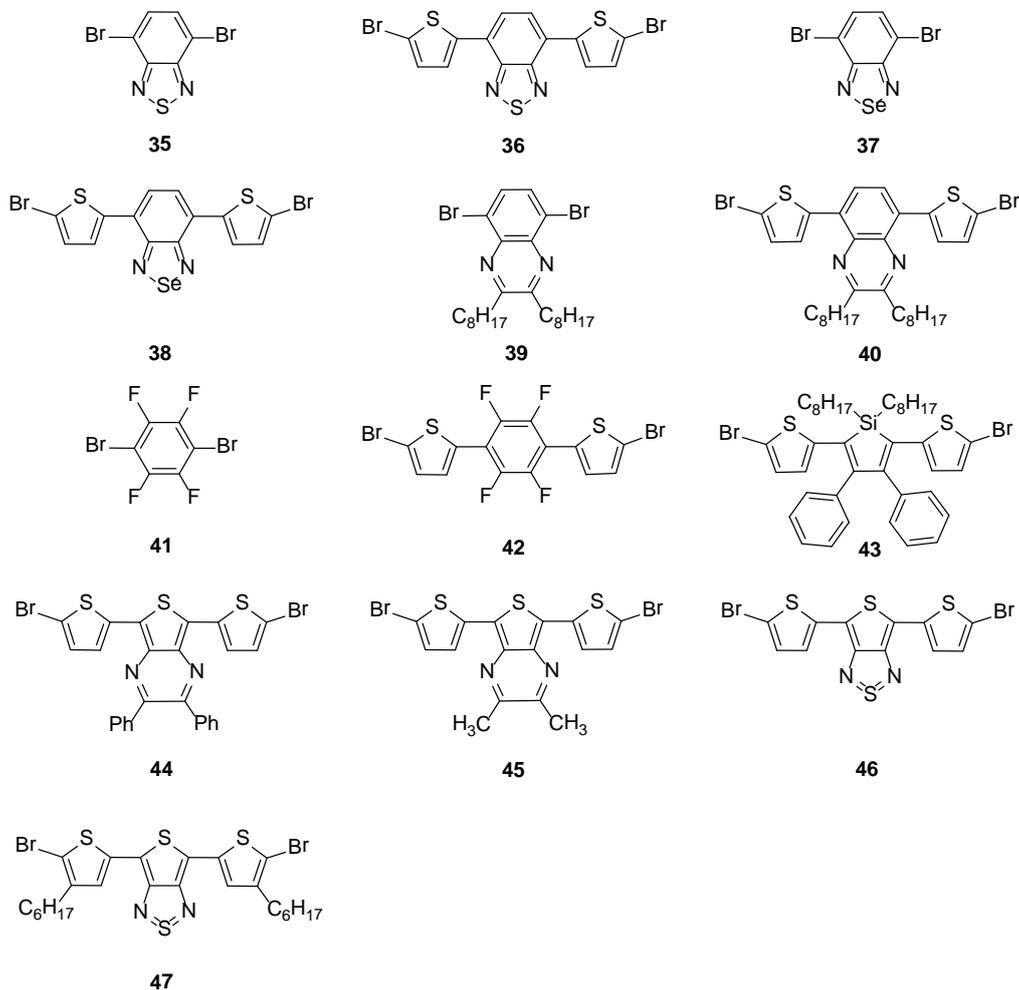
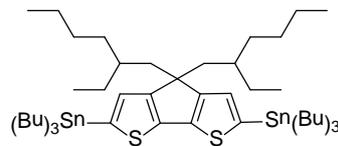


Abbildung 1.4.2: Struktur der Akzeptor-Bausteine

Teils bekannte, teils neue Akzeptor-Bausteine wurden als potentielle Comonomere ausgesucht (siehe Abbildung 1.4.2). Dazu zählen Benzothiadiazol-,

Benzoselenadiazol-, Thienothiadiazol-, Chinoxalin-, Pyrazin-, Tetrafluorbenzol- und Silolderivate. Einige der eingesetzten Monomere wurden auch als Derivate mit einer „Verlängerung“ um 2 Thiophen-Einheiten eingesetzt. Hiermit wird der Abstand zwischen dem Akzeptor- und dem Donor-Zentrum verlängert, bzw. die sterische Hinderung minimiert. Um eine erfolgreiche alternative Polykondensation nach Stille zu gewährleisten, sollen die Akzeptor-Blöcke als Dibromderivate und CPDT als distannyliertes Monomer eingesetzt werden.



48

Abbildung 1.4.3: Chemische Struktur des eingesetzten CPDT-Monomers

Die Polymere sollen als aktive Komponenten von organischen Feldeffekt-Transistoren (OFET's) bzw. organischen Solarzellen eingesetzt werden. Für beide Anwendungen ist es wichtig, dass die Polymere aus Lösung aufgeschleudert werden und einen homogenen Film ausbilden können. Dazu ist es nötig, dass die Polymere über solubilisierende Seitengruppen verfügen.

2. Darstellung der alternierenden Low-Bandgap-Copolymere

In diesem Kapitel werden die Syntheserouten zur Darstellung des CPDT-Monomeren, der verschiedenen Akzeptor-Monomere und der daraus resultierenden, alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymere (D/A), sowie deren strukturelle Charakterisierung beschrieben.

2.1 Synthese und Charakterisierung von Cyclopentadithiophen

Das CPDT-Monomer wurde in einer 7-stufigen Syntheseroute nach bekannten Literatur-Vorschriften hergestellt (siehe Abbildung 2.1.1).^[24,80]

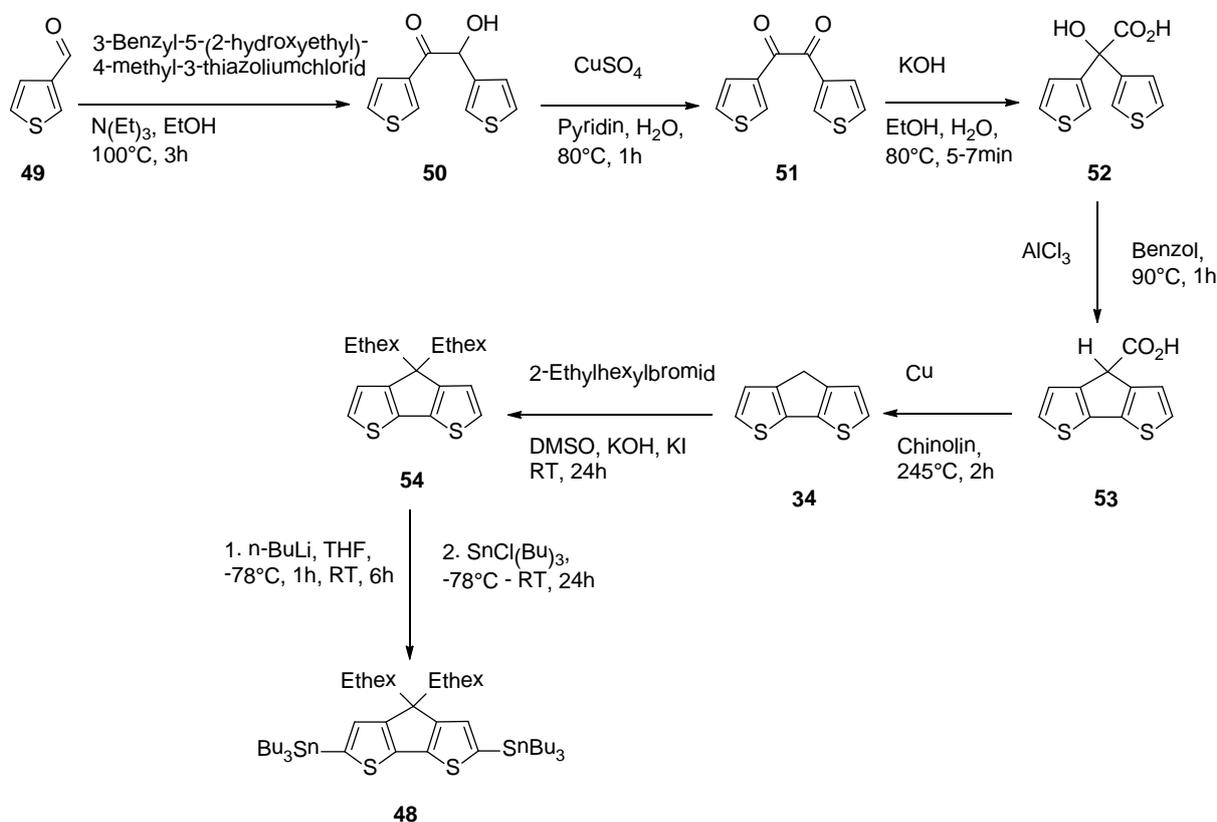


Abbildung 2.1.1: Synthese-Route zu 4,4-Bis(ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']-dithiophen

Das kommerziell erhältliche Thiophen-3-carbaldehyd wurde im ersten Schritt in einer zur Benzoin-Kondensation (Acyloin-Bildung) analogen Reaktion zum 2-Hydroxy-1,2-dithiophen-3-yl-ethanon [3,3'-Theonin] umgesetzt. Als Katalysator wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid eingesetzt, der hier die Funktion als Nukleophil, Umpolungsreagenz und Austrittsgruppe übernimmt (siehe Abbildung 2.1.2). Der Katalysator addiert sich reversibel an den positiv polarisierten Kohlenstoff der Aldehyd-Gruppe. Das entstehende Anion verschiebt die negative Ladung durch die Wanderung des aciden Wasserstoffs zum Sauerstoff auf den Kohlenstoff, an das sich danach ein weiteres Aldehydmolekül anlagert. Das resultierende Anion

stabilisiert sich unter Abspaltung des Katalysators und gleichzeitiger Prototypie (hier zum 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon).

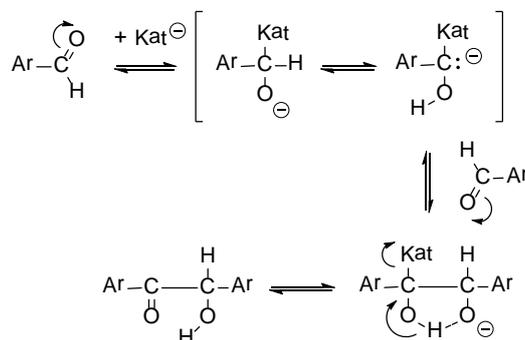


Abbildung 2.1.2: Mechanismus der Benzoin-Kondensation

Das eingesetzte Triethylamin dient hier als Base. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Im zweiten Schritt wurde das 2-Hydroxy-1,2-dithiophen-3-yl-ethanon in einem Gemisch aus Pyridin und Wasser mit Kupfersulfat zum 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion (3,3`-Thenil) oxidiert. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Isopropanol erhalten. Im Folgeschritt wurde das 3,3`-Thenil mit Kaliumhydroxid in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser in die Dithienyl-hydroxy-essigsäure (3,3`-Thenilsäure), analog der Benzilsäure-Umlagerung, überführt. Aufgrund der hohen Labilität wurde das Produkt sofort weiter umgesetzt. In einer Friedel-Crafts-Reaktion in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid cyclisierte die 3,3`-Thenilsäure im vierten Schritt zur 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-4-carbonsäure. Nach der Umkristallisation wurde die 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-4-carbonylsäure im fünften Schritt mit Kupfer in Chinolin decarboxyliert. Das dabei entstandene 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b`]dithiophen wurde zuerst mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit n-Hexan als Eluent und anschliessend durch Umkristallisation aus Hexan aufgereinigt. Im vorletzten Schritt der Synthese-Route wurde das 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b`]dithiophen mit 2-Ethylhexylbromid in DMSO in Anwesenheit von Kaliumhydroxid und Kaliumjodid zweifach alkyliert. Die Ausbeute betrug 76 %. Im letzten Schritt wurde das 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b`]dithiophen mit n-Butyllithium in THF bei -78 °C zweifach metalliert und anschliessend mit Tributylzinnchlorid umgesetzt. Das zur säulenchromatographischen Reinigung

verwendete Aluminiumoxid wurde vor jedem Chromatographie-Vorgang mit Triethylamin deaktiviert.

2.2 Synthese und Charakterisierung der Akzeptor-Monomere

Mit seinem benzanneliertem 1,2,5-Thiadiazol-Ring stellt 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol ein stark elektronenziehendes Akzeptor-Monomer dar. Dieser wurde aus dem kommerziell erhältlichen Benzo[c][1,2,5]thiadiazol durch Bromierung mit Brom in Bromwasserstoff-Lösung hergestellt (siehe Abbildung 2.2.1). Aus 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol wurde 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol in einer zweistufigen Synthese gewonnen.

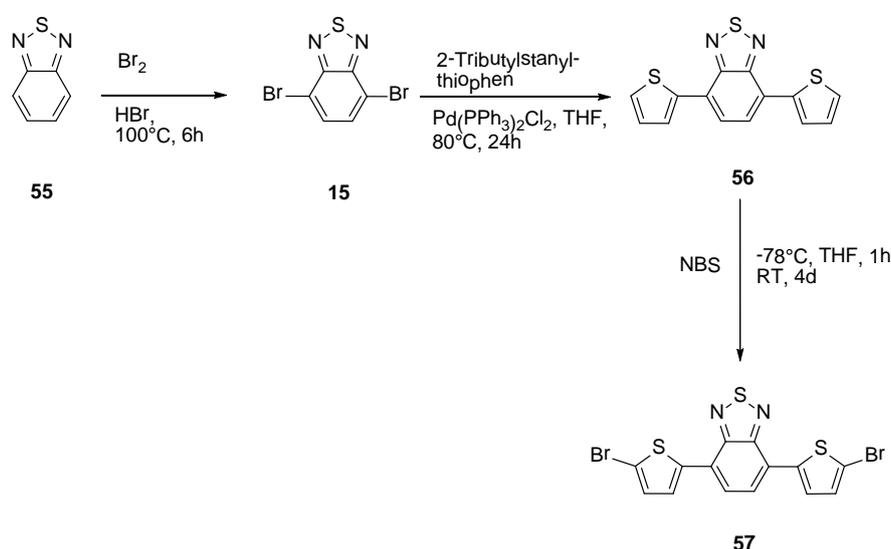


Abbildung 2.2.1: Reaktionsschema zur Darstellung von 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol und 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol

Im ersten Schritt wurde 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung nach Stille mit 2-Tributylstanylthiophen zum 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol umgesetzt. Im folgenden Schritt wurde das 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol mit N-Bromsuccinimid in THF zweifach bromiert. Nach Umkristallisation aus Chloroform wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 89 % erhalten.

Durch das Ersetzen des Schwefels im Thiadiazol-Ring durch Selen erhält man noch stärkere Akzeptor-Monomere, die dank des grösseren Radius des Selens zu einer

besseren Stabilisierung des π -Elektronen-Systems des 5-Ring-Aromaten führt.^[19,81] Die Benzoselenadiazol-basierten Monomere wurden in einer 2- bzw. 4-stufigen Literatur-Syntheseroute hergestellt, wie in Abbildung 2.2.2 zu sehen ist.^[81-83]

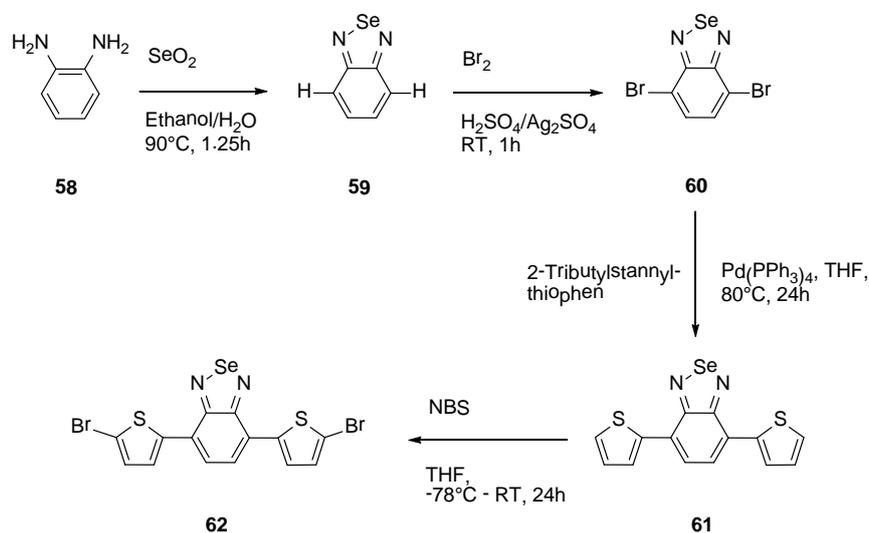


Abbildung 2.2.2: Reaktionsschema zur Darstellung von 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]selenadiazol und 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol

Für die Synthese von Benzoselenadiazol wurde o-Phenylendiamin in einer Kondensationsreaktion nach einer Vorschrift von Sarsfield et al. mit Selendioxid in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser unter Erhitzen umgesetzt.^[81-82] Das beim Abkühlen ausfallende Produkt wurde abfiltriert, und mit einer 84 %igen Ausbeute erhalten. Die anschließende Bromierung mit Brom erfolgte in konzentrierter Schwefelsäure. Im dritten Schritt der Synthese-Route wurden mittels einer Palladium-katalysierten Stille-Reaktion zwei periphere Thiophen-Substituenten eingeführt. Die Ausbeute betrug 80 %. Die abschliessende Bromierung mit N-Bromsuccinid in THF bei -78°C lieferte das 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol (61 % Ausbeute).

Die Darstellung der Chinoxalin-basierten Monomere erfolgte in 3 bzw. 5 Stufen (Abbildung 2.2.3). In der ersten Stufe wurde 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]thiadiazol mit Natriumborhydrid in Ethanol zum 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin reduziert. Durch die anschließende Umsetzung mit Octadecan-9,10-dion in Essigsäure nach der

Methode von Kenning et al.^[84] wurde 5,8-Dibrom-2,3-dioctyl-2,3-dihydrochinoxalin nach Umkristallisation aus Essigsäure in 67 %iger Ausbeute erhalten.

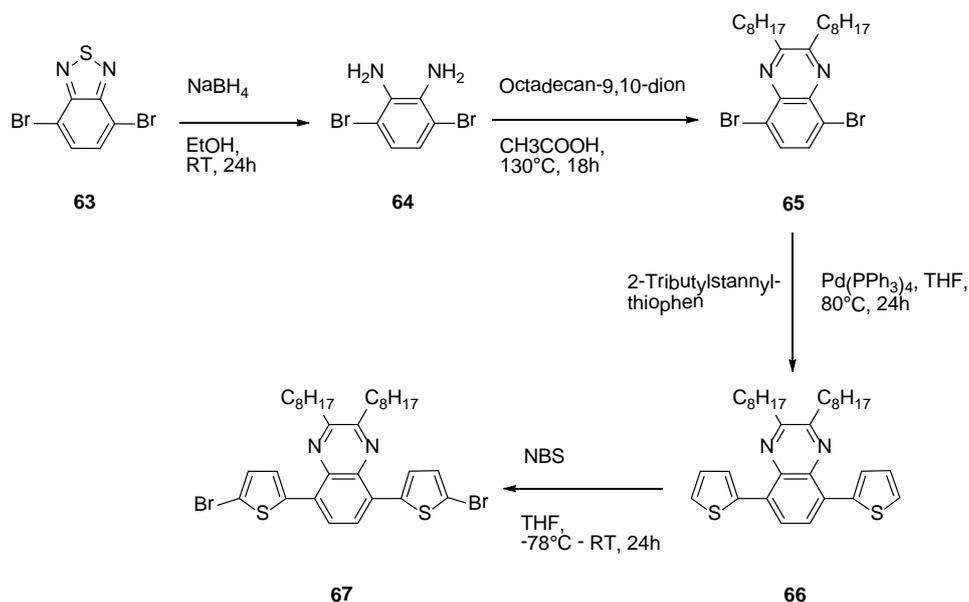


Abbildung 2.2.3: Reaktionsschema zur Darstellung von 5,8-Dibrom-2,3-dioctyl-2,3-dihydrochinoxalin und 5,8-Bis(5-bromthien-2-yl)-2,3-dioctyl-2,3-dihydrochinoxalin

Im vierten Schritt der Synthese-Route wurden in einer Palladium-katalysierten Stille-Kreuzkupplung 5,8-Dibrom-2,3-dioctyl-2,3-dihydrochinoxalin mit 2-Tributylstannylthiophen zum 2,3-Dioctyl-5,8-di(thiophen-2-yl)-2,3-dihydrochinoxalin umgesetzt. Das Produkt wurde dabei in einer 72 %igen Ausbeute erhalten. Im letzten Schritt wurde die Bromierung mit N-Bromsuccinimid in THF-Lösung mit einer Ausbeute von 73 % durchgeführt.

Kommerziell erhältliches 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol wurde als Ausgangsmaterial für die Darstellung von 1,4-Bis(2-bromthien-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol verwendet (Abbildung 2.2.4).

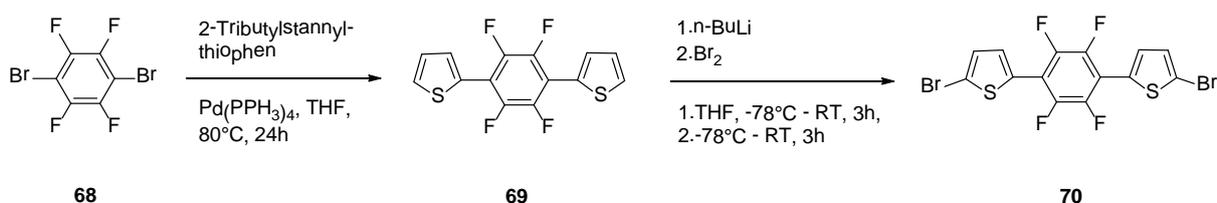


Abbildung 2.2.4: Reaktionsschema zur Darstellung von 1,4-Bis(2-bromthien-5-yl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol

In einer Stille-Reaktion mit 2-Tributylstannylthiophen wurde unter Palladium-Katalyse zunächst das 1,4-Bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol hergestellt. Die Umkristallisation aus Hexan lieferte das Produkt mit einer Ausbeute von 61 %. Der Molekülpeak des Produktes wurde per GC-MS-Messung bei 314 (M^+) gefunden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für 1,4-Bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol die drei Signale der Thiophen-Protonen.

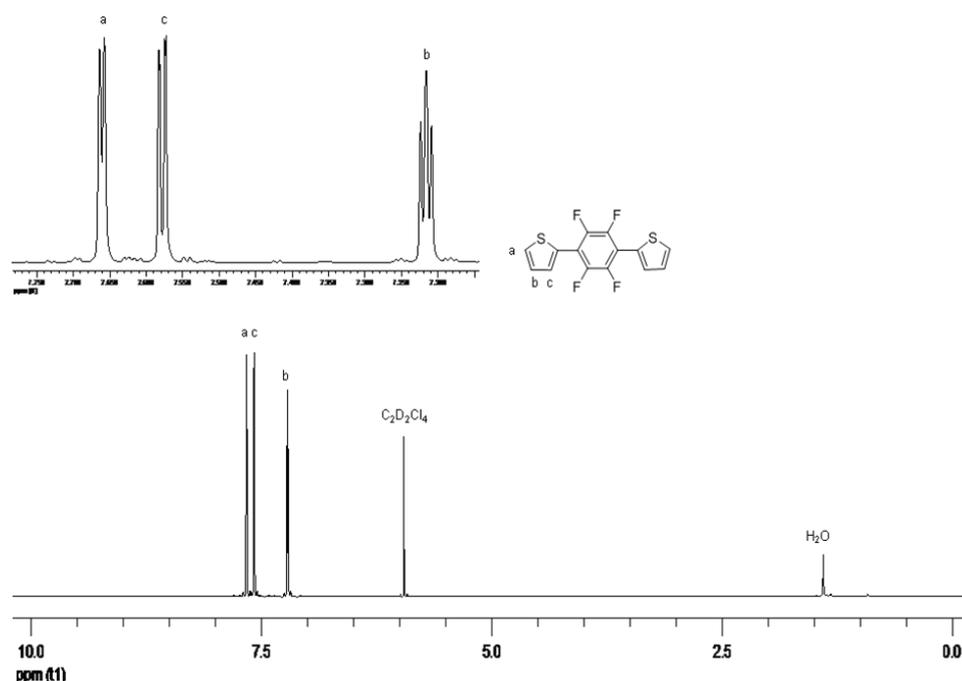


Abbildung 2.2.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,4-Bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol

Die Protonen **b** zeigen im Spektrum ein Triplett bei $\delta = 7,25$ ppm, die Signale der Thiophen-Protonen **a** und **c** kommen je als Dublett bei $\delta = 7,70$ bzw. $7,61$ ppm vor. Die ^3J -Kopplungskonstanten der Dubletts betragen $3,73$ bzw. $5,21$ Hz. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sieht man Signale für 6 nichtäquivalente aromatische Kohlenstoffatome bei $\delta = 130,5, 130,5, 130,5, 128,6, 128,0$ und $127,6$ ppm.

Für die Dibromierung im letzten Schritt wurde 1,4-Bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol zuerst mit n-Butyllithium lithiiert und anschliessend mit Brom versetzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind 2 Signale der Thiophen-Protonen **a** und **b** jeweils als Dubletts bei $\delta = 7,17$ bzw. $7,41$ ppm zu sehen, die Kopplungskonstanten wurden zu je $4,04$ Hz berechnet (Abbildung 2.2.6). Die Signale der Kohlenstoffatome

erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 131,0, 131,0, 130,9, 130,7, 129,6$ und $116,6$ ppm. Der Molekülpeak wurde per GC-MS ermittelt und bei 472 (M^+) gefunden.

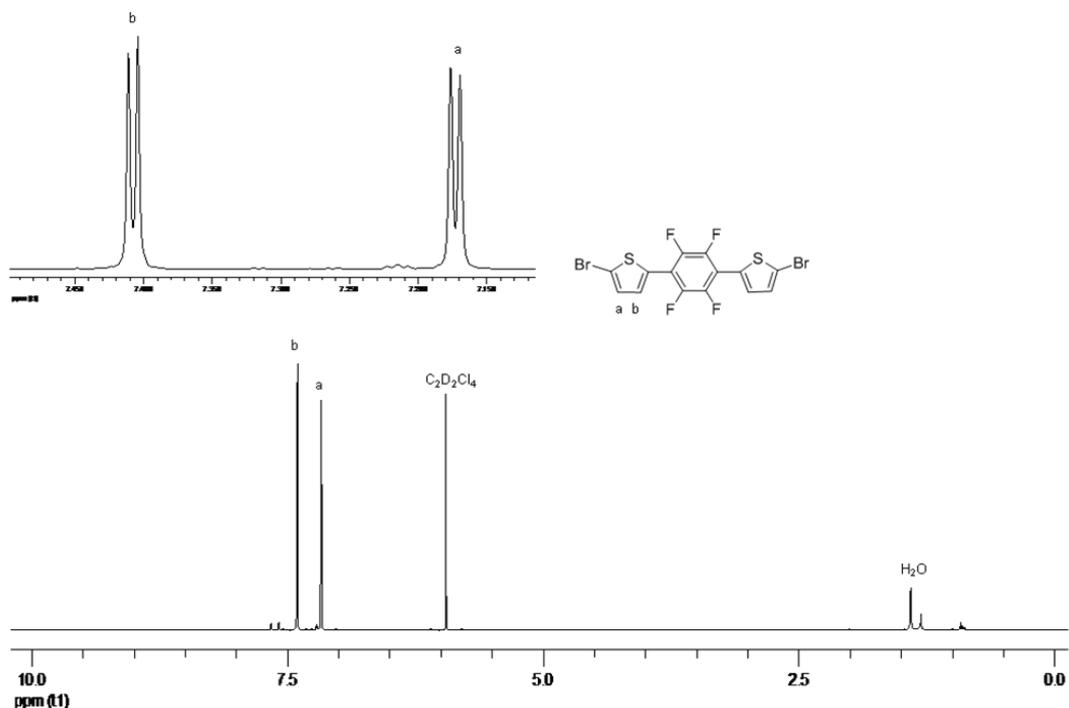


Abbildung 2.2.6: ^1H -NMR-Spektrum von 1,4-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol

Die Darstellung des Silol-Akzeptor-Monomers erfolgte über eine 3-stufige Syntheseroute nach der Methode von Tamao et al. (siehe Abbildung 2.2.7).^[6,85] Im ersten Schritt wurde Ethinylbenzol mit n-Butyllithium in THF deprotoniert und anschliessend mit Dichlordioctylsilan bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Ausbeute betrug 90 %. Das erhaltene Dioctylbis(phenylethynyl)silan wurde mit einer frisch angesetzten Lithiumnaphthalid-Lösung in THF versetzt. Hierbei findet analog der Bergmann-Cyclisierung der Ringschluss zum Silol statt.^[86] Die Funktionalisierung mit Zinkchlorid und anschliessende Kupplung mit 2-Bromthiophen unter Palladium-Katalyse lieferte das 1,1-Dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-silol (in einer Ausbeute von 69 %).

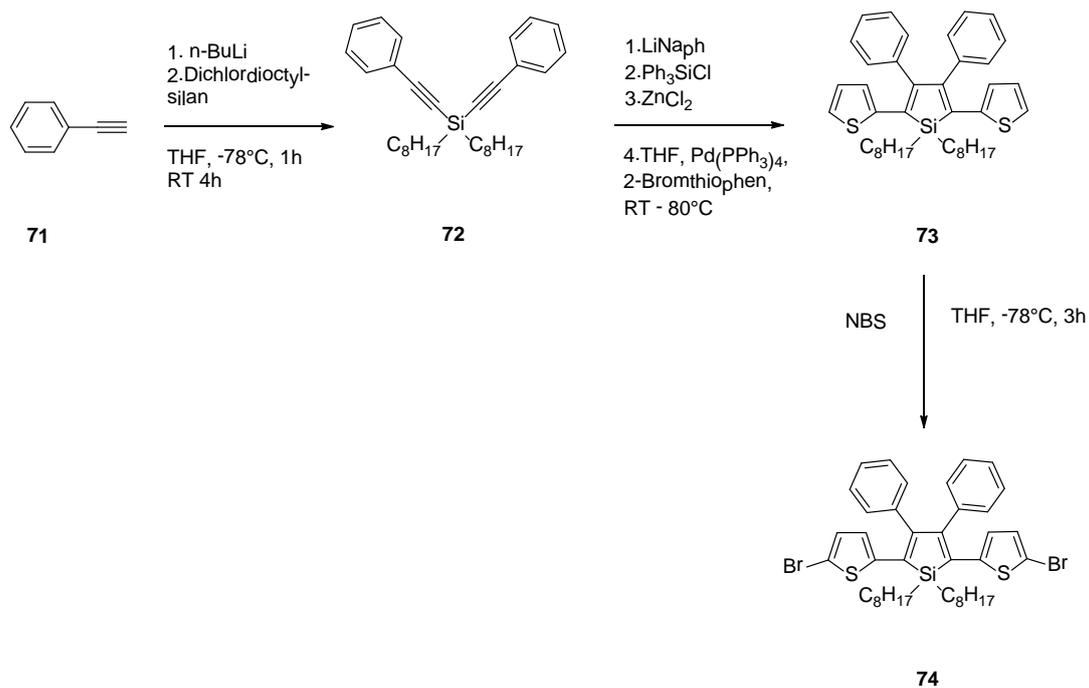


Abbildung 2.2.7: Reaktionsschema zur Darstellung von 2,5-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-1,1-dioctyl-3,4-diphenyl-1H-silol

Im letzten Schritt der Syntheseroute wurde 1,1-Dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-silol mit NBS in THF bei -78 °C dibromiert. Die Gesamt-Ausbeute über alle Schritte betrug 35 %.

2,5-Dibromthiophen diente als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Pyrazin- und der Thienothiadiazol-Monomere (Abbildung 2.2.8). Im ersten Schritt erfolgte dessen Nitrierung mit „Nitriersäure“ in 3- und 4-Position des Thiophens. Nach dem Ausfällen in Eiswasser wurde das 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen aus Methanol mit 44 %iger Ausbeute umkristallisiert. Mittels einer Palladium-katalysierten Stille-Kupplung mit 2-Tributylstannylthiophen wurden die Brom-Substituenten durch Thieryl-Gruppen ersetzt. Die Nitro-Gruppen wurden anschliessend mit Zinn(II)dichlorid in einem Gemisch aus Ethanol und konzentrierter Salzsäure zu Amino-Gruppen reduziert. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt.

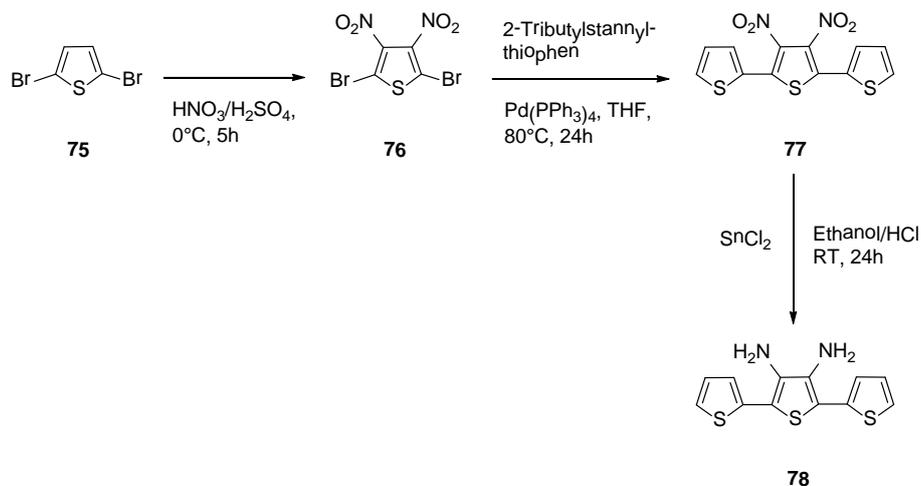


Abbildung 2.2.8: Reaktionsschema zur Darstellung von 2,5-Bis(2-thienyl)-3,4-diaminothiophen

Die weiteren Schritte zur Darstellung der Thienothiadiazol- und Pyrazin-Derivate sind in Abbildung 2.2.9 gezeigt. Zur Darstellung der Pyrazine wurde das Diamin mit Benzil bzw. 2,3-Butadion nach einer modifizierten Literaturvorschrift in einer Kondensationsreaktion in Methanol erhitzt. Durch Verwendung verschiedener funktioneller Gruppen in 2- und 3-Position des Pyrazin-Rings können zum Einen die Absorptions-Eigenschaften daraus hergestellter Polymere und zum Anderen auch deren HOMO- und LUMO-Energie-Niveaus beeinflusst werden.^[87-88] Die Ausbeuten betragen 72 % für die Phenyl-substituierte Verbindung bzw. 68 % für die Methyl-substituierte Verbindung. Die Dibromierung der Pyrazine erfolgte mit N-Bromsuccinimid in THF.

