

Imid- und Lactam-basierte „low band gap“-Materialien für organische Solarzellen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Doktor rerum naturalium)

eingereicht im Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften der
Bergischen Universität Wuppertal

von

Kristina Johanna Schottler

aus Wuppertal

Wuppertal, 2012

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20120710-150944-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20120710-150944-3>]

"Neugier kann manchmal den Mumm aus seinem Versteck hervorlocken, ihm vielleicht sogar einen richtigen Schubs geben. Aber Neugier verfliegt in der Regel bald. Mumm braucht Durchhaltevermögen."

aus *Mister Aufziehvogel* von Haruki Murakami

Daniel und meiner Familie

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2008 bis März 2012 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereiches C - Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

2. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov

Eingereicht am 18.05.2012

Mündliche Prüfung am 06.07.2012

Abstract

Due to inherent advantages, such as low-cost solution-processing on large and flexible areas, conjugated polymers have attracted great attention for the use in organic solar cells (OSCs). The performance of such organic photovoltaic devices is often limited by the (in)compatibility of the solar and the polymer absorption spectra. To achieve high efficiencies the organic semiconductor should feature a low HOMO-LUMO energy gap of < 2 eV. One of the most exercised strategies towards such low band gap polymers is the alternate incorporation of electron-donating (D) and electron-accepting (A) building blocks into the polymer main chain. Lactam and imide groups are strongly electron-withdrawing substituents, so aromatic lactames or imides can be efficiently used as acceptor building blocks.

In this line in *chapter 2*, a series of alternating DA-copolymers based on phthalimide (PhI), pyromellitdiimide (PyDI), thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD), and 3,6-dithiophen-2-yl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (TDPPT) in combination with different donor units like cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophene (CPDT) or cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazole (CPDTz) are presented. Their opto-electronic properties and performance in photovoltaic devices depending on the donor building block and the solubilising side chain (alkyl substitution pattern) attached to the nitrogen are investigated. PCEs of up to 4.7 % for bulk heterojunction (BHJ) solar cell devices with the copolymer poly{[5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-1,3-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} (PTPD8CPDT) as donor and [70]PCBM as acceptor component could be obtained.

Chapter 3 deals with alternating copolymers with CPDT as donor and two different (di)imide/lactam acceptor building blocks. This combination of different acceptors within one polymer leads to an improved coverage of the solar spectrum. PCEs of 0.6 % in polymer-fullerene BHJ solar cells with the statistical copolymer poly{[5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione-1,3-diyl]-co-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]-co-[bis-(2,2'-thienyl)-2,6-naphthalene-1,4,5,8-*N,N'*-bis(2-oc-tyldodecyl)diimide-5,5'-diyl]} (PTPD8/12-CPDT-TNDIT) as donor component and 0.9 % in all-polymer BHJ solar cells with the polymer as acceptor and P3HT as donor component could be obtained.

Zusammenfassung

Konjugierte Polymere sind aufgrund ihrer Eigenschaften, wie der günstigen Prozessierbarkeit aus Lösung auf flexiblen Untergründen, interessante Kandidaten für den Einsatz in organischen Solarzellen (organic solar cells, OSCs). Einen limitierenden Faktor bildet dabei die relativ große HOMO-LUMO Bandlücke der meisten organischen Halbleiter von > 2 eV, so dass nur ein unvollständiger Teil des einfallenden Sonnenlichtes absorbiert werden kann. Eine bewährte Strategie, um die Bandlücke zu verkleinern, ist die alternierende Anordnung von elektronenreichen (D) und elektronenarmen (A) Bausteinen im Polymerrückgrat. Lactam- und Imid-Gruppen sind stark elektronenziehende, funktionelle Gruppen, so dass sich aromatische Lactame und Imide als Akzeptorbausteine eignen.

Dieser Strategie folgend werden in *Kapitel 2* alternierende DA-Copolymere basierend auf Phthalimid (PhI), Pyromellitdiimid (PyDI), Thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (TPD) und 3,6-Dithiophen-2-yl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (TDPPT) als Akzeptorbaustein und verschiedenen Donorbausteinen wie beispielsweise Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT) oder Cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (CPDTz) vorgestellt. Dabei werden die optoelektronischen Eigenschaften und die Effizienzen von organischen Solarzellen in Abhängigkeit vom Donorbaustein und von der Art der löslichkeitsvermittelnden Gruppen am Stickstoff untersucht. Der beste Wirkungsgrad in „bulk heterojunction“ (BHJ)-Solarzellen wurde mit dem Copolymer Poly{[1,3-bis(2-thienyl)-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-5,5-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} als Donor- und [70]PCBM als Akzeptorkomponente mit 4,7 % erreicht.

Kapitel 3 behandelt die Synthese und Charakterisierung von alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymeren mit CPDT als Donorbaustein und zwei verschiedenen (Di)Imiden/Lactamen als Akzeptorbausteine. Diese Herangehensweise führt zu einer verbesserten Abdeckung des Sonnenspektrums durch die Absorption der resultierenden Copolymere. Mit dem alternierendem Copolymer Poly{[5-Octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-co-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]-co-[bis-(2,2'-thienyl)-2,6-naphthalin-1,4,5,8-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid-5,5'-diyl]} (PTPD8/12-CPDT-TNDIT) wurden in Polymer-Fulleren-BHJ-Solarzellen eine Effizienz von 0,6 % und in all-Polymer-Solarzellen mit P3HT als Donor eine Effizienz von 0,9 % erzielt.

Inhalt

1	Allgemeine Einleitung.....	1
1.1	Alternative Energieträger	1
1.2	Organische Solarzellen.....	1
1.2.1	Aufbauarten und Funktionsweise von organischen Solarzellen	3
1.2.2	Wichtige Kenndaten	6
1.2.3	Bandlücke.....	10
1.3	Ziel der Arbeit	17
2	Imid- und Lactam-basierte Donor-Akzeptor-Copolymere.....	19
2.1	Einleitung	19
2.2	Phthalimid-basierte DA-Copolymere.....	21
2.2.1	Einleitung	21
2.2.2	Synthesestrategie	22
2.2.3	Synthese der Phthalimidmonomere.....	25
2.2.4	Synthese der Phthalimidcopolymere	27
2.2.5	Optische und elektronische Eigenschaften der Phthalimidcopolymere	30
2.3	Pyromellitdiimid-basierte DA-Copolymere	40
2.3.1	Einleitung	40
2.3.2	Synthesestrategie	42
2.3.3	Synthese der Pyromellitdiimidmonomere	45
2.3.4	Synthese der Pyromellitdiimidcopolymere	48
2.3.5	Optische und elektronische Eigenschaften der Pyromellitdiimidcopolymere ...	51
2.4	Thienopyrroldion basierte D-A-Copolymere	59
2.4.1	Einleitung	59
2.4.2	Synthesestrategie	60
2.4.3	Synthese der Thienopyrroldionmonomere	63
2.4.4	Synthese der Thienopyrroldioncopolymere	68
2.4.5	Optische und elektronische Eigenschaften der Thienopyrroldioncopolymere...	70
2.5	Diketopyrrolopyrrol-basierte DA-Copolymere	79
2.5.1	Einleitung	79
2.5.2	Synthesestrategie	82
2.5.3	Synthese der Diketopyrrolopyrrolcopolymere	82
2.5.4	Optische und elektronische Eigenschaften der Diketopyrrolopyrrolcopolymere ..	84
3	Alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen.....	92
3.1	Erklärung.....	92

3.2	Einleitung	92
3.3	Synthesestrategie	93
3.4	Synthese der alternierenden DA-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen.....	95
3.5	Optische und elektronische Eigenschaften der partiell-alternierenden DA-Copolymere	97
3.5.1	Spektroskopische Untersuchungen	97
3.5.2	Solarzelluntersuchungen	102
4	Fazit und Ausblick	107
4.1	Fazit.....	107
4.2	Ausblick	108
5	Experimenteller Teil.....	111
5.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	111
5.2	Verwendete Geräte	111
5.3	Vorstufen- und Monomersynthesen	113
5.3.1	1-Iod-2-octyldodecan (16).....	113
5.3.2	2-Octyldodecylamin (17)	114
5.3.3	3,6-Dibromphthalsäureanhydrid (1).....	114
5.3.4	<i>N</i> -(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (2)	115
5.3.5	Bis(2,2'-thienyl)-3,6-phthal- <i>N</i> -(2-octyldodecyl)imid (3).....	115
5.3.6	Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal- <i>N</i> -(2-octyldodecyl)imid (4)	116
5.3.7	<i>p</i> -Dibromtetramethylbenzol (18).....	117
5.3.8	3,6-Dibrompyromellitsäure (19)	117
5.3.9	3,6-Dibrompyromellitdianhydrid (20)	118
5.3.10	<i>N,N'</i> -Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibrompyromellitdiimid (21).....	119
5.3.11	Bis(2,2'-thienyl)-3,6-pyromellit- <i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)diimid (22).....	119
5.3.12	Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-pyromellit- <i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)diimid (23)	120
5.3.13	2,3,4,5-Tetrabromthiophen (31)	121
5.3.14	3,4-Dibromthiophen (32)	121
5.3.15	3,4-Dicyanothiophen (33)	122
5.3.16	Thiophen-3,4-dicarbonensäure (34).....	122
5.3.17	Thiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (35).....	123
5.3.18	4-(2-Octyldodecylcarbonyl)thiophen-3-carbonsäure (36).....	123
5.3.19	5-Octyldodecylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion (37)	124
5.3.20	5-Octylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion (41).....	124
5.3.21	1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion (38).....	125
5.3.22	1,3-Dibrom-5-octylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion (42).....	125
5.3.23	5-(2-Octyldodecyl)-1,3-di(thiophen-2-yl)-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion (39)..	126

5.3.24	5-Octyl-1,3-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion (43).....	127
5.3.25	1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)-thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion (40)	127
5.3.26	1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-octylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion (44)	128
5.3.27	5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (6)	128
5.4	Polymersynthesen.....	129
5.4.1	Allgemeine Vorschriften zur Synthese alternierender DA-Copolymere	129
5.4.2	Synthesen alternierender DA-Copolymere	130
5.4.3	Synthese alternierender DA-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen.....	147
6	Anhang	150
6.1	Danksagungen	150
6.2	Abkürzungsverzeichnis	153
6.3	Literaturverzeichnis.....	157

1 Allgemeine Einleitung

1.1 Alternative Energieträger

Steigende Rohölpreise und ein wachsendes Umweltbewusstsein in der Bevölkerung durch die immer deutlicher sichtbare globale Erwärmung führten in den letzten Jahren zu einem vermehrten Ausbau erneuerbarer Energien.^[1] Nachdem in Deutschland im Jahr 2011 unter den Eindrücken der Reaktorkatastrophe von Fukushima zum zweiten Mal der Ausstieg aus der Atomenergie beschlossen wurde, rückten die Weiterentwicklung und der Ausbau alternativer Energien und die Energiespeicherung stärker in den Fokus.^[2; 3] Schon heute gehören neben den fossilen Energieträgern wie Braunkohle, Steinkohle und Erdgas auch regenerative Energien wie Windenergie, Biomasse, Wasserkraft, Solarenergie und Geothermie mit einem Anteil von 17,3 % zum deutschen Energiemix.^[4]

Seit dem Jahr 2000 wird in Deutschland durch das EEG (Erneuerbare Energien Gesetz) unter anderem die Solarenergie gefördert. Dies führte zu einem enormen Anstieg an Photovoltaik-Anlagen. So ist Deutschland im Jahr 2009 im weltweiten Vergleich trotz seiner geringen Sonnenstrahlungsintensität noch vor Spanien und Japan führend bei der solaren Energieerzeugung.^[5]



Abbildung 1: Solarmodule auf einem Hausdach (Quelle: BSW-Solar/Upmann)

1.2 Organische Solarzellen

Klassische anorganische Solarzellen sind aufgrund der hohen Material- und Produktionskosten relativ teuer. Ein mögliches Konzept, um kostengünstigere Module herzustellen, ist der Einsatz von druckbaren oder sublimierbaren organischen Halbleitermaterialien als aktive Schicht.^[6] Diese organischen Solarzellen (OSC, OPV

organische Photovoltaik) können aus kostengünstigen Halbleitermaterialien von geringem spezifischem Gewicht auf großflächigen, flexiblen Untergründen hergestellt werden. Da organische Halbleiter meist höhere Absorptionskoeffizienten (10^7 m^{-1}) besitzen als anorganische, wird für organische Solarzellen weniger Substanz benötigt (Schichtdicken von 100 - 300 nm) als für anorganische Halbleiter, wie beispielsweise für kristallines Silizium (Schichtdicken von $> 100 \mu\text{m}$) oder Kupfer-Indium-(Gallium)-Schwefel-Selen-Materialien (CIGS) (Schichtdicken von 1 - 3 μm).^[7] Durch gezielte Variation der Molekülstruktur lassen sich dabei die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Funktionsmaterialien gezielt einstellen.