4,6-Di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol wurde durch Reaktion von 2,5-Bis(2-thienyl)-3,4-diaminothiophen mit Trimethylsilylchlorid und Thionylanilin in Pyridin bei Raumtemperatur umgesetzt.^[54,89] Zur Dibromierung wurde das 4,6-Di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol mit NBS in THF bei -78°C zur Reaktion gebracht und durch Säulenchromatographie aufgereinigt. Probleme ergaben sich durch die nicht kontrollierbare Tri- und Tetrabromierung des 4,6-Di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol. Diese Nebenprodukte konnten durch

Säulenchromatographie nicht komplett abgetrennt werden. Das erhaltene Monomer wies eine geringe Löslichkeit in CHCl_3 und Toluol auf.

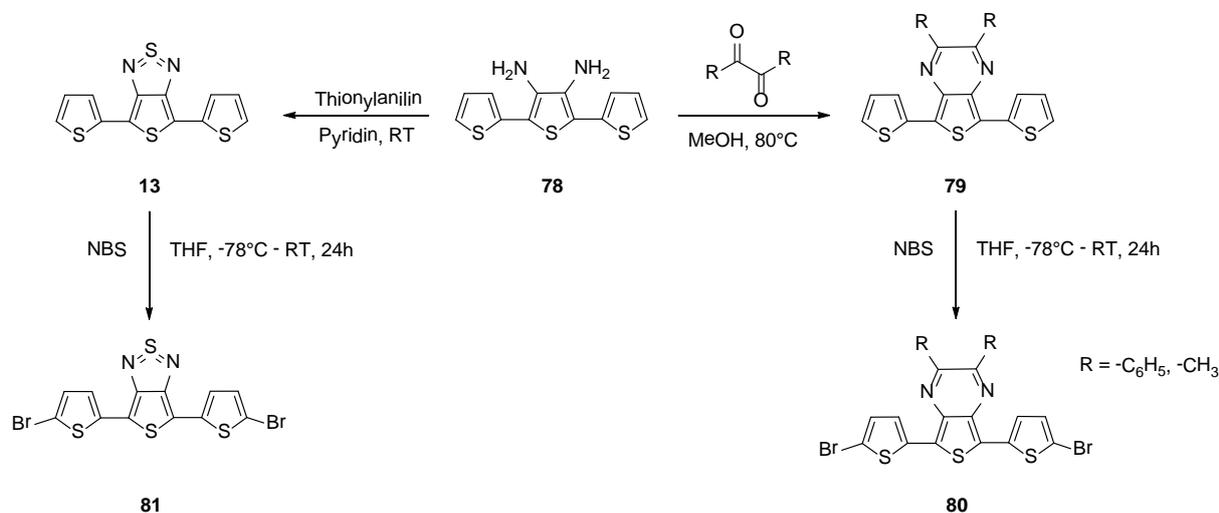


Abbildung 2.2.9: Reaktionsschema zur Darstellung der Thienothiadiazol- (links) und Pyrazin-Derivate (rechts)

Um die Löslichkeit zu erhöhen, wurde das Thienothiadiazol durch Einführung von Hexylgruppen in 4-Position der Thiophene modifiziert. Neben einer Löslichkeitsverbesserung blockieren die Alkylketten die 4-Position im Thiophen, sodass eine Tri- und Tetrabromierung verhindert wird. Die Syntheseroute ist in Abbildung 2.2.10 dargestellt. Im ersten Schritt wurde in einer „onepot“-Reaktion das Tributyl(4-hexylthiophen-2-yl)stannan durch die Umsetzung von 3-Hexylthiophen mit tert-Butyllithium bei -78°C und anschließender Reaktion mit Tributylstannylchlorid in situ generiert und anschließend mit 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen in der Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zum 2,5-Bis(2-(4-hexylthienyl))-3,4-dinitrothiophen gekuppelt. Analog zum 2,5-Bis(2-thienyl)-3,4-dinitrothiophen wurden die Nitro-Gruppen mit Zinn(II)chlorid in einem Gemisch aus Ethanol und Salzsäure zu Amino-Gruppen reduziert. Das entstandene 2,5-Bis[2-(4-hexylthienyl)]-3,4-diaminothiophen wurde in Pyridin mit Trimethylsilylchlorid und Thionylanilin in das 4-Hexylthieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol überführt (Ausbeute 48 %), und im abschließenden Schritt mit N-Bromsuccinimid in THF bei -78°C in den beiden α -Positionen mit einer Ausbeute von 83 % bromiert.^[54,89]

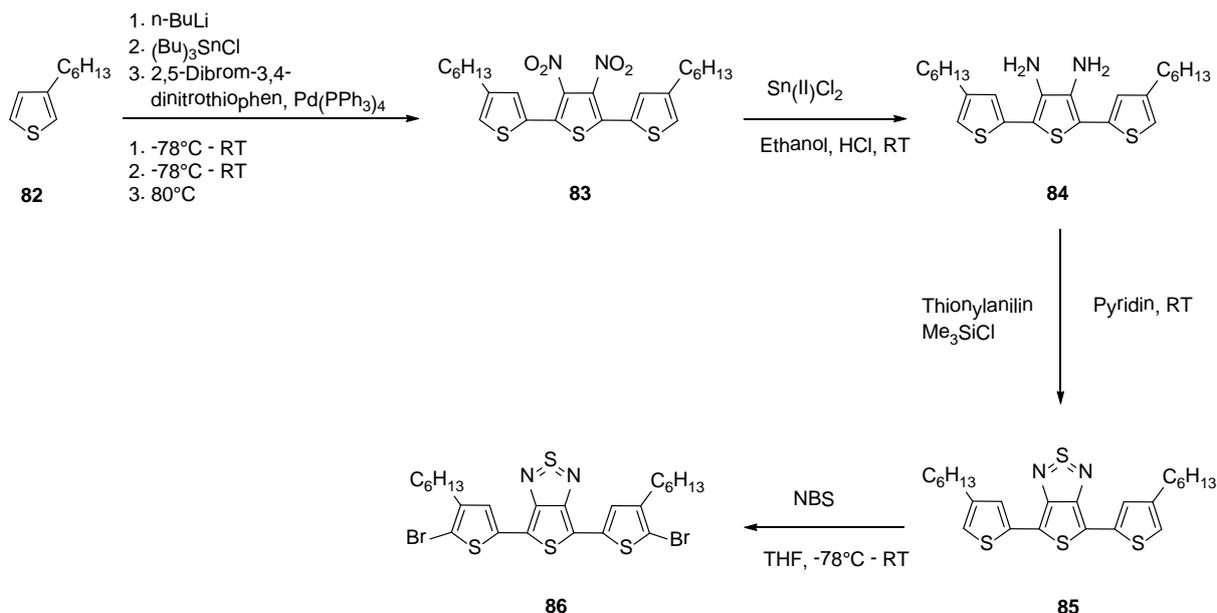


Abbildung 2.2.10: Reaktionsschema zur Darstellung von 4,6-Bis(5'-Brom-4'-Hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol

In Abbildung 2.2.11 ist das ^1H -NMR-Spektrum von 4,6-Bis(5-brom-4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol gezeigt. Durch die Bromsubstitution fällt im Vergleich zum 4,6-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol ein Signal (ursprünglich bei 7,40 ppm) weg. Das einzige Singulett bei 7,16 ppm rührt von den Protonen **a** her. In Analogie zum ^1H -NMR-Spektrum von 4,6-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]thiadiazol sind die aliphatischen Protonen **b** hier als Triplet bei 2,56 ppm zu sehen. Die Protonen **c** erscheinen bei 1,62 ppm. Ein Multiplett-Signal ergeben die Protonen **d-f** bei 1,33-1,43 ppm. Die Methyl-Protonen **g** bei 0,92 ppm sind als Triplet zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die aromatischen Kohlenstoff-Signale bei 156,3, 143,8, 134,6, 124,8, 111,9 und 110,2 ppm, wobei die Brom-Substitution zu einer signifikanten Verschiebung des Kohlenstoff-Signals von 120,7 auf 110,2 ppm führt. Die Signale der aliphatischen Kohlenstoffe sind bei 31,9, 29,9, 29,8, 29,3, 23,0 und 14,5 ppm zu finden. Der Molekülpeak des Monomers wurde durch APLI-MS-Messung (atmospheric-pressure laser ionization) bei 631,94 (M^+) gefunden.

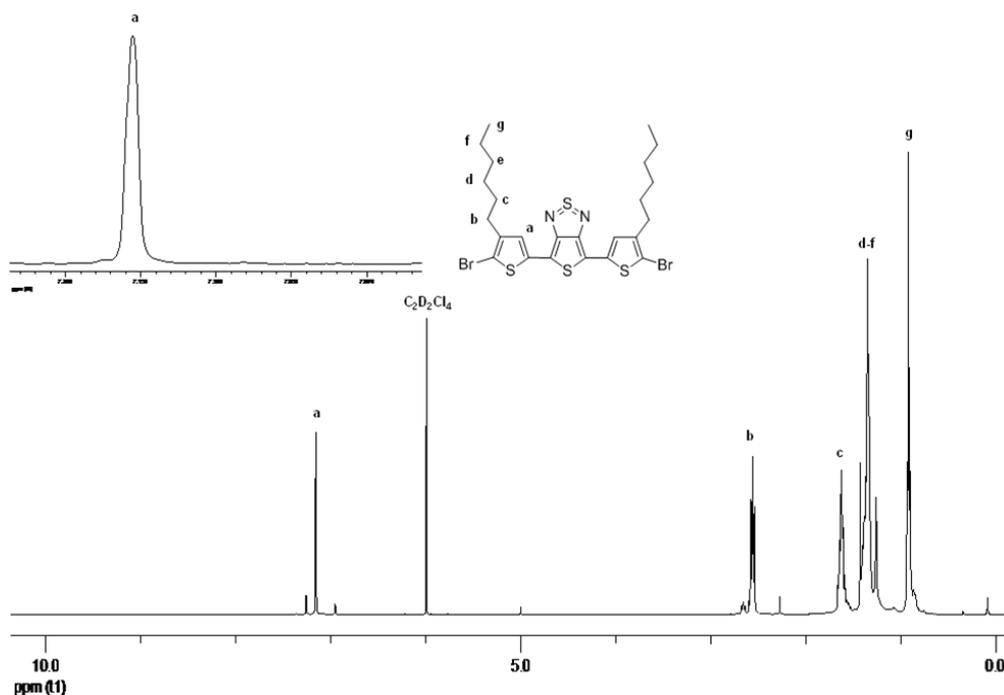


Abbildung 2.2.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4,6-Bis(5'-brom-4'-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol

2.3 Synthese und Charakterisierung der Donor-Akzeptor-Low-Bandgap Copolymere

Die Darstellung der alternierenden Copolymere erfolgte über die Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach Stille. Hierbei wurde das bisstannylierte CPDT-Monomer mit den jeweiligen dibromierten Akzeptor-Monomeren zu den entsprechenden Copolymeren umgesetzt. Die Reaktion ist nach dem Entdecker John K. Stille benannt, der die Methode 1978 vorstellte (einen genaueren Mechanismus stellte Stille in seinem Review-Artikel aus dem Jahre 1986 vor). Die Stille-Variante der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung stellt eine der selektivsten Methoden neben der Suzuki-Kupplung dar.^[90] Sie ist tolerant gegenüber diversen funktionellen Gruppen, wie z.B. Nitro-, Alkyl-, Alkoxy-, und Fluor-Substituenten, und wird deswegen in vielen Reaktionen auch als beliebte Alternative genutzt. In Abbildung 2.3.1 ist der Mechanismus der Stille-Kupplung schematisch dargestellt.

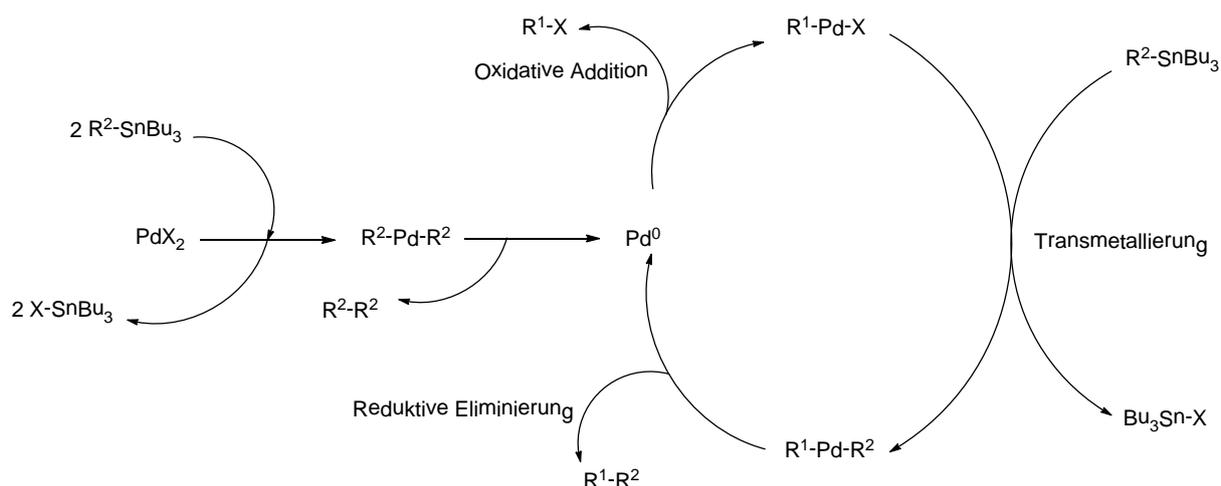


Abbildung 2.3.1: Mechanismus der Stille-Kupplung

Abhängig davon, in welcher Oxidationsstufe der Katalysator eingesetzt wird, erfolgt vorverlagert die Generierung des aktiven Palladium(0)-Zentrums. Der Einsatz von Palladium-Katalysatoren mit der Oxidationsstufe +2 führt dazu, dass im ersten Schritt 2 stannylierte Monomere an das Palladium koppeln. Im nächsten Schritt werden 2 Äquivalente Tributylstannyhalogenid abgespalten (Transmetallierung), dem die Abspaltung von $\text{R}^2\text{-R}^2$ unter Bildung der aktiven Palladium(0)-Spezies folgt. Setzt man jedoch Palladium(0)-Verbindungen, z.B. Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), ein, so werden die ersten Schritte übersprungen. Der eigentlich erste Schritt des Stille-Reaktionscyclus ist die oxidative Addition des Brom-substituierten Monomers. Das bromierte Monomer wird unter Erhöhung der Oxidationsstufe des Palladiums an das Metallzentrum addiert (oxidative Addition). Im nächsten Schritt, der Transmetallierung, wird das stannylierte Monomer unter Abspaltung von Tributylstannyhalogenid als Abgangsgruppe addiert. In der reduktiven Eliminierung werden schließlich die beiden organischen Reste miteinander gekoppelt und abgespalten. Dadurch wird das Palladium auf die Oxidationsstufe ± 0 zurückgeführt und steht für weitere Reaktionscyclen zur Verfügung. In Abbildung 2.3.2 ist die Darstellung der Copolymere nach Stille summarisch aufgeführt. Für die Darstellung der Copolymere wurde das 4,4-Bis(ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b`]-dithiophen als bisstannyliertes Monomer und die jeweiligen Akzeptor-Monomere als dibromierte Derivate eingesetzt.

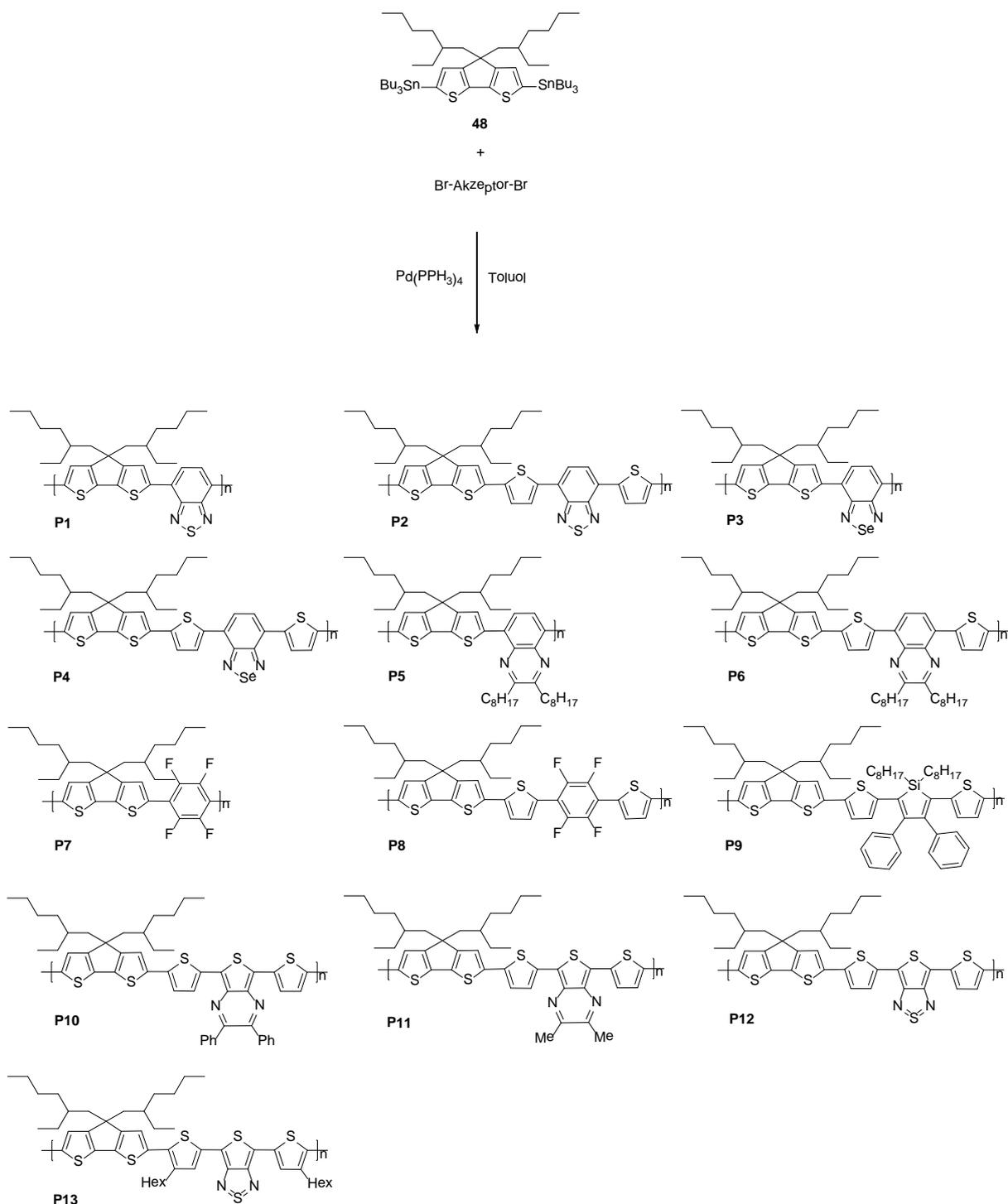


Abbildung 2.3.2: Darstellung der alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymere nach Stille

In ersten Polymerisationsansätzen wurde auch Lithiumfluorid zugesetzt, das die Katalysator-Aktivität erhöhen sollte. Es zeigte sich jedoch, dass die Polykondensationen auch ohne Lithiumfluorid-Zusatz mit gleichen Ergebnissen ablaufen. Die Ausbeuten liegen im Bereich von 45-70 %. Die Polymere wurden

mittels Soxhlet-Extraktion aufgereinigt, durch die nicht umgesetzte Monomere bzw. Oligomere mit geringem Molekulargewicht ausgewaschen werden. Gezielt wurden die Chloroform- bzw. Chlorbenzol-Fractionen isoliert, da in diesen die Polymere mit den höchsten Molekulargewichten gelöst sind. Tabelle 2.3.1 gibt die Ergebnisse der Gelpermeations-Chromatographie-Messungen (GPC) wieder. Die Molmassen \overline{M}_n reichen von 3.000-21.700 g/mol. Die teilweise grossen Unterschiede in den Molekulargewichten rühren unter anderen von den geringen Löslichkeiten einiger Copolymere in den bei der Polykondensation verwendeten Lösungsmitteln her. Die höchsten Molekulargewichte wurden für die Polymere **P1**, **P3** und **P9** (Benzothiadiazol-, Benzoselenadiazol- und Silol-Akzeptor-Baustein) erreicht. Generell reduzieren zusätzliche Thiophen-Einheiten („Spacer“) oft die Löslichkeit, siehe **P1** vs **P2** und **P3** vs **P4**, wo die Copolymere mit Spacer wesentlich geringere Molekulargewichte aufweisen. **P9** dagegen besitzt zwar zusätzliche Thiophen-Einheiten im Vergleich zu den Copolymeren mit zusätzlicher Thiophen-Erweiterung, doch auch zusätzliche Alkylketten, die zur erhöhten Löslichkeit der Polymere beitragen.

Tabelle 2.3.1: Ergebnisse der GPC-Messungen der hergestellten Polymere sowie zum Vergleich einige Literatur-Daten

Alternierendes Copolymer	Ausbeute [%]	\overline{M}_n [g/mol]	\overline{M}_w [g/mol]	PDI
P1	62	18.100	31.800	1,75
P2	55	8.800	14.700	1,67
P3	59	18.900	31.800	1,68
P4	45	10.400	20.200	1,94
P5	51	13000	18.500	1,43
P6	55	5.200	17.300	3,35
P7	71	13.100	26.400	2,02

Alternierendes Copolymer	Ausbeute [%]	\overline{M}_n [g/mol]	\overline{M}_w [g/mol]	PDI
P8	46	4.600	6.000	1,29
P9	57	21.700	26.900	1,24
P10	60	12.500	21.400	1,71
P11	49	3.000	5.000	1,64
P12	45	11.000	21.700	1,99
P13	65	3.500	70.000	20,00
PCPDTBT	(identisch mit P1)	15.000	22.000	1,47 ^[64]
PCPDTBT	(identisch mit P1)	28.000	42.000	1,5 ^[92]
PCPDTBT	(identisch mit P1)	35.000	47.000	1,34 ^[41,100,104]
PCPDTTBTT	(identisch mit P2)	13.200	20.000	1,52 ^[96]
PCBSe	(identisch mit P3)	8.600	15.800	1,84 ^[19]
PCPDTBSe	(identisch mit P3)	22.000	35.200	1,6 ^[50]
PCT2BSe	(identisch mit P4)	8.100	13.000	1,61 ^[19]
PCPDTQ	(identisch mit P5)	13.500	20.000	1,48 ^[96]

Während **P1-P6** bereits aus der Literatur bekannt sind, stellen **P7-P13** stellen neue Copolymere dar. Poly[2,6-(4,4-*bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (**P1**) wird als dunkler Feststoff erhalten, der in Chloroform gelöst eine dunkel-blaugrüne Lösung ergibt. Die Ausbeute betrug 62 %. Abbildung 2.3.3 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **P1**. Im Unterschied zu den ¹H-NMR-Spektren der Monomere sind die Signale der Protonen der Copolymere breiter, so dass die Feinaufspaltung in z.B. Dubletts oder Triplets verschwindet und zwei oder mehr Signale zu einzelnen Signalen verschmelzen können.

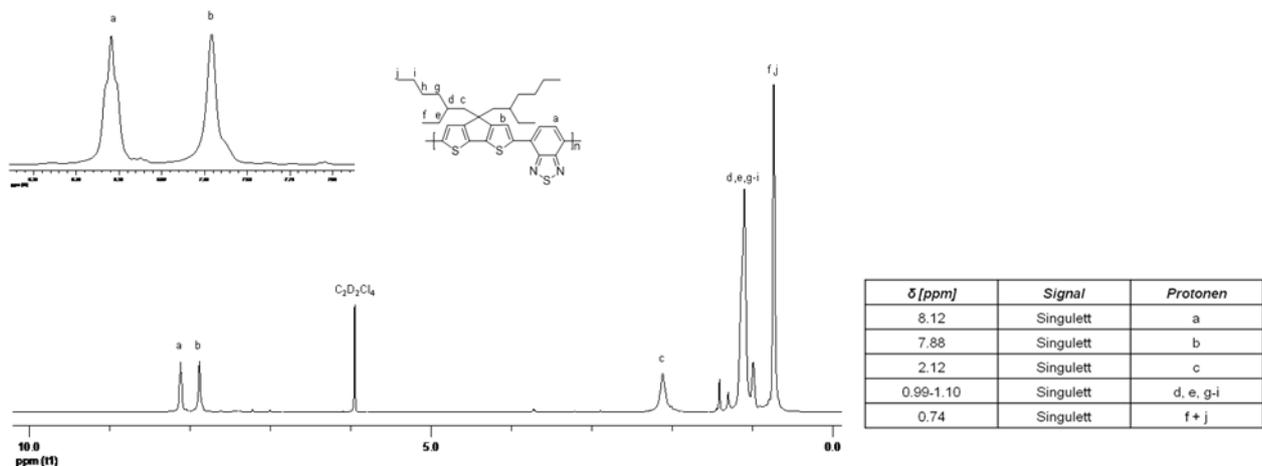


Abbildung 2.3.3: ^1H -NMR-Spektrum von **P1**

Für das einzelne Phenylen- bzw. Thiophen-Proton **a** bzw. **b** erscheint jeweils ein Singulett bei 8,12 und 7,88 ppm. Die aliphatischen Protonen **c**, **d,e,g-i** und **f+j**, treten als Singuletts zwischen 2,12 und 0,74 ppm auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Polymers findet man 7 Signale für die aromatischen und 9 Signale für die aliphatischen Protonen.

Poly[2,6-(4,4-*bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-4,7-*bis*(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)] (**P2**) stellt wie **P1** einen dunklen Feststoff dar, und wurde in einer 55 %igen Ausbeute erhalten. In Lösung ist die Farbe der Polymerlösung dunkelblau. Das ^1H -NMR-Spektrum von **P2** ist in Abbildung 2.3.4 zu sehen. Durch die zusätzlichen Thiophen-Einheiten wären zwei weitere Protonen-Signale im Vergleich zu **P1** zu erwarten. Im Spektrum tritt jedoch nur ein weiteres Multipllett auf, da die Signale von Proton **c** und **d** zu einem verbreiterten Signal bei 7,22 ppm zusammenfallen. Für das Phenylen- bzw. CPDT-Proton **a** bzw. **b** erhält man wie bei **P1** Singuletts bei 8,06 und 7,83 ppm. Die aliphatischen Protonen **e** erscheinen bei 2,00 ppm. Die Protonen **f,g, i-k** ergeben ein Multipllett bei 1,12 ppm, und die Protonen **h** und **l** erscheinen je als Dublett bei 0,84/0,77 ppm. Zusätzlich tauchen Endgruppen-Signale im Bereich 7,40-7,60 ppm auf. Die Endgruppen-Signale treten aufgrund des geringeren Molekulargewichtes von **P2** stärker in Erscheinung. Die aromatischen Kohlenstoff-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen bei 159,2, 152,9, 140,3, 138,1, 137,7, 136,9, 128,9, 125,9, 125,3, 124,1 und 119,8 ppm.

Die aliphatischen Kohlenstoff-Signale erscheinen bei 54,7, 44,0, 36,1, 34,8, 29,1, 27,9, 23,1, 14,1 und 10,9 ppm.

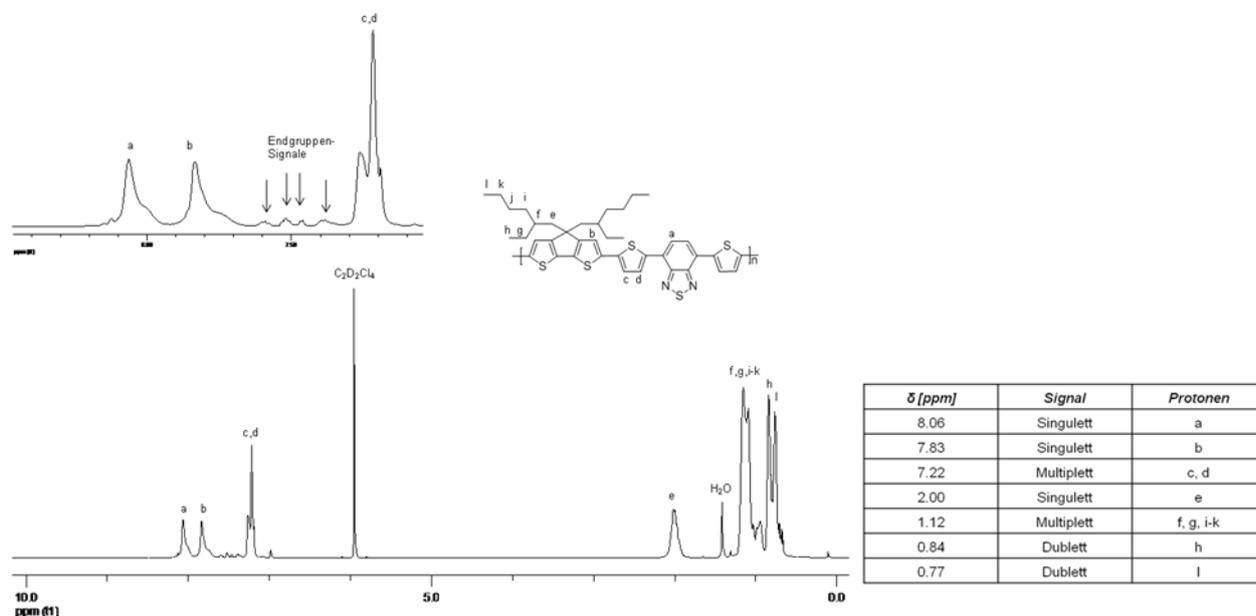


Abbildung 2.3.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P2**

Poly[2,6-(4,4-*bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol] (**P3**) unterscheidet sich strukturell von Poly[2,6-(4,4-*Bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (**P1**) nur durch die Selen- anstelle der Schwefel-Brückenatome. Als Feststoff ist **P3** wie **P1** dunkel, doch in Lösung besitzt es eine dunkelgrüne Farbe. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des **P3** zeigt eine ähnliche Struktur wie **P1**, das sich strukturell nur in der =N-X-N=-Brücke unterscheidet. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **P3** sind 7 magnetisch nichtäquivalente Kohlenstoff-Signale im Aromaten-Bereich zu sehen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly[2,6-(4,4-*bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-4,7-*bis*(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol] (**P4**) ähnelt dem von **P2**. **P4** stellt das Selen-Analogon von **P2** dar. Es wurde mit einer Ausbeute von 45 % hergestellt. Ebenso wie **P2** besitzt dieses Polymer im festen Zustand eine dunkelgrüne Farbe. Im Gegensatz zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P3** tritt hier ein weiteres Signal auf, das den beiden aromatischen Protonen der zusätzlichen

Thiophen-Ringe zugeordnet werden kann. Da die Protonen-Signale in Polymeren je nach Polymerisationsgrad unterschiedlich verbreitert sind, verschmelzen die erwarteten Dubletts der Thiophen-Protonen zu einem Multipllett bei 7,20 ppm. Die Signale für die CPDT-Protonen und die Phenyl-Protonen sind bei 7,76 und 7,98 ppm zu sehen. Wie bei **P2** sind auch für **P4** Signale von Endgruppen im Bereich 7,40-7,60 ppm zu sehen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden wie bei **P2** 11 Signale aromatischer Kohlenstoffe, sowie 9 Signale aliphatischer Kohlenstoffe beobachtet.

Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (**P5**) unterscheidet sich von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen)-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (**P1**) durch die Einführung einer Pyrazin- anstelle der Thiadiazol-Funktionalität. Die zusätzlichen Octyl-Gruppen sollen zur besseren Löslichkeit des Polymeren beitragen. Die Ausbeute der Polymerreaktion betrug 51 %. Als Feststoff besitzt **P5** eine dunkelblaue Farbe. In Abbildung 2.3.5 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **P5** abgebildet.

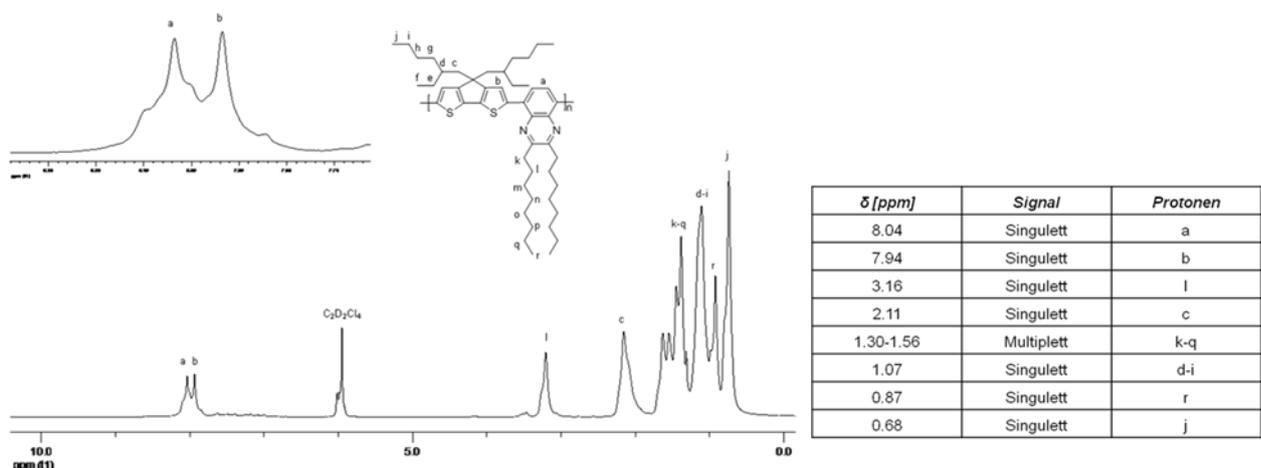


Abbildung 2.3.5: ^1H -NMR-Spektrum von **P5**

Das Phenyl-Proton **a** tritt als Singulett bei 8,04 ppm auf, und das für das CPDT-Proton **b** typische Singulett findet man bei 7,94 ppm. Die aliphatischen Protonen **l** erscheinen als Singulett bei 3,16 ppm. Die Protonen **c** tauchen ebenfalls als Singulett bei 2,11 ppm auf. Bei 1,30-1,56 ppm treten die Protonen **k-q** als Multipllett auf, die

Protonen **d-i**, **r** und **j** findet man bei 1,07, 0,87 und 0,68 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind 8 aromatische und 17 aliphatische Kohlenstoff-Signale zu sehen.

In Abbildung 2.3.6 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **P6** abgebildet, das in einer 55 %igen Ausbeute isoliert werden konnte. **P6** besitzt in Lösung und als Feststoff eine dunkelviolettblaue Farbe.

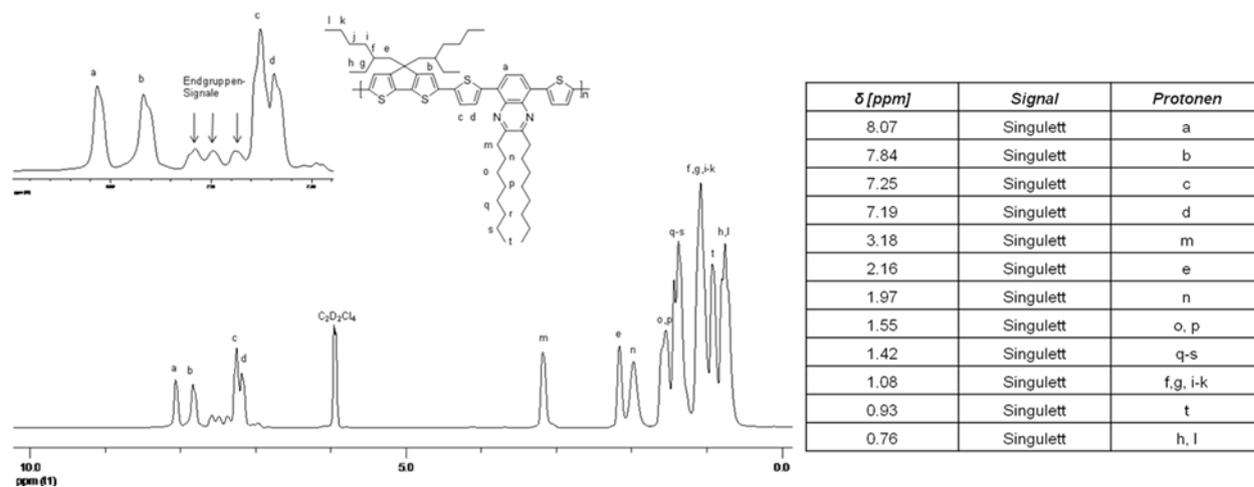


Abbildung 2.3.6: ^1H -NMR-Spektrum von **P6**

Im Protonen-Spektrum erscheint sowohl das Proton **a** wie auch das Proton **b** als Singulett bei 8,07 bzw. 7,84 ppm. Durch die zusätzlich eingeführten Thiophen-Ringe der Polymer-Hauptkette tauchen 2 weitere Signale bei 7,25 und 7,19 ppm auf, die den Protonen **c** und **d** zuzuordnen sind. Ebenfalls zu sehen sind Endgruppen-Signale im Bereich 7,35-7,60 ppm.

Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-alt-1,4-2,3,5,6-tetrafluorbenzol] **P7** wurde in einer 71 %igen Ausbeute erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum von **P7** zeigt nur ein Signal im Tieffeldbereich, nämlich das der CPDT-Protonen **a** bei 7,59 ppm. Die Alkyl-Protonen **b** sind als Singulett bei 2,03 ppm, die Protonen **c**, **d** und **f-h** als Dublett bei 1,02-1,08 ppm, und die Methyl-Protonen **e** und **i** jeweils als Singulett bei 0,78 und 0,69 ppm zu sehen. Die erwarteten 15 Kohlenstoff-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Bereich bis 160 ppm zu finden.

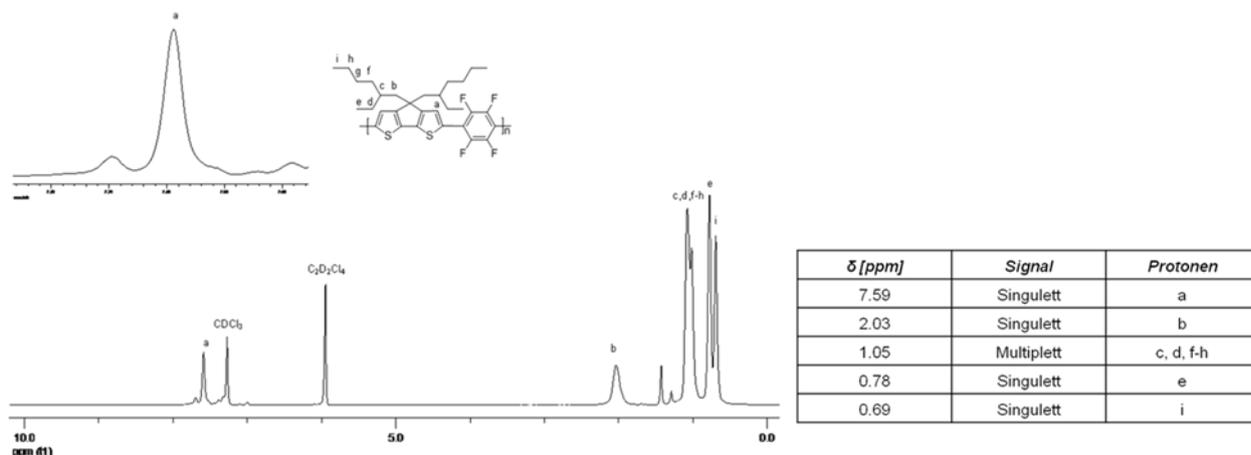


Abbildung 2.3.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P7**

Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-alt-5,5'-[1,4-bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol] (**P8**) unterscheidet sich von **P7** durch die Erweiterung um 2 Thiophen-Einheiten. Mit 46 % ist die Ausbeute im Vergleich zu **P7** auch deutlich geringer. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P8** sind 2 weitere Signale im Vergleich zum **P7** zu sehen (siehe Abbildung 2.3.8).

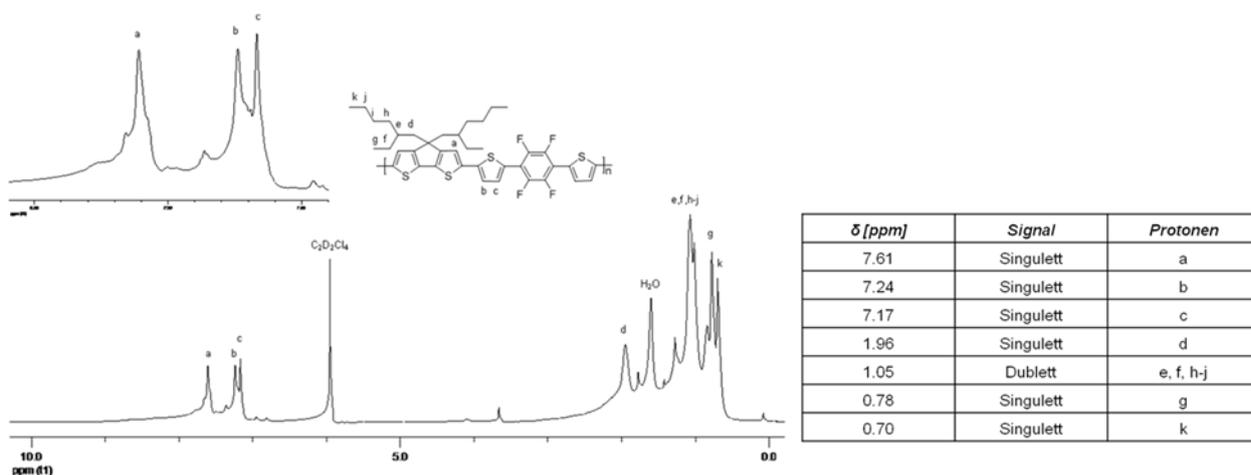


Abbildung 2.3.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P8**

Das CPDT-Proton **a** findet man bei 7,61 ppm, die Protonen der Thiophen-Spacer **b** und **c** erscheinen als Singulett bei 7,24/7,17 ppm. Im Gegensatz zu **P2** fallen die

Signale beider Protonen nicht vollständig zusammen, sondern sind als einzelne Signale zu erkennen.

Poly[2,6-(4,4-*bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-1,1-dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1*H*-silol] (**P9**) besitzt im Vergleich zu den restlichen Polymeren keine stark elektronenziehende Akzeptor-Bausteine.

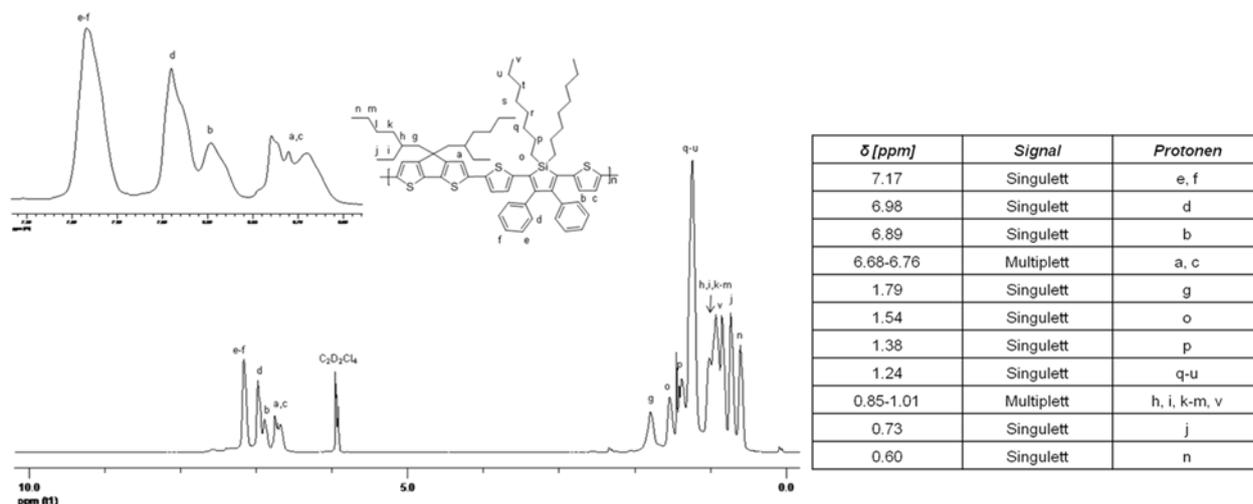


Abbildung 2.3.9: ^1H -NMR-Spektrum von **P9**

Die Besonderheit dieses Polymeren liegt im zentralen Fünfring-Heterocyclus mit dem Hetero-Atom Silizium. Die Ausbeute an **P9** lag bei 57 %. Die Phenyl-Protonen **e** und **f** erscheinen wie im ^1H -NMR-Spektrum des Monomeren (Singulett) bei 7,17 ppm, die Protonen **d** und **b** sind bei 6,98 bzw. 6,89 ppm zu sehen. Das Signal für das CPDT-Proton **a** und das Thiophen-Proton **c** fallen als Multipllett bei 6,68-6,76 ppm zusammen, die Protonen **g**, **o**, **p** und **q-u** der Alkylketten treten bei 1,79, 1,54, 1,38 und 1,24 ppm auf. Als Multipllett fallen die Signale der Protonen **h,i**, **k-m** und **v** bei 0,85-1,01 ppm zusammen. Die endständigen Methylgruppen **j** und **n** der 2-Ethylhexylketten sind als Singulett bei 0,73 und 0,60 ppm zu finden. Die Signale der 31 nichtäquivalenten Kohlenstoffe des ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Bereich von 10-159 ppm zu finden.

P10 stellt das Thienopyrazin-Homolog zu **P6** dar. Hier wurde der zentrale Benzolring durch Thiophen ausgetauscht, desweiteren sind die beiden Octyl-Ketten durch

Phenyl-Substituenten ersetzt. Das Polymer besitzt eine dunkelgrüne Farbe. die Ausbeute der Reaktion betrug 60 %. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P10** zeigt drei Signalgruppen im Tieffeldbereich.

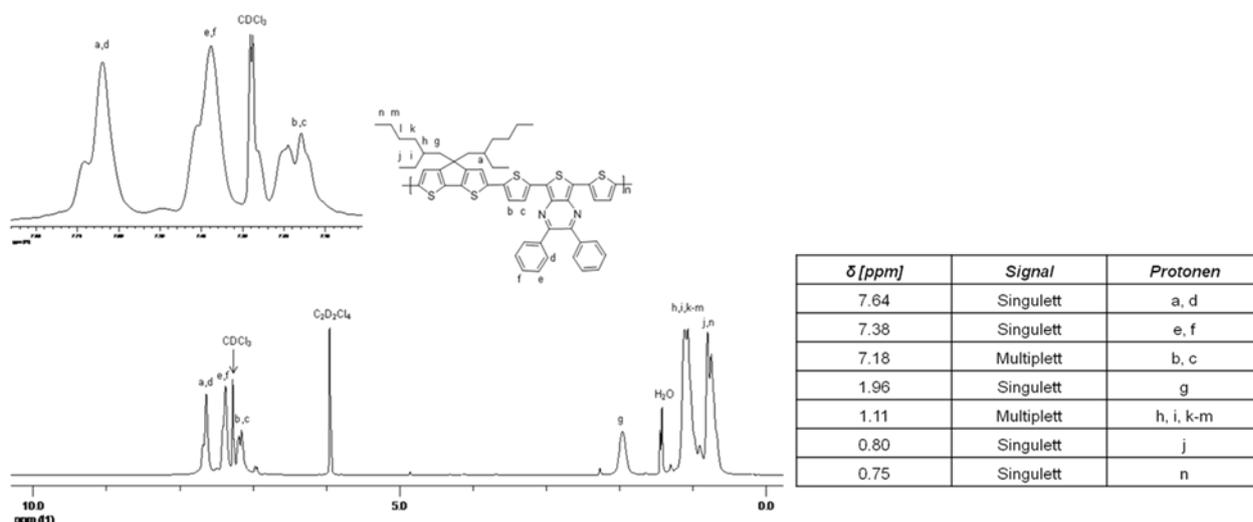


Abbildung 2.3.10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P10**

Die Signale der Protonen **a** und **d**, **e** und **f**, und **b** und **c** fallen jeweils zu einem Signal zusammen. Die CPDT-Protonen **a** und die Phenyl-Protonen **d** sind als Singulett bei 7,64 ppm (Schulter bei 7,68 ppm) zu sehen. Die Phenyl-Protonen **e** und **f** erscheinen bei 7,38 ppm (Schulter bei 7,41 ppm), die Thiophen-Protonen **b** und **c** sind als Multipllett bei 7,18 ppm zu finden. Die Alkyl-Protonen **g** treten bei 1,96 ppm auf. Zu einem Multipllett fallen die Signale der Protonen **h**, **i** und **k-m** bei etwa 1,11 ppm zusammen, die endständigen Methyl-Protonen **j** und **n** erscheinen je als Singulett bei 0,80 und 0,75 ppm. In der $^{13}\text{C-NMR}$ -Messung sind die erwarteten 25 Kohlenstoff-Signale zu sehen.

P11 unterscheidet sich von **P10** lediglich durch den Austausch der Phenyl- gegen Methylsubstituenten am Pyrazin-Ring. **P11** besitzt von allen Polymeren die geringste Löslichkeit. Die Ausbeute der Reaktion betrug 49 %. Das Copolymer zeigt eine sehr geringe Löslichkeiten sowohl in CDCl_3 wie auch in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-4,6-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-*c*][1,2,5]-thiadiazol] (**P12**) stellt das Thienothiadiazol-

Analog von Poly[2,6-(4,4-*bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]*dithiophen-alt*-4,7-*bis*(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (**P2**) dar. Der Benzol-Ring, der den annelierten Thiadiazol-Ring trägt, wurde durch Thiophen ersetzt. Die geringe Ausbeute von 45 % basiert auf der geringen Löslichkeit des Copolymeren. Schon das Monomer zeigt eine sehr geringe Löslichkeit. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P12** findet man die erwarteten zwei Signalgruppen aromatischer Protonen.

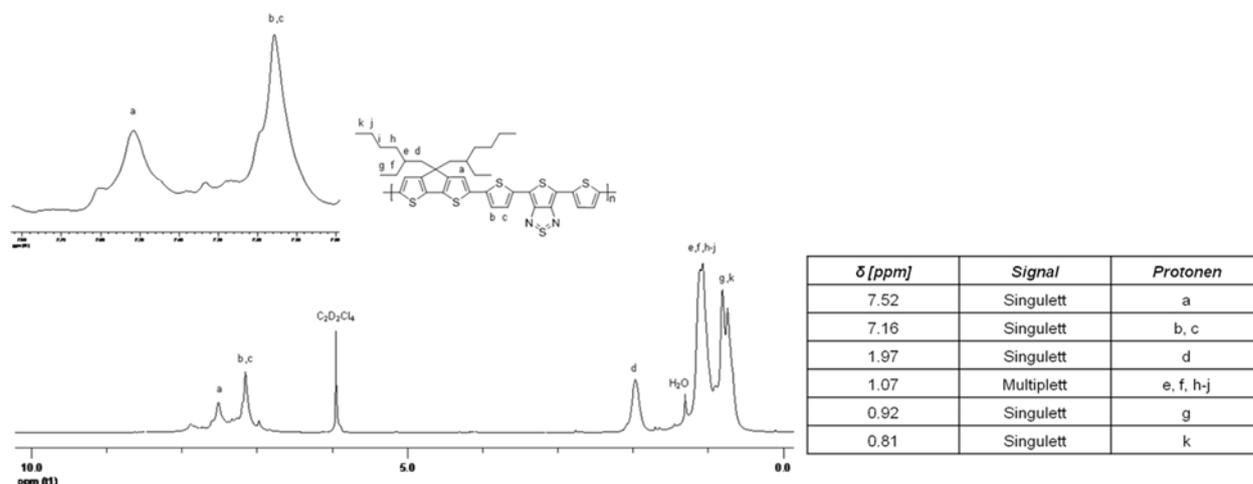


Abbildung 2.3.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P12**

Das CPDT-Proton **a** ist bei 7,52 ppm zu finden, die Protonen der Thiophen-Spacer **b** und **c** erscheinen als ein einzelnes Signal bei 7,16 ppm (Intensitäts-Verhältnis von **a** zu **b+c**: etwa 1 zu 2). Durch die Einführung von zusätzlichen Hexyl-Substituenten an den Thiophen-Einheiten nimmt die Löslichkeit für Poly[2,6-(4,4-*Bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]*dithiophen-alt*-4,6-*Bis*(4-Hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-*c*][1,2,5]-thiadiazol] (**P13**) zu. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten zusätzliche Signale der Hexyl-Protonen auf. Das CPDT-Proton **a** erscheint als Singulett bei 7,49 ppm, das Thiophen-Proton **b** als Singulett bei 7,10 ppm. Die Signale der aliphatischen Protonen **c**, **k** und **l** tauchen je bei 2,86, 1,99 und 1,79 ppm auf. Die Signale der Protonen **m-o** sowie von **d**, **e**, **g-i** fallen jeweils bei 1,40 und 1,11 ppm zusammen. Die endständigen Methyl-Gruppen-Protonen **f**, **j** und **p** erscheinen als Singuletts bei 0,95, 0,82 und 0,73 ppm.

3. Optische Eigenschaften der alternierenden Low-Bandgap Copolymere

Die hergestellten Akzeptor-Monomere und alternierenden Copolymere wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. In Tabelle 3.1.1 sind die optischen Eigenschaften der alternierenden Copolymere aufgelistet.

Tabelle 3.1.1: Übersicht der Extinktionskoeffizienten (ϵ), Absorptionsbanden der Copolymere und entsprechenden Akzeptor-Monomere in Lösung und im Film sowie der berechneten optischen Bandlücken (E_g)

Polymer	ϵ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] in $CHCl_3$	$\lambda_{Abs,max}^{Polymer}$ [nm]	$\lambda_{Abs,max}^{Polymer}$ [nm]	E_g [eV]	$\lambda_{Abs,max}^{Monomer}$ [nm]
		in Lösung	im Film		in Lösung
P1	14250	716	748	1,76	-
P2	34500	620	690	1,86	447
P3	16000	766	789	1,66	-
P4	19800	666	700	1,74	479
P5	29700	651	622	1,99	-
P6	39200	572	585	2,17	408
P7	30200	502	546	2,28	-
P8	36200	508	510	2,32	325
P9	11800	597	608	2,03	419
P10	24750	741	763	1,59	503
P11	31050	635	662	1,73	552
P12	42300	822	822	1,45	626
P13	48300	829	864	1,38	642

Die Lösungsspektren wurden in Chloroform gemessen. Für die Filmspektren wurden die Polymere aus einer Chloroform-Lösung mittels Spincoating auf Quarz- bzw. Glas-Objektträger aufgebracht. Dazu wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von 2 mg/ml hergestellt. Diese Lösung wurde bei einer Drehgeschwindigkeit von 2500 rpm für 60 Sekunden aufgetropft. Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden auch die Akzeptor-Monomere herangezogen, die über ein Drei-Ring-Aromatensystem verfügen. Diese wurden als nichtbromierte Derivate eingesetzt. In Abbildung 3.1.1 sind die UV/Vis-Absorptionsspektren von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (**P1**) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol] (**P2**) in Lösung und als Film gegenübergestellt. In Chloroform-Lösung sind für **P1** Absorptionsbanden zu erkennen: die langwellige Bande bei 716 nm und eine zweite Bande bei 412 nm. Die intensivere, langwellige Absorptionsbande wird durch den ICT-Effekt hervorgerufen. Geht man von der Lösung zum Film über, verschieben sich zum Einen die Absorptionsbanden und zum Anderen tritt eine Feinstrukturbildung auf. Die Bande bei kürzeren Wellenlängen wird ganz leicht bathochrom zu 415 nm verschoben. Dagegen verschiebt sich die langwellige Absorptionsbande stärker zu längeren Wellenlängen und es treten zwei nahezu gleichintensive Maxima bei 697 und 748 nm auf. Ein möglicher Grund für die Rotverschiebung wäre eine Planarisierung des Polymerrückgrates beim Übergang von der Lösung in den Festkörper, ein anderer das Auftreten von intermolekularen Wechselwirkungen. Eine derartige Solvatochromie wird auch für Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) in Lösung und als Film beobachtet.^[24] Zu berücksichtigen ist, dass neben dem intramolekularen Ladungstransfer auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymersträngen stattfinden können. Das Auftreten der Doppelbande kann als Indiz für eine derartige Aggregation im Festkörper dienen.^[105] Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von **P2** in Chloroform-Lösung lässt wie bei **P1** zwei Absorptionsbanden erkennen, bei 439 und bei 620 nm. Im Vergleich mit **P1** bewirkt die Einführung der zusätzlichen Thiophen-Einheiten in **P2** eine Rot- bzw. Blauverschiebung der Absorptionsbanden um 27 bzw. 96 nm.

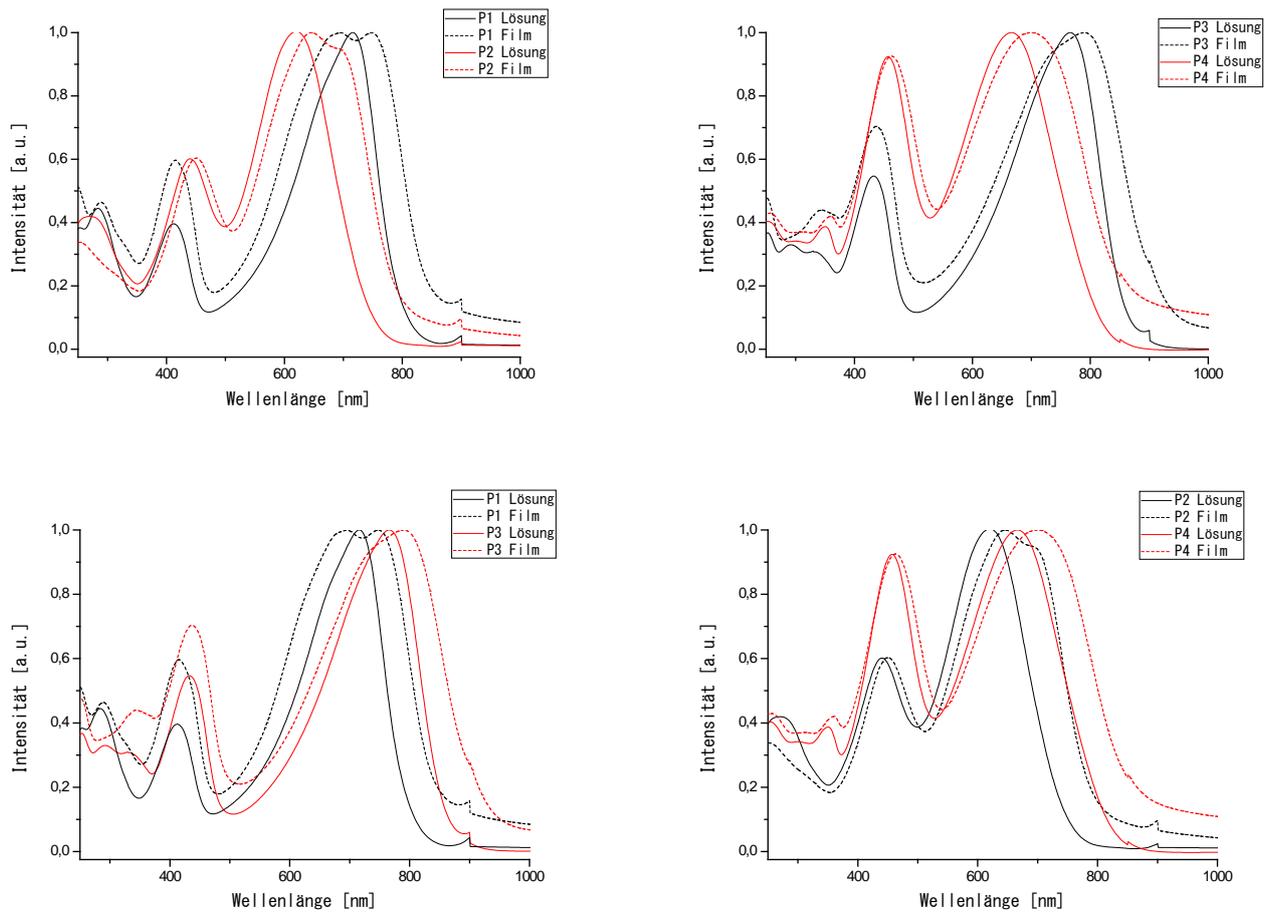


Abbildung 3.1.1: Normierte Absorptionsspektren von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] (**P1**), Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol)] (**P2**), Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-benzo[c][1,2,5]selenadiazol)] (**P3**) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol)] (**P4**) in CHCl_3 -Lösung und Film

Mit zunehmendem Thiophen-Anteil nähert sich das Spektrum dem von Polythiophen, der ICT-Effekt nimmt ab. Die Absorptionsbande von **P2** bei niedrigen Wellenlängen zeigt beim Übergang in den Film eine bathochrome Verschiebung um 11 nm zu 450 nm. Die langwellige Bande verschiebt sich zu höheren Wellenlängen (646 nm mit einer ausgeprägten Schulter bei 690 nm). Die Absorptionsbande von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-benzo[c][1,2,5]selenadiazol)] **P3** in Lösung liegt bei 766 nm. Im Vergleich zu **P1** bewirkt der Austausch des Schwefels der Thiadiazol-Einheit durch Selen bei **P3** eine bathochrome Verschiebung der langwelligeren Bande um 50 nm. Eine Rotverschiebung der Hauptabsorptionsbande erfolgt beim Übergang von der Lösung

zum Film um 23 nm auf 789 nm. Eine ausgeprägte Schulter ist bei etwa 700 nm erkennen.

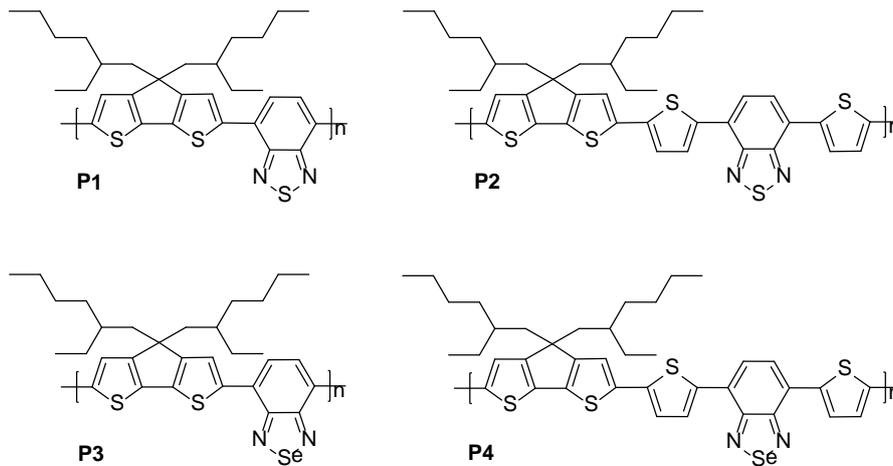


Abbildung 3.1.2: Chemische Strukturen von **P1-P4**

Die Absorptionsbande in Lösung ist bei **P3** gegenüber von **P1** stark bathochrom verschoben. Im gleichen Trend wie von **P1** zu **P2** führt die Einführung von Thiophen-Spacern bei **P4** zu einer Blauverschiebung der Absorptionsbande. Verglichen mit **P3** beträgt die Verschiebung in Lösung 46 nm (auf 666 nm). Im Gegensatz zu **P2** ist die Absorptionsbande im Festkörper um 10 nm bathochrom verschoben und verbreitert.

Abbildung 3.1.3 zeigt die Absorptionsspektren von **P5** und **P6**. Die Absorptionsbande von **P5** in Lösung liegt bei 651 nm. Diese Bande wird wie bei den vorigen Polymeren durch den intramolekularen Ladungstransfer verursacht. Zwei weitere Absorptionsbanden treten auf bei 398 und 300 nm. Beim Übergang von der Lösung zum Festkörper strukturiert sich die Hauptabsorptionsbande (622 nm mit einer ausgeprägten Schulter bei etwa 650 nm). Die beiden weniger intensiven Banden im Bereich niedriger Wellenlängen verschieben sich dagegen kaum. Die beiden zusätzlich eingeführten Thiophen-Einheiten in **P6** bewirken bei dem Chinoxalin-Copolymeren denselben Effekt wie bei den Thiadiazol- und den Selenadiazol-funktionalisierten Copolymeren, nämlich eine Blau-Verschiebung der langwelligen Bande. Dieses liegt in Lösung bei 572 nm.