Sowohl π -konjugierte kleine Moleküle als auch Polymere werden in OSCs eingesetzt, wobei die von anorganischen Halbleitern erreichten Wirkungsgrade von bis zu 12,5 %^[8] für stabilisiertes, amorphes Silizium, 27,6 %^[9] für monokristallines Silizium und 41,6 %^[10] für eine sogenannte „Three-junction“-Solarzelle bislang nicht erreicht worden sind. Die Effizienz von organischen Solarzellen konnte allerdings im Jahr 2011 erstmals auf über 8,0 % erhöht werden und im Jahr 2012 bereits auf über 10,0 %.^[10; 11; 12]

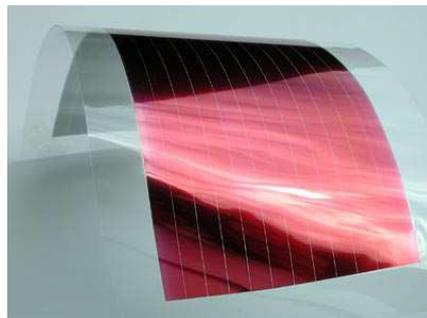


Abbildung 2: Flexible, organische Solarzelle (Quelle: Fraunhofer ISE)

Neben den geringeren Wirkungsgraden von organischen Solarzellen sind ebenfalls noch die Langzeitstabilität und besonders die Stabilität gegen Luft, bzw. Sauerstoff und Wasser problematisch.^[13]

Langfristig gesehen werden OSCs die klassischen Photovoltaik-Technologien in Nischenbereichen, wie dem der mobilen Geräte, ergänzen. Schon jetzt sind organische Solarzellen im Alltag zu finden, wie die der Firma Konarka Technologies in Traveler's Choice Solar Bags oder in Dächern von Bushaltestellen in San Francisco.^[14]

In organischen Solarzellen werden Elektronen- und Lochleiter in der aktiven Schicht eingesetzt, wobei als Elektronenakzeptoren elektronenarme Materialien mit hohen Elektronenmobilitäten und als Elektronendonoren elektronenreiche Materialien verwendet

werden. Als Akzeptorkomponenten dienen beispielsweise Perylen- oder Fullerenderivate wie C_{60} ([5,6]Fulleren C_{60}) bzw. wegen der besseren Löslichkeit [60]PCBM ([6,6]-Phenyl- C_{61} -butylsäuremethylester) oder [70]PCBM ([6,6]-Phenyl- C_{71} -butylsäuremethylester), aber auch Nanomaterialien wie CdSe-Nanopartikel. Als Donorkomponenten werden „kleine Moleküle“ wie Metallkomplexe des Phthalocyanins (Pc) oder Polymere wie Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) oder Poly[2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta(2,1-b:3,4-b')dithien-2,6-diyl] (PCPDTBT) eingesetzt.^[12]

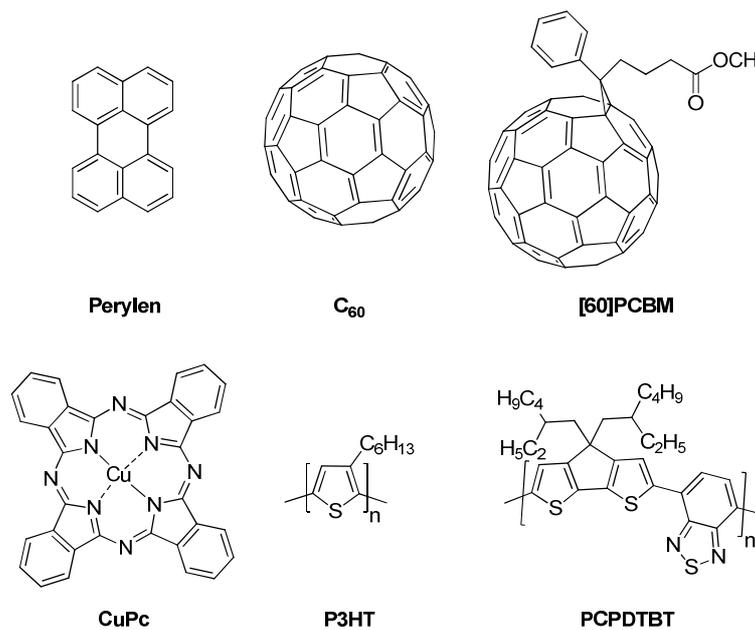


Abbildung 3: Typische Vertreter von Akzeptor- (oben) und Donormaterialien (unten) in organischen Solarzellen

1.2.1 Aufbauarten und Funktionsweise von organischen Solarzellen

1.2.1.1 Einschichtsolarzelle

Als erste Generation von organischen Solarzellen wurde die Einschichtsolarzelle (single layer cell) entwickelt.^[15] Diese Solarzelle hat eine Sandwich-Struktur, in der das organische Halbleitermaterial als Film von zwei Elektroden umgeben ist. Eine der Elektroden muss möglichst transparent sein, damit das Licht zur aktiven Schicht durchdringen kann. Hierfür eignen sich leitfähige, dotierte Oxide wie z. B. Gallium-Indium-Oxid, Zink-Indium-Oxid oder das meistverwendete Indium-Zinn-Oxid (ITO). Dieses wird zur Optimierung der

Oberfläche und der verbesserten Injektion bzw. Extraktion von Löchern meist mit PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonat)) beschichtet. Als Gegenelektrode dient eine Metallelektrode, die aufgedampft wird, beispielsweise aus Calcium, Silber oder Aluminium.

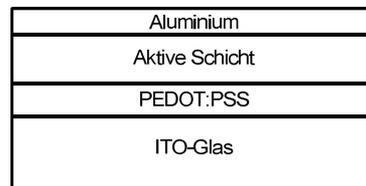


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Einschichtsolarzelle

Durch die unterschiedlichen Potentiale der Elektroden (Austrittsarbeit) fließen bis zur Einstellung eines Gleichgewichts von der ITO-Elektrode zur Metallelektrode Elektronen, wodurch sich ein internes elektrisches Feld in der aktiven Schicht ausbildet. Die Absorption von Photonen mit einer Energie größer/gleich der Bandlücke der aktiven Schicht führt in OSCs zu der Generierung von sogenannten Exzitonen, also Elektronen-Loch-Paaren, welche durch Coulomb-Kräfte gebunden sind. Dissoziieren diese, wandern die entstandenen freien Elektronen zur Kathode bzw. Löcher zur Anode.

Einschichtsolarzellen haben nur eine schlechte Effizienz von 0,1 % bis zu 0,7 %^[16; 17], da die nach außen ungeladenen Elektronen-Loch-Paare oft rekombinieren, bevor die Ladungen zu den Elektroden diffundieren können. Außerdem weisen Einschichtsolarzellen meist schlechte Füllfaktoren auf.^[18]

1.2.1.2 Doppelschichtsolarzelle

Eine Verbesserung der Effizienz auf 1,0 % gelang Tang 1986 mit der ersten Doppelschichtsolarzelle.^[19] Auf das ITO-Substrat wurde im Vakuum Kupferphthalocyanin als Elektronendonator gedampft, darauf eine Schicht PTCBI als Elektronenakzeptor, ein Perylendiimid-Derivat, und als Gegenelektrode wurde Silber gewählt. Donor und Akzeptor bilden in diesem Aufbau eine planare Grenzschicht (*Abbildung 5*).



Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Doppelschichtsolarzelle

Wird ein Photon von einem ein Donormolekül absorbiert, wird ein Elektron aus dem HOMO des Donors in dessen LUMO angeregt. Für die Entstehung freier Ladungsträger aus den gebildeten Exzitonen sind starke elektrische Felder notwendig, wie sie an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor aufgrund der Differenz der Elektronenaffinität des Akzeptors und des Ionisierungspotentials des Donors auftreten.^[15] Das durch Sonneneinstrahlung entstandene Coulomb-gebundene Elektronen-Loch-Paar muss also innerhalb seiner Lebensdauer (< 1 ps) zur Grenzschicht diffundieren, wobei die Diffusionslänge in organischen Molekülen bzw. Polymeren < 10 nm beträgt.^[20; 21] Das gebildete Donor-Exziton kann zur DA-Grenzfläche diffundieren, an der ein Ladungstransfer aus dem LUMO des Donors zum LUMO des Akzeptors stattfinden kann. Dabei stellt die Energiedifferenz zwischen diesen Energieniveaus die treibende Kraft für die Dissoziation des Exzitons als Elektronen-Loch-Paar dar und sollte größer als 0,3 eV sein. Daraus resultieren ein Donor-Radikalkation, sowie ein Akzeptor-Radikalanion.^[22] Die freien Ladungsträger werden entsprechend ihrer Ladung durch die Akzeptor- bzw. Donorschicht zu den Elektroden transportiert, an denen sie schließlich gesammelt bzw. abgeleitet werden. Da sie durch die beiden Schichten räumlich voneinander getrennt zu den Elektroden transportiert werden, ist die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination gering.^[15]

Dank stetiger Optimierung und einem besserem Verständnis der Vorgänge in den Bauteilen konnte mit Doppelschichtsolarzellen eine Effizienz von über 3,4 % erreicht werden.^[23] Die Exzitonen-Diffusionslänge beschränkt allerdings die theoretisch mögliche Effizienz der Doppelschichtsolarzellen.^[24]

1.2.1.3 Bulk-heterojunction-Solarzelle (BHJ, Mischsolarzelle)

Ein bewährter Lösungsansatz, um die Effizienz organischer Solarzellen zu steigern, ist die „bulk-heterojunction“-Solarzelle, bei der Donor und Akzeptor ein interpenetrierendes Netzwerk im Nanometerbereich bilden, wodurch verglichen mit der Doppelschichtsolarzelle eine viel größere innere Grenzfläche entsteht.^[25] So können die überall im Film gebildeten

Exzitonen innerhalb ihrer Lebensdauer leicht die DA-Grenzschicht erreichen und dissoziieren, ohne vorher zu rekombinieren.

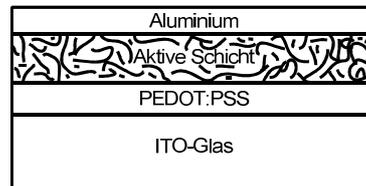


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer BHJ-Solarzelle

In der Fabrikation wird dafür entweder eine Mischung aus Donor und Akzeptor (Polymer/Polymer, Polymer/Molekül, Molekül/Molekül) in einem geeigneten Lösemittel hergestellt und diese dann auf das ITO-Substrat aufgebracht oder Donor und Akzeptor (Molekül/Molekül) gleichzeitig auf dem Substrat im Vakuum abgeschieden.^[6]

Durch Phasenseparation können allerdings „Sackgassen“ für die freien Ladungsträger entstehen. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die sogenannten geordneten „bulk-heterojunction“-Solarzellen entwickelt, bei denen durch kontrolliertes Kristallwachstum mittels „organic vapour-phase deposition“ (OVPD) gradlinige Transportwege für die Ladungsträger bei gleichzeitiger Maximierung der inneren DA-Kontaktfläche entstehen.^[26]

Außerdem gibt es den Ansatz, π -konjugierte DA-Diblockcopolymerer zu synthetisieren, deren kovalente Bindung zwischen den beiden chemisch verschiedenen Blöcken eine makroskopische Phasentrennung unterbindet.^[27] Es kann also nur eine Mikro- und Nanophasen-Separation stattfinden, wodurch Effizienzsteigerungen von BHJ mit Diblockcopolymeren als aktiver Komponente möglich sein sollten.^[28] Dabei führt das starre Polymerrückgrat zu einer eingeschränkten Flexibilität und Segment-Beweglichkeit und führt zu einer spezifischen Nanomorphologie, abhängig von den Umgebungsbedingungen (z. B. Lösungsmittel, Substrat).^[29; 30]

1.2.2 Wichtige Kenndaten

OSCs werden durch die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien (I-V-Kennlinien) im Dunkeln und bei Einstrahlung von Licht charakterisiert. Die wichtigsten Kenndaten einer organischen Solarzelle, die daraus ermittelt werden sind: die Leerlaufspannung (V_{oc}), der Kurzschlussstrom (I_{sc}), der Maximum Power Point (MPP), der Füllfaktor (FF), der

Wirkungsgrad bzw. die Power Conversion Efficiency (η , PCE) und die Externe Quantenausbeute (EQE).

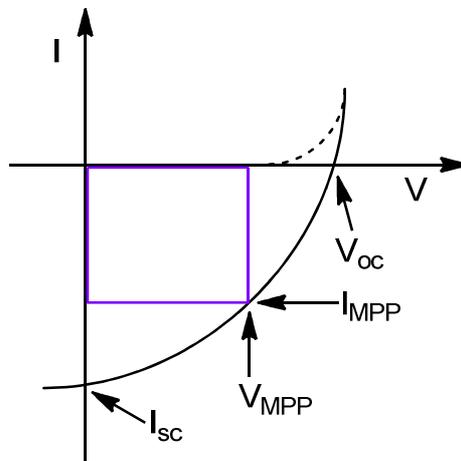


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungskennlinie (I-V-Kennlinie) einer organischen Solarzelle (durchgezogene Linie: belichtet, gestrichelte Linie: im Dunkeln)

1.2.2.1 Leerlaufspannung V_{oc}

Die elektrische Spannung, die an einer Spannungsquelle ohne Verbraucher gemessen wird, ist die Leerlaufspannung. Um effiziente Solarzellen zu erhalten, ist eine möglichst hohe Leerlaufspannung erforderlich. Der theoretisch maximal mögliche Wert von V_{oc} wird von der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Donors und dem LUMO des Akzeptors bestimmt.^[31] Sie fällt allerdings meist kleiner aus, da V_{oc} auch durch die Morphologie und die Ladungsträger-Extraktion an den Elektroden beeinflusst wird.^[6]

In organischen Solarzellen gilt daher:

$$V_{oc} \sim \frac{1}{e} \cdot (D_{HOMO} - A_{LUMO}) - 0,3$$

Formel 1: Leerlaufspannung ($e =$ Elementarladung, 0,3 empirischer Korrekturfaktor für effiziente Ladungstrennung)^[32]

Die Leerlaufspannung ist allerdings auch abhängig von der Kompatibilität der Energieniveaus der Elektroden und den Energieniveaus der Komponenten der aktiven Schicht.^[15] Eine gängige Methode, um V_{oc} zu erhöhen, ist die Aufbringung eines dünnen LiF-Films ($< 15 \text{ \AA}$) auf die Kathode, welcher auch positive Effekte auf den Füllfaktor ausübt und so zu einem vergrößerten Wirkungsgrad führt.^[33] Die ITO-Anode wird, wie bereits in

Abschnitt 1.2.1.1 erwähnt, meistens mit PEDOT:PSS behandelt, um die Leerlaufspannung zu verbessern.^[34]