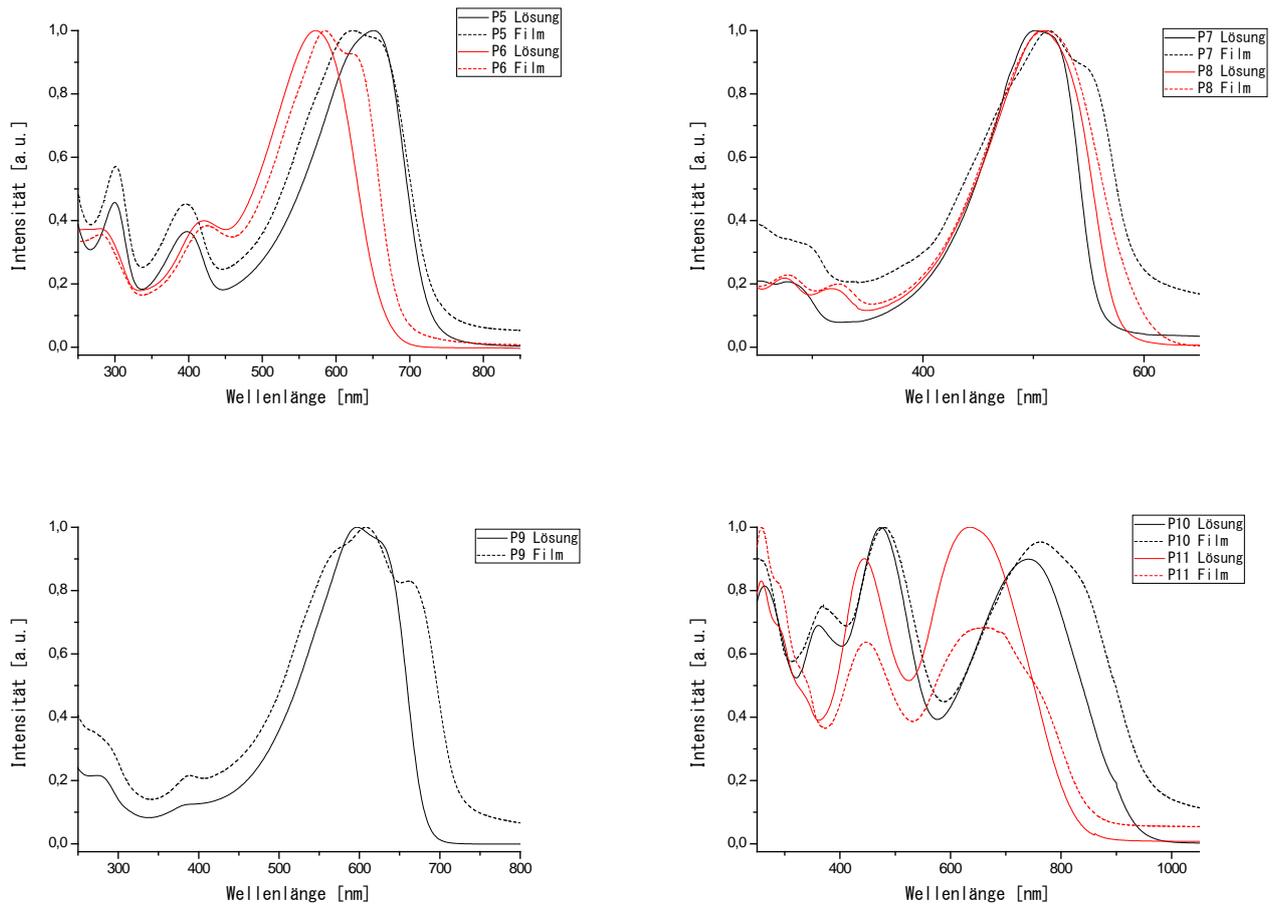


Abbildung 3.1.3: Normierte Absorptionsspektren von **P5** und **P6**, Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`dithiophen-alt-1,4-2,3,5,6-tetrafluorobenzol] (**P7**), Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`dithiophen-alt-1,4-bis(thiophen-2-yl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol] (**P8**), Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`dithiophen-alt-1,1-dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-silol] (**P9**), Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`dithiophen-alt-2,3-diphenyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin] (**P10**) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`dithiophen-alt-2,3-dimethyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin] (**P11**) in CHCl_3 -Lösung und Film

Wie schon beim Spektrum von **M8** beobachtet, tritt für **P7** und **P8** kein ICT-Effekt auf. Bei **P7** ist in Chloroform-Lösung die Absorptions-Bande bei 502 nm zu beobachten. Im Film verschiebt sich die intensive Bande leicht bathochrom auf 514 nm. Deutlich zu erkennen ist aber die Ausbildung einer Schulter bei etwa 550 nm. Die Einführung zweier zusätzlicher Thiophen-Gruppen in **P8** bewirkt hier kaum Veränderungen (Absorptionsbande von **P8** in Lösung bei 508 nm).

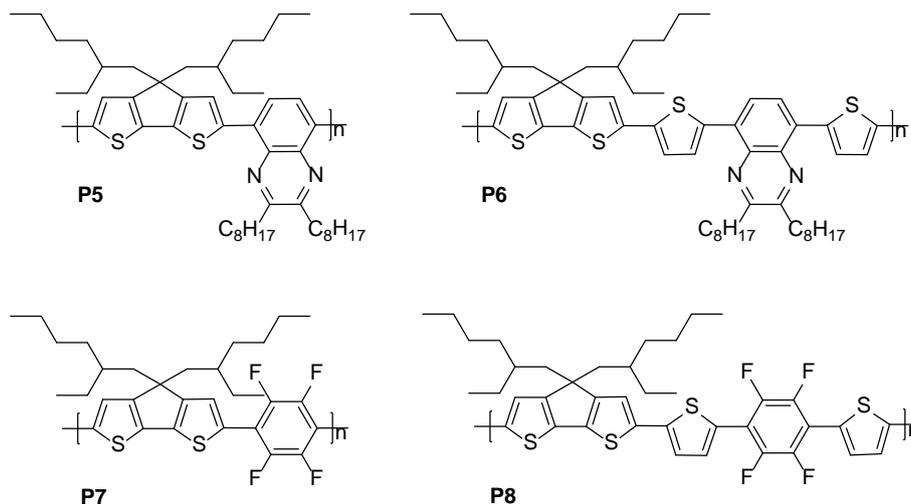


Abbildung 3.1.4: Chemische Strukturen von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen)-alt-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)] (**P5**), Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen)-alt-2,3-dioctyl-5,8-di(thiophen-2-yl)-2,3-dihydrochinoxalin] (**P6**), Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen)-alt-1,4-2,3,5,6-tetrafluorobenzol] (**P7**) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen)-alt-1,4-bis(thiophen-2-yl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol] (**P8**)

Der Übergang von der Lösung zum Film nimmt ebenfalls kaum Einfluss auf das UV/Vis-Spektrum. Die Bande bei höheren Wellenlängen verschiebt sich leicht auf 510 nm, wobei keine bathochrome Schulter wie bei **P7** auftritt. Für **P7** mit einem Molekulargewicht \overline{M}_n von 13.100 g/mol ergibt sich ein Polymerisationsgrad P_n von 24, für **P8** mit einem Molekulargewicht \overline{M}_n von 4.600 g/mol ein P_n von nur ca. 6. Der geringe P_n von **P8** könnte die fehlende Rotverschiebung (Schulterbildung) beim Übergang zum Festkörper erklären.

In Lösung liegt die Absorptionsbande von **P9** bei 597 nm (siehe Abbildung 3.1.3). Im Filmspektrum ist zwar nur eine kleine Rotverschiebung der langwelligen Absorptionsbande um 11 nm zu 608 nm zu erkennen, jedoch tritt bathochrom eine deutliche Schulter auf (662 nm).

P10 unterscheidet sich strukturell von **P6** dadurch, dass der Phenyl-Ring der Chinoxalin-Einheit durch einen Thiophen-Ring ersetzt ist (Thienopyrazin), und ausserdem die beiden Octylgruppen gegen Phenyl-Substituenten ausgetauscht sind. Die langwellige Absorptionsbande von **P10** in Lösung wird bei 741 nm beobachtet, eine zweite Bande bei 474 nm. Die Absorptionsbanden für **P11** in Lösung liegen bei 635 und 444 nm. Die Phenyl-Substituenten bewirken somit eine stärkere

bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande im Vergleich zu den Methylsubstituenten.

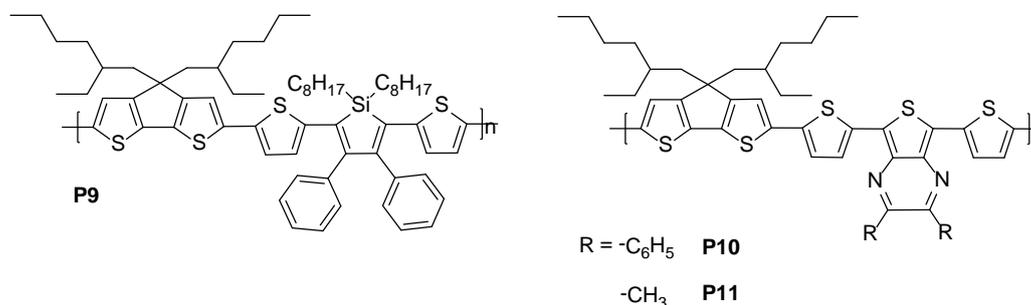


Abbildung 3.1.6: Chemische Strukturen von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`dithiophen-alt-1,1-dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-silol] (**P9**), Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`dithiophen)-alt-2,3-diphenyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin] (**P10**) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`dithiophen)-alt-2,3-dimethyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin] (**P11**)

Der Übergang von der Lösung zum Film führt für **P10** zu einer Rotverschiebung der langwelligen Absorptionsbande nach 763 nm, die gleichzeitig eine Schulter bei 830 nm aufweist. Die langwellige Absorptionsbande von **P11** wird ebenfalls bathochrom verschoben und tritt verbreitert bei 662 nm auf (Schulter bei 750 nm). Auch im Film führen die Phenyl-Gruppen von **P10** zu einer Absorptionsbande bei höheren Wellenlängen im Vergleich mit dem Methyl-substituierten **P11**.

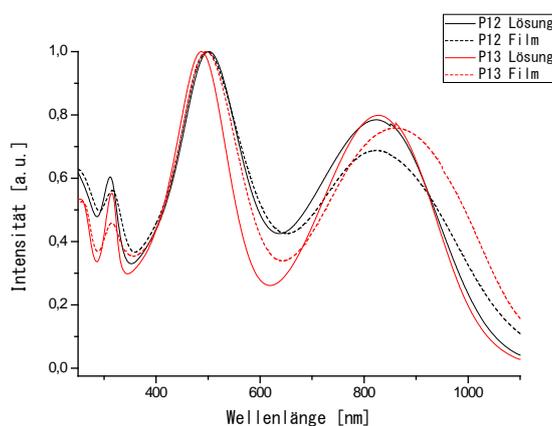


Abbildung 3.1.7: Intensitätsnormierte Absorptionsspektren von **P12** und **P13** in $CHCl_3$ und Film

Die Absorptionsspektren von **P12** und **P13** sind in Abbildung 3.1.7 zu sehen. **P12** unterscheidet sich strukturell von **P2** dadurch, dass der Phenyl-Ring, der die Thiadiazol-Funktionalität trägt, durch einen Thiophen-Ring ersetzt ist. In Lösung zeigt **P12** einen π - π^* -Übergang bei 502 nm und eine ICT-Bande bei ca. 822 nm. Die optischen Eigenschaften von **P12** ändern sich beim Übergang zum Film kaum. **P13** unterscheidet sich von **P12** durch die beiden zusätzlichen Hexyl-Substituenten an den Thiophengruppen, was aber sehr wenig Einfluss auf die Absorptionseigenschaften in Lösung hat. Im Filmspektrum dagegen verschiebt sich die Absorptionsbande bathochrom auf 864 nm.

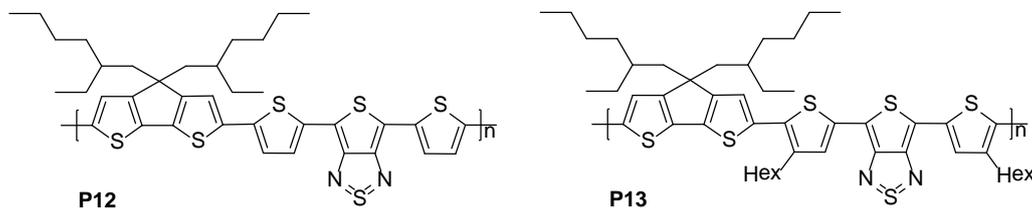


Abbildung 3.1.8: Chemische Strukturen von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,6-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol)] (**P12**) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,6-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol)] (**P13**)

Folgende Trends können aus den spektralen Daten abgeleitet werden:

1. Wird der Schwefel der Thiadiazol-Einheit bei **P1** und **P3** durch Selen ersetzt, so führt dies zu einer bathochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsbanden. Dies wird verursacht durch den größeren Radius des Selens und seine höhere Elektronendichte.^[19]
2. Der Austausch der Benzothiadiazol-Gruppe durch Chinoxalin verschiebt die Absorptionsbande zu höherer Energie.
3. Der Ersatz des Phenyl-Ringes der Benzothiadiazol-Gruppe von **P2** durch Thiophen (unter Bildung der Thienothiadiazol-Gruppe) (**P12**) führt zu einer bathochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande.
4. Zusätzliche Thiophen-Einheiten („spacer“) führen zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande. Jung et al. z.B. konnten durch theoretische

Strukturuntersuchungen aufzeigen, dass in den Polymeren **P3** und **P4** die Akzeptor-Einheit und der direkte Thiophen-Nachbar mit einem Winkel von 24° nahezu planar zueinander liegen, unterstützt durch eine Stickstoff-Schwefel-Wechselwirkung. Die CPDT-Einheit in **P4** jedoch steht zur zusätzlichen Thiophen-Gruppe in einem Winkel von 30.5° , was zur stärkeren Verdrehung beider Bausteine führt.^[19]

5. Im Film verschieben sich die Absorptionsmaxima der Copolymere meist zu höheren Wellenlängen, was auf intramolekulare Effekte (Planarisierung) oder/und intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann. Die niedrigste Bandlücke besitzt **P13** mit 1,38 eV, während die grösste Bandlücke bei **P8** mit 2,32 eV beobachtet wird.

4. OFET-Eigenschaften

Die OFET-Eigenschaften der Polymere **P1**, **P3-P5**, **P7-P9** und **P12** wurden in der Gruppe von Dr. Heiko Thiem (Evonik Degussa GmbH) in Marl gemessen.

4.1 Charakteristische Kenngrößen eines Feldeffekt-Transistors

Es gibt drei wichtige Kenngrößen zur Beschreibung eines Feldeffekttransistors: die Schwellspannung U_t , das An/Aus-Verhältnis und die Ladungsträgermobilität μ_{FET} .^[25] Die Schwellspannung U_t charakterisiert die Spannung U_D , bei der der Feldeffekt einsetzt. In organischen Halbleitermaterialien gibt es Fallenzustände unterschiedlicher Art, hervorgerufen z.B. durch funktionelle Endgruppen, Reste an Katalysator und anderer Verunreinigungen. Diese Fallenzustände müssen bei angelegter Spannung erst überwunden werden, d.h. mit Ladungsträgern gefüllt werden, damit ein Strom zwischen der Source- und der Drain-Elektrode fließt. Daher ist U_t auch ein Maß für die Zahl der „vorher“ zu überwindenden Ladungsträgerfallen in der Halbleitergrenzschicht. Das An/Aus-Verhältnis gibt das Verhältnis des Source-

Drain-Stromflusses bei angelegter Spannung („An“-Zustand) zum spannungslosen Zustand („Aus“-Zustand) an.^[25]

4.2 Transistor-Struktur

Die in dieser Arbeit vorgestellten alternierenden „Low-Bandgap“-Copolymere wurden auf ihre Transistoreigenschaften in einer Bottom-Gate-Anordnung durch Messung der TFT-Kennlinien hin untersucht. Als Gate-Elektrode wurde ein hochdotierter n-Silizium-Wafer mit einer thermisch aufgewachsenen Siliziumdioxidschicht (300 nm) als Gateisolator verwendet. Für die Messung wurde das organische halbleitende Material durch Spincoating aus Lösung als dünner Film auf den Wafer aufgetragen. Dazu wurde das Polymer in Chlorbenzol (5 mg in 10 ml, ca. 10^{-4} mol*L⁻¹) gelöst und filtriert. Das Substrat wurde auf einem Drehteller (sog. Chuck) mittels Vakuumsaugung an der Unterseite fixiert, um ein Abrutschen zu verhindern. Die Lösung wurde gleichmässig über das Substrat verteilt und mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2500 U/min die überschüssige Polymerlösung abgeschleudert. Auf diese Weise wurden Schichtdicken von etwa 50 nm auf den Silizium-Wafer aufgetragen.

4.3 Allgemeine Bemerkung zur Diskussion der Transistorkennlinien

In diesem Abschnitt sollen die Transistor-Eigenschaften der Polymere **P1**, **P3**, **P4**, **P7** und **P8** diskutiert werden. Für jedes Polymer wurden je vier 4 OFET-Proben vorbereitet. Eine Probe wurde ungetempert, eine bei 120 °C bzw. bei 150 °C für 10 Minuten und eine Probe bei 180 °C für eine Minute unter Stickstoff-Gas getempert. Für Poly(3-hexylthiophen) konnte durch frühere Untersuchungen aufgezeigt werden, dass der Vorgang des Temperns die OFET-Charakteristik deutlich verbessern kann^[46], da der Temper-Vorgang zu einer erhöhten Kristallinität der Polymerschicht führt. In Abbildung 4.3.1 ist eine typische Ausgangskennlinie zu sehen.

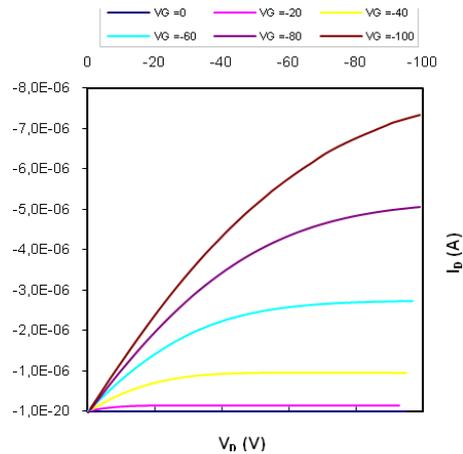


Abbildung 4.3.1: Ausgangskennlinie von P1

Typische Ausgangskennlinien besitzen einen linearen Bereich und einen Sättigungsbereich. Aus der Abbildung 4.3.1 ist zu erkennen, dass für kleine Drainspannungen der Drainstrom linear zunimmt, um später bei höheren Drainspannungen in der Sättigung zu enden. Die Ursache hierfür liegt darin, dass bei höheren Drainspannungen die Gesamtleitfähigkeit abnimmt, und dadurch die Ladungsträger-Beweglichkeit reduziert wird. Trägt man den Drainstrom I_D (A) als Funktion der Drainspannung V_D (V) bei verschiedenen Gatespannungen V_G (V) auf, so kann man die Ausgangskennlinie bestimmen und die Schwellspannung daraus ablesen. Die Schwellspannung gibt die Spannung an, ab der der OFET im „An“-Zustand arbeitet. Wird der Drainstrom als Funktion der Gatespannung V_G aufgetragen, kann daraus die Transferkennlinie ermittelt werden. Sie ist für die technische Anwendung besonders interessant, da die Auswertung der Quadratwurzel des Drainstroms im Sättigungsbereich neben der Schwellspannung (Schnittpunkt der x-Achse) auch die Ladungsträgerbeweglichkeit als Steigung der Kennlinie liefert. Es gilt: je grösser die Steigung der Stromdurchflusskennlinien, desto höher der Anstieg des Drainstromes bei Gatespannungsänderungen. Es ist jedoch zu beachten, dass die Ladungsträgermobilität stark von der Gate-Spannung und von der Temperatur abhängt, daher sind die ermittelten Werte für μ auch nur als „Schätzwerte“ anzusehen.^[25] Unterschiede der Mobilitäten, die im linearen und im gesättigten Bereich bestimmt wurden, werden sehr oft beobachtet. Die Mobilität bestimmt aus dem linearen Bereich, wird oft durch Kontaktprobleme beeinflusst. In

manchen Fällen führen diese Kontaktprobleme zu Abweichungen von der Linearität der Kurve (I_D gegen V_D), so dass der ermittelte μ -Wert viel kleiner ausfällt. Im Sättigungs-Bereich, bei vergleichbarer Kanallänge und Gate-Isolator-Schichtdicke kann es vorkommen, dass die Auftragung I_D gegen V_D nicht in der Sättigung endet, sondern einen Aufwärtstrend bei hohen V_D aufweist. Die daraus berechneten Mobilitäten sind dann irrtümlich zu hoch berechnet.

4.4 Diskussion der Transistorkennlinien der Low-Bandgap-Copolymere

Die Ausgangskennlinie von Poly[2,6-(4,4-*bis*(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]-dithiophen-*alt*-4,7-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol)] (**P1**) in Abbildung 4.4.1 zeigt ein typisches Transistor-Verhalten mit linearem Anstieg bei kleinen und einem Sättigungsbereich bei höheren Drainspannungen.

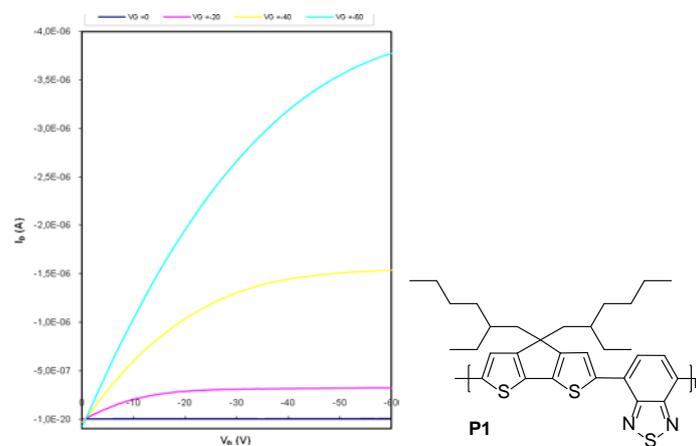


Abbildung 4.4.1: Ausgangskennlinie von **P1** bei jeweils konstantem V_G

Die Auftragungen $I_D^{1/2}$ [$A^{1/2}$] gegen V_G [V] bei jeweils konstantem V_D [V] von **P1** sind in Abbildung 4.4.2 zu sehen. Die Verläufe der Kurven sind als Hysterese-Schleifen zu erkennen. Je kleiner die Hysterese ist, umso stabiler ist der OFET während des Betriebes.

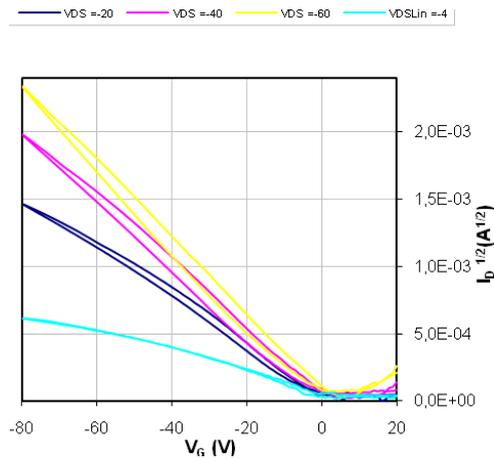


Abbildung 4.4.2: Transferkennlinie von **P1** bei jeweils konstantem V_G

In Tabelle 4.4.1 sind die Ergebnisse der OFET-Messungen für die Polymere **P1**, **P3**, **P5**, **P9** und **P12** zusammengefasst. Die Polymere **P1**, **P3** und **P4** wurden ungetempert, bzw. nach einer Temperung bei 120 (10 min), 150 (10 min) oder 180 °C (1 min) vermessen. Die Polymere **P5**, **P9** und **P12** wurden bei 130 (60 min), 150 (60 min) und 180 °C (10 min) getempert.

Tabelle 4.4.1: Ladungsträgermobilitäten im gesättigten Bereich und An/Aus-Verhältnisse der Polymere **P1**, **P3** - **P5**, **P9** und **P12**

Polymer	Temperbedingungen	μ_{Sat} [cm ² /Vs]	$I_{\text{An}}/I_{\text{Aus}}$	Literatur-Daten μ_{Sat} [cm ² /Vs]
P1	Ungetempert	$4,78 \cdot 10^{-4}$	2000	$1 \cdot 10^{-3}$ - $3,3$ [13,30,50,61,91-95]
	120 °C, 10min	$1,01 \cdot 10^{-3}$	3300	-
	150 °C, 10min	$1,25 \cdot 10^{-3}$	4400	-
	180 °C, 1min	$7,84 \cdot 10^{-4}$	3400	-
P3	Ungetempert	$2,05 \cdot 10^{-3}$	3600	$2,5$ - $8,0 \cdot 10^{-5}$ [50]
	120 °C, 10min	$2,14 \cdot 10^{-3}$	3900	-
	150 °C, 10min	$1,70 \cdot 10^{-3}$	3700	-

Polymer	Temperbedingungen	μ_{Sat} [cm^2/Vs]	$I_{\text{An}}/I_{\text{Aus}}$	Literatur-Daten μ_{sat} [cm^2/Vs]
P4	180 °C, 1min	$1,13 \cdot 10^{-3}$	2900	-
	Ungetempert	$1,92 \cdot 10^{-4}$	750	-
	120 °C, 10min	$2,44 \cdot 10^{-4}$	1200	-
P5	150 °C, 10min	$2,37 \cdot 10^{-4}$	1500	-
	180 °C, 1min	$1,67 \cdot 10^{-4}$	1000	-
	130 °C, 60min	$1,00 \cdot 10^{-6}$	100	$1,0 \cdot 10^{-4}$ [96]
P9	150 °C, 60min	$1,00 \cdot 10^{-6}$	80	-
	180 °C, 10min	$1,00 \cdot 10^{-6}$	20	-
	130 °C, 60min	$5,00 \cdot 10^{-5}$	2300	-
P12	150 °C, 60min	$2,00 \cdot 10^{-6}$	1200	-
	180 °C, 10min	$2,00 \cdot 10^{-6}$	0	-
	150 °C, 60min	$1,00 \cdot 10^{-5}$	1000	-
	180 °C, 10min	$1,00 \cdot 10^{-7}$	120	-

In Abbildung 4.4.3 sind die Transferkennlinien für **P1** (ungetempert bzw. getempert bei 120 °C) abgebildet. Im ungetemperten Zustand besitzt **P1** eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $3,30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (linear) und $4,78 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (gesättigt) mit einem An/Aus-Verhältnis von 2000. Durch das Tempern bei 120 °C für 10 Minuten steigen die Mobilitäten auf $6,78 \cdot 10^{-4}$ und $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ an. Auch das Verhältnis An/Aus steigt auf 3300.

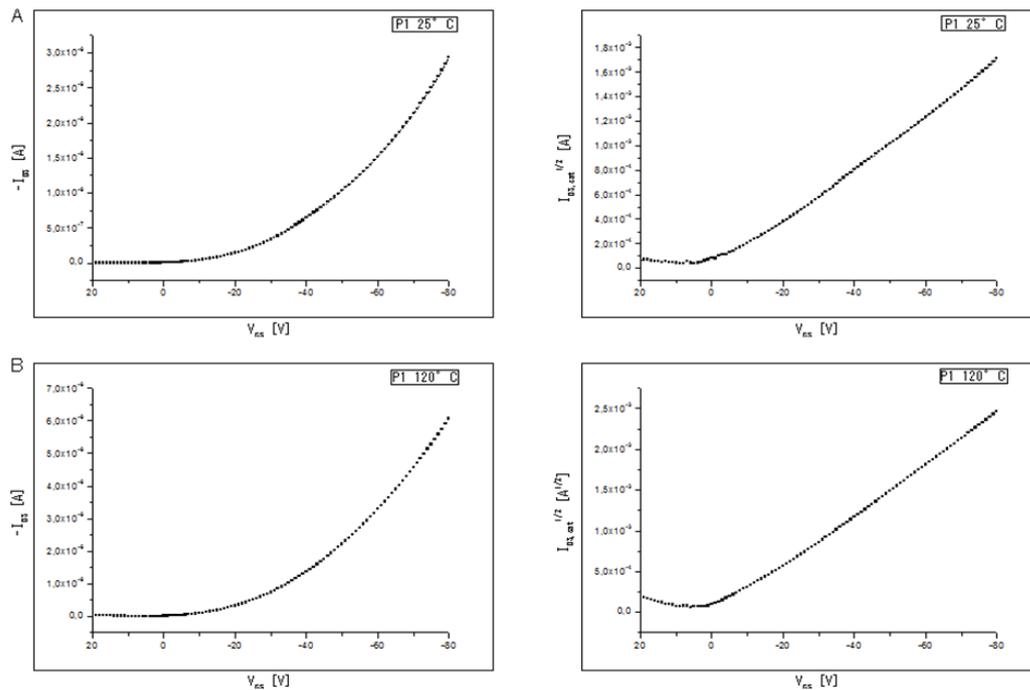


Abbildung 4.4.3: Transferkennlinien der OFETs hergestellt aus **P1** (ungetempert (A), getempert (B) bei 120°C), rechts: Auftragung der Quadratwurzel $I_D^{1/2}$ [A^{1/2}] gegen V_G [V]

Die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten wurden nach dem Tempervorgang bei 150 °C für 10 Minuten erreicht. Die Beweglichkeiten betragen $6,78 \cdot 10^{-4}$ und $1,25 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs mit einem An/Aus-Verhältnis von 4400 (siehe Abbildung 4.4.4). Die thermische Behandlung bei 180 °C führt ebenfalls zu einem Anstieg der Mobilität im Vergleich zum untemperaten OFET. Der Anstieg ist aber nicht so stark ausgeprägt und führt zu Mobilitäten von $5,84 \cdot 10^{-4}$ und $7,84 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs und einem An/Aus-Verhältnis von 3400. Es ist ein linearer Anstieg sowohl der Ladungsträgermobilität wie auch des An/Aus-Verhältnisses bis 150 °C erkennen, der dann bei 180 °C wieder abnimmt.

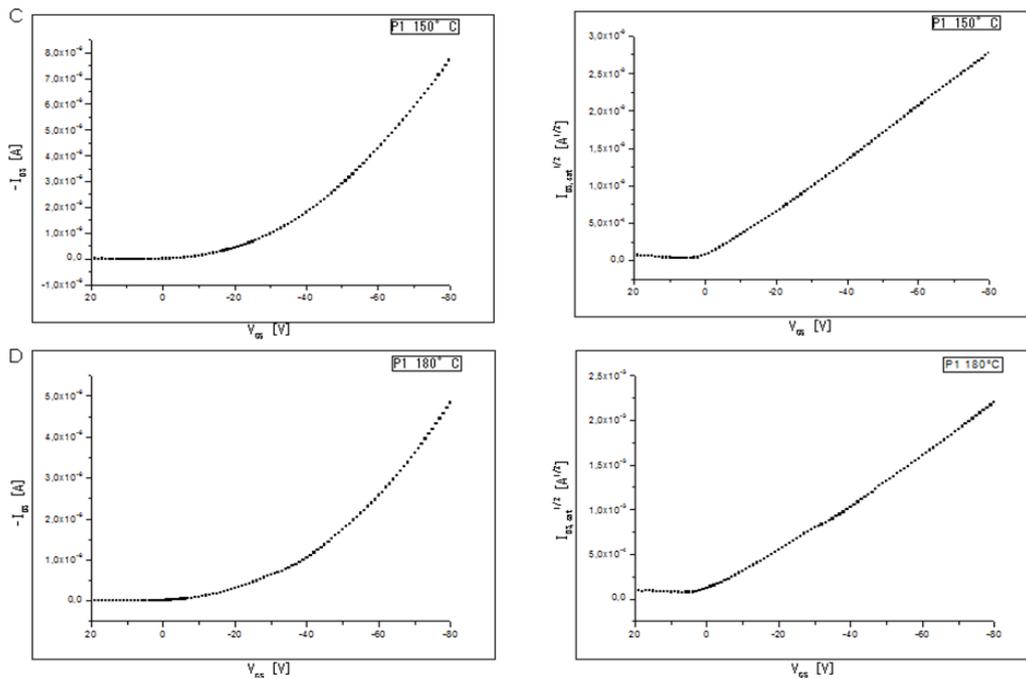


Abbildung 4.4.4: Transferkennlinien der OFETs hergestellt aus **P1** (getempert bei 150°C (C) und 180°C (D)), rechts: Auftragung der Quadratwurzel $I_{DS,sat}^{1/2}$ [A^{1/2}] gegen V_{GS} [V]

Der OFET mit Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-benzo[c][1,2,5]selenadiazol] (**P3**) als aktive Schicht ohne die thermische Behandlung besitzt im linearen Bereich eine Mobilität von $\mu_{Sat} = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Das Tempern bei 120 °C führt zu einem Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit und des An/Aus-Verhältnisses. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nehmen die Transistor-Eigenschaften jedoch wieder ab. Ohne thermische Behandlung weisen OFET's mit Poly[2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol] (**P4**) eine Mobilität μ_{Sat} von $1,92 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf mit einem An/Aus-Verhältnis von 750. Wie bei **P1** steigen Ladungsträgermobilität und An/Aus-Verhältnis mit dem Tempern bis 150 °C, nehmen dann bei 180 °C aber wieder ab. Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-1,4-2,3,5,6-tetrafluorbenzol] (**P7**) und Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-5,5'-[1,4-bis(2-thienyl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol] (**P8**) zeigten keine OFET-Eigenschaften. Für Poly[2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-2,3-dioctyl-2,3-dihydrochinoxalin] (**P5**), Poly[2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-1,1-dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-silol] (**P9**) und

Poly[2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-*alt*-4,6-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-*c*][1,2,5]-thiadiazol)] (**P12**) wurden sehr geringe Ladungsträgermobilitäten und An/Aus-Verhältnisse erhalten, die sich auch mit dem Tempervorgang kaum änderten.

Im Vergleich zu **P1** liegen die ermittelten μ -Werte von **P3** deutlich höher. Der Ersatz des Schwefels durch das grössere Selen scheint sich aufgrund der stärkeren Stabilisierung des π -Konjugationssystems positiv auf die Mobilität auszuwirken. Hier wurden auch die höchsten Mobilitäten insgesamt gemessen ($2,14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nach Tempern bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$). **P3** und **P4** unterscheiden sich durch die zusätzlichen Thiophen-Bausteine der Hauptkette bei **P4**. Die Mobilitäten von **P3** liegen um ca. 1 Größenordnung über denen von **P4**. Eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit der Copolymere kann also dadurch erreicht werden, dass die Copolymere ohne zusätzliche Thiophen-Einheiten hergestellt werden. Gegenüber den meisten Literaturwerten für **P3** sind die hier ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten erhöht. Yang et al. berichten von einer Loch-Ladungsträgermobilität von $2,5\text{-}8,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.^[50] Diese liegen somit um etwa 2 Größenordnungen niedriger als die hier erhaltenen μ -Werte von $2,14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Beim Vergleich mit Literatur-Daten von Moulé et al. ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[96] fällt auf, dass die von uns bestimmte Ladungsträgermobilität für **P5** sehr klein ist. Zu lange Temperzeiten stellen einen möglichen Grund dar, der die Wahrscheinlichkeit einer Oxidation des Polymers während des Temperns erhöht. Moet et al. konnten bei ihren Untersuchungen für Polymer **P1** eine Mobilität von $\mu = 3,0 \cdot 10^{-4}$ in einer organischen Solarzelle mit **P1/PCBM** als aktiver Schicht messen.^[91] Hou et al. berichten von einer Loch-Beweglichkeit von $\mu_h = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.^[50,92] Zhu et al. dagegen deuten darauf, dass reines **P1** eine Beweglichkeit von $5,0 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für den Lochtransport und $2,0 \cdot 10^{-5} - 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für den Elektronentransport aufweist. Dabei wird die Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität von dem Lösungsmittel, aus dem die Filmschicht gebildet wird, aufgezeigt.^[93] Blom et al. und Cao et al. erwähnen ebenfalls eine Loch-Mobilität von $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für **P1**.^[94] Aufgrund des unterschiedlichen Zell-Aufbaus ist ein direkter Vergleich der erhaltenen Werte schwierig. Müllen et al. konnten aufzeigen, dass durch die Einführung von längeren Alkylketten wie Hexadecyl-Gruppen, höhere Molekulargewichte sowie spezielle

Techniken der Filmpräparation die Ladungsträgerbeweglichkeit auf 0,17, danach sogar auf 3,3 cm²/Vs erhöht werden konnte.^[30,61,95] Durch die Erhöhung des Molekulargewichtes konnte auch die Kristallinität in der Struktur des Copolymeren gesteigert werden.^[61] Die OFET-Charakteristik hängt generell von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, die die Morphologie der Schichten beeinflussen: Molekulargewicht, Lösungsmittel, Methoden der Filmherstellung, Nachbehandlungsbedingungen usw.^[14,56,97-98] In Bezug auf das Molekulargewicht zeigten in Untersuchungen von Kline et al. und Zen et al., dass niedermolekulares P3HT trotz teilkristalliner Eigenschaften geringere Mobilitäten aufweist als höhermolekulares P3HT. Kline et al. nahmen an, dass Fallenzustände an den Korn-Grenzen zwischen verschiedenen hochkristallinen Bereichen dafür verantwortlich sind, während bei hochmolekularem P3HT die kristallinen Domänen durch die längeren Polymerstränge besser miteinander verbunden sind. Zen et al. schlussfolgerten ihrerseits, dass die P3HT-Polymerschichten verschiedene Kristallinitätsgrade aufweisen.^[56,97-98]

5. Solarzellen-Eigenschaften

Einige der hergestellten Copolymere wurden in verschiedenen Arbeitskreisen in organischen Solarzellen mit unterschiedlichem Aufbau getestet. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Solarzellen-Tests besprochen.

5.1 Charakteristische Größen einer Solarzelle

Charakteristische Größen für Solarzellen sind der Kurzschlussstrom I_{sc} (engl. „short-circuit current“ oder Kurzschlussstromdichte (J_{sc}), „short-circuit current density“), sowie die Leerlaufspannung U_{oc} (Spannungswert U bei $J = 0$) und der Füllfaktor FF .^[17,99] Am Schnittpunkt der Kurve mit $U=0$ (unter Beleuchtung) kann der Kurzschlussstrom I_{sc} ermittelt werden. Der Wirkungsgrad η (oder auch Effizienz) einer Solarzelle wird durch die Formel

$$\eta = \frac{J_{SC} * U_{OC} * FF}{P_{in}}$$

wiedergegeben. P_{in} entspricht unter Standardbedingungen 100 mW/cm² (AM 1.5) bei 25°C.^[38] Polymere, die als aktive Donorkomponente in organischen Solarzellen in Frage kommen, müssen generell einige Bedingungen erfüllen: Sie müssen eine möglichst breite Absorption im Sonnenspektrum besitzen, einen effizienten Ladungsträger-Transfer zum Akzeptor-Material (z.B. Fulleren-Derivate oder Cadmiumselenid) und ausreichende Ladungsträger-Transporteigenschaften aufweisen.^[16,49,65] Eine geringe Bandlücke kann zu einem Anstieg des Kurzschlussstromes führen.^[38] Die Polymere müssen über tief liegende HOMO-Energieniveaus verfügen, um einen hohen Wert für U_{OC} zu erzielen.^[16-17,38,65] Es ist wichtig, dass das Polymer einen hohen Absorptionskoeffizienten besitzt, damit möglichst viel Licht bei geringer Schichtdicke absorbiert wird. Die Menge an absorbiertem Licht hängt vom Absorptionskoeffizienten und der Breite der Absorptionsbande ab.^[65] Die photoinduzierte Generierung von Exzitonen und ihre anschließende Diffusion zur Donor/Akzeptor-Grenzschicht, wo sie in Ladungsträger dissoziieren, ist ein Schlüssel-Prozess der Energiegewinnung.^[10,16,62,66] Hierbei spielen auch ungewollte Rekombinationsprozesse der gebildeten Ladungsträger eine wichtige Rolle.^[71] Die Exzitonen-Generierung wird begünstigt durch eine niedrige Dielektrizitätskonstante ϵ . Die Exzitonen-Bindungsenergie liegt meist im Bereich von 0,1-0,5 eV.^[62] Die Generierung elektrisch neutraler Exzitonen während der Lichtanregung in organischen Solarzellen anstelle der direkten Erzeugung elektrisch geladener freier Ladungsträger in anorganischen Solarzellen ist ein fundamentaler Unterschied im Prozess der Lichtumwandlung in organischen Solarzellen.^[62,66] In Abbildung 5.1.1 ist ein Beispiel für die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle abgebildet. Die Stromstärke wird hierbei als Funktion der Spannung aufgetragen. Die obere Kurve stellt den Verlauf ohne Beleuchtung dar (Dunkelstrom), die untere Kurve mit Beleuchtung. Wie zu erkennen ist, fließt ohne Beleuchtung fast kein Strom, während die Beleuchtung zur Stromgenerierung führt.

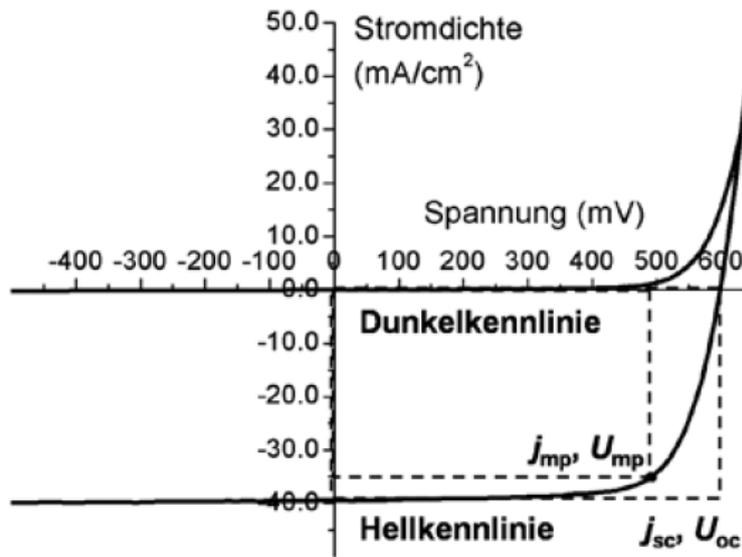


Abbildung 5.1.1: Beispiel einer Kennlinie einer Solarzelle

5.2 Organische Solarzellen aus PCPDTBT und sphärischer Cadmium-Selenid-Teilchen

P1 wurde als Donor-Baustein in der Gruppe von Klaus Meerholz (Universität zu Köln) auf die Verwendbarkeit in Hybrid-Solarzellen mit CdSe-Nanopartikeln als Akzeptor-Komponente untersucht. Abbildung 5.2.1 zeigt den dabei verwendeten Aufbau der Solarzellen.

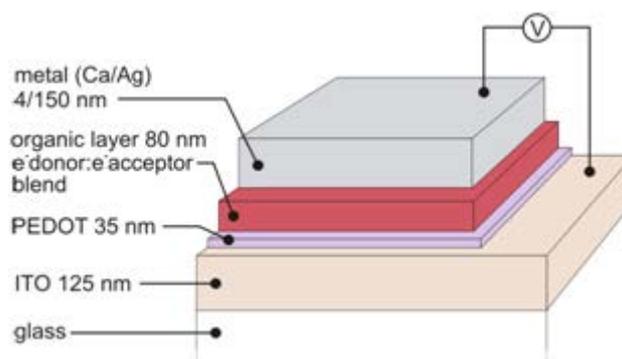


Abbildung 5.2.1: Aufbau der Hybrid-Solarzelle

Molekulargewichte (\overline{M}_n) von mindestens 10.000 g/mol werden oft als notwendig betrachtet, um eine günstige Anordnung (Packung) der Polymerstränge im Film zu gewährleisten.^[96] Polymer **P1** wurde mit Cadmium-Selenid-Nanopartikeln (mit Pyridin als Ligand), die als Akzeptoren in der aktiven Schicht fungieren sollen, vermischt (Massenverhältnis 1:1) und aus einer 10 gew.%igen Chlorbenzol-Lösung auf PEDOT:PSS (etwa 35 nm) aufgeschleudert. Die Filme wurden bei 120 °C bzw. 190 °C für 10 bzw. 15 Minuten getempert. Die Schichtdicke des Films betrug ca. 80 nm. Als Kathode wurde im Hochvakuum zuerst eine 4 nm dicke Kalzium-Schicht, und darauf eine 150 nm dicke Silberschicht aufgedampft. Die Cadmium-Selenid-Nanopartikeln wurde bei diesen Experimenten zum einen als Quantum dots (QD), zum anderen als Nanorods (NR) und als Mischung (Massenverhältnis QD/NR = 2/3) beider Struktur-Typen eingesetzt. Der Unterschied von QD und NR liegt in der Form der Nanopartikel (QD mit Kugel-, NR mit Zylinderstruktur). Eine Eigenschaft sphärischer QD's ist, dass sich durch die Änderung der Grösse der Teilchen auch die optischen Eigenschaften ändern (quantum size-Effekt).^[44] Somit kann auch die Bandlücke der Cadmium-Selenid-Teilchen variiert werden. In folgender Tabelle sind die Kenndaten der einzelnen Komponenten der Solarzellen wie auch die Temperbedingungen aufgeführt.

Tabelle 5.2.1: Technische Daten der Solarzellen

	QD	NR	QD/NR- Mischung
wt-% PCPDTBT	10	10	10
d (PEDOT:PSS-active)/nm	44-82	55-85	47-83
Lösungsmittel (NP-Polymer)	CB-CB	CB-CB	CB-CB
Kathode (nm)	Ca (4)	Ca (4)	Ca (4)
	Ag (150)	Ag (150)	Ag (150)
t [min], T [°C]	20, 210	20, 210	20, 210

In Abbildung 5.2.2 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie für **P1** unter Verwendung von QD's, NR's und der Mischung aus QD/NR (Verhältnis 2:3) abgebildet.

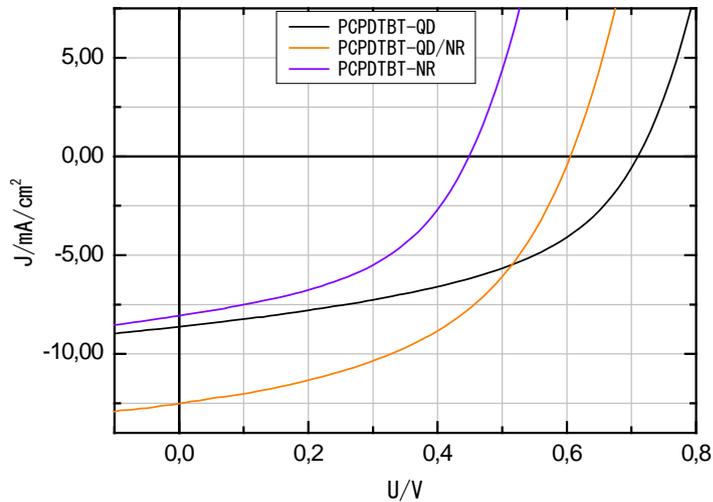


Abbildung 5.2.2: Kennlinie der Solarzellen mit **P1**

In Tabelle 5.2.2 sind die Ergebnisse der Messungen aufgelistet.

Tabelle 5.2.2: Kenngrößen der **P1/CdSe**-Solarzellen

Zelle	U_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	Wirkungsgrad η [%]
QD	0,71	-0,68	8,62	0,46	2,83
QD/NR	0,61	-0,98	12,51	0,47	3,54
NR	0,45	-0,63	8,07	0,46	1,65

Mit der Mischung aus QD/NR wurde eine beachtliche Solarzellen-Effizienz von 3,54 % erreicht. Folgende Tabelle listet einige Literatur-Daten bisheriger Solarzellen mit CdSe als Akzeptor-Material auf.

Tabelle 5.2.3: Literatur-Daten CdSe-basierter Hybrid-Solarzellen

Zelle	U_{oc} [V]	I_{sc} [mA]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	Wirkungsgrad η [%]
APFO-3/CdSe(NR)	0,46	-	8,90	0,37	2,40 ^[16]
P3HT/CdSe (NR)	0,62	-	8,79	0,50	2,60 ^[100]
PCPDTBT/CdSe (TP)	0,67	0,53	9,02	0,51	3,13 ^[73]

Die ersten Hybrid-Solarzellen aus P3HT/CdSe wiesen geringe Effizienzen auf. Anfänglich wurden Wirkungsgraden von etwa 1,0-1,6 % berichtet.^[44] Durch gezielte Optimierung des Lösungsmittels konnte dieser Wert auf 2,6 % erhöht werden.^[44,100]

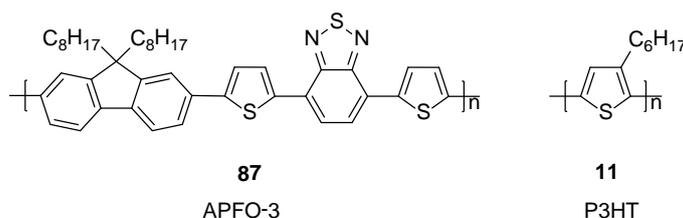


Abbildung 5.2.3: Chemische Strukturen von Poly(2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)) (APFO-3) und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT)

Rumbles et al. berichten für PCPDTBT (**P1**)/CdSe von einer Solarzellen-Effizienz von 3,13 %.^[73] Es wurden dabei keine QD`s oder NR`s, sondern CdSe-Tetrapods verwendet. Als Donor-Material wurde PCPDTBT (**P1**) verwendet. Die Werte für U_{oc} , I_{sc} und FF stimmen mit den hier erhaltenen Werten gut überein. Die Solarzelle unterscheidet sich lediglich im J_{sc} , der in den neuen Experimenten mit 12,51 mA/cm² deutlich höher ausfiel. Verglichen mit den Literatur-Daten stellt der hier erreichte Wert für die **P1**/CdSe-Solarzellen die bis jetzt erreichte Rekord-Effizienz dar.

5.3 Organische Solarzellen aus PCPDTTBTT, Fulleren-Derivaten und verschiedenen Additiven

Polymer **P2** wurde in der Gruppe von Paul Heremans (IMEC Leuven, Belgien) auf die mögliche Anwendung in organischen Bulk-Heterojunction-Solarzellen mit Fulleren-Derivaten getestet. Das Polymer wurde dabei aus Chlorbenzol mit diversen Additiven, bei unterschiedlichen Rotations-Geschwindigkeiten und mit verschiedenen Fulleren-Derivaten auf ITO/PEDOT aufgeschleudert. In Tabelle 5.3.1 sind die Ergebnisse der Solarzellen-Messungen aufgelistet, wobei der aktive PCPDTTBTT:PC₆₁BM-Blend (1:3) aus Anisol/Chlorbenzol (1:19, Konz. 24 mg/ml) mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten aufgeschleudert wurde. Es ist zu erkennen, dass niedrige Rotationsgeschwindigkeiten zu niedrigen Werten für den Füllfaktor FF führen, was wiederum mit niedrigeren Wirkungsgraden η verbunden ist. Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz von Additiven wie Anisol oder Dithiole einen Einfluss auf die Morphologie der aktiven Schicht hat. Sie bewirken eine Zunahme sowohl des Füllfaktors wie auch der Effizienz. Ersetzt man das Additiv Anisol durch Dithiole, so findet man eine leichte Erhöhung des Füllfaktors FF.

Tabelle 5.3.1: Füllfaktor und Wirkungsgrad von Bulk-Heterojunction Solarzellen mit **P2** und PC₆₁BM in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit

Rotationsgeschw. [rpm]	Füllfaktor FF [%]	Wirkungsgrad η [%]
1000	34	0,95
2000	38	1,57
2500	40	1,58

Die Wirkungsgrade der Solarzellen jedoch unterscheiden sich kaum voneinander. Der Einsatz von Dithiolen bringt hier daher keine signifikante Verbesserung (siehe Tabelle 5.3.2).

Tabelle 5.3.2: Füllfaktor und Wirkungsgrad der Bulk-Heterojunction Solarzelle mit **P2** und PC₆₁BM bei Verwendung verschiedener Dithiole

Dithiol	Füllfaktor FF [%]	Wirkungsgrad η [%]
1,4-Butandithiol	42	1,53
1,6-Hexandithiol	42	1,47
1,8-Octandithiol	41	1,35

Weiterhin wurde an Stelle von PC₆₁BM-Derivaten das PC₇₁BM als Elektronen-Akzeptor verwendet. Unter Einstellung verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten wurde **P2** zusammen mit PC₇₁BM (1:3, w/w) aus einer Lösungsmittel-Mischung aus Anisol und Chlorbenzol (1:19) als Film aufgeschleudert. Die erhaltenen Werte für den Füllfaktor FF bzw. für die Wirkungsgrade η liegen teilweise deutlich über den Werten, die mit PC₆₁BM und Anisol bzw. Dithiolen als Additive erzielt wurden. In Tabelle 5.3.3 sind die Werte zusammengefasst.

Tabelle 5.3.3: Füllfaktor und Wirkungsgrad von Bulk-Heterojunction Solarzellen mit **P2** und PC₆₁BM bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten mit 1,4-Butandithiol als Additiv

Rotationsgeschw. [rpm]	Füllfaktor FF [%]	Wirkungsgrad η [%]
1000	34	1,38
2000	40	2,31
2500	44	2,04

Mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm wurde die Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad η von 2,31 % erhalten. Die Verwendung von PC₇₁BM gegenüber dem PC₆₁BM-Derivaten führt zu höheren Effizienzen, was in der höheren Eigenabsorption von PC₇₁BM begründet ist (siehe Abbildung 5.3.1).^[44,73]

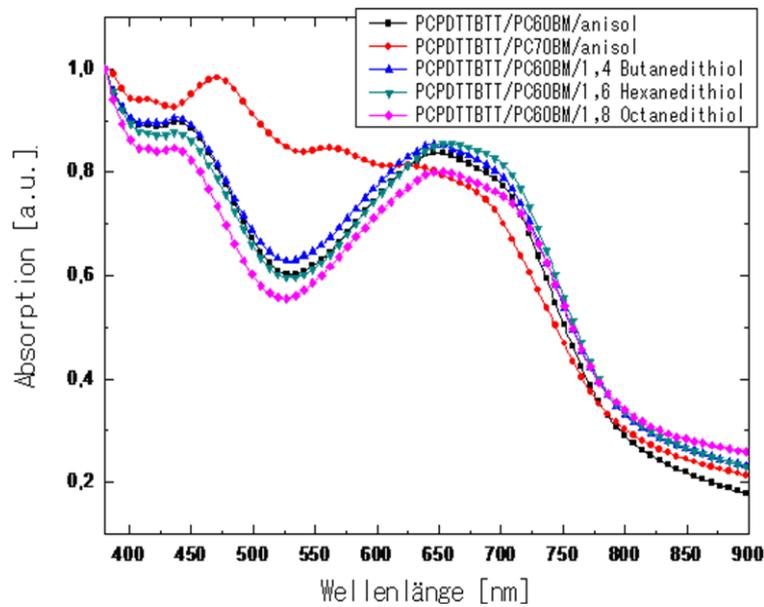


Abbildung 5.3.1: UV/Vis-Absorptionsspektren von **P2/PC₆₁BM**- bzw. **P2/PC₇₁BM**-Blends

Die Schichten mit PC₇₁BM als Akzeptorkomponente weisen eine zusätzliche Absorption im Bereich von 450-550 nm auf, der aus der Eigenabsorption des PC₇₁BM resultiert. In der folgenden Tabelle sind Literatur-Werte von Bulk-Heterojunction-Solarzellen mit PCPDTTBTT bzw. strukturverwandten Copolymeren als Donorkomponente aufgelistet. Die von uns gemessene maximale Effizienz von 2,31 % ist etwas höher als der Literaturwert (2,10 % mit PC₆₁BM als Akzeptor).^[96,101] Strukturverwandte Polymere zeigen zum Teil höhere Effizienzen.

Tabelle 5.3.4: Literatur-Daten für Bulk-Heterojunction Solarzellen mit **P2**-strukturverwandten Copolymeren

Polymer	Akzeptor	U_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	Wirkungsgrad η [%]
PCPDTTBTT	PC ₆₁ BM	0,62	8,30	0,44	2,10 ^[96,101]
PSiDTBTEH	PC ₇₁ BM	0,60	9,76	0,50	2,95 ^[12,101]
PSiDTBT12	PC ₇₁ BM	0,62	10,67	0,52	3,43 ^[12,101]

<i>Polymer</i>	<i>Akzeptor</i>	<i>U_{oc} [V]</i>	<i>J_{sc} [mA/cm²]</i>	<i>FF</i>	<i>Wirkungsgrad η [%]</i>
PDTPDTBT	PCBM	0,52	9,47	0,44	2,18 ^[72]
PF-DTBT	PCBM	0,90	5,07	0,44	2,02 ^[76]
PF-DTBT	PCBM	1,04	4,66	0,46	2,20 ^[41]
PF-DTBT	PCBM	1,02	5,12	0,51	2,67 ^[4]
PFO-DTBT	PCBM	0,90	5,07	0,44	2,02 ^[76]
PFDTBT	PCBM	1,00	7,70	0,54	4,20 ^[41,102]
PCDTBT	PCBM	0,89	6,92	0,63	3,60 ^[41]
PCDTBT	PCBM	0,90	12,21	-	5,30 ^[102]
PSiFDBT	PCBM	0,90	9,50	0,51	5,40 ^[41]

5.4 „Bulk-Heterojunction“-Solarzelle mit PCPDTBSe und PCPDTTBSiT als Donor

Die Copolymere Poly[2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-benzo[c][1,2,5]selenadiazol] (**P3**) und Poly[2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol] (**P4**) wurden in der Gruppe von Paul Heremans (IMEC Leuven, Belgien) auf ihre Eigenschaften als Donorkomponente von Bulk-Heterojunction-Solarzellen untersucht. Akzeptorkomponente war hier das Fulleren-Derivat PC₇₁BM. Für **P3** wurden Solarzellen mit unterschiedlichen **P3**/PC₇₁BM-Verhältnissen untersucht. Dafür wurden die Filme aus Dichlorbenzol-Lösung (+ 5 vol% Anisol) aufgeschleudert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4.1 zu sehen. Der höchste Wirkungsgrad wurde dabei mit einem Donor/Akzeptor-Gewichts-Verhältnis von 1:3 erzielt. Weiterhin wurden Untersuchungen zur Schichtdickenoptimierung durchgeführt. Während für das Lösungsmittelgemisch Dichlorbenzol/Anisol (5 vol% Anisol) die besten Ergebnisse für eine Schichtdicke von 70-80 nm erhalten wurden,

zeigten die mit Chlorbenzol als Lösungsmittel präparierten Solarzellen die höchsten Umwandlungseffizienzen von 0,7-1 % bei Schichtdicken zwischen 80 und 100 nm.

Tabelle 5.4.1: Füllfaktor und Wirkungsgrad von Bulk-Heterojunction Solarzellen mit **P3** und $PC_{71}BM$ bei verschiedenen Gewichts-Verhältnissen in den aktiven Blends

Verhältnis P3:PC ₇₁ BM	FF	Wirkungsgrad η [%]
1:1	0,34	0,40
1:2	0,33	0,60
1:3	0,35	0,83
1:4	0,34	0,76

Die Zugabe von Octandithiol als Additiv führt zu einer weiteren Zunahme des Wirkungsgrades auf 1,2 % (siehe Abbildung 5.4.1).

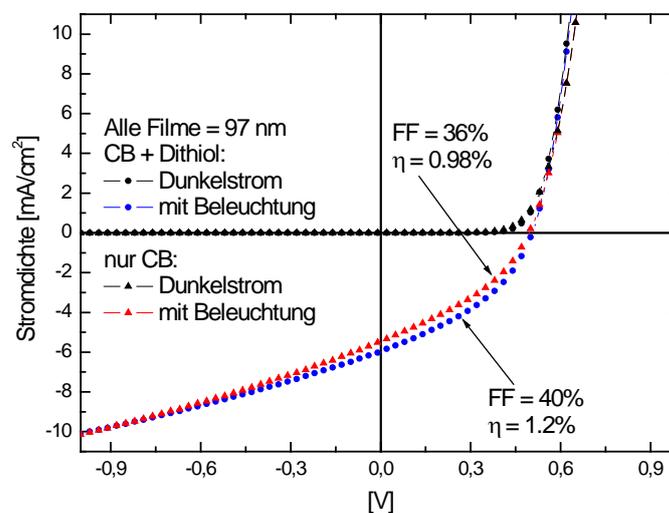


Abbildung 5.4.1: Kennlinien der Solarzellen mit als Donorkomponente **P3** mit und ohne Octandithiol als Prozessierungsadditiv

Hingegen führte Tempern bei höheren Temperaturen zu keiner Steigerung der Effizienz (Abbildung 5.4.2).

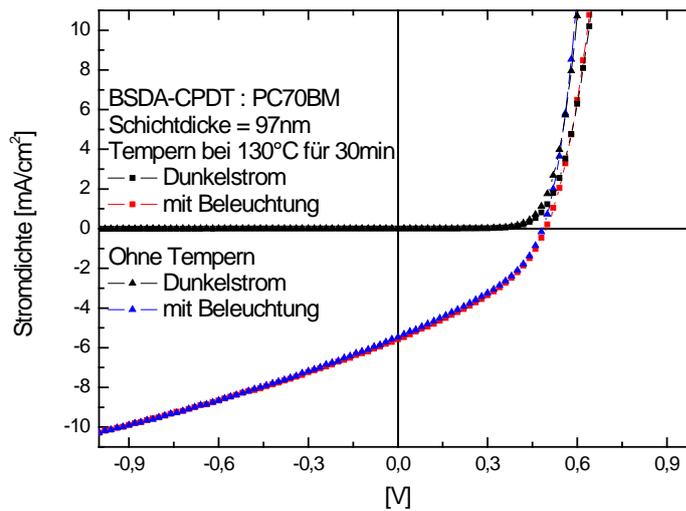


Abbildung 5.4.2: Kennlinien der Solarzellen mit **P3** als Donorkomponentemit und ohne Tempern

Auch für die Experimente mit **P4** als Donorkomponente von Bulk-Heterojunction-Solarzellen mit PC₇₁BM als Akzeptor wurden verschiedene Lösungsmittel und Additive eingesetzt, um die optimalen Verarbeitungs-Bedingungen zu ermitteln. Die höchste Solarzellen-Effizienz von 2,7 % wurde bei Präparation der Bulk-Heterojunction-Solarzellen aus ortho-Dichlorbenzol als Lösungsmittel mit Octandithiol als Additiv (Schichtdicke von 53 nm) erzielt (siehe Abbildung 5.4.3).

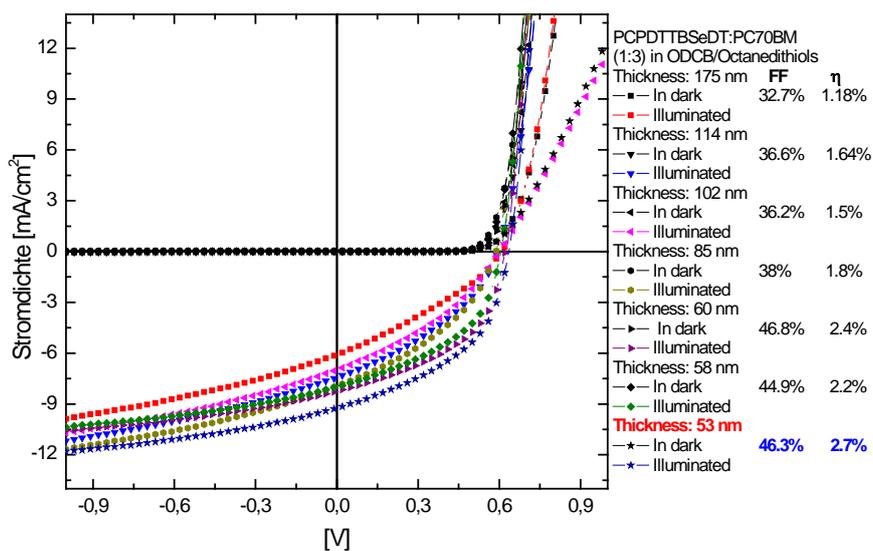


Abbildung 5.4.3: Kennlinien der Bulk-Heterojunction-Solarzellen mit **P4** als Donorkomponente

Sowohl die für **P3** als auch für **P4** beobachteten Solarzelleneffizienzen liegen deutlich über den bereits in der Literatur veröffentlichten Werten (siehe Tabelle 5.4.3)

Tabelle 5.4.2: Eigene und Literatur-Daten für **P3/P4-PC₆₁BM/PC₇₁BM**-basierten Solarzellen

Polymer	PCBM	U_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	η (%)
P3	PC ₇₁ BM (1 : 3)	0,63	10,13	0,40	1,20
P3	PC ₆₁ BM (1 : 3)	0,50	2,69	0,33	0,45 ^[19]
P3	PC ₇₁ BM (1 : 3)	0,50	3,91	0,34	0,66 ^[19]
P3	PC ₇₁ BM (1 : 3)	0,52	5,0	0,34	0,89 ^[50,101]
P4	PC ₇₁ BM (1 : 3)	0,71	11,80	0,48	2,70
P4	PC ₆₁ BM (1 : 3)	0,54	5,42	0,38	1,12 ^[19]
P4	PC ₇₁ BM (1 : 3)	0,55	6,63	0,37	1,34 ^[19]

5.5 Abhängigkeit der Solarzeleigenschaften von der thermischen Nachbehandlung

In der Gruppe von Thomas Riedl (TU Braunschweig) wurden die Polymere **P2** und **P9** in organischen Solarzellen vom Bulk-Heterojunction-Typ getestet. Die Solarzellenparameter wurden in Abhängigkeit von der Dauer des Temperns bei 130 °C untersucht. Die untersuchten Solarzellen stellen dabei keine optimierten Systeme dar. Der Schichtaufbau der organischen Solarzellen war wie folgt: Auf eine 30 nm dicke PEDOT:PSS-Schicht (auf ITO-beschichteten Glas-Substraten) wurde der Polymer/Fulleren-Blend mittels Spincoating aufgeschleudert. Darüber wurde eine 0,6 nm dicke Schicht Lithiumfluorid im Vakuum aufgedampft, die mit einer 100 nm dicken Aluminium-Schicht als Elektrode versehen wurde. Gemessen wurden die Solarzellen unter einem Sonnensimulator

(Leistung 100 mW/cm²). **P2** wurde im Verhältnis 1:3 (w/w) mit PC₆₁BM in 1,25 ml Chlorbenzol gemischt und die Solarzellparameter in Abhängigkeit von der Menge an Nitrobenzol als Additiv und von der Temper-Zeit bei 130 °C untersucht. Typische Kennlinien sind in Abbildung 5.5.1 zu sehen.

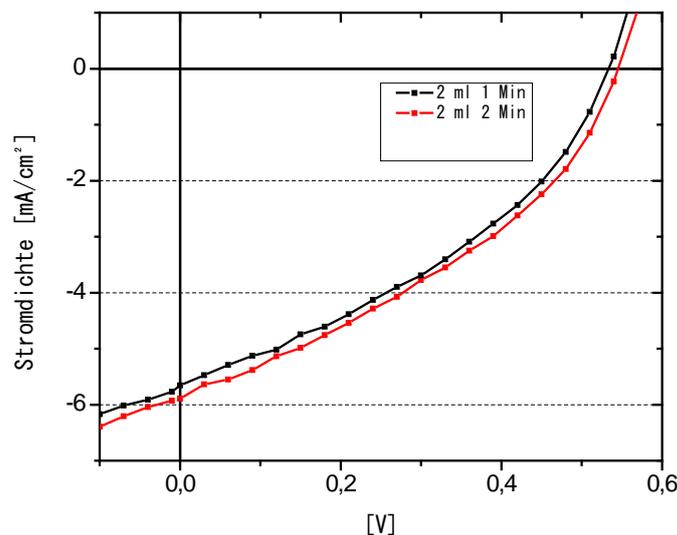


Abbildung 5.5.1: Kennlinien der Solarzellen von **P2**

Temperzeiten von 1-2 Minuten führten zu den besten Solarzellen. Zu lange Temperzeiten resultieren in einer Abnahme des Wirkungsgrades. Verglichen mit den Solarzellen-Effizienzen aus Kapitel 5.3 fielen die hier gemessenen Werte für **P2**/PCBM-Blends niedriger aus.