1.2.2.2 Kurzschlussstrom I_{sc}

Eine beinahe widerstandslose Verbindung von zwei Schaltungspunkten verschiedener Spannungen in einer elektrischen Schaltung wird als Kurzschluss bezeichnet. Die elektrische Potentialdifferenz fällt dabei auf null ab. Der Kurzschlussstrom in organischen Solarzellen ist im Falle verlustfreier Kontakte definiert als:

$$I_{sc} = n \cdot e \cdot \mu \cdot E$$

Formel 2: Kurzschlussstrom ($n = \text{Ladungsträgerdichte}$, $e = \text{Elementarladung}$, $\mu = \text{Mobilität}$, $E = \text{elektrisches Feld}$)^[6]

Die Mobilität der Ladungsträger stellt hierbei für ein bestimmtes Material den limitierenden Faktor dar, da sie sehr stark von der Morphologie im Film abhängig ist. Durch verschiedene Faktoren wie das Lösungsmittel, aus dem der Film prozessiert wird (für Lösungsprozessierung), die Verdampfungszeit (für Vakuumprozessierung) bzw. die Methode der Aufbringung (z. B. spin casting, Rakeln, drop casting), das Mischungsverhältnis von Donor zu Akzeptor, die Bedingungen einer thermischen Nachbehandlung und der Einsatz von Additiven (z. B. 1,8-Diiodoktan oder Chlornaphthalin) kann die Morphologie im Nanometerbereich beeinflusst werden.^[6; 35; 36]

1.2.2.3 Maximum Power Point MPP

Am Maximum Power Point ist das Produkt von Strom und Spannung, also die Leistung, am größten (*siehe Abbildung 7*).^[15]

$$P_{MPP} = V_{MPP} \cdot I_{MPP}$$

Formel 3: Maximum Power Point

1.2.2.4 Füllfaktor FF

Der Füllfaktor ist gleich dem Verhältnis der Leistung am MPP und dem Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom.^[37]

$$FF = \frac{P_{MPP}}{V_{oc} \cdot I_{sc}}$$

Formel 4: Füllfaktor

Er wird also auch von Faktoren wie der Ladungsträgerbeweglichkeit, Morphologie und Grenzflächenrekombination beeinflusst.

1.2.2.5 Wirkungsgrad η

Die wichtigste Kennzahl zur Beschreibung der Leistung von Solarzellen ist der Wirkungsgrad η (Power Conversion Efficiency, PCE), der die produzierte Leistung mit der einfallenden Lichtintensität vergleicht:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}}$$

Formel 5: Wirkungsgrad (P_{out} = produzierte Leistung, P_{in} = einfallende Lichtintensität)^[15]

P_{in} ist für Labortests auf 1000 W/m^2 standardisiert, was der durchschnittlichen Sonneneinstrahlung auf der Erde bei einem Einfallswinkel von $48,2^\circ$ entspricht (AM 1,5G).

1.2.2.6 Externe Quantenausbeute EQE

Neben dem Wirkungsgrad ist die externe Quantenausbeute ebenfalls eine wichtige Größe zur Charakterisierung von OSCs. Diese stellt das Verhältnis der Zahl der im Bauteil erzeugten Ladungsträger und der Zahl der auf das Bauteil auftreffenden Photonen dar.

$$EQE = \frac{n_{Ladungsträger}}{n_{Photonen}}$$

Formel 6: Externe Quantenausbeute

Der Photostrom wird dafür spektral aufgelöst gemessen. Die EQE dient nicht nur der Einschätzung der spektralen Empfindlichkeit, sondern dient auch als Hilfsmittel zur Analyse von möglichen Verlustmechanismen in der organischen Solarzelle.

1.2.3 Bandlücke

Die Bandlücke (E_g) eines Polymers ist definiert als die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und kann entweder über Cyclovoltametrie oder über das UV/Vis-Festkörperspektrum bestimmt werden.

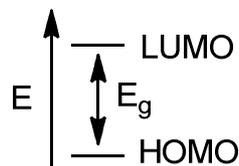


Abbildung 8: Definition der Bandlücke E_g

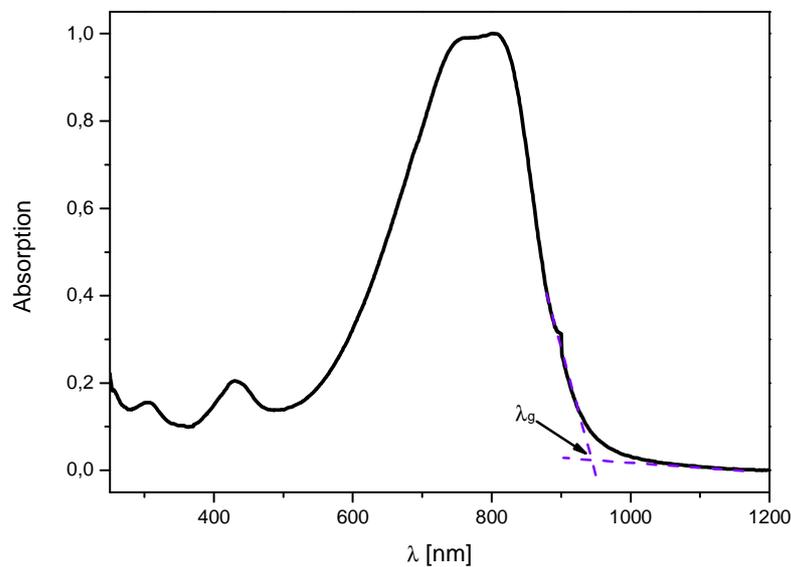


Abbildung 9: Bestimmung der optischen Bandlücke E_g^{opt} aus dem UV/Vis-Festkörperspektrum eines Polymers

Mit Hilfe des UV/Vis-Spektrums wird die optische Bandlücke E_g^{opt} eines Materials bestimmt, indem eine Tangente an die langwellige Absorptionsgrenze des vom Feststoff aufgenommenen UV-Spektrums angelegt wird, wobei der Schnittpunkt dieser Tangenten mit der Wellenlängen-Achse λ_g ergibt (*Abbildung 9*).^[38]

Für die Photonenenergie gilt:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Formel 7: Photonenenergie

Da das Plancksche Wirkungsquantum $h = 4,135667516 \cdot 10^{-15}$ eVs und die Lichtgeschwindigkeit $c = 299792458$ m/s sind, kann *Formel 7* zu *Formel 8* vereinfacht werden.

$$E = \left(\frac{1243,125}{\lambda} \right) \text{ eV nm}$$

Formel 8: Photonenenergie

Um die optische Bandlücke E_g^{opt} berechnen zu können, muss noch ein Korrekturfaktor von ca. 0,3 eV für die Exzitonenbindungsenergie berücksichtigt werden.^[39]

$$E_g^{\text{opt}} \sim \left(\frac{1243,125}{\lambda_g} + 0,3 \right) \text{ eV nm}$$

Formel 9: Berechnung der optischen Bandlücke

Die meisten organischen Halbleiter besitzen eine relativ große Bandlücke („high band gap“) von über 2 eV, so dass nur ein kleiner Anteil des einfallenden Sonnenlichtes absorbiert werden kann (*Abbildung 10*). Mit einer solchen Bandlücke können maximal 30 % der einstrahlenden Photonen für die Energiegewinnung in einer OSC genutzt werden.^[6] Substanzen mit Bandlücken unter 2 eV sind sogenannte „low band gap“-Materialien. Bei anorganischen Halbleitern wie Silizium oder CuInSe₂ liegt die Bandlücke bei 1,1 eV, diese absorbieren also über den sichtbaren Teil des Spektrums hinaus bis über 1000 nm.^[7]

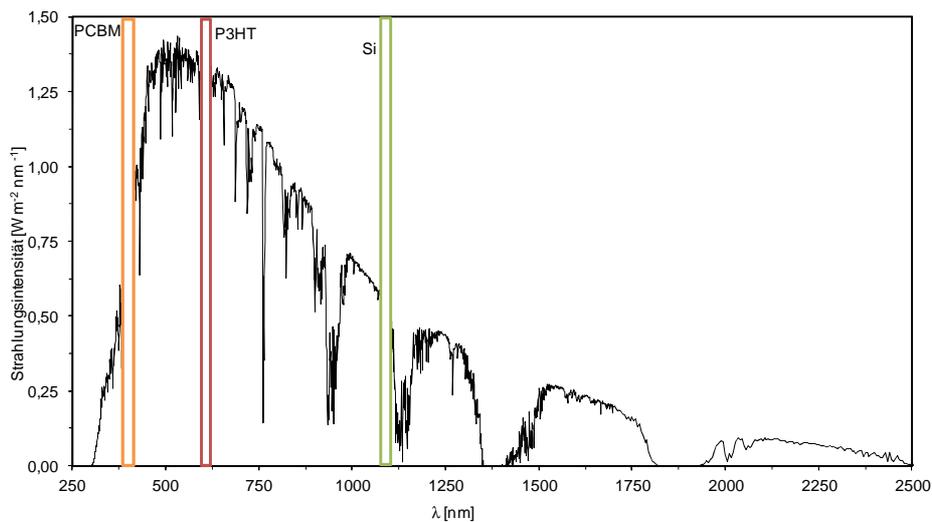


Abbildung 10: Terrestrisches Sonnenspektrum AM 1,5G mit Kennzeichnung der Lage von λ_g von typischen organischen und anorganischen Halbleitern für Solarzellen^[7; 15; 40]

1.2.3.1 Prinzipien zur Verkleinerung der Bandlücke

Um in organischen Solarzellen eine Effizienz von über 10 % zu erreichen, die für eine Marktreife als notwendig erachtet wird, sollte die eingesetzte Donorkomponente eine möglichst kleine Bandlücke aufweisen.^[32] Materialien mit Bandlücken < 2 eV und langwelligeren Absorptionen > 620 nm werden als sogenannte „low band gap“-Materialien bezeichnet (Abbildung 10).

Konjugierte Polymere zeigen nach Erreichen der sogenannten effektiven Konjugationslänge auch bei höheren Molekulargewichten keine weitere bathochrome Verschiebung ihres Absorptionsspektrums.^[41] Um die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO zu verringern, gibt es darum verschiedene Strategien: die Einführung von elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Seitengruppen, die Synthese von sogenannten alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymeren (DA-Copolymeren), von Leiterpolymeren und von Polymeren zwischen deren „aromatischen“ und „chinoiden“ Resonanzstrukturen nur ein sehr geringer Energieunterschied besteht.

Allerdings spielen auch immer Faktoren wie das Substitutionsmuster der löslichkeitsvermittelnden Gruppen und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten (Aggregatbildung, Morphologie) eine Rolle bei der Größe der Bandlücke.^[41]

1.2.3.1.1 Substituenteneinflüsse

Die Einführung von Seitengruppen, die durch mesomere oder induktive Effekte auf die Molekülorbitale des Polymers Einfluss nehmen, kann eine Verkleinerung der Bandlücke zur Folge haben. Durch elektronenziehende Substituenten verringert sich die LUMO-Energie und durch elektronenschiebende Substituenten wird die HOMO-Energie erhöht.^[41] Dies ist beispielsweise bei Polyhexylthiophen (P3HT) zu beobachten: Wenn ein elektronenschiebender Alkoxy substituent (P3HOT) gegen die Hexylkette ausgetauscht wird, erhöht sich die HOMO-Energie von -4,79 eV für P3HT auf -4,29 eV für P3HOT, wobei gleichzeitig die optische Bandlücke von 1,85 eV auf 1,54 eV verkleinert wird.^[42]

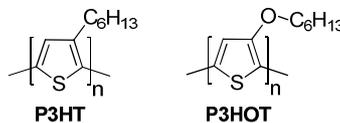


Abbildung 11: Substituenteneinfluss in Polythiophenen

1.2.3.1.2 DA-Copolymere

Eine effektivere Methode, um die Bandlücke zu beeinflussen, ist die alternierende Anordnung von Donor- (D) und Akzeptoreinheiten (A) entlang des Polymerückgrats. So konnten sehr niedrige Bandlücken von bis zu 0,5 eV erreicht werden.^[43]

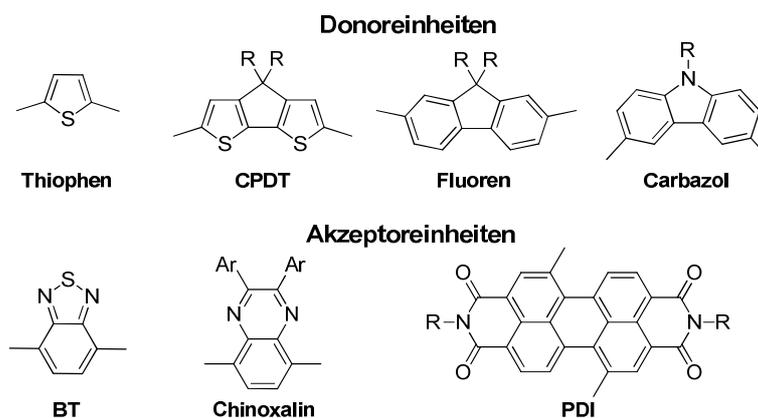


Abbildung 12: Typische Donor- und Akzeptoreinheiten für das DA-Konzept

Als elektronenreiche Donoreinheiten werden beispielsweise Thiophenderivate^[44], Cyclopentadithiophen (CPDT)^[45], Fluoren^[46] oder Carbazol^[47] eingesetzt, als elektronenarme

Akzeptoreinheiten 2,1,3-Benzothiadiazol (BT)^[45], Chinoxalin^[46] oder Perylendiimid (PDI)^[48] (Abbildung 12).

Durch die Wechselwirkung zwischen den Grenzorbitalen der Donor- und der Akzeptoreinheiten in konjugierten DA-Copolymeren wird ein tiefer liegendes LUMO und ein höher liegendes HOMO gebildet, was gleichzeitig zu einer Verkleinerung der Bandlücke führt (siehe Abbildung 13).

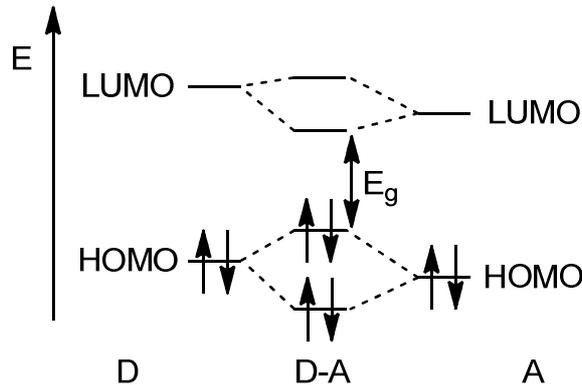


Abbildung 13: Verkleinerung der Bandlücke in DA-Copolymeren^[41]

Elektronenreiche und elektronenarme Einheiten im konjugierten DA-System fördern eine Delokalisierung der π -Elektronen und die Ausbildung chinoider Grenzstrukturen, wodurch die BLA (bond length alternation) verkleinert wird.^[49] BLA beschreibt die Längenunterschiede benachbarter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in konjugierten Systemen. Überwiegt der chinoider Charakter, sind die verbindenden C-C-Bindungen zwischen den Ringen eher Doppelbindungen und BLA ist niedrig. Überwiegt der aromatische Charakter, sind die verknüpfenden C-C-Bindungen eher Einfachbindungen und BLA ist größer.^[41]

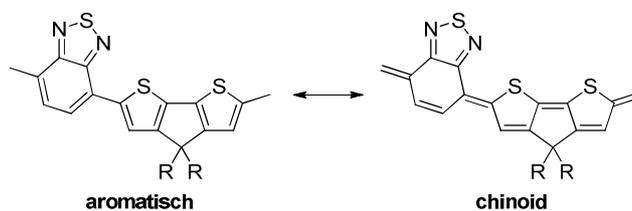


Abbildung 14: Vergleich chinoider und aromatischer Resonanzstrukturen in einem Ausschnitt eines DA-Copolymeren

Im Vergleich mit der aromatischen Form ist die chinoider Form energetisch labiler, da ihr durch die Aufhebung der Aromatizität die entsprechende Resonanzstabilisierungsenergie

fehlt. Die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO nimmt linear als Funktion dominierender chinoider Grenzstrukturen und gleichzeitig sinkendem BLA ab.

Durch die Kombination von geeigneten Donorbausteinen mit stark elektronenschiebenden Substituenten und Akzeptorbausteinen mit stark elektronenziehenden Substituenten kann durch die Ausbildung von „Zwitterion-ähnlichen“ Wechselwirkungen^[50] oder Wasserstoffbrückenbindungen^[51] die Versteifung des Polymerrückgrates zusätzlich verstärkt werden.

Um V_{oc} zu erhöhen, muss das HOMO des Copolymers allerdings möglichst niedrig sein, welches durch die Verwendung elektronenärmerer Donorbausteine wie Carbazol oder Fluoren realisiert werden kann. Dabei werden aber meist „high band gap“-Copolymere erhalten.^[12]

1.2.3.1.3 Leiterpolymere

Eine andere Strategie, um eine Verkleinerung der Bandlücken zu erreichen, ist die Synthese von sogenannten Leiterpolymeren. Leiterpolymere können als eindimensionale Ausschnitte aus dem Graphitgitter verstanden werden (*Abbildung 15*).^[38] Sie sind doppelsträngige Polymere, deren Hauptketten in gleichmäßigen Abständen intramolekular miteinander verbunden sind. Eine Verringerung des Molekulargewichts eines Leiterpolymers kann nur stattfinden, wenn beide Stränge an der gleichen Stelle gespalten werden.^[52]

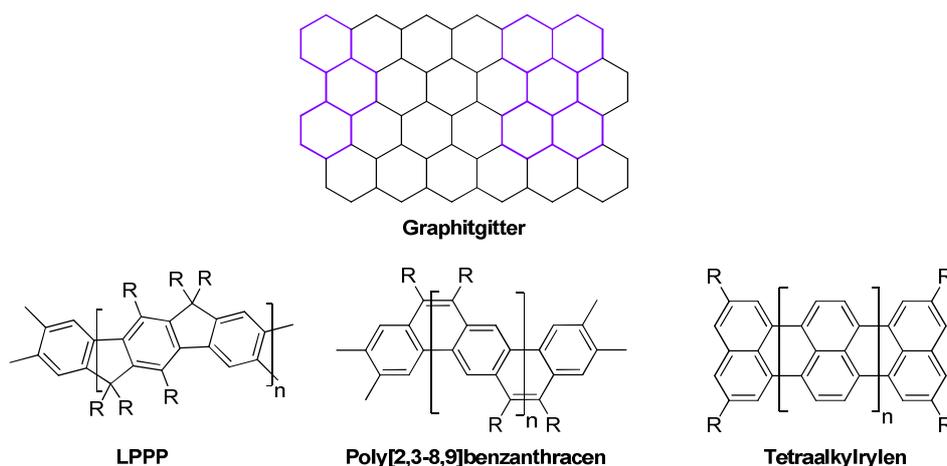


Abbildung 15: Ausschnitt aus dem Graphitgitter mit Leiterpolymerstrukturen und verschiedenen Strukturklassen von Leiterpolymeren/-oligomeren

Bekannte Vertreter verschiedener Leiterstrukturklassen wie Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymere, gewinkelter oder linearer Polyacene und Poly(*peri*-acene) sind beispielsweise LPPP^[53], Poly[2,3-8,9]benzanthracen^[54] und Oligorylene^[55].

Rotationen entlang des Polymerrückgrates führen zu einer Verkürzung der effektiven Konjugationslänge, wodurch sich die Bandlücke vergrößert.^[56] Die starre, planare Struktur von Leiterpolymeren verhindert die Rotation um Bindungen in der Polymerkette. Methan-, Ethen- oder Heteroatombrücken zwischen den Benzolringen der Hauptkette führen zu einem Verdrehungswinkel von 0°.^[57] Der Austausch des Kohlenstoffatoms der Methanbrücke durch ein Heteroatom wie Stickstoff hat den Nachteil, dass nur noch eine löslichkeitsvermittelnde Seitenkette eingeführt werden kann und auch die elektronischen Eigenschaften des Polymers, wie z. B. das Oxidationspotenzial, verändert werden.^[58] Eine gesättigte Ethenbrücke führt bereits zu einem Torsionswinkel von ca. 20°.^[59]

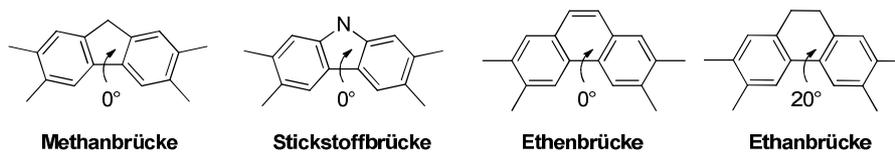


Abbildung 16: Verbrückung und daraus resultierende Torsionswinkel in Leiterpolymeren^[58]

Um die Löslichkeit und damit die Prozessierbarkeit von Leiterpolymeren zu gewährleisten, müssen löslichkeitsvermittelnde Seitengruppen eingeführt werden.^[60; 61]

1.2.3.1.4 Polymere mit geringer Resonanzenergie

Wie in *Kapitel 1.2.3.1.2* beschrieben ist die chinoide Form im Vergleich zur aromatischen Form energetisch labiler, da ihr durch die Aufhebung der Aromatizität Resonanzstabilisierungsenergie fehlt. In Polymeren mit geringer Resonanzenergie besteht nur eine geringe Energiedifferenz zwischen diesen Grenzstrukturen. Die chinoide Form kann dabei stabilisiert werden, indem an eine heteroaromatische Polymerkette aromatische Ringe mit großer aromatischer Resonanzenergie so anelliert werden, dass die anellierten Ringe bei chinoider Struktur der Hauptkette als aromatische Ringe vorliegen, wie z.B. im Poly(isothianaphthylen) (PITN)^[62] oder Poly(thieno[3,4-*b*]pyrazin).^[63]

Da der Benzolring in PITN eine größere aromatische Resonanzenergie besitzt als Thiophen als Heteroaromat, wird die chinoide Struktur der Hauptkette bevorzugt, bei der die aromatische Struktur der anellierten Benzole erhalten bleibt.^[41]

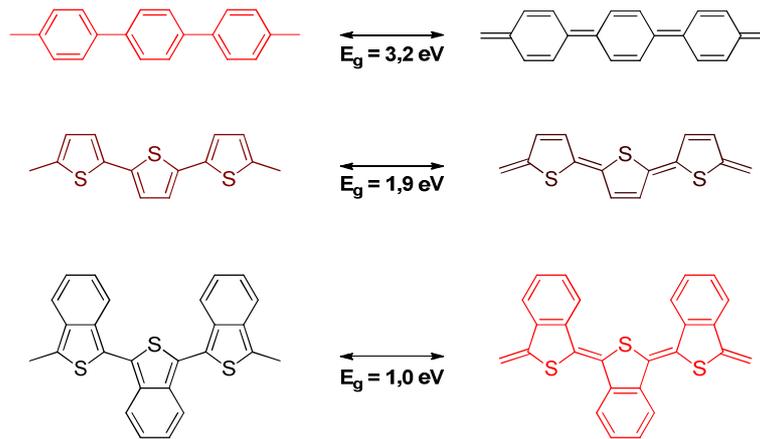


Abbildung 17: Aromatische und chinoide Formen von Poly(p-phenylen), Polythiophen und Poly(isothianaphthylen), wobei die Rottönung die bevorzugte Struktur anzeigt^[41]

1.3 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung verschiedener, neuartiger alternierender bzw. statistischer Donor-Akzeptor-Copolymere für den Einsatz in organischen Solarzellen.

Als Akzeptorkomponenten wurden verschiedene elektronenarme Imide bzw. Diimide einkerniger Aromaten und ein konjugiertes Bislactam ausgewählt: *N*-(2-Octyldodecyl)-phthalimid (PhI), *N,N'*-Bis(2-Octyldodecyl)-pyromellitdiimid (PyDI), 5-Alkylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (TPD) und 2,5-Dialkyl-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (DPP).

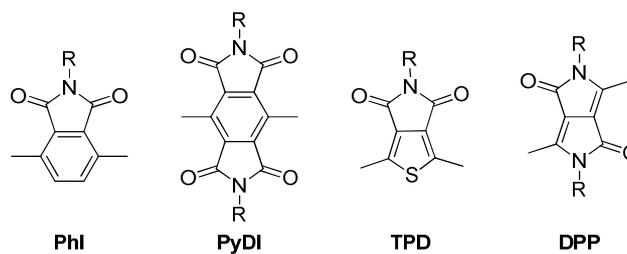


Abbildung 18: Akzeptor-Grundbausteine der für diese Arbeit synthetisierten DA-Copolymere

In Kapitel 2 werden die mit den Donorbausteinen 4,8-Bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (BDT), 2,2'-Bithiophen (TT), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT) und 7,7-Bis(alkyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (CPDTz) hergestellten, alternierenden DA-Copolymere vorgestellt und ihre optischen und elektronischen Eigenschaften, sowie deren Verwendung als Donorkomponente in der aktiven

Schicht von organischen Solarzellen untersucht. Außerdem wird analysiert, wie sich die Einführung von zusätzlichen Thiopheneinheiten in der Hauptkette („Thiophenspacern“) und das Substitutionsmuster der löslichkeitvermittelnden Seitenketten auf diese Parameter auswirken.

Zur Optimierung des Absorptionsverhaltens von TPD- und DPP-basierten Copolymeren wurden alternierende Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen (Bis-(2,2'-thienyl)-2,6-naphthalin-1,4,5,8-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (NDI) und PhI) und Cyclopentadithiophen (CPDT) als Donorbaustein synthetisiert, welche in *Kapitel 3* beschrieben und charakterisiert werden. Ein Vertreter wurde in Polymer-Fulleren- und all-Polymer-Solarzellen getestet.

Alle synthetisierten Copolymere wurden mittels NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie (GPC), thermischen Analysen, UV/Vis-Spektroskopie, Photolumineszenz-Spektroskopie und UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) charakterisiert.

2 Imid- und Lactam-basierte Donor-Akzeptor-Copolymere

2.1 Einleitung

Wie in *Kapitel 1.2.3.1* bereits beschrieben, beeinflussen chemische Struktur und effektive Konjugationslänge in konjugierten Polymeren unter anderem deren optoelektronische Eigenschaften (z. B. E_g^{opt}). Um die Konjugation innerhalb einer bestimmten Klasse von konjugierten Polymeren zu maximieren, sollte die Verdrehung zwischen den Wiederholungseinheiten, z. B. durch eine Stabilisierung der chinoiden Resonanzstruktur durch die alternierende Anordnung von elektronenarmen Akzeptoreinheiten und elektronenreichen Donoreinheiten entlang der Polymerkette, möglichst minimiert werden.^[64]

Die Amid-Gruppe bzw. deren zyklische Form, die Lactam-Gruppe, bzw. die Imid-Gruppe (*Abbildung 19*) sind durch den -I-Effekt und -M-Effekt des Sauerstoffs der Carbonylfunktion stark elektronenziehende, funktionelle Gruppen.