Tabelle 5.5.1: Kenngrößen der **P2**/Fulleren-Solarzellen bei Zugabe von Nitrobenzol als Additiv

Additiv-Zugabe, Temperzeit	U_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm²]	FF	η [%]
2 ml, 0 Min	0,45	0,65	0,45	1,31
2 ml, 1 Min	0,48	0,77	0,42	1,54
2 ml, 2 Min	0,48	0,84	0,43	1,72

<i>Additiv-Zugabe, Temperzeit</i>	<i>U_{OC} [V]</i>	<i>J_{SC} [mA/cm²]</i>	<i>FF</i>	<i>η [%]</i>
2 ml, 5 Min	0,45	0,79	0,39	1,38
1,25 ml, 0 Min	0,45	0,68	0,43	1,31
1,25 ml, 1 Min	0,45	0,75	0,42	1,41
1,25 ml, 2 Min	0,45	0,76	0,39	1,35
1,25 ml, 5 Min	0,45	0,78	0,39	1,35

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten 13 meist neuartige, alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere mit CPDT als Donor-Baustein synthetisiert werden. Zur Darstellung der Polymere wurde die übergangsmetallkatalysierte Stille-Kreuzkupplung herangezogen. Das CPDT-Monomer wurde dabei als distannyliertes Derivat und die Akzeptor-Monomere als dibromierte Monomere eingesetzt. Die Ausbeute der Polymerbildungsreaktionen reichten von 45 bis 71 %. Die Polymere wurden mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Molmassen durch GPC-Messungen bestimmt. Das niedrigste Molekulargewicht \overline{M}_n wurde für **P11** (3.000 g/mol), der höchste Wert für \overline{M}_n (21.700 g/mol) wurde für **P9** gefunden.

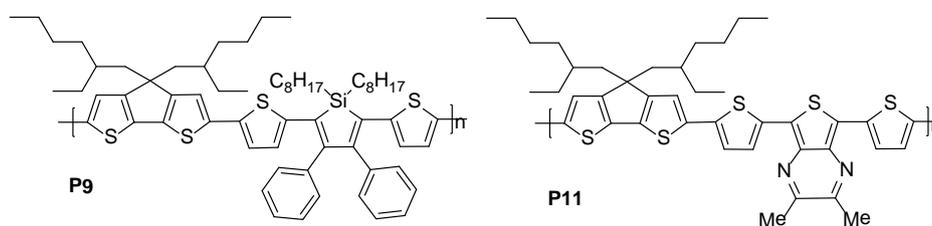


Abbildung 6.1.1: Chemische Strukturen von **P9** und **P11**

Daneben wurden die optischen Eigenschaften der Polymere in Lösung und im Film gemessen. Durch die Verknüpfung von elektronenschiebenden und elektronenziehenden Bausteinen kann die Bandlücke gesenkt und die Absorption in den langwelligen Bereich verschoben werden. Die Absorptionsmaxima der Polymere reichen von 502 bis 829 nm in Lösung und von 510 bis 864 nm im Film. Dabei zeigten die Polymere **P1-P6** und **P10-P13** einen ICT-Effekt, der bei den restlichen Polymeren nicht auftritt. Es konnte gezeigt werden, dass die Copolymere mit zusätzlichen Thiophen-Einheiten in der Hauptkette Absorptionsmaxima bei niedrigeren Wellenlängen aufwiesen und daher eine größere optische Bandlücke E_g^{opt} besitzen. Die niedrigsten Werte E_g^{opt} wurden für **P12** und **P13** (1,45 bzw. 1,38 eV) bestimmt. Die höchsten Bandlücken wurden für **P7** und **P8** (2,28 bzw. 2,32 eV) gefunden.

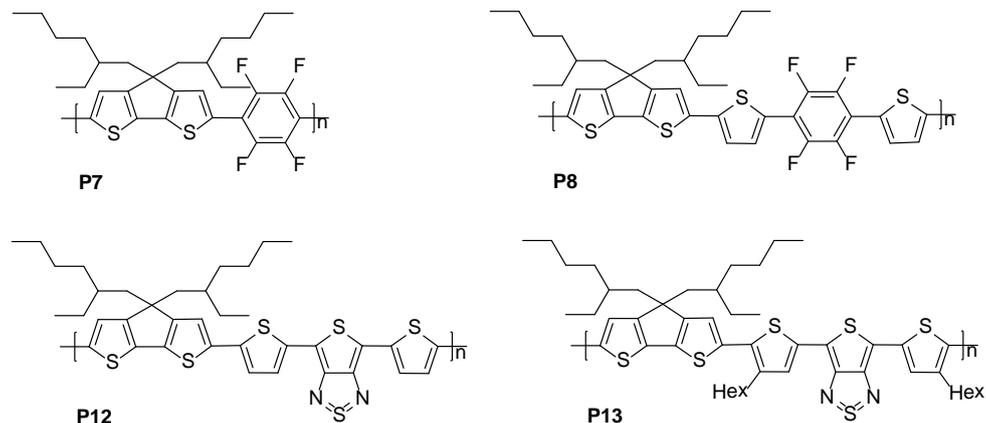


Abbildung 6.1.2: Chemische Strukturen von **P7**, **P8**, **P12** und **P13**

Die Copolymere **P1**, **P3-P5**, **P7-P9** und **P12** wurden in OFET-Konfiguration auf ihre Ladungsträgertransport-Eigenschaften untersucht. **P1** und **P3** zeigten die besten Mobilitäten mit $1,25 \cdot 10^{-3}$ und $2,14 \cdot 10^{-3}$ cm^2/Vs . Tempern führt meist zu einer Verbesserung der OFET-Eigenschaften; z.B. zeigt **P1** nach Tempern bei 150 °C die besten OFET-Eigenschaften, **P3** dagegen nach Tempern bei 120 °C. Bei zu hohen Temper-Temperaturen jedoch nimmt die Ladungsträgermobilität wieder ab.

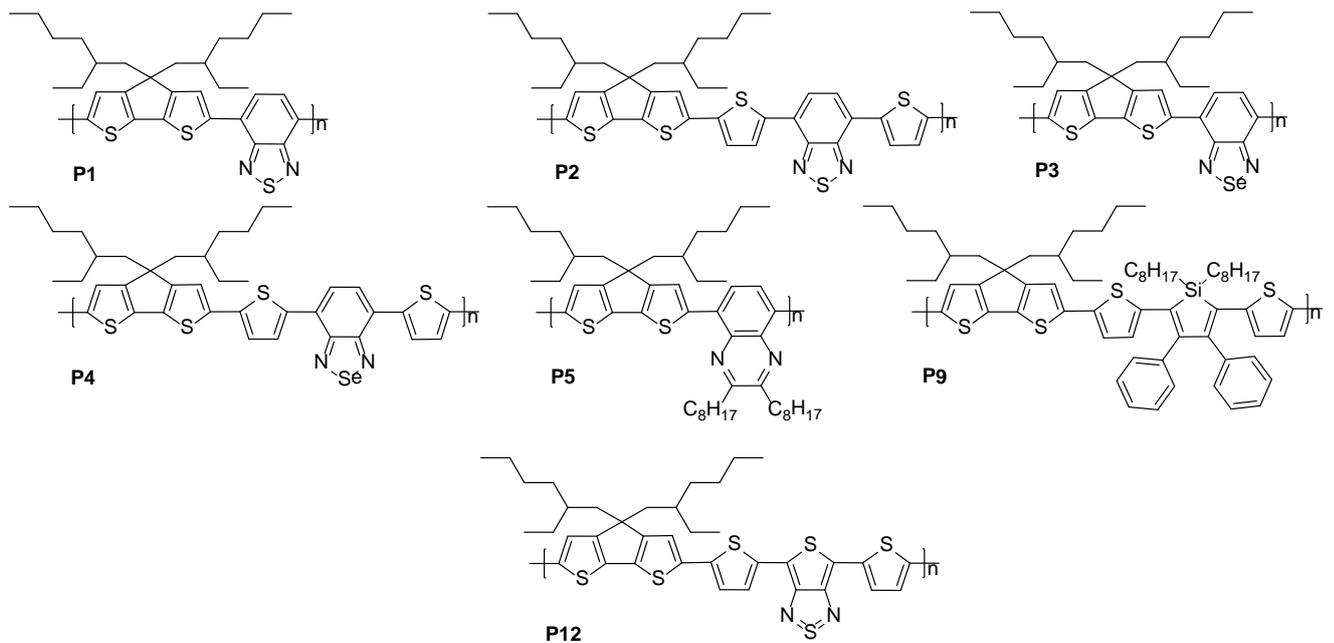


Abbildung 6.1.3: Strukturen der als Halbleiter getesteten Copolymere

Die Polymere **P1-P4** und **P9** wurden auf ihre Tauglichkeit in organischen Solarzellen getestet. **P1** wurde als Donor in sog. Hybrid-Solarzellen mit Cadmium-Selenid-Nanopartikeln (Quantumdots oder Nanorods) als Akzeptor-Material in der Bulk-Heterojunction-Konfiguration getestet. Hierbei wurde eine Effizienz von 3,5 % bei der Kombination von Nanorod- und Quantendot-Teilchen erreicht.

P2 wurde als Donorkomponente von Polymer/PCBM-Blends in Bulk-Heterojunction-Solarzellen verwendet. Dabei wurde ein maximaler Wirkungsgrad von 2,3 % erzielt. Es wurde gezeigt, dass die Verwendung von PC₇₁BM-Derivaten anstelle von PC₆₁BM zu einer höheren Effizienz führt, vor allem durch die erhöhte Eigenabsorption von PC₇₁BM. Die Verwendung von Additiven führte bei PCPDTBT (**P1**) zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades, bei **P3** jedoch nicht.

6.2 Ausblick

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit vorgestellten alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymere **P1** und **P3** haben sich in organischen Feldeffekt-Transistoren erfolgreich bewährt. Beide Polymere besitzen die Wiederholungseinheit CPDT-Akzeptor.

Interessant erscheint, die Benzothiadiazol- bzw. Benzoselenadiazol-Einheit auch durch eine Thienopyrazin- oder Thienothiadiazol-Einheit auszutauschen. Der folgende Syntheseweg führt zum Thiophen-3,4-diamin, das zur Herstellung der Monomer-Vorstufen benötigt wird. Die Schritte bis zum Diamin erfolgen analog zur Herstellung von 2,5-Bis(2-thienyl)-3,4-diaminothiophen (siehe Seite 31).

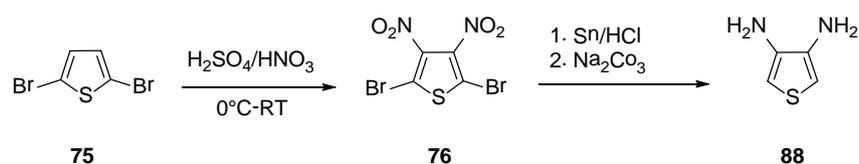


Abbildung 6.2.1: Reaktionsschema zur Darstellung von Thiophen-3,4-diamin

Das Diamin kann durch die Reaktion mit Thionylanilin zum Thienothiadiazol, oder durch die Reaktion mit den jeweiligen Diketonen zu Thienopyrazinen umgesetzt werden.

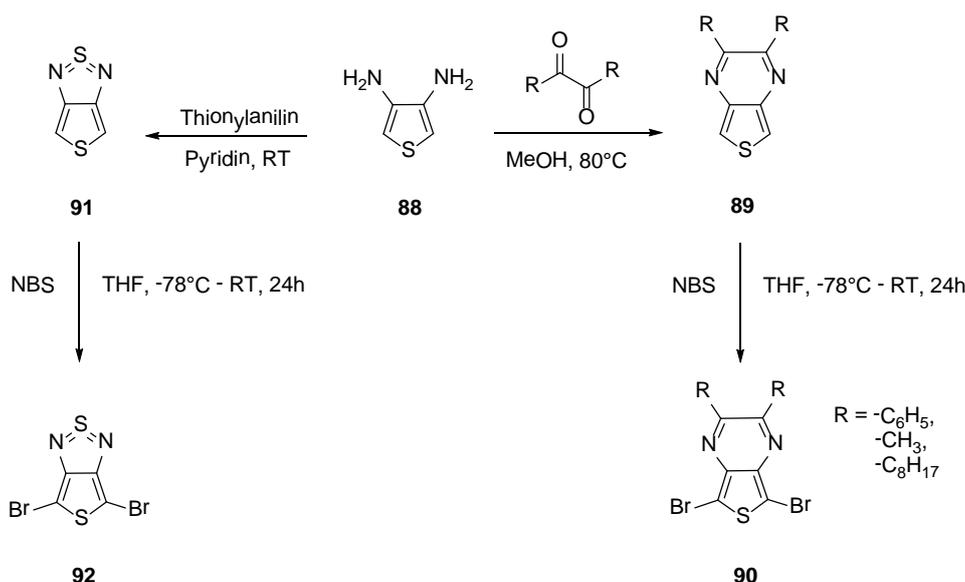


Abbildung 6.2.2: Reaktionsschema zur Darstellung der Thienothiadiazol- (links) und Pyrazin-Monomere (rechts)

Anschließende Bromierung mit NBS führt zu den entsprechenden Akzeptor-Monomeren. Die aus der Polykondensation mit dem CPDT-Monomer resultierenden Copolymere sollten Absorptionsmaxima im langwelligen Bereich, d.h. eine niedrige Bandlücke aufweisen. Hou et al berichteten, dass durch den Ersatz des

Brückenkohlenstoffes von PCPDTBT durch Silizium die Ladungsträgermobilität des Copolymers erhöht wird.^[104] Es bietet sich nun an, diese Synthesestrategie auch zur Darstellung von Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzoselenadiazol)-4,7-diyl]-Derivaten anzuwenden (siehe folgende Abbildung).

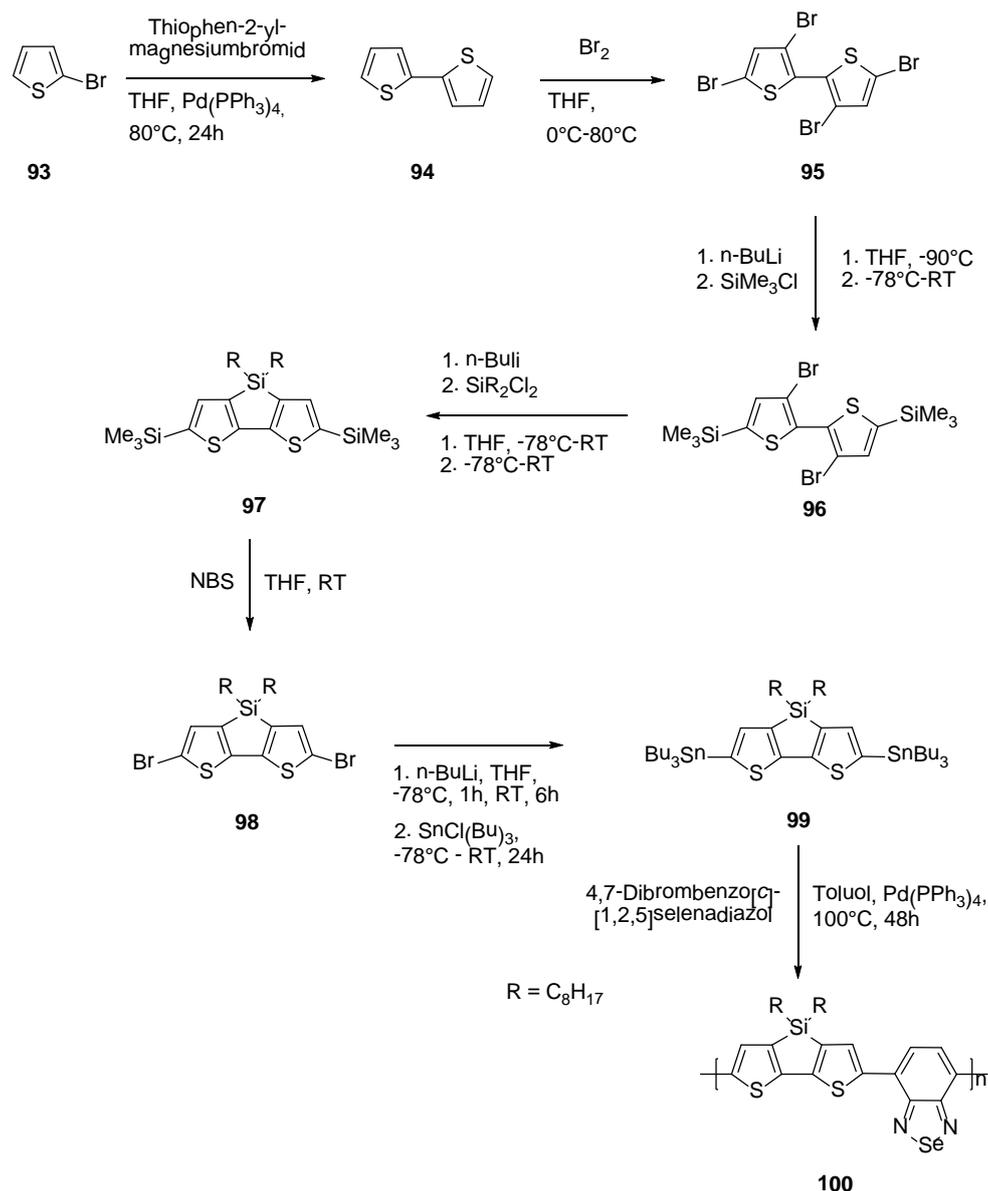


Abbildung 6.2.3: Vorgeschlagene Syntheseroute zu alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymeren aus 4,4'-Bisocetyldithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silol-Donoreinheit und Benzoselenadiazol-Akzeptoreinheit

7. Experimenteller Teil

7.1 Geräte

7.1.1 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem ARX 400 und Avance III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker unter Verwendung deuterierter organischer Lösungsmittel gemessen. Die chemische Verschiebung (δ -Werte) wird in ppm angegeben.

7.1.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wurde mit einem Varian MAT 311A Spektrometer durchgeführt. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoßionisation (EI) verwendet. Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV. Zur FD-Massen-Bestimmung wurde ein VG Instruments ZAB2-SE-FPD verwendet.

7.1.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mit einem JASCO V-550 Spektrophotometer aufgenommen. Als Lösungsmittel für die Lösungsspektren wurde Chloroform verwendet.

7.1.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen wurden mit zwei „MZ Plus linear 300 mm“ GPC-Säulen (30 bzw. 8 cm Länge, 5 μm Partikel) durchgeführt. Als Laufmittel wurden THF, Chloroform bzw. Toluol verwendet. Die Messungen liefen bei Raumtemperatur (Flussrate 1 mL/min und Konzentration des Polymers: 1,5 g/L). Zur Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards mit enger Molekularverteilung verwendet. Detektoren: Agilent G1315D DAD-Detektor und G1362 RI-Detektor.

7.1.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde mit einem CHNS-Analysator Perkin Elmer 240 B durchgeführt.

7.1.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

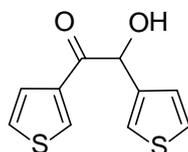
Die DSC-Spektren wurden mit einer Perkin Elmer DSC 7 (Heiz- und Kühlrate 10 K/min) aufgenommen.

7.1.7 Materialien

Die Umsetzung von sauerstoff- und hydrolyseempfindlichen Reaktionen fand unter Anwendung der Schlenktechnik unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre statt. Dünnschicht-Chromatographie wurde auf Kieselgel- bzw. Aluminiumoxid-Platten durchgeführt. Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel mit einer Korngröße von 0,06-0,2 nm und Aluminiumoxid (pH \pm 0,5) mit einer Korngröße von 0,005-0,15 nm verwendet.

7.2 Darstellung der Monomere

7.2.1 2-Hydroxy-1,2-di(thiophen-3-yl)ethanon^[24,80,109]



In einem 500 ml-Zweihalskolben werden 100 g (0,89 mol) Thiophen-3-carbaldehyd, 11,94 g (0,35 mmol) 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid und 38 ml (0,27 mol) Triethylamin in 250 ml Ethanol gelöst und 2,5 Stunden unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die

Lösung in 1 Liter Eiswasser gegeben. Der dabei ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 72,2 g (0,32 mol; 72,2 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,04 (m, 1H); 7,51 (dd, 1H); 7,32 (m, 1H); 7,28 (m, 2H); 7,00 (dd, 1H); 5,84 (m, 1H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192,4; 139,9; 138,0; 134,1; 127,2; 127,0; 126,5; 126,3; 124,1; 72,6

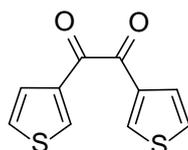
FD-Massenspektrum: m/z = 224 (M⁺)

Elementaranalyse:C₁₀H₇O₂S₂

berechnet %: C = 53,55; H = 3,59; S = 28,59

gefunden %: C = 53,59; H = 3,56; S = 28,05

7.2.2 1,2-Di(thiophen-3-yl)ethan-1,2-dion^[24,80,109]



In einem 500 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 170 g (0,68 mol) CuSO₄·5H₂O in 320 ml Pyridin und 170ml H₂O gelöst. Das Gemisch wird auf 60°C erhitzt und 80 g (0,36 mol) 3,3`-Theonin hinzugefügt. Die Temperatur wird auf 80 °C erhöht und das Gemisch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wird mit 200 ml 10%iger HCl-Lösung versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt wird per Umkristallisation aus Isopropanol erhalten.

Ausbeute: 70 g (0,31 mol; 88,3 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,35 (dd, 2H); 7,69 (dd, 2H); 7,38 (m, 2H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 185,7; 137,6; 137,3; 127,5; 126,8

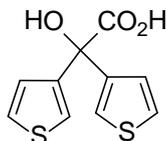
FD-Massenspektrum: m/z = 222 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₀H₆O₂S₂

berechnet %: C = 54,03; H = 2,72; O = 14,40; S = 28,85

gefunden %: C = 54,01; H = 2,48; S = 29,40

7.2.3 2,2-Di(thiophen-3-yl)essigsäure^[24,80,109]

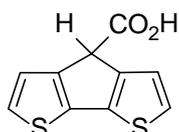


In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 25,6 g (0,46 mol) Kaliumhydroxid in 50 ml Ethanol und 50 ml Wasser gelöst. Bei Raumtemperatur werden 30,1 g (0,14 mol) 3,3'-Thenil zugegeben. Das Gemisch wird auf ca. 80 °C mit Hilfe eines auf etwa 90 °C vorgeheizten Ölbad für ca. 6 min erwärmt, bis sich die Mischung schwarzviolett verfärbt. Anschließend wird der Kolben im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Die Lösung wird durch Zugabe von konz. Salzsäure-Lösung auf pH 1 eingestellt und das Ethanol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird langsam mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung versetzt und die Phasen getrennt. Die Na₂CO₃-Phase wird mit Aktivkohle entfärbt und solange mit 10 %iger Salzsäure-Lösung versetzt, bis kein Produkt mehr ausfällt. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und in Diethylether gelöst. Die organische Phase wird vom restlichen Wasser getrennt, über

MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Aufgrund der Labilität wird das Produkt sofort weiter umgesetzt.

Ausbeute: 16,4 g (73,1 mmol; 54,0 %)

7.2.4 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-carbonsäure^[24,80,109]



16,4 g (73,1 mmol) 3,3'-Thienilsäure werden in einem 500 ml-Kolben in 450 ml Benzol gelöst und in einem Eisbad abgekühlt. 45 g (337 mmol) Aluminiumtrichlorid werden schnell gemörsert und unter Rühren in die stark gerührte Lösung zugegeben. Das Gemisch wird für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Die Suspension wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt und 150 ml 4N HCl-Lösung vorsichtig zugegeben. Das Gemisch wird mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird mit Aktivkohle entfärbt, über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird aus Diisopropylether umkristallisiert.

Ausbeute: 9,8 g (44,1 mmol; 60,3 %)

¹H-NMR (600MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 7,41 (d, 2H, Ar-H); 7,28 (d, 2H, Ar-H); 4,79 (s, 1H, C-H)

¹³C-NMR (100MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 170,7; 149,7; 139,7; 126,9; 125,3; 50,5

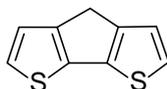
FD-Massenspektrum: m/z = 222,98 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₀H₆O₂S₂

berechnet %: C = 54,03; H = 2,72; S = 28,85

gefunden %: C = 54,53; H = 2,60; S = 28,64

7.2.5 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen^[24,80,109]



In einem 100 ml-Schlenkkolben werden 20 g (0,90 mol) 4*H*-Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-4-carboxylsäure und 4,57 g (71,9 mmol) Kupfer-Pulver in 100 ml frisch destilliertem Chinolin vorgelegt und in einem Metallbad für 45 Minuten bei 245 °C erhitzt. Die Suspension wird abgekühlt und auf ein Gemisch aus Eis und konz. Salzsäure-Lösung geschüttet, mit Diethylether versetzt und abfiltriert. Die organische Phase wird mit 10%iger Salzsäure-Lösung und gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, mit Aktivkohle entfärbt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluent aufgereinigt. Das Produkt wird anschließend aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 11,2 g (61,2 mmol; 69,8 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,21 (d, 2H, Ar-H), 7,12 (d, 2h, Ar-H); 3,56 (s, 2H, -CH₂)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149,6; 138,6; 124,4; 122,8; 31,7

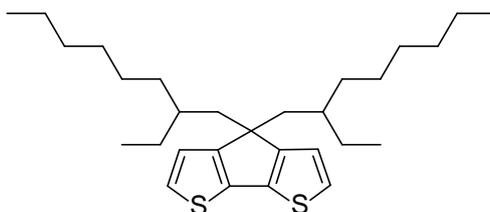
FD-Massenspektrum: *m/z* = 179 (M⁺)

Elementaranalyse: C₉H₆S₂

berechnet %: C = 60,63; H = 3,39; S = 35,97

gefunden %: C = 60,80; H = 3,56; S = 34,95

7.2.6 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen^[24,80,109]



10 g (56,1 mmol) 4H-Cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen, 135 mg (0,8 mmol) Kaliumjodid und 7,64 g (0,14 mol) Kaliumhydroxid werden unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre in einem 250 ml-Schlenkkolben in 50 ml DMSO vorgelegt. 17,55 g (56,1 mmol) 2-Ethylhexylbromid werden mittels einer Kanüle zugegeben. Die Lösung wird für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch in Wasser gegeben und mit Di(*tert*-butyl)ether mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel abdestilliert. Per Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent wird das Produkt aufgereinigt.

Ausbeute: 17,21g (42,7mmol; 76,2 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,11 (d, 2H, Ar-H); 6,93 (m, 2H, Ar-H); 1,82-1,92 (m, 4H); 0,76-1,02 (m, 18H); 0,76 (q, 6H); 0,57-0,64 (m, 6H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 157,6; 136,8; 124,0; 122,8; 53,3; 43,3; 35,1; 34,2; 28,6; 27,3; 22,8; 14,0; 10,6

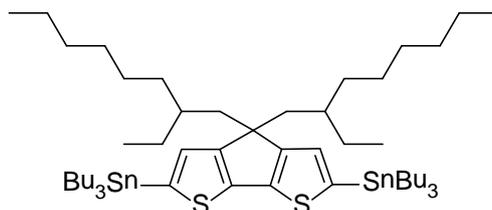
FD-Massenspektrum: m/z = 402 (M⁺)

Elementaranalyse: C₂₅H₃₈S₂

berechnet %: C = 74,56; H = 9,51; S = 15,93

gefunden %: C = 74,38; H = 9,92; S = 15,64

7.2.7 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen^[24,80,106]



10 g (24,8 mmol) 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen werden in einem 250ml-Schlenkkolben unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre in 100 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. 61,51 ml n-Butyllithium (1,6M, 98,4 mmol) werden langsam zugegeben und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird noch für 30 Minuten bei -78 °C und dann für 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird wieder auf -78 °C abgekühlt und 32,33 g (95,2 mmol) Tributylstannylchlorid zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser geschüttet und mehrfach mit Di(tert-butyl)ether extrahiert. Die vereinte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird in wenig Toluol gelöst und über Aluminiumoxid, das zuvor mit Triethylamin deaktiviert wurde, filtriert (Eluent: Toluol). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt getrocknet. In wenig Hexan gelöst, wird das Rohprodukt wieder über Aluminiumoxid, das zuvor mit Triethylamin deaktiviert wurde, filtriert (Eluent: Hexan). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt getrocknet.

Ausbeute: 23,1 g (23,6 mol; 94,9 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6,92 (t, 2H, Ar-H); 1,80-1,88 (m, 4H); 1,52-1,58 (m, 12H); 1,30-1,35 (m, 12H); 1,03-1,13 (m, 12H); 0,86-0,99 (m, 34H); 0,72-0,77 (m, 6H); 0,60 (m, 8H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 159,8; 142,8; 135,4; 130,8; 52,3; 43,5; 35,2; 34,7; 29,3; 29,0; 27,7; 27,6; 23,1; 14,5; 14,1; 11,2; 11,1

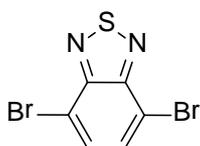
FD-Massenspektrum: $m/z = 980,41$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_{49}H_{90}S_2Sn_2$

berechnet %: C = 60,01; H = 9,25; S = 6,54

gefunden %: C = 60,21; H = 10,05; S = 6,92

7.2.8 4,7-Dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazol^[35,108-109]



20 g (146,9 mmol) Benzo[c][1,2,5]thiadiazol werden in 100 ml 48 %iger HBr-Lösung gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Unter starkem Rühren werden 22,6 ml (0,44 mol) Brom langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird für 3 weitere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird heiß abfiltriert, dann abgekühlt, nochmals abfiltriert und der Feststoff mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 32,5 g (110,6 mmol; 75,3 %)

¹H-NMR (400MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ [ppm] = 7,74 (s, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ [ppm] = 153,2; 132,7; 114,1

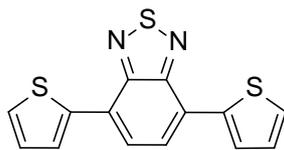
FD-Massenspektrum: $m/z = 294$ (M^+)

Elementaranalyse: $C_6H_2Br_2N_2$

berechnet %: C = 24,51; H = 0,68; N = 9,53; S = 10,91

gefunden %: C = 24,80; H = 0,89; N = 9,74; S = 11,13

7.2.9 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol^[109]



5 g (17,0 mmol) 4,7-Dibrombenzo-2,1,3-thiadiazol, 12,73 g (37,5 mmol) 2-Tributylstannylthiophen und 200 mg (0,17 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphin-palladium werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einem 250 ml-Zweihalskolben in 100 ml THF gelöst und bei 80 °C für 48 h erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Chloroform geschüttet und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Per Säulenchromatographie mit Toluol/Hexan (1:4, v:v) als Eluent wird das Produkt aufgereinigt.

Ausbeute: 2,30 g (7,7 mmol; 45,0 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,08 (d, 2H, Ar-H); 7,82 (s, 2H, Ar-H); 7,45 (d, 2H, Ar-H); 7,20 (t, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152,8; 139,5; 128,4; 127,9; 127,3; 126,1; 126,1

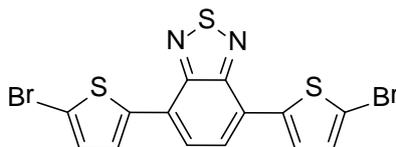
FD-Massenspektrum: m/z = 300 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₄H₈N₂S₃

berechnet %: C = 55,97; H = 2,68; N = 9,32; S = 32,02

gefunden %: C = 56,09; H = 2,40; N = 9,38; S = 32,33

7.2.10 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol^[109]



1,50 g (5,0 mmol) 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol werden unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre in 75 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. 1,96 g (11,0 mmol) N-Bromsuccinimid in 50 ml THF werden unter Lichtausschluss langsam zugetropft. Die Lösung wird für weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird für 4 Tage bei Raumtemperatur weitergerührt. Die rote Lösung wird in Eiswasser geschüttet und abfiltriert. Der rote Feststoff wird solange mit Ethylacetat gewaschen, bis keine Färbung des Lösemittels mehr zu beobachten ist. Der Rückstand im Filter wird in warmen THF gelöst, filtriert und eingeeengt. Das Produkt wird per Umkristallisation aus Chloroform aufgereinigt.

Ausbeute: 2,04 g (4,5 mmol; 89,2 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,81 (d, 2H, Ar-H); 7,78 (s, 2H, Ar-H); 7,17 (d, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152,5; 141,0; 131,1; 127,7; 125,8; 125,4; 115,1

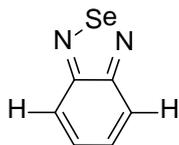
FD-Massenspektrum: m/z = 458 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₄H₆Br₂N₂S₃

berechnet %: C = 36,70; H = 1,32; N = 6,11; S = 20,99

gefunden %: C = 36,98; H = 1,42; N = 6,26; S = 21,67

7.2.11 Benzo[c][1,2,5]selenadiazol^[82]



1,08 g (8,4 mmol) o-Phenylendiamin werden in 10 ml Ethanol vorgelegt und zum leichten Sieden erhitzt. Eine Lösung bestehend aus 1,22 g (11,0 mmol) Selendioxid und 5 ml Wasser, die zuvor gefiltert wurde, wird zugegeben und 10 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird dann abgekühlt und das ausgefallene Produkt abgesaugt.

Ausbeute: 1,54g (8,4 mmol; 84,2 %)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,80-7,82 (dd, 2H, Ar-H); 7,44-7,47 (dd, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 160,7; 129,9; 123,7

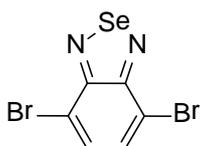
FD-Massenspektrum: m/z = 184 (M⁺)

Elementaranalyse: C₆H₆N₂Se

berechnet %: C = 38,94; H = 3,27; N = 15,14

gefunden %: C = 38,23; H = 2,95; N = 15,51

7.2.12 4,7-Dibrombenzo[c][1,2,5]selenadiazol^[81-82]



700 mg (3,8 mmol) 2,1,3-Benzoselenadiazol und 1,19 g (3,8 mmol) Silbersulfat werden in 20 ml konz. Schwefelsäure vorgelegt. 1,22 g (7,6 mmol) Brom werden zugegeben und die Reaktionsmischung für 1,25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann abfiltriert und das Filtrat in eine Eislösung (250 ml) geschüttet. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 1,12 g (3,3 mol; 85,9 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,66 (s, 2H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 157,6; 132,4; 116,8

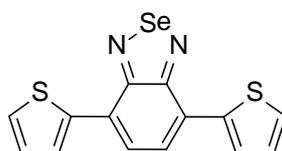
FD-Massenspektrum: $m/z = 342$ (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{Se}$

berechnet %: C = 21,14; H = 0,59; N = 8,22

gefunden %: C = 21,23; H = 0,89; N = 8,44

7.2.13 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol^[19,109]



1 g (2,9 mmol) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzoselenadiazol, 2,50 g (6,5 mmol) 2-Tributylstannylthiophen und 200 mg (0,2 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 75 ml Toluol gelöst und 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser geschüttet und mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat

getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Dichlormethan (7:3, v:v) als Eluent aufgereinigt.

Ausbeute: 817 mg (2,4 mmol; 80,2 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,03 (d, 2H, Ar-H); 7,79 (s, 2H, Ar-H), 7,49 (d, 2H, Ar-H); 7,22 (t, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 158,3; 139,9; 128,2; 127,8; 127,6; 127,6; 126,3

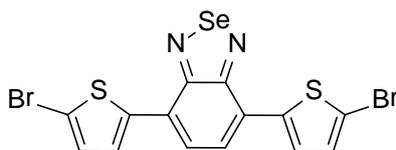
FD-Massenspektrum: m/z = 348 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₄H₈N₂S₂Se

berechnet %: C = 48,41; H = 2,32; N = 8,07; S = 18,46

gefunden %: C = 48,69; H = 2,62; N = 7,60; S = 17,84

7.2.14 4,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol^[19,109]



600 mg (1,7 mmol) 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol werden in 50 ml THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. 630 mg (3,5 mmol) N-Bromsuccinimid in 30 ml THF werden langsam zugetropft und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Dichlormethan (7:3, v:v) als Eluent aufgereinigt.

Ausbeute: 536 mg (1,1 mmol; 61,4 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,72 (d, 2H, Ar-H); 7,71 (s, 2H, Ar-H); 7,15 (d, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 158,0; 141,3; 130,8; 127,4; 125,5; 120,6; 115,5

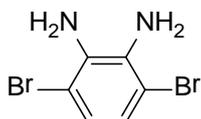
FD-Massenspektrum: m/z = 505 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₄H₆Br₂N₂S₂Se

berechnet %: C = 33,29; H = 1,20; N = 5,55; S = 12,70

gefunden %: C = 33,47; H = 1,44; N = 5,56; S = 13,82

7.2.15 3,6-Dibromobenzol-1,2-diamin^[35,109]



3 g (10,2 mmol) 4,7-Dibrombenzo-2,1,3-thiadiazol werden in 80 ml Ethanol gelöst und auf -10 °C abgekühlt. 1,85 g (48,9 mmol) Natriumborhydrid werden langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, Wasser zugegeben und mit Di(tert-butyl)ether mehrfach extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Per Säulenchromatographie mit Dichlormethan als Eluent wird das Produkt aufgereinigt.

Ausbeute: 2,21 g (8,3 mmol; 81,4 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6,84 (s, 2H, Ar-H); 3,88 (s, 4H, -NH₂)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 133,7; 123,2; 109,7

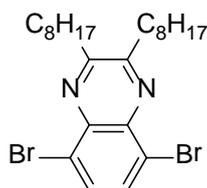
FD-Massenspektrum: m/z = 266 (M⁺)

Elementaranalyse: C₆H₆Br₂N₂

berechnet %: C = 27,10; H = 2,27; N = 10,53

gefunden %: C = 27,82; H = 2,25; N = 10,44

7.2.16 5,8-Dibrom-2,3-dioctyl-2,3-dihydrochinoxalin^[35,109]



1,5 g (5,6 mmol) 3,6-Dibrombenzol-1,2-diamin und 1,59 g (5,6 mmol) Octadecan-1,2-dion werden unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre in einem 100 ml-Einhalskolben in 30 ml Essigsäure für 18 Stunden bei 130 °C erhitzt. Der nach dem Kühlen ausgefallene Niederschlag wieder abfiltriert und aus Essigsäure umkristallisiert.

Ausbeute: 1,95 g (3,8 mmol; 67,5 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,83 (s, 2H, Ar-H); 3,06 (t, 4H); 1,92 (m, 4H); 1,45-1,51 (m, 4H); 1,26-1,42 (m, 16H); 0,89 (t, 6H)

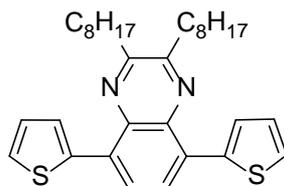
¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 158,6; 139,4; 132,2; 123,7; 35,0; 32,2; 29,8; 29,8; 29,6; 27,8; 23,0; 14,6

FD-Massenspektrum: m/z = 512 (M⁺)

Elementaranalyse: C₂₄H₃₈Br₂N₂

berechnet %: C = 56,04; H = 7,45; N = 5,45

gefunden %: C = 56,13; H = 7,77; N = 5,43

7.2.17 2,3-Dioctyl-5,8-di(thiophen-2-yl)-2,3-dihydrochinoxalin^[35,109]

1,5 g (2,92 mmol) 5,8-Dibrom-2,3-dioctyl-2,3-dihydrochinoxalin, 2,30 g (5,9 mmol) 2-Tributylstannylthiophen und 200 mg (0,2 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium werden unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einem 250 ml-Zweihalskolben in 100 ml THF gelöst und bei 80 °C für 24 h erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Chloroform geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Per Säulenchromatographie mit Chloroform/Hexan (1:5, v:v) als Eluent wird das Produkt aufgereinigt.

Ausbeute: 1,11 g (2,1 mmol; 72,4 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,03 (s, 2H, Ar-H); 7,84 (d, 2H, Ar-H); 7,49 (d, 2H, Ar-H); 7,17 (dd, 2H, Ar-H); 3,07 (t, 4H); 2,01 (m, 4H); 1,48 (m, 4H); 1,41 (m, 4H); 1,26-1,33 (m, 14H); 0,88 (t, 6H)

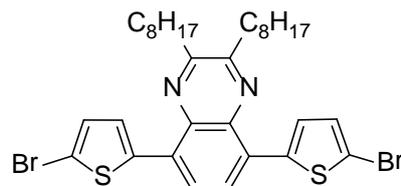
¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 155,9; 139,2; 137,4; 131,0; 128,9; 126,9; 126,5; 126,1; 120,6; 35,2; 32,2; 29,9; 29,6; 28,2; 23,1; 14,6

FD-Massenspektrum: m/z = 520,27 (M⁺)

Elementaranalyse: C₃₂H₄₄N₂S₂

berechnet %: C = 73,79; H = 8,52; N = 5,38; S = 12,31

gefunden %: C = 74,06; H = 8,13; N = 5,58; S = 12,86

7.2.18 5,8-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dioctyl-2,3-dihydro-chinoxalin^[35,109]

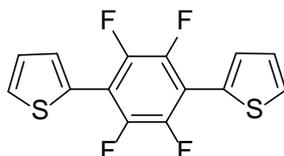
1 g (1,9 mmol) 2,3-Dioctyl-5,8-di(thiophen-2-yl)-2,3-dihydrochinoxalin werden in 50 ml THF unter Argon-Schutzgasatmosphäre gelöst und auf -78 °C abgekühlt. 700 mg (3,9 mmol) N-Bromsuccinimid in 30 ml THF werden langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Per Säulenchromatographie mit Chloroform/Hexan (1:5, v:v) als Eluent wird das Produkt aufgereinigt.

Ausbeute: 950 mg (1,4 mmol; 72,8 %)**¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7,93 (s, 2H, Ar-H); 7,49 (d, 2H, Ar-H); 7,10 (d, 2H, Ar-H); 3,03 (t, 4H); 1,98 (m, 4H); 1,47 (m, 4H); 1,42 (m, 4H); 1,27-1,35 (m, 14H); 0,87 (t, 6H)**¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 156,3; 140,0; 136,6; 130,3; 129,3; 125,4; 124,7; 120,6; 117,1; 35,3; 32,3; 29,9; 29,8; 29,5; 28,2; 23,1; 14,6**FD-Massenspektrum:** m/z = 678,08 (M⁺)

Elementaranalyse: C₃₂H₄₂Br₂N₂S₂

berechnet %: C = 56,64; H = 6,24; N = 4,13; S = 9,45

gefunden %: C = 57,76; H = 6,10; N = 4,06; S = 9,94

7.2.19 1,4-Bis(thiophen-2-yl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol

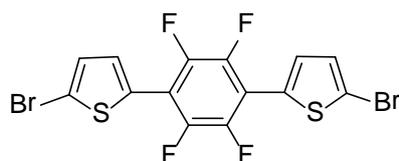
2 g (6,5 mmol) 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetrafluorbenzol, 4,86 g (12,6 mmol) 2-Tributylstannylthiophen und 200 mg (0,2 mmol) Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium werden in 75 ml Toluol gelöst und 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird Wasser geschüttet und mit Diethylether mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent aufgereinigt und aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,25 mg (4,0 mmol; 61,2 %)**¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 7,70 (d, 2H, Ar-H); 7,61 (d, 2H, Ar-H); 7,25 (t, 2H, Ar-H)**¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃):** δ [ppm] = 130,5; 130,5; 130,5; 128,6; 128,0; 127,6**FD-Massenspektrum:** m/z = 314 (M⁺)**Elementaranalyse:** C₁₄H₆F₄S₂

berechnet %: C = 53,50; H = 1,92; S = 20,40

gefunden %: C = 53,55; H = 1,30; S = 20,75

7.2.20 1,4-Bis(5-bromthiophen-2yl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol



735 mg (2,34 mmol) 1,4-Bis(thiophen-2yl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol werden in 40 ml THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. 3,75 ml (6,0 mmol, 1,6 M in Hexan) n-Butyllithium werden langsam zugetropft und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird für 30 Minuten bei -78 °C und dann 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird wieder auf -78 °C abgekühlt. 1,12 g (7,02 mmol) Brom werden langsam zugetropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent aufgereinigt und aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 522 mg (11,1 mmol; 47,3 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,41 (d, 2H, Ar-H); 7,17 (d, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131,0; 131,0; 131,0; 130,7; 129,6; 116,6

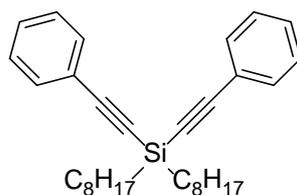
FD-Massenspektrum: m/z = 472 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₄H₄Br₂F₄S₂

berechnet %: C = 35,62; H = 0,85; S = 13,58

gefunden %: C = 36,21; H = 0,83; S = 14,44

7.2.21 Dioctylbis(phenylethynyl)silan^[86]



6,54 g (64 mmol) Phenylacetylen werden in einem 200 ml-Schlenkcolben in 50 ml THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. 40 ml (64 mmol) n-Butyllithium werden langsam zugegeben und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird noch für 1 Stunde bei -78 °C und dann für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird wieder auf -78 °C abgekühlt und 9,92 g (30,5 mmol) Dioctyldichlorsilan zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird in Wasser geschüttelt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinte organische Fraktion wird über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Per Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent wird das Produkt aufgereinigt.

Ausbeute: 12,54 g (27,5 mmol; 90,1 %)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,10-7,15 (m, 6H, Ar-H); 6,90-6,92 (m, 4H, Ar-H); 1,45-1,53 (m, 4H); 1,34-1,39 (m, 4H); 1,22-1,30 (m, 16H); 0,96-1,00 (m, 4H); 0,84-0,87 (m, 4H)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 157,0; 137,4; 129,3; 127,8; 127,6; 122,3; 33,3; 32,2; 29,5; 29,5; 23,2; 23,0; 14,5; 10,0

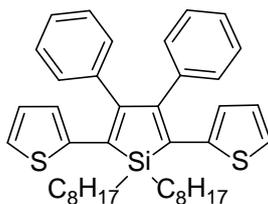
FD-Massenspektrum: m/z = 456 (M⁺)

Elementaranalyse: C₃₂H₄₄Si

berechnet %: C = 84,14; H = 9,71

gefunden %: C = 84,07; H = 11,69

7.2.22 1,1-Dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-silol^[85-86]



5 g (39,0 mmol) Naphthalin und 270 mg (38,9 mmol) Lithium werden in einem 100ml-Schlenkkolben unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre vorgelegt und in 50 ml THF eingebracht. Die Mischung wird für 5 Stunden gerührt und dann 4,45 g (9,7 mmol) Dioctylbis(phenylethynyl)silan in 10 ml THF tropfenweise zugegeben. Nach 10 min Rühren wird die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 5,75 g (19,5 mmol) Triphenylchlorsilan in 25 ml THF langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 10 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 20 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. 5,42 g (39,8 mmol) ZnCl_2 werden zugegeben und die Lösung mit 25 ml THF verdünnt. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur werden 5 g 2-Bromthiophen und 250 mg (0,4 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid zugegeben und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 250 ml Wasser geschüttet und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinte organische Fraktion wird über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Per Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent wird das Produkt aufgereinigt.

Ausbeute: 4,21 g (6,7 mmol; 69,2 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,13 (m, 6H, Ar-H); 6,98 (d, 2H, Ar-H); 6,92 (d, 4H, Ar-H); 6,85 (t, 2H, Ar-H); 6,82 (d, 2H, Ar-H); 1,43 (m, 4H); 1,29 (m, 4H); 1,13-1,22 (m, 20H); 0,82 (t, 6H)

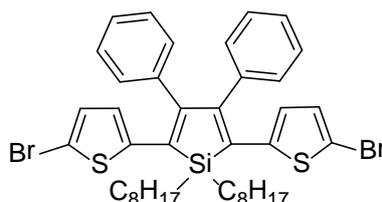
$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 154,0; 143,6; 139,6; 130,7; 129,9; 128,7; 127,3; 127,2; 126,6; 125,7; 33,1; 32,2; 29,5; 29,5; 23,9; 23,0; 14,5; 14,1

FD-Massenspektrum: $m/z = 623$ (M^+)

Elementaranalyse: C₄₀H₅₀S₂Si

berechnet %: C = 77,11; H = 8,09; S = 10,29

gefunden %: C = 77,43; H = 8,57; S = 10,53

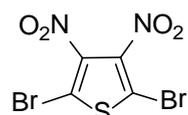
7.2.23 2,5-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-1,1-dioctyl-3,4-diphenyl-1H-silol

4,90 g (7,9 mmol) 1,1-Dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-silol werden in 100 ml THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. 2,8 g (15,7 mmol) NBS in 50 ml THF werden langsam zugetropft und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird für 4 Stunden bei -78 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 250 ml Wasser geschüttet und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinte organische Fraktion wird über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Per Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent wird das Produkt aufgereinigt.

Ausbeute: 3,50 g (4,5 mmol; 57,0%)**¹H-NMR (400MHz, THF):** δ [ppm] = 7,17 (m, 6H, Ar-H); 6,95 (dd, 4H, Ar-H); 6,89 (d, 2H, Ar-H); 6,80 (d, 2H, Ar-H); 1,52 (m, 4H); 1,22-1,42 (m, 24H); 0,89 (t, 6H)**¹³C-NMR (100MHz, THF):** δ [ppm] = 155,1; 145,6; 139,5; 131,4; 130,2; 129,8; 129,4; 128,4; 128,3; 113,7; 33,5; 32,7; 30,5; 30,0; 25,2; 24,3; 14,6; 14,3**FD-Massenspektrum:** m/z = 780,13 (M⁺)**Elementaranalyse:** C₄₀H₄₈Br₂S₂Si

berechnet %: C = 61,53; H = 6,20; Br = 20,47; S = 8,21;
Si = 3,60
gefunden %: C = 61,41; H = 5,99; Br = 20,86; S = 8,34

7.2.24 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen^[87]



In einem 1-Liter Einhalskolben werden 330 ml konz. Schwefelsäure und 110 ml rauchende Salpetersäure vorgelegt und in einem Eisbad abgekühlt. 120 g (49,6 mmol) 2,5-Dibromthiophen werden derart zugetropft, dass die Innentemperatur 20 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 800 g Eis gegossen und das dabei ausfallende Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 72 g (21,7 mmol; 43,7 %)

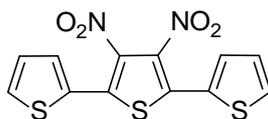
¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 159,5; 113,3

FD-Massenspektrum: m/z = 332 (M⁺)

Elementaranalyse: C₄Br₂N₂O₄S

berechnet %: C = 14,47; N = 8,44; S = 9,66
gefunden %: C = 14,59; N = 8,60; S = 10,14

7.2.25 2,5-Bis(thiophen-2-yl)-3,4-dinitrothiophen^[20,88]



In einem 250 ml-Schlenkkolben werden unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre 16 g (48,2 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen, 45 g (116 mmol) 2-Tributylstannylthiophen, 350 mg (6,0 mmol) Kaliumfluorid und 250 mg (0,4 mmol) Pd(PPh₃)Cl₂ in 100 ml trockenem THF gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden bei 80 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch in Wasser geschüttet und mit Diethylether extrahiert. Die vereinte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Chloroform (7:3, v:v) als Eluent aufgereinigt.

Ausbeute: 12,5 g (36,9 mmol; 76,6 %)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,66 (d, 2H, Ar-H); 7,56 (d, 2H, Ar-H); 7,20 (dd, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 135,8; 134,6; 131,9; 131,6; 128,9; 128,1

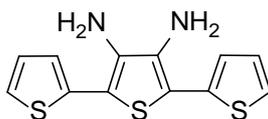
FD-Massenspektrum: m/z = 338 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₂H₆N₂O₄S₃

berechnet %: C = 42,59; H = 1,79; N = 8,28; S = 28,43

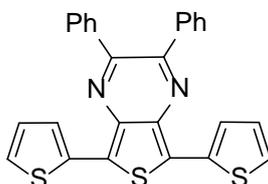
gefunden %: C = 42,26; H = 1,89; N = 8,31; S = 28,17

7.2.26 2,5-Bis(thiophen-2-yl)-3,4-diaminothiophen^[20,88]



1,35 g (4,0 mmol) 2,5-Bis(2-thienyl)-3,4-dinitrothiophen wurden in einem 250ml-Einhalskolben in 50 ml Ethanol und 35 ml konz. Salzsäure vorgelegt. 34,3 g (152 mmol) Zinn(II)-chloriddihydrat wurden portionsweise zugegeben und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit halbkonz. Natriumhydroxid-Lösung basisch gestellt und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe weiter umgesetzt.

7.2.27 2,3-Diphenyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin^[20,88]



250 mg (0,9 mmol) 2,5-Bis(thiophen-2-yl)-3,4-diaminothiophen und 400 mg (1,9 mmol) Benzil werden in 50 ml Methanol gelöst und unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre für 2 Stunden bei 70 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird vom Lösemittel befreit und per Säulenchromatographie mit Hexan/Dichlormethan (v:v, 6:4) aufgereinigt.

Ausbeute: 294 mg (0,7 mmol; 72,3 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,73 (dd, 2H, Ar-H); 7,60 (dd, 4H, Ar-H); 7,41 (d, 2H, Ar-H); 7,39 (d, 2H, Ar-H); 7,35 (t, 4H, Ar-H); 7,14 (dd, 2H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,2; 139,3; 137,9; 134,9; 130,3; 129,3; 128,3; 127,7; 126,9; 125,4; 125,3

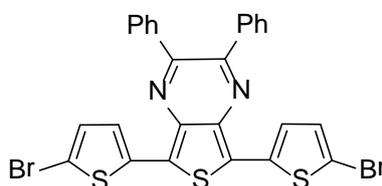
FD-Massenspektrum: $m/z = 452$ (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3$

berechnet %: C = 68,99; H = 3,56; N = 6,19; S = 21,25

gefunden %: C = 69,23; H = 2,93; N = 6,18; S = 19,76

7.2.28 5,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin^[109]



1,25 g (2,8 mmol) 2,3-Diphenyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin werden in 75 ml THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. 983 mg (5,5 mmol) NBS in 50 ml THF werden langsam zugetropft und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser aufgenommen und mit Chloroform mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Chloroform (v:v, 7:3) als Eluentengemisch aufgereinigt.

Ausbeute: 850 mg (1,4 mmol; 50,4 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,58 (d, 4H, Ar-H); 7,39-7,44 (m, 8H, Ar-H); 7,12 (d, 2H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153,7; 139,0; 137,9; 136,3; 130,4; 130,3; 129,5; 128,4; 124,8; 124,6; 114,9

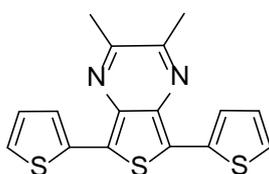
FD-Massenspektrum: $m/z = 610 (M^+)$

Elementaranalyse: $C_{26}H_{14}Br_2N_2S_3$

berechnet %: C = 51,16; H = 2,31; N = 4,59; S = 15,76

gefunden %: C = 51,83; H = 2,51; N = 4,77; S = 15,36

7.2.29 2,3-Dimethyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin^[20,88]



250 mg (0,9 mmol) Terthiophendiamin und 250 mg (2,9 mmol) 2.3-Butandion werden in 50 ml Methanol gelöst und unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre für 2 Stunden bei 70 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird vom Lösemittel befreit und per Säulenchromatographie mit Hexan/Dichlormethan (v:v, 6:4) aufgereinigt.

Ausbeute: 294 mg (0,7 mmol; 72,3%)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,57 (d, 2H, Ar-H); 7,30 (dd, 2H, Ar-H); 7,04 (dd, 2H, Ar-H); 2,58 (s, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 154,0; 138,3; 135,0; 127,8; 126,5; 124,9; 123,9; 24,1

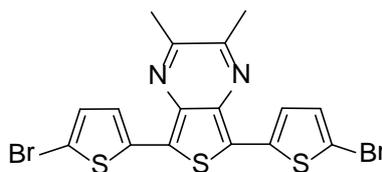
FD-Massenspektrum: $m/z = 328 (M^+)$

Elementaranalyse: $C_{16}H_{12}N_2S_3$

berechnet %: C = 58,50; H = 3,68; N = 8,53; S = 29,29

gefunden %: C = 57,98; H = 3,85; N = 8,62; S = 29,01

7.2.30 5,7-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,3-dimethylthieno[3,4-b]pyrazin^[109]



1,25 g (3,8 mmol) 2,3-Diphenyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin werden in 75 ml THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. 1,30 g (7,3 mmol) NBS in 50 ml THF werden langsam zugetropft und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser aufgenommen und mit Chloroform mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Chloroform (v:v, 7:3) als Eluentengemisch aufgereinigt.

Ausbeute: 1,2 g (2,5 mmol; 64,8%)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,03 (d, 2H, Ar-H); 6,92 (d, 2H, Ar-H); 2,56 (s, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 154,5; 138,2; 136,3; 130,2; 127,5; 124,2; 114,3; 24,0

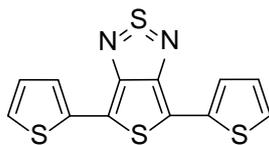
FD-Massenspektrum: m/z = 486 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₆H₁₀Br₂N₂S₃

berechnet %: C = 39,52; H = 2,07; N = 5,76; S = 19,78

gefunden %: C = 39,54; H = 1,70; N = 5,76; S = 19,81

7.2.31 4,6-Bis(thiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol^[36]



1,67 g (6,0 mmol) 3',4'-Diamino-2,2',5',2''-terthiophen, 1,6 g (11,5 mmol) Thionylanilin und 4,5 g (41 mmol) Chlortrimethylsilan werden in 30 ml Pyridin gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird in 400 ml Dichlormethan geschüttet und mit 1N HCl gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird durch Umkristallisation aus Hexan erhalten.

Ausbeute: 1,30 g (4,2 mmol; 70,7 %)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,55 (d, 2H, Ar-H); 7,28 (d, 2H, Ar-H); 7,06 (t, 2H, Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 156,7; 135,2; 128,5; 125,8; 125,0; 112,9

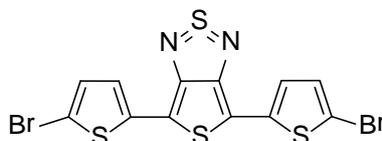
FD-Massenspektrum: m/z = 306 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₂H₆N₂S₄

berechnet %: C = 47,03; H = 1,97; N = 9,14; S = 41,85

gefunden %: C = 47,33; H = 2,19; N = 9,21; S = 41,20

7.2.32 4,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol^[109]



1,20 g (3,9 mmol) Thiadiazol werden in 100 ml THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. 1,45 g (8,1 mmol) NBS in 60 ml THF werden langsam zugetropft und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser aufgenommen und mit Chloroform mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Chloroform (v:v, 7:3) als Eluentengemisch aufgereinigt.

Ausbeute: 800 mg (1,7 mmol; 44,0 %)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,32 (d, 2H, Ar-H); 7,08 (d, 2H,Ar-H)

¹³C-NMR (100MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 156,7; 131,5; 129,4; 124,8; 123,2; 113,4

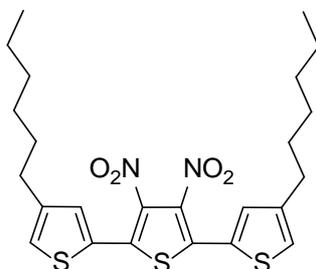
FD-Massenspektrum: m/z = 464 (M⁺)

Elementaranalyse: C₁₂H₄Br₂N₂S₄

berechnet %: C = 31,05; H = 0,87; N = 6,03; S = 27,63

gefunden %: C = 30,90; H = 1,11; N = 6,20; S = 27,78

7.2.33 2,5-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-3,4-dinitrothiophen^[20]



5 g (29,7 mmol) 3-Hexylthiophen werden unter Inertgas-Bedingungen in 75 ml THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. 18,8 ml (29,6 mmol) tert-Buthylether werden

langsam mittels einer Kanüle zugetropft und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird für 45 Minuten bei -78 °C und dann für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird wieder auf -78 °C abgekühlt und 10,1 g (29,7 mmol) Tributylstannylchlorid zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf -30 °C abgekühlt und 20 g (60,3 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-dinitrothiophen und 250 mg (0,2 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben und für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser aufgenommen und mit Chloroform mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Chloroform (v:v, 7:3) als Eluentengemisch aufgereinigt.

Ausbeute: 7,75 g (15,3 mmol; 51,5 %)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,38 (s, 2H, Ar-H); 7,24 (s, 2h, Ar-H); 2,63 (t, 4H, -CH₂); 1,63 (m, 4H, -CH₂); 1,31-1,37 (m, 12H, -CH₂); 0,90-0,95 (t, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 145,3; 135,5; 134,8; 132,8; 127,8; 126,8; 31,9; 30,6; 29,2; 27,1; 22,9; 14,5

FD-Massenspektrum: m/z = 506 (M⁺)

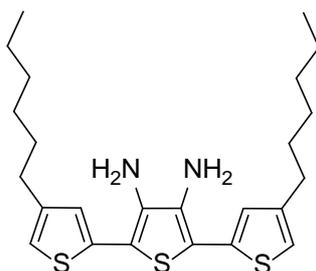
Elementaranalyse: C₂₄H₃₀N₂O₄S₃

berechnet %: C = 56,89; H = 5,97; N = 5,53; O = 12,63;

S = 18,98

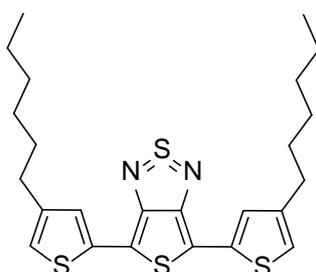
gefunden %: C = 57,02; H = 6,24; N = 5,61; O = 12,39

7.2.34 2,5-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-3,4-diaminothiophen^[20]



3 g (5,9 mmol) 2,5-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-3,4-dinitrothiophen werden in einem Eisbad in 50 ml Ethanol und 35 ml konz. Salzsäure vorgelegt. 12 g (63,3 mmol) Zinn(II)chlorid werden portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit halbkonz. Natriumhydroxid-Lösung basisch gestellt und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe weiter umgesetzt.

7.2.35 4,6-Bis(4-Hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol^[36]



2,5-Bis(4-hexylthiophen-2-yl)-3,4-diaminothiophen wird in 75 ml Pyridin vorgelegt. 1,75 g (12,6 mmol) Thionylanilin und 1,4 g (12,9 mmol) Trimethylchlorsilan werden per Kanüle zugespritzt und das Reaktionsgemisch für 2 Stunden gerührt. Die Lösung wird dann mit halbkonzentrierter Salzsäure im Eisbad sauer gestellt und mit Chloroform mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt

wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Chloroform (v:v, 8:2) als Eluentengemisch aufgereinigt.

Ausbeute: 1,35 g (2,8 mmol; 48,0 %)

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,40 (s, 2H, Ar-H); 6,94 (s, 2h, Ar-H); 2,61-2,65 (t, 4H, -CH₂); 1,66 (m, 4H, -CH₂); 1,34 (m, 12H, -CH₂); 0,91 (t, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 156,4; 145,1; 134,8; 125,9; 125,1; 112,7; 32,0; 30,8; 30,7; 29,3; 23,0; 14,5

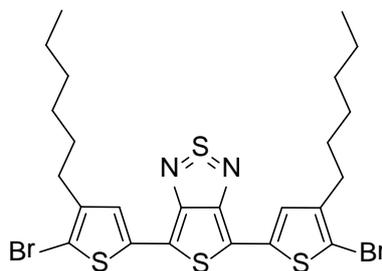
FD-Massenspektrum: m/z = 474 (M⁺)

Elementaranalyse: C₂₄H₃₀N₂S₄

berechnet %: C = 60,72; H = 6,37; N = 5,90; S = 27,02

gefunden %: C = 60,97; H = 6,88; N = 5,83; S = 26,74

7.2.36 4,6-Bis(5-Brom-4-Hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol^[109]



1 g (2,1 mmol) 4,6-Bis(4-Hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol werden in 100 ml THF vorgelegt und auf -78 °C abgekühlt. 750 mg (4,2 mmol) NBS in 50 ml THF werden langsam zugetropft und die Temperatur konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung

wird das Reaktionsgemisch in 200 ml Wasser aufgenommen und mit Chloroform mehrfach extrahiert. Die vereinte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird per Säulenchromatographie mit Hexan/Chloroform (v:v, 8:2) als Eluentengemisch aufgereinigt.

Ausbeute: 1,10 g (1,7 mmol; 82,6 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,16 (s, 2h, Ar-H); 2,56 (t, 4H, $-\text{CH}_2$); 1,62 (m, 4H, $-\text{CH}_2$); 1,33-1,43 (m, 12H, $-\text{CH}_2$); 0,92 (t, 6H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 156,3; 143,8; 134,6; 124,8; 111,9; 110,2; 31,9; 29,9; 29,8; 29,3; 23,0; 14,5

FD-Massenspektrum: $m/z = 631,94$ (M^+)

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_4$

berechnet %: C = 45,57; H = 4,46; Br = 25,26; N = 4,43;

S = 20,28

gefunden %: C = 45,48; H = 4,21; Br = 25,47; N = 4,62;

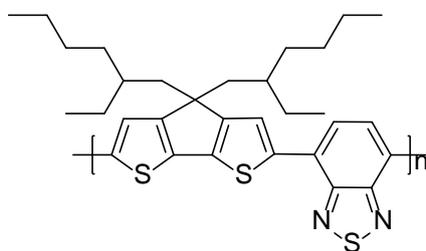
S = 19,98

7.3 Darstellung der Copolymere

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Polymere: 1 mmol des CPDT-Monomers und 1 mmol des jeweiligen Akzeptor-Monomers werden unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre mit 0.05 mmol Tetrakis(triphenylphosphan)palladium in Toluol gelöst und für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 250 ml Chloroform versetzt und im Scheidetrichter jeweils mit Wasser, gesättigter EDTA-Lösung und gesättigter

Natriumchlorid-Lösung mehrfach gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Polymer wird in wenig Chloroform bzw. Chlorbenzol gelöst und aus kalter Methanol-Lösung fein ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird das Polymer in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol, Aceton, Hexan, Ethylacetat und Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Lösung wird eingeeengt und das Polymer aus einer hochkonzentrierten Chloroform-Lösung in -30 °C kaltes Methanol wieder ausgefällt.