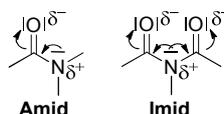


Abbildung 19: -I- und -M-Effekt des Sauerstoffs der Carbonylgruppe von Amiden und Imiden

Unter den Carbonsäurederivaten zählen Amide bzw. Lactame und Imide zu den stabilsten Vertretern, da eine Delokalisierung des freien Elektronenpaars des Stickstoffs über die Carbonylfunktion(en) stattfindet. Dies führt zu einem partiellen Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, so dass im Gegensatz zu Aminen eine planare und keine pyramidale Struktur vorliegt.^[65]

Durch verschiedene Substitutionen am Stickstoff der Amid- bzw. Imidfunktion können sowohl die Löslichkeit, die Packungseigenschaften als auch die Morphologie entsprechender Derivate beeinflusst werden.^[66; 67]

In den letzten 15 Jahren hat der Einsatz von Arylenimiden und konjugierten Lactamen in „low band gap“-Polymeren bzw. als Akzeptoreinheiten in DA-Copolymeren für die Anwendung in organischen Bauteilen wie OLEDs (organische Leuchtdioden), OFETs (organische Feldeffekt-Transistoren) und OPVs zugenommen. Veröffentlicht wurden z. B. Imid-basierte Copolymere mit Perylendiimid-(PDI),^[48; 68; 69] Naphthalindiimid-

(NDI),^[70; 71; 72; 73] Bithiophenimid- (BTI),^[74; 75] Isothionaphthenimid- (I-PITN),^[32; 76] Thiophenimid- (TPD),^[50; 77; 78; 79] Phthalimid- (PhI),^[64; 66; 80; 81] Dithienophthalimid-,^[82] Pyromellitdiimid-Bausteine(PyDI)^[83 84] sowie konjugierte Lactam-basierte Copolymere mit Diketopyrrolopyrrol- (DPP),^[64; 85; 86; 87] Isoindigo- (ID)^[81; 88] und Benzodipyrrolidon-Bausteinen (BDPDP)^[89].

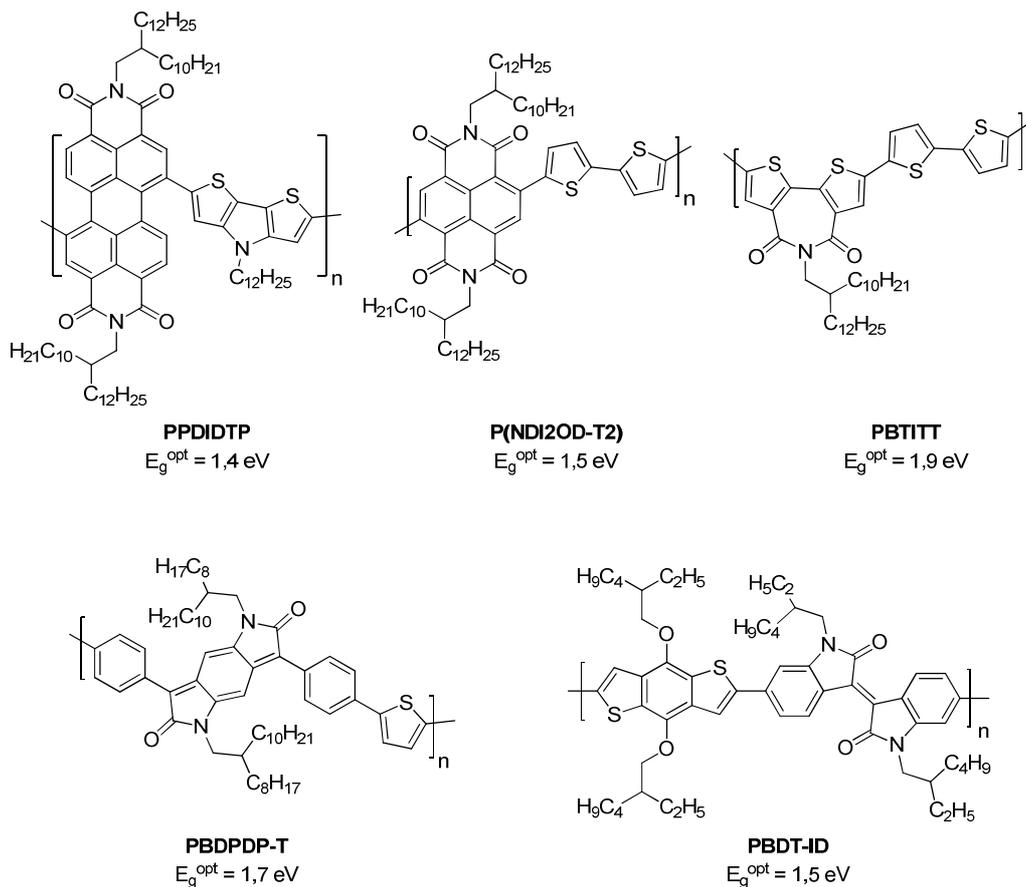


Abbildung 20: Bekannte „low band gap“-Imid- und Lactam-basierte DA-Copolymere und ihre optischen Bandlücken

Von den NDI-basierten Copolymeren ist P(NDI2OD-T2) auch kommerziell als ActivInk™ N2200 der Firma Polyera erhältlich, welches sich besonders durch seine exzellente Elektronenmobilität von $\mu_e = 0,1 - 0,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auszeichnet.^[90]

Mit verschiedenen Imid- und Amid-Copolymeren konnten auch moderate (0,25 %)^[64] bis sehr gute (6,6 %; 7,3 %)^[91; 92] Wirkungsgrade in organischen Solarzellen vom bulk-heterojunction-Typ in Kombination mit Fulleren-Akzeptoren erreicht werden.

2.2 Phthalimid-basierte DA-Copolymere

2.2.1 Einleitung

Die Phthalimid-Einheit wird hauptsächlich in „klassischen“ Polyimiden wie Polyesterimiden oder Polyetherimiden eingesetzt, bei denen der Imid-Stickstoff Bestandteil des Polymerrückgrates ist.^[93]

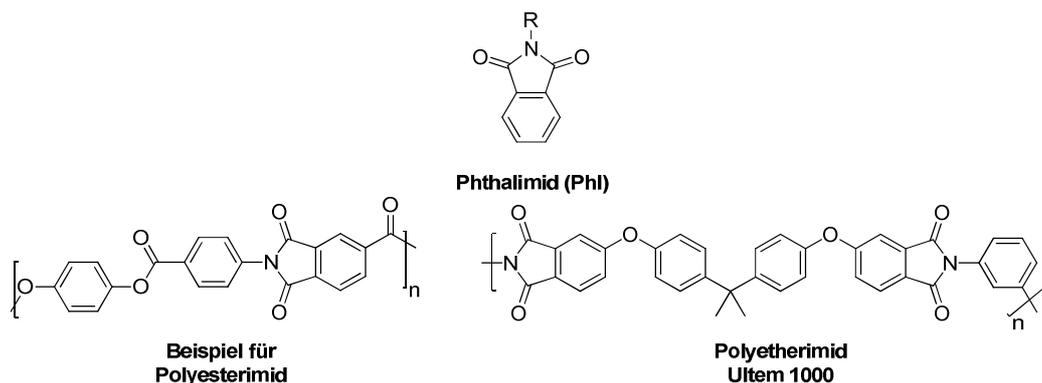


Abbildung 21: Phthalimid und Beispiele für „klassische“ Polyimide mit Phthalimid-Bausteinen^[94; 95]

In anderen Polymeren ist die Phthalimid-Einheit über die 3- und 6-Position in die Polymerkette eingebunden, wie z. B. als 3,6-Diaminophthalimid in Poly(ureidophthalimid) (PUP),^[96] Poly(aminophthalimid) (PAP),^[51] in einem Hybridpolymer vom Polyanilin-Typ,^[97] in konjugierten Polymeren wie Poly(arylenethynylenen) (PAE)^[80] oder seit 2009 auch vermehrt in Donor-Akzeptor-Copolymeren.^[64]

Seitdem wurden Arbeiten über DA-Copolymere aus 3,6-verknüpftem Phthalimid-Einheiten in Kombination mit 2,2'-Bithiophen- (TT)^[98], Dithieno[3,2-*b*:2'3'-*d*]pyrrol-(DTP),^[64] Dithienosilol- (DTS),^[99] Fluoren- (F) und Carbazol- (C)^[100], sowie Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-Bausteinen (BDT) teilweise mit zusätzlichen Thiophenspacern^[67; 81; 101] für den Einsatz in OFETs und OPVs veröffentlicht. Dabei liegen die besten, bislang erreichten Wirkungsgrade bei 1,92 % für „bulk-heterojunction“-Solarzellen mit [70]PCBM als Akzeptor für ein alternierendes Phthalimid-Bithiophen-Copolymer^[98] und 2,10 % für ein Phthalimid-Dithienosilol-Copolymer mit zusätzlichen Thierylgruppen^[99].

Die Synthese dieser Materialien erfolgt aus *N*-Alkyl-3,6-dibromphthalimid, bzw. Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-*N*-alkylimid mittels Übergangsmetall-katalysierter

Die Synthese von *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**) und Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)imid (**4**) (*Abbildung 23*) als Monomere für diese DA-Copolymere geht analog zu Guo *et al.* von kommerziell erhältlichem Phthalsäureanhydrid aus, welches zunächst dibromiert und anschließend zum Imid (**1**) umgesetzt wurde.^[102] *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**) dient zum einen als Monomer und zum anderen als Ausgangssubstanz für Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)imid (**4**). **4** wurde durch eine doppelte Stille-Kupplung mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen und anschließende Dibromierung von **3** erhalten.^[101]

Als Donorcomonomere dienten 4,8-Bis(octyloxy)-2,6-bis(trimethylstannyl)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (BDT, **5**) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (TT, **6**), sowie 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT, **7**) und 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (CPDTz, **8**) wie in *Abbildung 25* und *Abbildung 26* dargestellt.

Durch die planare Struktur der Donorbausteine können kleine Bandlücken erreicht werden, die BDT-Einheit kann zudem starke π - π -Wechselwirkungen hervorrufen und ermöglicht damit hohe Ladungsträger-Mobilitäten.^[81; 103] Darum wiesen in den letzten Jahren viele BDT-basierte Copolymere sehr gute Wirkungsgrade in Solarzellen auf.^[78; 81; 103; 104; 105]

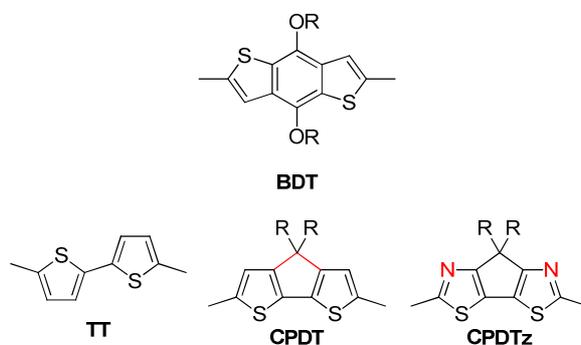


Abbildung 24: Übersicht über die verwendeten Donorcomonomere

Von den Copolymeren mit der CPDT-Einheit wird, verglichen mit den entsprechenden Bithiophen-Derivaten, durch die Planarisierung des Bithiophens über die Methanbrücke (siehe *Abbildung 24*) eine bathochrome Verschiebung der Absorption und daraus resultierend eine Verkleinerung der Bandlücke erwartet.^[106; 107] Außerdem weisen viele CPDT-basierte Copolymere hohe Ladungsträgermobilitäten auf.^[108]

Durch die Einführung β -ständiger sp^2 -Stickstoffatome in die CPDTz-Einheit sollen die HOMO-Energieniveaus der resultierenden Copolymere im Vergleich zu den analogen CPDT-

Copolymeren abgesenkt werden, da diese größtenteils durch die Donoreinheit bestimmt werden. So sollten eine größere Stabilität gegenüber Oxidationen und in Solarzellen höhere Leerlaufspannungen erreicht werden.^[72; 109]

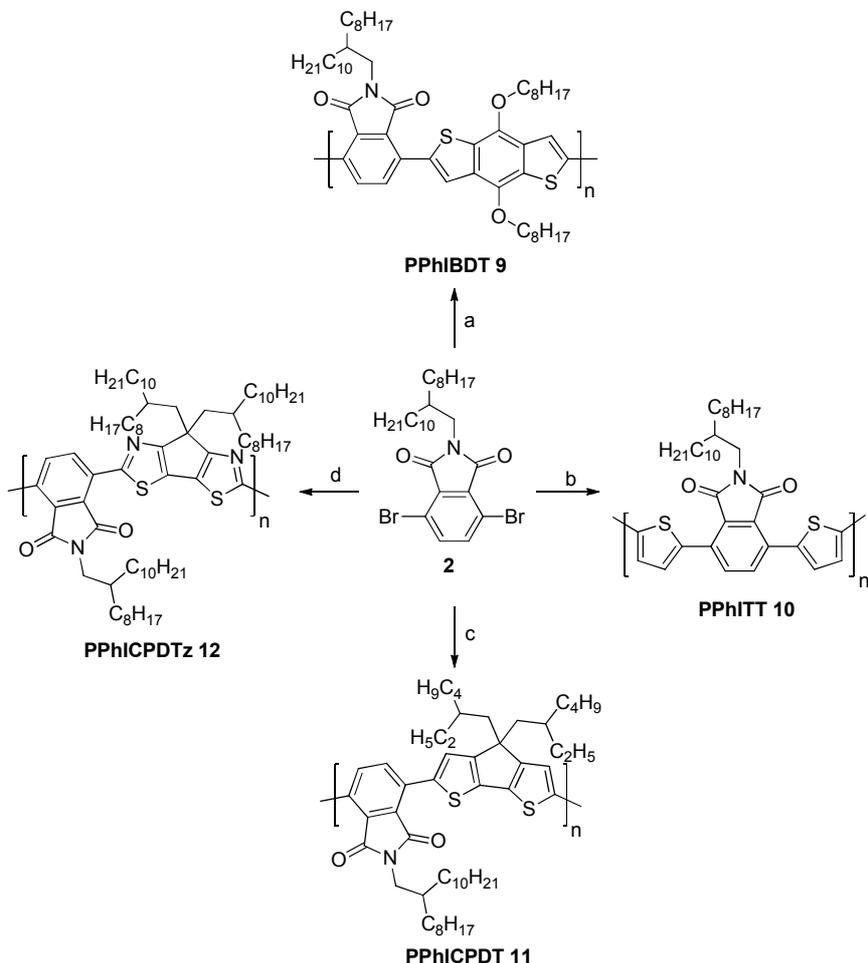


Abbildung 25: Synthese der alternierenden DA-Copolymere basierend auf **2**: Pd(PPh₃)₄, Toluol, DMF, 110 °C; a) **5**, 3 d; b) **6**, KF, μ W 400 W, 15 min; c) **7**, 3 d; d) **8**, 3 d

Thiophenspacer werden oft in D-A-Copolymeren zwischen der Donor- und der Akzeptoreinheit eingesetzt, um das delokalisierte π -Elektronensystem zu erweitern und die sterische Hinderung zwischen Donor- und Akzeptorbaustein zu verkleinern. Dadurch soll die Bandlücke verkleinert und die Absorption bathochrom verschoben werden.^[100]

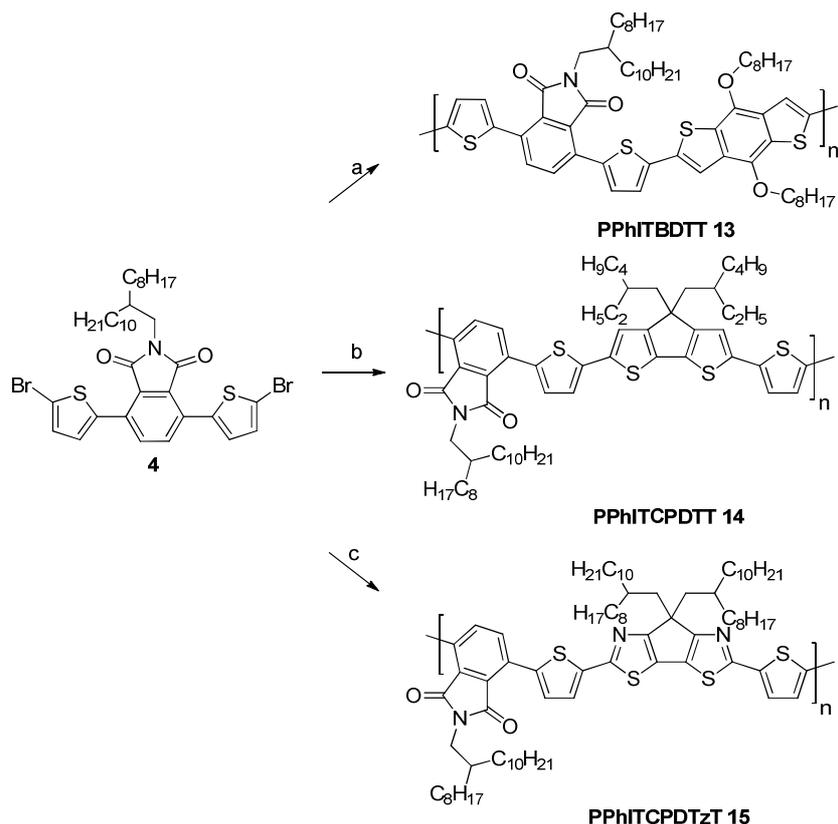


Abbildung 26: Synthese der alternierenden DA-Copolymere basierend auf **4**: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, DMF, $110\text{ }^\circ\text{C}$, 3 d; a) **5**; b) **7**; c) **8**

2.2.3 Synthese der Phthalimidmonomere

Phthalsäureanhydrid wurde unter harschen Bedingungen mit Iod als Katalysator in 30 %igem Oleum mit Brom (*Abbildung 23*) in einer Ausbeute von nur 15 % in der 3- und 6-Position bromiert.^[102] Die sehr schlechte Ausbeute der Reaktion lässt sich durch die Elektronenarmut des Aromaten erklären, welche eine elektrophile aromatische Substitution einschränkt. Allerdings ist die geringe Ausbeute vernachlässigbar, da die Reaktion im 200 g-Maßstab problemlos durchgeführt werden kann.

Das gewünschte Produkt (**1**) konnte durch NMR-Spektroskopie und GC-MS nachgewiesen werden. Durch die hohe Symmetrie des zyklischen Anhydrids zeigt das ^1H -NMR-Spektrum erwartungsgemäß nur ein Singulett für die zwei aromatischen Protonen bei $\delta = 7,85\text{ ppm}$ und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome ($\delta = 141,3; 131,1\text{ und }119,9\text{ ppm}$) und ein Signal für die Carbonylfunktion ($\delta = 158,9\text{ ppm}$). Im GC-MS-Spektrum kann der Massepeak $m/z = 306$ mit dem für dibromierte Verbindungen typischen Isotopenmuster gefunden werden. Da von Brom zwei

natürlich vorkommende Isotope zu nahezu gleichen Anteilen existieren (^{79}Br 50,96 %, ^{81}Br 49,31 %), ergeben sich für eine Substanz mit zwei Bromfunktionen drei mögliche Gesamtmassen mit einem Abstand von jeweils zwei Masseinheiten mit der Intensitätsverteilung 1:2:1.^[110]

Die anschließende Bildung des Imids (**2**) (*Abbildung 23*) mit 2-Octyldodecylamin* (**17**), welches aus 2-Octyldodecanol in zwei Schritten über 1-Iod-2-octyldodecan (**16**) gewonnen wird, gelang in Essigsäure nach säulenchromatographischer Reinigung mit einer sehr guten Ausbeute von 90 %.^[71] **2** kann über NMR-Spektroskopie und GC-MS identifiziert werden.

Das Signal der aromatischen Protonen ist im Vergleich zu dem Spektrum des Edukts hochfeldverschoben ($\delta = 7,65$ ppm). Im aliphatischen Bereich ist bei $\delta = 3,57$ ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J = 7,3$ Hz für die an den Imidstickstoff gebundene CH_2 -Gruppe zu beobachten. Zudem ist das typische Aufspaltungsmuster der verzweigten 2-Octyldodecylkette zu finden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet eine Verschiebung des Signals der Carbonylfunktion in das hohe Feld statt ($\delta = 165,1$ ppm). Mit $m/z = 585$ ist im GC-MS der Massepeak mit dem typischen Isotopenmuster für dibromierte Verbindungen zu beobachten. Außerdem sind im IR-Spektrum die zwei typischen Banden für die C=O-Valenzschwingung von Imiden bei 1770 und 1716 cm^{-1} zu sehen.

Im nächsten Schritt wurde **3** durch eine zweifache Stille-Kupplung von **2** mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ als Katalysator nach 24 h bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Ausbeute von 98 % hergestellt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde ein gelbes Öl isoliert, welches in der Kälte langsam auskristallisierte.

Im ^1H -NMR-Spektrum (*Abbildung 27*) sind die Protonen der eingeführten Thiophene zu sehen. Bei $7,77$ ppm überlagern sich in einem Multipllett die Signale der Protonen des Phthalimids (d) und der Thiophene (a). Die Protonen b und c zeigen beide jeweils ein Dublett vom Dublett bei $7,47$ ppm mit den Kopplungskonstanten $^4J = 1,1$ Hz und $^3J = 5,0$ Hz und bei $7,17$ ppm mit $^3J = 3,7$ Hz, $^3J = 5,1$ Hz. Proton a liegt im Vergleich mit den beiden anderen Protonen des Thiophens (b, c) weiter im tiefen Feld, da es durch die Nähe zum Schwefel weniger abgeschirmt wird. Im aliphatischen Bereich ist das typische Aufspaltungsmuster einer *N*-2-Octyldodecylkette zu sehen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich die erwarteten Kohlenstoffsignale bei $\delta = 167,5; 137,3; 135,8; 132,3; 130,0; 128,0; 127,7; 127,5; 42,6; 36,9; 31,9$ (2*); $31,6; 30,0; 29,7; 29,6$ (2*); $29,5; 29,3$ (2*); $26,3; 22,7; 14,1$ ppm. Der Molekülpeak wird im Massenspektrum bei $m/z = 588$ gefunden.

* nach Letizia *et al.* synthetisiert^[74], siehe auch *Vorschrift 5.3.2*.

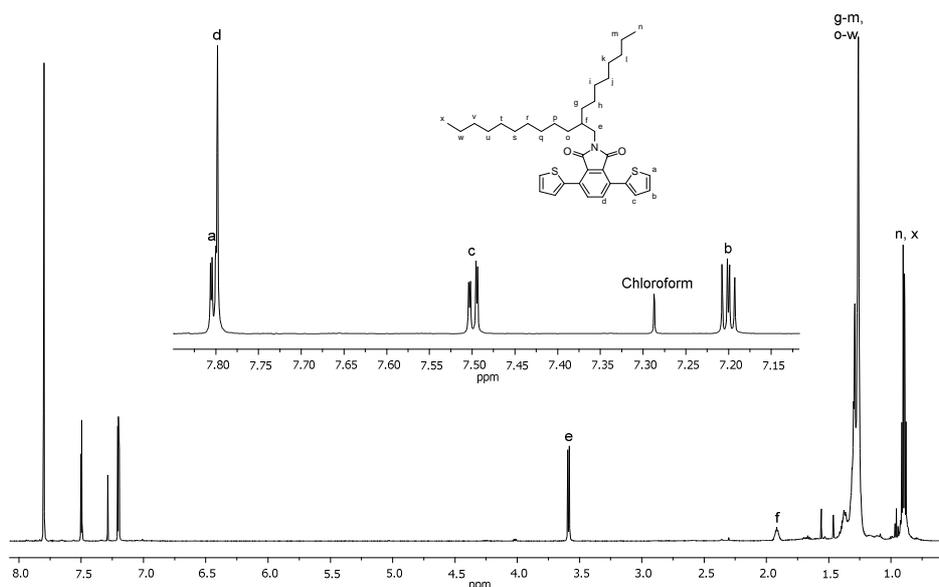


Abbildung 27: ¹H-NMR-Spektrum von Bis(2,2'-thienyl)-3,6-phthal-N-(2-octyldodecyl)imid (**3**) aufgenommen in CDCl₃

Bis(2,2'-thienyl)-3,6-phthal-N-(2-octyldodecyl)imid (**3**) wurde mit NBS in THF bei Raumtemperatur zweifach bromiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit 2 % EtAc in Hexan über Kieselgel wurde Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-N-(2-octyldodecyl)imid (**4**) in einer Ausbeute von 83 % als oranges Öl erhalten, welches im HV kristallisierte.

Im Vergleich zum Edukt ist im ¹H-NMR-Spektrum das Signal für a verschwunden und bei 7,69 ppm ein Singulett für die zwei aromatischen Protonen des Phthalimids zu erkennen. Die verbleibenden Protonen der Thiophene zeigen zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von 7,52 und 7,12 ppm mit Kopplungskonstanten von ³J = 3,9 Hz. Der Massepeak ist wie erwartet bei m/z = 753 zu sehen.

2.2.4 Synthese der Phthalimidcopolymeren

Die Synthese der alternierenden DA-Copolymere **9 - 15** erfolgte mittels Stille-Kupplung mit den distannylierten Comonomeren **5 - 8**[†] in einer Toluol/DMF-Mischung

[†] BDT **5** von J.-M. Koenen nach Hou *et al.* [103] und Liang *et al.* [105], CPDT **7** von S. Yilmaz, A. Eckert und M. Leermann nach Asawapirom [107] und CPDTz **8** von D. Breusov [72; 109] synthetisiert.

konventionell über drei Tage bei 110 °C oder mikrowellenunterstützt bei 400 W und 110 °C für 15 min (siehe *Abbildung 25* und *Abbildung 26*). Nach wässriger Aufarbeitung und Ausfällen des Rohpolymers in Methanol wird mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und *n*-Hexan oder Chloroform und Chlorbenzol fraktioniert. Entsprechend der Größe und Löslichkeit des jeweiligen Polymers wird die Hauptfraktion entweder mit Ethylacetat, *n*-Hexan, Chloroform oder Chlorbenzol isoliert.

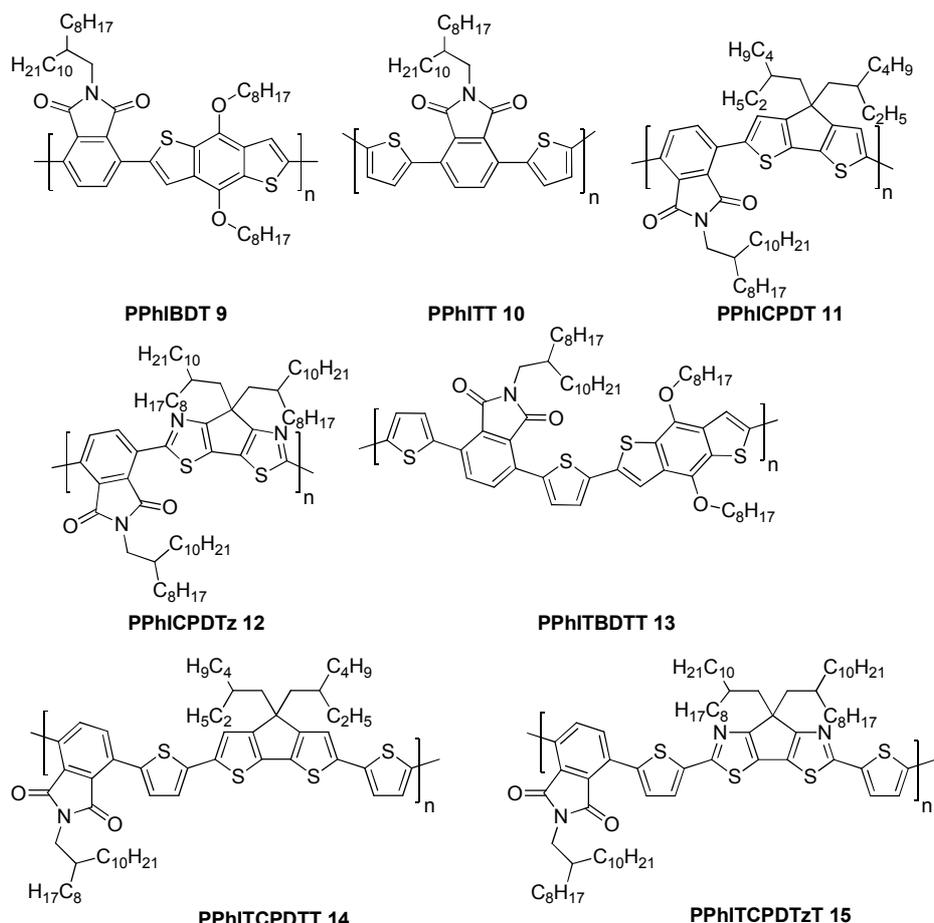


Abbildung 28: Übersicht über die synthetisierten alternierenden Copolymere 9 - 15 auf Phthalimidbasis

Die Polymere wurden mittels GPC-, DSC-, TGA-, NMR-, UV/Vis- und PL-Untersuchungen charakterisiert.