7.3.1 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-*alt*-4,7- benzo[c][1,2,5]thiadiazol]



Ausbeute: 62 %

GPC (THF): $\overline{M}_n = 18.100$ g/mol

$\overline{M}_w = 31.800$ g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 620, 439 nm

(Film): 748, 697, 415 nm

E_{HOMO} [eV]: 5,07

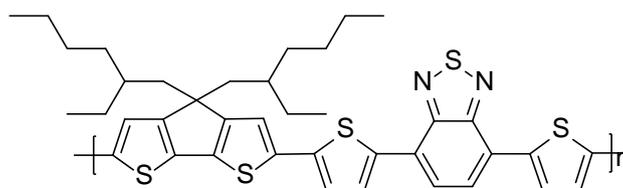
E_{LUMO} [eV]: 3,31

E_g^{opt} [eV]: 1,76

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,12 (s, 1H, Ar-H); 7,88 (s, 1H, Ar-H); 2,12 (s, 2H); 1,10 (s, 8H); 0,99 (s, 2H); 0,74 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 159,9; 153,0; 140,7; 139,5; 126,7; 124,6; 123,1; 54,6; 44,0; 36,1; 34,9; 29,1; 28,0; 23,0; 14,0; 11,0

7.3.2 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol]



Ausbeute: 55 %

GPC (THF): $\overline{M}_n = 8.800$ g/mol

$\overline{M}_w = 14.700$ g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl_3): 716, 412 nm

(Film): 646, 450 nm

E_{HOMO} [eV]: 5,15

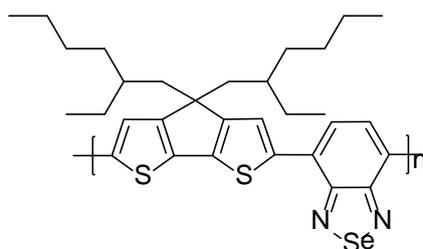
E_{LUMO} [eV]: 3,29

E_g^{opt} [eV]: 1,86

¹H-NMR (400MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,08 (s, 1H, Ar-H); 7,83 (s, 1H, Ar-H); 7,26 (s, 1H, Ar-H); 7,22 (s, 1H, Ar-H); 2,01 (s, 2H); 1,16-1,09 (m, 8H); 0,99 (s, 2H); 0,84 (s, 3H); 0,77 (s, 3H)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 159,2; 152,9; 140,3; 138,1; 137,7; 137,0; 128,9; 125,9; 125,3; 124,1; 119,7; 54,7; 44,0; 36,1; 34,8; 29,1; 27,9; 23,1; 14,1; 10,9

7.3.3 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*:3,4-*b'*])dithiophen-*alt*-4,7- benzo[*c*][1,2,5]selenadiazol]



Ausbeute: 59 %

GPC (THF): \overline{M}_n = 18.900 g/mol

\overline{M}_w = 31.800 g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 766, 433 nm

(Film): 789, 437 nm

E_{HOMO} [eV]: 4,99

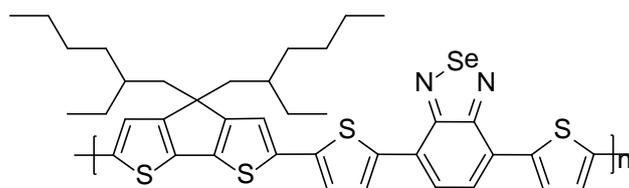
E_{LUMO} [eV]: 3,33

E_g^{opt} [eV]: 1,66

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,01 (s, 1H, Ar-H); 7,79 (s, 1H, Ar-H); 2,08 (s, 2H); 1,08 (s, 8H); 0,95 (s, 2H); 0,72 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 159,4; 158,5; 141,1; 128,0; 124,7; 122,8; 120,6; 54,4; 43,9; 36,0; 34,8; 29,1; 27,9; 23,1; 14,2; 11,0

7.3.4 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-*alt*-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]selenadiazol]



Ausbeute: 45 %

GPC (THF): \overline{M}_n = 10.400 g/mol

\overline{M}_w = 20.200 g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl_3): 666, 457 nm

(Film): 700, 463 nm

E_{HOMO} [eV]: 4,96

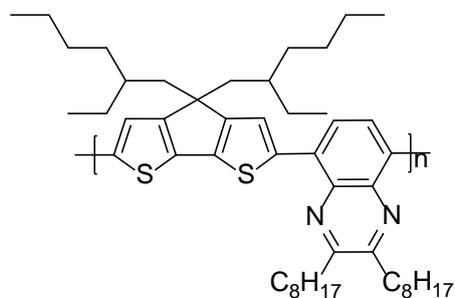
E_{LUMO} [eV]: 3,22

E_g^{opt} [eV]: 1,74

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,98 (s, 1H, Ar-H); 7,76 (s, 1H, Ar-H); 7,22 (s, 2H, Ar-H); 1,99 (s, 2H); 1,10 (m, 8H); 0,91 (s, 2H); 0,82 (s, 3H); 0,74 (s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 158,9; 158,2; 140,4; 138,2; 137,5; 136,6; 128,5; 127,1; 125,3; 123,6; 119,4; 54,4; 43,7; 35,8; 34,5; 28,9; 27,7; 22,9; 14,0; 10,8

7.3.5 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen)-alt-5,8-(2,3-dioctylchinoxalin)]



Ausbeute: 51 %

GPC (THF): \overline{M}_n = 13.000 g/mol

\overline{M}_w = 18.500 g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl_3): 651, 398, 300 nm

(Film): 622, 396, 301 nm

E_{HOMO} [eV]: 5,04

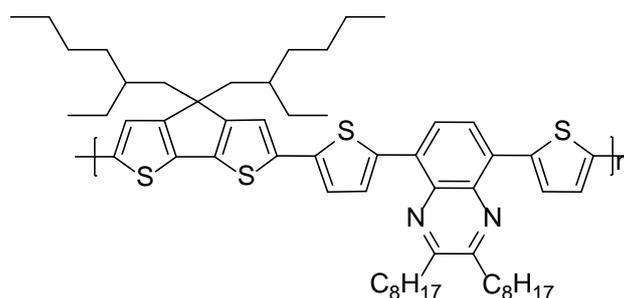
E_{LUMO} [eV]: 3,05

E_g^{opt} [eV]: 1,99

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,02 (s, 2H, Ar-H); 7,90 (s, 2H, Ar-H); 3,16 (s, 2H); 2,11 (s, 4H); 1,59 (d, 4H); 1,35 (s, 8H); 1,07 (s, 10H); 0,89 (s, 4H); 0,70 (d, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 158,1; 155,3; 141,3; 140,1; 137,7; 131,4; 125,2; 122,0; 54,0; 44,1; 36,0; 35,3; 34,8; 32,1; 29,9; 29,8; 29,5; 29,1; 28,5; 27,9; 23,1; 22,9; 14,2; 14,1; 11,0

7.3.6 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen)-*alt*-2,3-dioctyl-5,8-di(thiophen-2-yl)-2,3-dihydrochinoxalin]



Ausbeute: 55 %

GPC (THF): \overline{M}_n = 5.200 g/mol

\overline{M}_w = 17.300 g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl_3): 572, 420 nm

(Film): 585, 425 nm

E_{HOMO} [eV]: 4,81

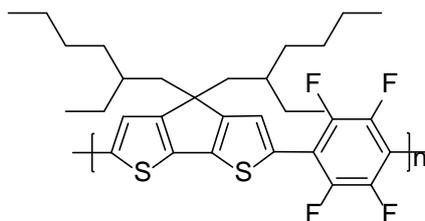
E_{LUMO} [eV]: 2,64

E_g^{opt} [eV]: 2,17

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 8,07 (s, 2H, Ar-H); 7,84 (s, 2H, Ar-H); 7,25 (s, 2H, Ar-H); 7,19 (s, 2H, Ar-H); 3,18 (s, 4H, -CH₂); 2,16 (s, 4H, -CH₂); 1,97 (s, 4H, -CH₂); 1,55 (s, 8H, -CH₂); 1,42 (s, 12H, -CH₂); 1,08 (s, 18H, -CH₂); 0,93 (s, 6H, -CH₃); 0,76-0,80 (s, 12H, -CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 158,8; 155,7; 141,6; 137,6; 136,5; 132,1; 130,8; 128,6; 127,3; 125,5; 122,8; 119,1; 54,5; 44,0; 36,0; 35,3; 34,8; 32,1; 29,9; 29,8; 29,5; 29,1; 28,3; 27,9; 23,0; 22,8; 14,1; 10,9

7.3.7 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophenalt-1,4-(2,3,5,6-tetrafluorbenzol)]



Ausbeute: 71 %

GPC (THF): $\overline{M}_n = 13.100$ g/mol

$\overline{M}_w = 26.400$ g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 502, 280 nm

(Film): 514, 295 nm

E_{HOMO} [eV]: 5,53

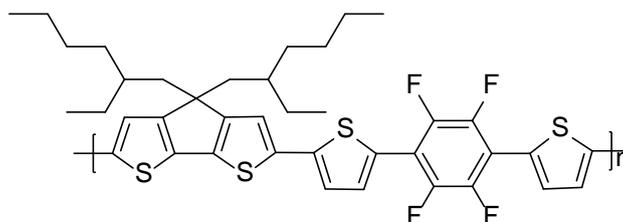
E_{LUMO} [eV]: 3,25

E_g^{opt} [eV]: 2,28

¹H-NMR (600MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,59 (s, 2H, Ar-H); 2,03 (s, 4H, C-H₂); 1,02-1,08 (d, 18H, -CH₂); 0,78 (s, 6H, -CH₃); 0,69 (s, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 159,2; 145,1; 143,5; 140,3; 125,6; 113,1; 54,8; 43,8; 36,1; 34,8; 29,1; 27,8; 22,9; 13,9; 10,8

7.3.8 Poly[2,6-(4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophenalt-1,4-bis(thiophen-2yl)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol]



Ausbeute: 46 %

GPC (THF): \overline{M}_n = 4.600 g/mol

\overline{M}_w = 6.000 g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 508, 312, 278 nm

(Film): 510, 323, 278 nm

E_{HOMO} [eV]: 5,48

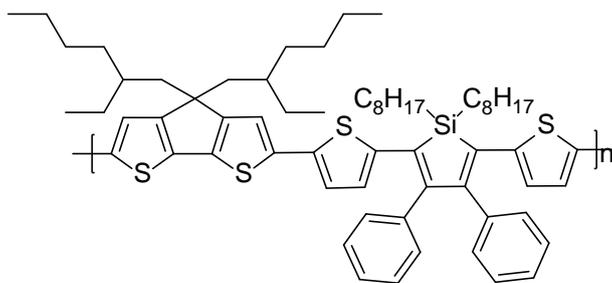
E_{LUMO} [eV]: 3,16

E_g^{opt} [eV]: 2,32

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 7,61 (s, 2h, Ar-H); 7,24 (s, 2H, Ar-H); 7,17 (s, 2H, Ar-H); 1,96 (s, 4H, $-\text{CH}_2$); 1,02-1,08 (d, 18H, $-\text{CH}_2$); 0,78 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 0,70 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 159,3; 145,2; 143,4; 141,7; 137,3; 136,8; 131,5; 123,3; 120,3; 112,5; 54,7; 43,9; 36,1; 34,7; 29,1; 27,9; 23,0; 14,0; 10,8

7.3.9 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-*alt*-1,1-dioctyl-3,4-diphenyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-silol)]



Ausbeute: 57 %

GPC (THF): \overline{M}_n = 21.700 g/mol

\overline{M}_w = 26.900 g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 597, 390 nm

(Film): 608, 389 nm

E_{HOMO} [eV]: 5,01

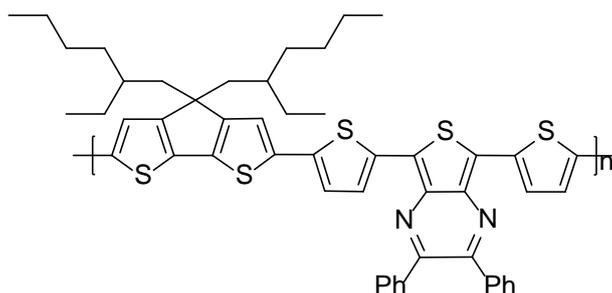
E_{LUMO} [eV]: 2,98

E_g^{opt} [eV]: 2,03

¹H-NMR (600MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,17 (s, 3H, Ar-H); 6,98 (s, 2H, Ar-H); 6,89 (s, 1H, Ar-H); 6,76-6,68 (m, 2H, Ar-H); 1,79 (s, 2H); 1,54 (s, 2H); 1,38 (s, 4H); 1,24 (s, 12H); 1,01-0,84 (m, 12H); 0,73 (s, 4H); 0,60 (s, 3H)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 158,4; 154,1; 142,3; 139,3; 137,9; 135,8; 130,9; 129,7; 128,4; 127,9; 127,1; 122,2; 120,4; 118,5; 54,0; 43,3; 35,6; 34,3; 32,8; 31,8; 29,6; 29,1; 28,7; 27,5; 23,7; 22,8; 22,6; 14,1; 14,0; 13,9; 10,6

7.3.10 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen)-*alt*-2,3-diphenyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin]



Ausbeute: 60 %

GPC (THF): $\overline{M}_n = 12.500$ g/mol

$$\overline{M}_w = 21.400 \text{ g/mol}$$

E_{HOMO} [eV]: 5,05

E_{LUMO} [eV]: 3,46

E_g^{opt} [eV]: 1,59

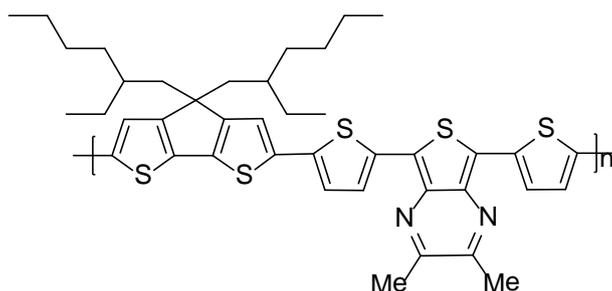
UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 741, 474, 361 nm

(Film): 763, 479, 370 nm

¹H-NMR (600MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,64 (s, 6H, Ar-H); 7,38 (s, 6H, Ar-H); 7,18 (d, 4H, Ar-H); 1,96 (s, 4H, -CH₂); 1,07-1,11 (m, 18H, -CH₂); 0,80 (s, 6H, -CH₃); 0,75 (s, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 159,2; 153,2; 139,8; 139,4; 138,3; 137,7; 136,9; 133,5; 130,3; 129,3; 128,3; 126,3; 125,2; 123,8; 119,6; 54,6; 43,9; 36,1; 34,8; 30,8; 29,1; 27,9; 23,0; 14,1; 10,9

7.3.11 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen)-alt-2,3-dimethyl-5,7-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazin]



Ausbeute: 49 %

GPC (THF): $\overline{M}_n = 3.000 \text{ g/mol}$

$$\overline{M}_w = 5.000 \text{ g/mol}$$

UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 632, 444 nm

(Film): 635, 449 nm

E_{HOMO} [eV]: 4,99

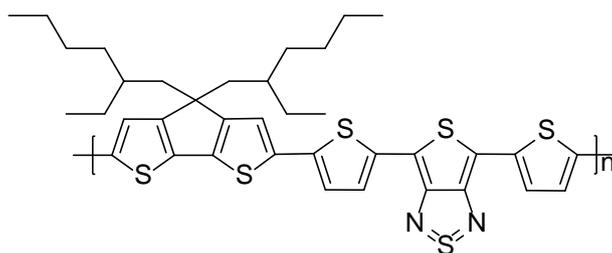
E_{LUMO} [eV]: 3,26

E_g^{opt} [eV]: 1,73

¹H-NMR (600MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,61 (s, 2H, Ar-H); 7,18 (s, 2H, Ar-H); 7,15 (s, 2H, Ar-H); 2,71 (s, 6H, -CH₃); 1,98 (s, 4H, -CH₂); 1,07-1,11 (m, 18H, -CH₂); 0,82 (s, 6H, -CH₃); 0,74 (s, 6H, -CH₃)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 153,7; 139,4; 138,8; 136,7; 129,9; 128,9; 126,6; 125,9; 123,6; 120,7; 119,5; 43,9; 36,1; 34,8; 29,8; 29,1; 27,9; 23,6; 23,0; 14,1; 10,9

7.3.12 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b']dithiophen-*alt*-4,6-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol]



Ausbeute: 45 %

GPC (THF): $\overline{M}_n = 11.000 \text{ g/mol}$

$$\overline{M}_w = 21.700 \text{ g/mol}$$

UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 822, 502, 312 nm

(Film): 822, 498, 316 nm

E_{HOMO} [eV]: 5,05

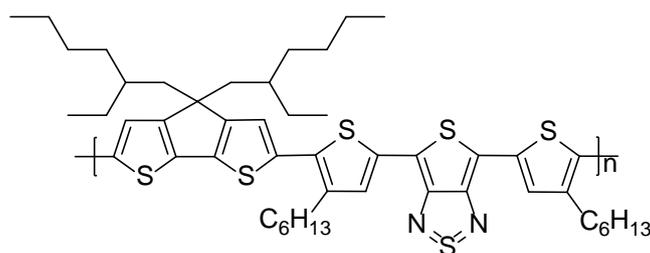
E_{LUMO} [eV]: 3,60

E_g^{opt} [eV]: 1,4564

¹H-NMR (600MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,52 (s, 1H, Ar-H); 7,16 (s, 2H, Ar-H); 1,97 (s, 2H); 1,07 (d, 8H); 0,92 (s, 2H); 0,81 (s, 3H); 0,74 (s, 3H)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 159,4; 156,9; 138,9; 136,9; 135,1; 128,6; 125,9; 124,4; 119,7; 113,0; 54,7; 43,9; 36,1; 34,7; 29,1; 27,9; 23,0; 14,1; 10,9

7.3.13 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta-[2,1-b:3,4-b`]dithiophen-*alt*-4,6-bis(4-Hexylthiophen-2-yl)thieno[3,4-c][1,2,5]-thiadiazol]



Ausbeute: 65 %

GPC (THF): \overline{M}_n = 3.500 g/mol

\overline{M}_w = 70.000 g/mol

UV/Vis-Absorption: (CHCl₃): 829, 487, 315 nm

(Film): 864, 497, 315 nm

E_g^{opt} [eV]: 1,38

¹H-NMR (600MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,52 (s, 1H, Ar-H); 7,16 (s, 2H, Ar-H); 1,97 (s, 2H); 1,07 (d, 8H); 0,92 (s, 2H); 0,81 (s, 3H); 0,74 (s, 3H)

¹³C-NMR (100MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 159,4; 156,9; 138,9; 136,9; 135,1; 128,6; 125,9; 124,4; 119,7; 113,0; 54,7; 43,9; 36,1; 34,7; 29,1; 27,9; 23,0; 14,1; 10.9

8. Literaturverzeichnis

- [1]: M. Tachibana, S. Tanaka, Y. Yamashita, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 3549-3556.
- [2]: J.-M. Nunzi, *C. R. Physique*, **2002**, 3, 523-542.
- [3]: R. Mondal, N. Miyaki, H. A. Becerril, J. E. Norton, J. Parmer, A. C. Mayer, M. L. Tang, J.-L. Bredas, M. D. McGehee, Z. Bao, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3618-3628.
- [4]: E. Zhou, J. Cong, S. Yamakawa, Q. Wei, M. Makamura, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules*, **2010**, 43, 2873-2879.
- [5]: Y. Zhu, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **2006**, 39, 8712-8719.
- [6]: X. Zhan, A. Haldi, C. Risko, C. K. Chan, W. Zhao, T. V. Timofeeva, A. Korlyukov, M. Y. Antipin, S. Montgomery, E. Thompson, Z. An, B. Domercq, S. Barlow, A. Kahn, B. Kippelen, J.-L. Bredas, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 3157-3166.
- [7]: S. Y. Yang, Y. H. Kan, G. C. Yang, Z. M. Su, L. Zhao, *Chemical Physics Letters*, **2006**, 429, 180-184.
- [8]: J. C. Bijleveld, M. Fonrodona, M. M. Wienk, R. A. Janssen, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2010**, 94, 2218-2222.
- [9]: G. Lu, H. Usta, C. Risko, L. Wang, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7670-7685.
- [10]: M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, M. Schroedner, A. Konkin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff, S. Sensfuss, *Organic Electronics*, **2005**, 6, 65-77.
- [11]: A. P. Kulkarni, Y. Zhu, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **2008**, 41, 339-345.
- [12]: L. Huo, H.-Y. Chen, J. Hou, T. L. Chen, Y. Yang, *Chem. Commun.*, **2009**, 5570-5572.
- [13]: M. Horie, L. A. Majewski, M. J. Fearn, C.-Y. Yu, Y. Luo, A. Song, B. R. Saunders, M. L. Turner, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 4347-4355.

- [14]: P.-T. Wu, F. S. Kim, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **2010**, *41*, 7021-7028.
- [15]: M. Jayakannan, P. A. Van Hal, R. A. Janssen, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, *40*, 251-261.
- [16]: P. Wang, A. Abrusci, H. M. P. Wong, M. Svensson, M. R. Andersson, N. Greenham, *Nano Letters*, **2006**, *6*, 1789-1793.
- [17]: L. J. Lindgren, F. Zhang, M. Andersson, S. Barrau, S. Hellström, W. Mammo, E. Perzon, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3491-3502.
- [18]: HAM van Mullekom et al., *Materials Science and Engineering*, **2001**, *32*, 1-40.
- [19]: I.H. Jung, H. Kim, M.-J. Park, B. Kim, J.-H. Park, E. Jeong, H. Y. Woo, S. Yoo, H.-K. Shim, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, *48*, 1423-1432.
- [20]: Y. Xia, J. Luo, X. Deng, X. Li, D. Li, X. Zhu, W. Yang. Y. Cao, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, *207*, 511-520.
- [21]: L. Liao, A. Cirpan, Q. Chu, F. E. Karasz, Y. Pang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 2048-2058.
- [22]: L. Wen, B. C. Duck, P. C. Dastoor, S. C. Rasmussen, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 4576-4578.
- [23]: C.-L. Liu, J.-H. Tsai, W.-Y. Lee, W.-C. Chen, S. A. Jenkhe, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6952-6959.
- [24]: U. Asawapirom, Ph.D Thesis, Bergische Universität Wuppertal, 2003.
- [25]: S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2-31.
- [26]: C.-H. Chen, C.-H. Hsieh, M. Dubosc, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 697-708.
- [27]: Y. Xia, J. Luo, X. Deng, X. Li, D. Li, X. Zhu, W. Yang. Y. Cao, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, *207*, 511-520.

- [28]: C.H. Woo, P.M. Beaujuge, T.W. Holcombe, O.P. Lee, J.M.J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15547-15549.
- [29]: H. E. Katz, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4748-4756.
- [30]: M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3472-3473.
- [31]: Y. Liang, D. Feng, J. Guo, J. M. Szarko, C. Ray, L. X. Chen, L. Yu, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1091-1098.
- [32]: M. Schrödner, H.-K. Roth, S. Sensfuss, K. Schultheis, „Organische Feldeffekttransistoren auf Basis halbleitender Polymere“, *E&I Elektrotechnik und Informationstechnik*, **2003**, *120*, 205-209.
- [33]: S. C. Price, A. C. Stuart, W. You, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 4609-4612.
- [34]: M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1078 – 1079.
- [35]: A. Tsami, T.W. Bünnagel, T. Farrell, M. Scharber, S.A. Choulis, C.J. Brabec, U. Scherf, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 1-4.
- [36]: M. C. R. Delgado, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 2516-2526.
- [37]: T. T. Steckler, X. Zhang, J. Hwang, R. Honeyager, S. Ohira, X.-H. Zhang, A. Grant, S. Ellinger, S. A. Odom, D. Sweat, D. B. Tanner, A. G. Rinzler, S. Barlow, J.-L. Bredas, B. Kippelen, S. R. Marder, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131* (8), 2824-2826.
- [38]: H. Zhou, L. Yang, S. Xiao, S. Liu, W. You, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 811-820
- [39]: H.A.M. van Mullekom, J.A.J.M. Vekemans, E.W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 1235-1243.
- [40]: M. Zhang, H. Fan, X. Guo, Y. He, Z.-G. Zhang, J. Min, J. Zhang, G. Zhao, X. Zhan, Y. Li, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 5706-5712.
- [41]: J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1709-1718.

- [42]: J.-H. Tsai, C.-C. Chueh, M.-H. Lai, C.-F. Wang, W.-C. Chen, B.-T. Ko, C. Ting, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1897-1905.
- [43]: K.-C. Li, Y.-C. Hsu, J.-T. Lin, C.-C. Yang, K.-H. Wie, H.-C. Lin, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, *47*, 2073-2092.
- [44]: T. Jiu, P. Reiss, S. Guillerez, R. de Bettignies, S. Bailly, F. Chandezon, *IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*, **2010**, *16*, 1619-1626.
- [45]: P.M. Beaujuge, W. Pisula, H.N. Tsao, S. Ellinger, K. Müllen, J.R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 7514-7515.
- [46]: A. Zen, A. Bilge, F. Galbrecht, R. Alle, K. Meerholz, J. Grenzer, D. Neher, U. Scherf, T. Farrell, *J. Am. Soc.*, **2006**, *128*, 3914-3915.
- [47]: A. Ajayaghosh, *Chem.Soc.Rev.*, **2003**, *32*, 181-191.
- [48]: A. S. Öten, C. Atilgan, G. Sonmez, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 16362-16371.
- [49]: A. P. Zoombelt, M. Fonrodona, M. M. Wienk, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. Janssen, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 903-906.
- [50]: J. Hou, T. L. Chen, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 1601-1605.
- [51]: A. Kraak, A. K. Wieserma, P. Jordens, H. Wynberg, *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 3381.
- [52]: A. T. Jeffries, K. C. Moore, D. M. Ondeyka, A. W. Sringsteen, D. W. H. Mac Dowell, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 2885-2889.
- [53]: J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173-205.
- [54]: M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6791-6792.
- [55]: Y. Sun, L. Tan, S. Jiang, H. Qian, Z. Wang, D. Yan, C. Di, Y. Wang, W. Wu, G. Yu, S. Yan, C. Wang, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 1882-1883.

- [56]: A. Zen, J. Pflaum, S. Hirschbaum, W. Zhuang, F. Jaiser, U. Asawapirom, J. P. Rabe, U. Scherf, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, 757-764.
- [57]: H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 5259-5263.
- [58]: Y. Zhou, W.-J. Liu, Y. Ma, H. Wang, L. Qi, Y. Cao, J. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12386-12387.
- [59]: T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, *10*, 024314.
- [60]: Y. D. Park, D. H. Kim, J. A. Lim, J. H. Cho, Y. Jang, W. H. Lee, J. H. Park, K. Cho, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 1705-1710.
- [61]: H. N. Tsao, D. M. Cho, I. Park, M. R. Hansen, A. Mavrinskiy, D. Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H. W. Spiess, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 2605-2612.
- [62]: A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6689-6735.
- [63]: K.-C. Li, J.-H. Huang, Y.-C. Hsu, P.-J. Huang, C.-W. Chu, J.-T. Lin, K.-C. Ho, K.-H. Wei, H.-C. Lin, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 3681-3693.
- [64]: J. C. Bijleveld, M. Shahid, J. Gilot, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3262-3270.
- [65]: S. Ko, R. Mondal, C. Risko, J. K. Lee, S. Hong, M. D. McGehee, J.-L. Bredas, Z. Bao, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 6685-6698.
- [66]: Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5868-5923.
- [67]: T. W. Bünnagel, F. Galbrecht, U. Scherf, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8870-8872.
- [68]: M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 789-794.
- [69]: J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 497-500.

- [70]: Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 56-57.
- [71]: K. Tvingstedt, K. Vandewal, A. Gadisa, F. Zhang, J. Manca, O. Inganäs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11819-11824.
- [72]: E. Zhou, M. Nakamura, T. Nishizawa, Y. Zhang, Q. Wie, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules*, **2008**, 41, 8302-8305.
- [73]: S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, G. Rumbles, *Nano. Lett.*, **2010**, 10, 239-242.
- [74]: Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7792-7799.
- [75]: J. T. Rogers, K. Schmidt, M. F. Toney, E. J. Kramer, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 2284-2288.
- [76]: E. Wang, M. Wang, L. Wang, C. Duan, J. Zhang, W. Cai, C. He, H. Wu, Y. Cao, *Macromolecules*, **2009**, 42, 4410-4415.
- [77]: M. Tong, N. E. Coates, D. Moses, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **2010**, 81, 125210.
- [78]: J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16144-16145.
- [79]: H. Zhou, L. Yang, S. Liu, W. You, *Macromolecules*, **2010**, 43, 10390-10396.
- [80]: M. E. Brenna, Ph.D Thesis, universita degli Studi, Milano, Italy, **1993**.
- [81]: F. Huang, L. Hou, H. Shen, R. Yang, Q. Hou, Y. Cao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 2521-2532.
- [82]: C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, A. A. Sarsfield, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4767-4770.
- [83]: M. Velusamy, K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y.-C. Hsu, K.-C. Ho, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1899-1902.

- [84]: D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9073-9076.
- [85]: S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1683-1692.
- [86]: K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11715-11722.
- [87]: D. D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9073-9076.
- [88]: C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 570-578.
- [89]: S. Tanaka, Y. Yamashita, *Synth. Met.*, **1993**, 1251, 55-57.
- [90]: P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4704-4734.
- [91]: D. J. D. Moet, M. Lenes, M. Morana, H. Azimi, C. J. Brabec, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 213506.
- [92]: Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules*, **2007**, 40, 1981-1986.
- [93]: Z. Zhu, D. Mühlbacher, M. Morana, M. Koppe, M. C. Scharber, D. Waller, G. Dennler, C. J. Brabec, *Springer Series in Optical Sciences*, **2009**, 140, 195-222.
- [94]: M. Lenes, M. Morana, C. J. Brabec, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1106-1111.
- [95]: L. De Cremer, S. Vandaleene, M. Maesen, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Macromolecules*, **2008**, 41, 591-598.
- [96]: A. J. Moule, A. Tsami, T. W. Bünnagel, M. Forster, N. M. Kronenberg, M. Scharber, M. Koppe, M. Morana, C. J. Brabec, K. Meerholz, U. Scherf, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 4045-4050.
- [97]: S. Joshi, S. Grigorian, U. Pietsch, P. Pingel, A. Zen, D. Neher, U. Scherf, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6800-6808.

- [98]: A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, J. Grenzer, S. Grigorian, U. Pietsch, U. Asawapirom, S. Janietz, U. Scherf, I. Lieberwirth, G. Wegner, *Macromolecules*, **2008**, *39*, 2162-2171.
- [99]: J. M. J. Fréchet, B. C. Thompson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 58-77.
- [100]: B. Sun, N. C. Greenham, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 3557-3560.
- [101]: C. L. Chochos, S. A. Choulis *Progress in Polymer Science*, 2011, doi:10.1016/j.progpolymsci.
- [102]: N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 2295-2300.
- [103]: L. H. Slooff, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, D. J. D. Moet, J. Sweelssen, M. M. Koetse, *App. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 143506-143506-3.
- [104]: J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16144-16145.
- [105]: D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2884-2889.
- [106]: R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers, G. C. Bazan, *Nature Chemistry*, **2009**, *1*, 657-661.
- [107]: B. W. D`Andrade, S. Datta, S. R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M. E. Thompson, *Organic Electronics*, **2005**, *6*, 11-20.
- [108]: T. Cai, Y. Zhou, e. Wang, S. Hellström, F. Zhang, S. Xu, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2010**, *94*, 1275-1281.
- [109]: A. Tsami, Ph.D Thesis, Bergische Universität Wuppertal, 2008.

9. Anhang

9.1 Danksagung

An erster Stelle möchte ich beim Herrn **Prof. Dr. Ullrich Scherf** für dieses interessante Thema, für sein Vertrauen in mich während der Doktorarbeit und für die fachliche Hilfestellung bei der Anfertigung der Arbeit bedanken.

Herrn **Dr. Heiko Thiem** (Evonik Degussa GmbH, in Marl) danke ich für die vielen OFET- und AC2-Messungen. Für die vielen Tipps zu Bewerbungsgesprächen bedanke ich mich ebenfalls.

Herrn Dr. **F. Rauscher** (Bayer Technology Services GmbH, Leverkusen) danke ich für Solar-Zellen-Messungen.

Herrn **Prof. Dr. P. Heremans** (IMEC Leuven, Belgien) danke ich für Solar-Zellen-Messungen.

Herrn **Prof. Dr. T. Riedl** (Bergische Universität Wuppertal) danke ich für die Solar-Zellen-Messungen und die schönen Tage in der Arbeitsgruppe in Braunschweig.

Herrn **Dr. Michael Forster** und Frau **Dr. Sybille Allard** möchte ich für die Vorkorrektur bzw. für die Stil- und Sprachkorrektur meiner Arbeit bedanken. Sie hatten immer ein offenes Ohr wenn es um Fragestellungen über Synthesen oder Literaturstellen ging.

Frau **A. Helfer** und Frau **S. Adamczyk** danke ich für die zahlreichen GPC-Messungen und für die Belehrungen im Labor, wenn etwas nicht sachgemäß gehandhabt wurde.

Unserer ehemaligen Sekretärin Frau **B. Enz** und unserer aktuellen Sekretärin Frau **K. Müller** danke ich für die Betreuung und dafür, dass sie immer da waren bzw. sind wenn man jemanden zum Reden braucht.

Dr. Askin Bilge, **Dr. Vasco Bonifacio**, **Dr. Richard Charvet** und **Dr. Tsami Argiri** danke ich für die schöne Zeit im, am und ausserhalb des Labors, die mich auch zu Beginn der Doktorarbeit sehr unterstützt haben. Dank **Dr. Vasco Bonifacio** und **Dr. Richard Charvet** konnte ich im Labor sehr viel Erfahrung gewinnen.

Einen herzlichen Dank an Herrn **E. Preis**, der mir in Bezug auf Synthese-Schwierigkeiten immer behilfreich war.

Frau **I. Polanz** und **A. Siebert** danke ich für die vielen NMR-, **M. Dausend** und Herrn **J. Dönecke** für die zahlreichen Masse-Spektren.

Dr. F. Galbrecht, **Dr. T. Bünnagel**, **Dr. B. Souharce**, **Dr. N. Koenen**, Frau **A. Gutacker** und Herrn **C. Kudla** danke ich für die nette Atmosphäre in der Arbeitsgruppe und die interessanten Gespräche für zwischendurch.

Herrn **D. Breusov**, Frau **A. Marques** und Frau **I. Dumsch** möchte ich mich für den Informationsaustausch und die Zusammenarbeit bedanken. Die Gespräche mit Herrn **Breusov** bei einer Tasse Kaffee waren immer amüsant und anregend.

Bei den Jungdoktoranden Herrn **D. Dolfen**, Frau **K. Schottler**, Herrn **C. Widling**, Herrn **N. Fröhlich**, Herrn **S. Jung** und Herrn **J.-M. Koenen** möchte ich mich für die schöne Zeit in der Arbeitsgruppe bedanken. Niemand konnte in so kurzer Zeit soviel Glasgeräte zerbrechen wie Herr **J.-M. Koenen**. Die Streiche von Herrn **C. Widling** waren immer amüsant, wenn auch teilweise unter der Gürtellinie.

Insgesamt möchte ich mich nochmal bei der gesamten Arbeitsgruppe für die Ausflüge, den Videoabenden, den Grillabenden usw., d.h. für die schöne Zeit in der Arbeitsgruppe bedanken.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere meiner Frau **Zeynep Yilmaz** für die Unterstützung und ihrer Geduld während der Doktorarbeit bedanken.