GPC-Messungen ergaben, dass abhängig vom gewünschten Polymer entweder konventionell oder mikrowellenunterstützt höhere Molekulargewichte und/oder geringere Polydispersitäten erreicht werden konnten (vergleiche *Tabelle 1*). Für das Copolymer Poly{[*N*-(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl]} (**PPhIBDT, 9**) wurden konventionell, für Poly{[*N*-(2-octyldodecyl)-

phthalimid-3,6-diy]–alt–[2,2′bithiophen-5,5′-diy]} (**PPhITT**, **10**) hingegen mikrowellenunterstützt höhere Molekulargewichte erreicht. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit genannten Polymerisationsprotokolle beziehen sich stets auf das größte, erreichte Molekulargewicht M_n für das jeweilige Copolymer.

Copolymer	konventionell			mikrowellenunterstützt		
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
PPhIBDT (9)	28100	51600	1,83	22400	51200	2,28
PPhITT (10)	58200	137400	2,36	66400	151200	2,28

Tabelle 1: Vergleich der erreichten Molekulargewichte und Polydispersitäten mit verschiedenen Polymerisationsprotokollen

Die erreichten Molekulargewichte und Polydispersitäten der Phthalimidcopolymeren sind in *Tabelle 2* zusammengefasst.

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
PPhIBDT (9)	28100	51600	1,83
PPhITT (10)	66400	151200	2,28
PPhICPDT (11)	6300	8400	1,33
PPhICPDTz (12)	6600	9000	1,36
PPhITBDTT (13)	32800	76200	2,32
PPhITCPDTT (14)	23900	33600	1,41
PPhITCPDTzT (15)	22500	31100	1,38

Tabelle 2: GPC-Analyse der Phthalimidcopolymeren

Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass die Polymere mit der CPDT- (**11**) und CPDTz-Einheit (**12**) ohne Thiophenspacer nur mit kleinen Molekulargewichten ($M_n < 10000$ g/mol) und geringen Ausbeuten (≥ 20 %) synthetisiert werden konnten. Die entsprechenden Polymere mit Thiophenspacern zwischen Donor und Akzeptor, **PPhITCPDTT (14)** und **PPhICPDTzT (15)**, erreichten hingegen deutlich höhere Werte für

das Zahlenmittel der Molmasse ($M_n > 20000$ g/mol). Das deutet eine sterische Hinderung zwischen der CPDT- bzw. CPDTz-Einheit und der Phthalimideinheit an, die durch die Einführung der Thiophen-, „Abstandshalter“ deutlich vermindert werden konnte.

Die Polymere **9 - 15** sind in herkömmlichen organischen Lösemitteln wie THF, CHCl_3 , Toluol und Chlorbenzol gut löslich.

Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie der Phthalimidcopolymeren stehen im Einklang mit den angenommenen Strukturen (siehe *Kapitel 5.4.2*). Exemplarisch werden an dieser Stelle nur die NMR-Spektren von Poly{[N-(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} (**PPhICPDT**, **11**) besprochen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei $\delta = 7,87$ ppm ein Multiplett zu sehen, welches durch Vergleich mit den Edukt-Spektren dem Phthalimidbaustein zugeordnet werden kann. Das Multiplett bei $\delta = 7,78$ ppm wird demnach von der Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen-Einheit verursacht. Das Signal der NCH_2 -Gruppe erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 3,58 ppm und die Signale der CH- und der restlichen CH_2 -Gruppen der 2-Octyldodecylkette und der zwei Ethylhexylketten als mehrere Multipletts bei $\delta = 2,01$ -1,90; 1,40-1,24; 1,05 ppm. Die Methylgruppen der verzweigten Alkylketten überlagern ebenfalls in mehreren Multipletts bei $\delta = 0,85$; 0,71-0,67; 0,68 ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind wie erwartet im aromatischen Bereich acht Signale nichtäquivalenter Kohlenstoffe zu finden ($\delta = 167,5$; 159,4; 134,8; 127,7 (2*); 126,0; 125,9; 120,6 ppm), wobei das Signal bei 167,5 ppm von der Carbonylgruppe herrührt. Im aliphatischen Bereich erscheinen 18 Signale nichtäquivalenter Kohlenstoffe bei $\delta = 54,9$ (2*); 43,9 (2*); 35,9; 32,1; 29,8 (2*); 29,5; 29,4; 29,0; 23,0; 22,8; 14,2 (2*); 10,9 (2*) ppm.

Alle Phthalimidcopolymeren zeigen in der thermischen Analyse eine hohe Stabilität mit Zersetzungstemperaturen $T_{\text{Zersetzung}} \geq 230$ °C (beginnende Zersetzung) und sind damit für den Einsatz in Solarzellen geeignet.

2.2.5 Optische und elektronische Eigenschaften der Phthalimidcopolymeren

2.2.5.1 Spektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung der Phthalimidcopolymeren wurden verschiedene spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Mit UV/Vis- und PL-Spektroskopie wurden deren Absorptions- und Emissionsspektren sowohl in Lösung (Chloroform) als auch im

Feststoff (dünner Film, spin casting aus Chloroform auf Quarzglas) aufgenommen. Dadurch können die Einflüsse der verschiedenen Donoreinheiten auf die optischen Eigenschaften bzw. die optische Bandlücke E_g^{opt} untersucht werden. Die optischen Eigenschaften sind in *Tabelle 3* zusammengefasst.

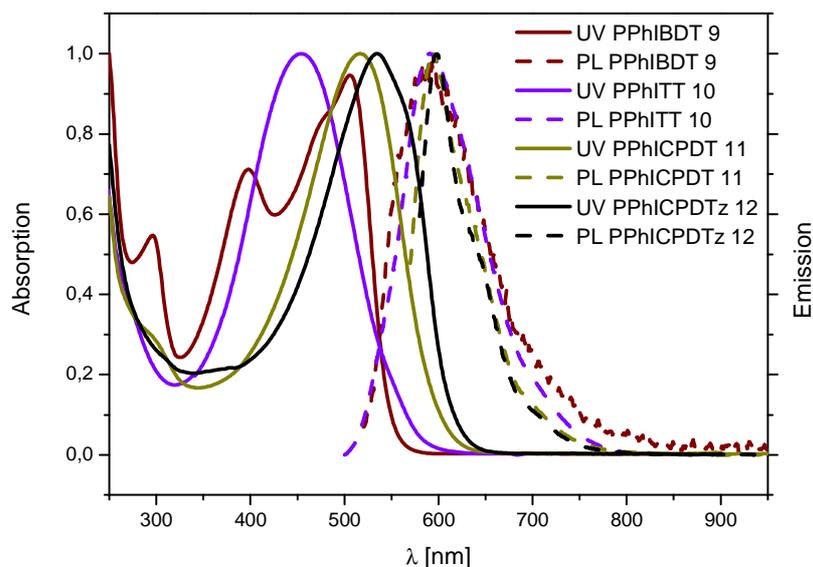


Abbildung 29: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Phthalimidcopolymeren **PPhIBDT (9)**, **PPhITT (10)**, **PPhICPDT (11)** und **PPhICPDTz (12)** in CHCl_3

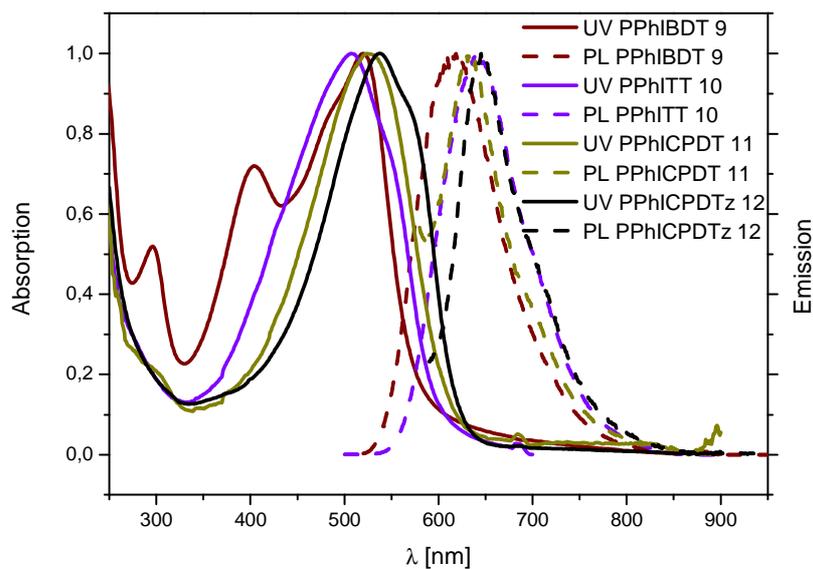


Abbildung 30: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Phthalimidcopolymeren **PPhIBDT (9)**, **PPhITT (10)**, **PPhICPDT (11)** und **PPhICPDTz (12)** als Film

PPhIBDT (9) zeigt in Lösung (*Abbildung 29*) und im Film (*Abbildung 30*) ein strukturiertes Absorptionsspektrum mit drei Banden. Für das Absorptionsmaximum der langwelligsten Bande findet von der Lösung zum Film eine Rotverschiebung von 14 nm statt (*Tabelle 3*).

Die Absorptionsspektren der anderen Polymere weisen in Lösung nur jeweils eine meist unstrukturierte Bande bei hohen Wellenlängen auf, deren Absorptionsmaxima sich den Erwartungen entsprechend vom **PPhITT** (454 nm) über **PPhICPDT** (517 nm) zum **PPhICPDTz** (535 nm) durch die zunehmende Planarisierung bathochrom verschieben. Im Vergleich zur Lösung werden die Absorptionsbanden der Polymere **10 - 12** im Film rotverschoben, wobei sich dieser Effekt besonders stark auf das Polymer **PPhITT** (507 nm) auswirkt, welches eine Verschiebung um 53 nm aufweist. Dies deutet eine Planarisierung des Polymerrückgrates und/oder stärkere intermolekulare Wechselwirkung im Festkörper an.^[66] Im Festkörperabsorptionsspektrum von Poly{[*N*-(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl]} (**PPhICPDTz**) ist zusätzlich eine Schulter bei 565 nm zu erkennen, die, schwächer ausgeprägt, auch schon in Lösung bei 560 nm auftritt.

Die Emissionsspektren weisen eine Emissionsbande auf, deren Maximum in Lösung für die Phthalimidcopolymeren **9 - 12** nahezu identisch bei ~ 595 nm liegt (*Abbildung 29*). Von der Lösung zum Film findet ebenso wie in der Absorption eine Rotverschiebung der Emission statt (*Abbildung 30*), die für **PPhIBDT (9)** nur bei 30 nm liegt, für die Polymere **10 - 12** dagegen bei ≥ 40 nm.

Die Absorptionsspektren der Polymere **13 - 15** weisen in Lösung jeweils ein wenig strukturiertes langwelliges Absorptionsmaximum auf. Verglichen mit den Spektren der entsprechenden Copolymeren ohne zusätzliche Thiophenspacer ist das Absorptionsmaximum von **PPhITBDTT (13)** um 26 nm und das von **PPhITCPDTzT (15)** um 44 nm hypsochrom verschoben. **PPhITCPDTT (14)** zeigt allerdings eine bathochrome Verschiebung von 3 nm. Dass die Einführung der zusätzlichen Thiophene nicht zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima führt, entspricht auf den ersten Blick nicht den Annahmen. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass sich durch den Einbau der Thiophenspacer der Donor-Akzeptor-Abstand erhöht, was die Ursache der hypsochromen Verschiebung sein könnte. Die Film-Absorptionsspektren weisen im Vergleich mit den Lösungsspektren eine Rotverschiebung zwischen 14 nm und 20 nm auf. Dies deutet, wie für die Polymere **9 - 12** beschrieben, auf eine Planarisierung des Rückgrates und/oder intermolekulare π - π -Wechselwirkungen hin.

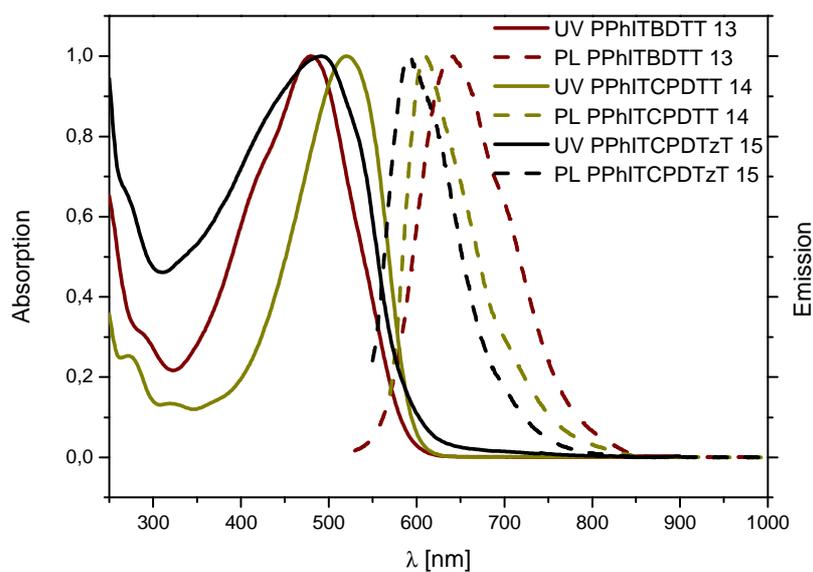


Abbildung 31: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Phthalimidcopolymeren **PPhITBDTT** (13), **PPhITCPDTT** (14) und **PPhITCPDTzT** (15) in CHCl_3

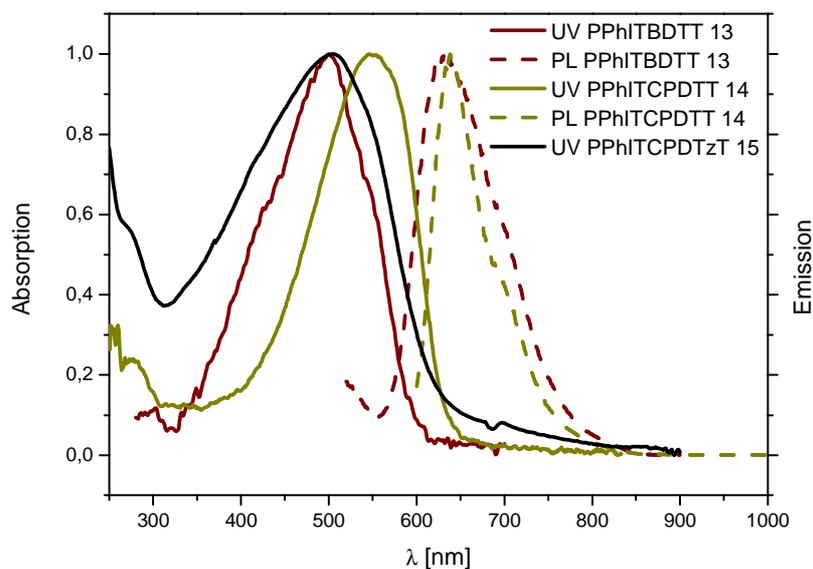


Abbildung 32: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Phthalimidcopolymeren **PPhITBDTT** (13), **PPhITCPDTT** (14) und **PPhITCPDTzT** (15) als Film

Bei der Photolumineszenz von **PPhITBDTT** (13) in Lösung ist im Vergleich zu **PPhIBDT** (9) eine Rotverschiebung um 54 nm zu verzeichnen. Im Film liegt diese nur bei 14 nm. Für die Emission von **PPhITCPDTT** (14) und **PPhICPDT** (11) ist dies ebenfalls in Lösung zu beobachten (13 nm), das Emissionsmaximum beider Filme liegt allerdings nur

3 nm auseinander. Bei Polymer **PPhITCPDTzT (15)** konnte nur in Lösung Fluoreszenz detektiert werden.

Polymer	Lösung			Film			E_g^{opt} [eV]
	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	
PPhIBDT (9)	506 λ_{max} , 399, 296	500	588	520 λ_{max} , 405, 296	500	618	2,41
PPhITT (10)	454	450	591	507	500	638	2,35
PPhICPDT (11)	517	520	596	524	530	635	2,18
PPhICPDTz (12)	535	530	599	537 λ_{max} , 565	540	645	2,16
PPhITBDTT (13)	480 λ_{max} , 288	480	642	500	500	632	2,34
PPhITCPDTT (14)	520 λ_{max} , 272	520	609	546	540	638	2,27
PPhITCPDTzT (15)	491 λ_{max} , 270	490	592	505 λ_{max} , 272	--	--	2,18

Tabelle 3: Optische Eigenschaften der Copolymere **9-15** in Chloroform und im Film

Aus den gemessenen UV/Vis-Festkörperabsorptionsspektren der Polymere wurden die optischen Bandlücken (E_g^{opt}) der Polymere, wie bereits in *Abschnitt 1.2.3* beschrieben, bestimmt. Alle Polymere der Phthalimidcopolymerreihe haben optische Bandlücken, die leicht über 2 eV liegen, und sind damit strenggenommen keine „low band gap“-Materialien.

Die kleinsten Bandlücken konnten durch die Kombination der Phthalimideinheit mit CPDT (2,18 eV), CPDTz (2,16 eV), CPDT mit Thiophenspacern (2,27 eV) bzw. CPDTz und Thophenspacer (2,18 eV) erreicht werden. Allerdings kam es durch die Einführung zusätzlicher Thiopheneinheiten in beiden Fällen nicht wie erwartet zu einer Verkleinerung der Bandlücke, sondern im Falle des **PPhITCPDTT (14)** sogar zu einer leichten Vergrößerung um 0,09 eV.

Von **PPhIBDT** zu **PPhITBDTT** konnte die zuerst erwartete Verkleinerung der Bandlücke durch die Einführung zusätzlicher Thiopheneinheiten realisiert werden. Auch

innerhalb der Reihe **PPhITT**→**PPhICPDT** bzw. **PPhICPDTz** verringert sich die Bandlücke, bedingt durch die Einschränkung der Rotation/Planarisierung der Donoreinheit.

Die HOMO-Energieniveaus wurden mit Hilfe eines AC-2-Photospektrometers der Firma Riken Keiki Co. mittels UV-Photoelektronen-Spektroskopie in Kooperation mit Dennis Weber im Evonik Science-to-Business-Center in Marl ermittelt. Aus den Werten der optischen Bandlücke (E_g^{opt}) und den HOMO-Energien wurden die entsprechenden LUMO-Energieniveaus der Polymere abgeschätzt (*Abbildung 33*).

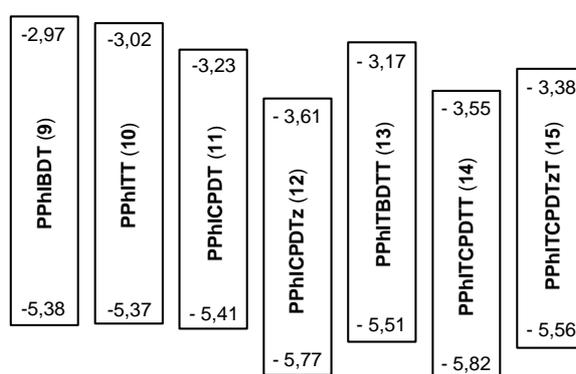


Abbildung 33: Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energielevel [eV] der Copolymere **9 - 15**

Um stabil gegen Oxidation durch Luft zu sein, sollten die Werte des HOMOs der Copolymere unter $-5,1$ eV liegen.^[111] Die gemessenen HOMO-Energielevel der Phthalimidcopolymere **9 - 15** liegen mit Werten zwischen $-5,82$ eV und $-5,37$ eV deutlich darunter. Der Austausch der CDPT-Einheit durch die CPDTz-Einheit führt bei **PPhICPDTz** (**12**) wie gewünscht zu einer Erniedrigung des Wertes des höchsten besetzten Molekülorbitals (bei **PPhITCPDTzT** (**15**) allerdings nicht). Die berechneten Werte der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) der Polymere **9 - 15** liegen zwischen $-3,61$ eV und $-2,97$ eV.

2.2.5.2 Solarzelluntersuchungen

Das Polymer **PPhIBDT** (**9**) wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. Vladimir Dyakonov an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg von Markus Mingebach

in „bulk-heterojunction“-Solarzellen mit [60]PCBM getestet. In Kooperation mit Marcel Schubert aus der Gruppe von Prof. Dr. Dieter Neher an der Universität Potsdam wurden **PPhITBDTT (13)** und **PPhITCPDIT (14)** in BHJ-Solarzellen mit [70]PCBM als Akzeptor getestet.

Untersuchungen an P3HT haben ergeben, dass alle wichtigen Kenndaten von Solarzellelementen auch vom Molekulargewicht des Polymers abhängen.^[112] Für optimale Ergebnisse sollten für P3HT durchschnittliche Molekulargewichte über 10000 g/mol gegeben sein. Die Phthalimidcopolymeren erfüllen mit $M_n = 28100$ g/mol (**PPhIBDT**), $M_n = 32800$ g/mol (**PPhITBDTT**) und $M_n = 23900$ g/mol (**PPhITCPDIT**) diese Voraussetzung.

Für die Untersuchungen an **PPhIBDT (9)** wurden die Solarzellen auf PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Elektroden aufgebaut. Darauf folgte die aktive Blendschicht, prozessiert aus Chlorbenzol mit einer Konzentration von 30 mg/mL. Anschließend wurde die Ca/Al-Elektrode aufgedampft. Die Lichtleistung des Sonnensimulators für die Messungen der Kenndaten beträgt 1000 mW/cm^2 . Die besten Ergebnisse mit einem Wirkungsgrad von nur 0,16 % konnten mit der Blendzusammensetzung Polymer:[60]PCBM im Massenverhältnis 1:4 erzielt werden (*Abbildung 34*). Hierbei ist die Leerlaufspannung mit 0,72 V hoch und der Füllfaktor liegt bei 43 %. Allerdings ist die geringe Kurzschlussstromdichte mit nur $0,5 \text{ mA/cm}^2$ der limitierende Faktor. Weder durch Variation der Mischungsverhältnisse, der Schichtdicke noch durch die Zugabe von Oktandithiol (ODT) konnte I_{sc} erhöht werden.

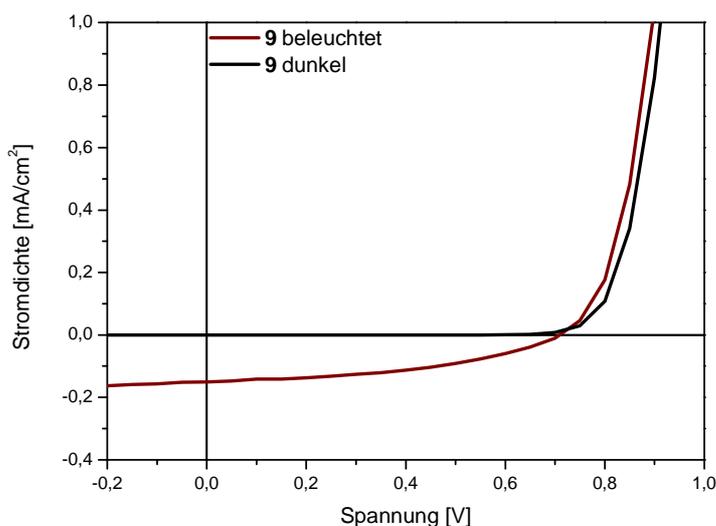


Abbildung 34: Strom-Spannungskennlinien eines Solarzellen-Bauelements aus **PPhIBDT (9)** und [60]PCBM

Für die Bauelemente mit **PPhITBDTT** und **PPhITCPDIT** wurde [70]PCBM als Elektronenakzeptor ausgewählt, da es, verglichen mit dem häufig verwendeten [60]PCBM, einen deutlich höheren Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums hat und zur Bildung von angeregten Zuständen stärker beitragen kann. Hierdurch können meist auch höhere Photoströme erzielt werden, da [70]PCBM an der Exzitonen-Bildung beteiligt ist.^[113] Die Mischungsmassenverhältnisse von Polymer:Fulleren dieser Solarzellen wurden zur Optimierung von 1:1 zu 1:4 variiert und diese entweder thermisch behandelt (10 min bei 140 °C), mit 1,8-Diiodoktan (DIO) als Additiv versetzt oder unbehandelt direkt bei 1000 mW/cm² gemessen. Als Lösungsmittel wurde für die Blendmischung aller Solarzellen Chlorbenzol verwendet.

Die Solarzellengrundstruktur für die Messungen mit **PPhITBDTT** (**13**) geht von Molybdän(VI)-oxid-beschichtetem ITO aus, welches in diesem Fall die Injektionseigenschaften optimaler an das HOMO des Copolymers anpassen sollte als PEDOT:PSS. Darauf wurde die aktive Schicht aufgebracht und schließlich die Sm/Al-Kathode.

In *Abbildung 35* sind die I-V-Kennlinien der besten Solarzellen aus der Mischung **PPhITBDTT**: [70]PCBM 1:4 im Dunkeln und unter der Einstrahlung von Licht, sowohl für getemperte als auch für unbehandelte Blendschichten dargestellt.

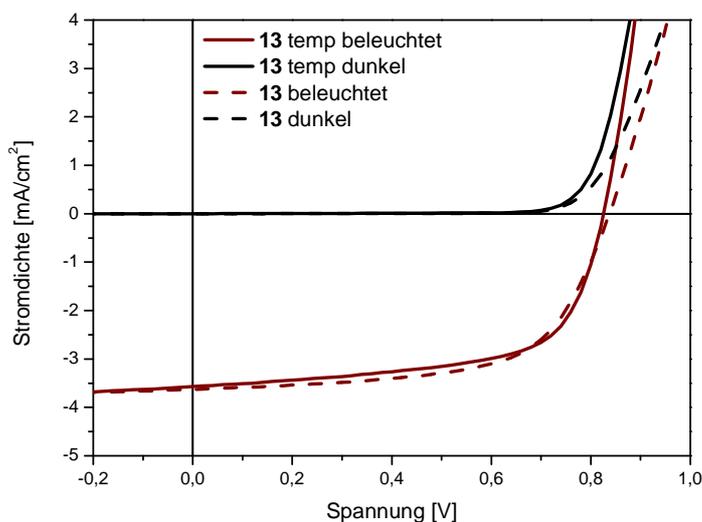


Abbildung 35: Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen-Bauelemente aus **PPhITBDTT** (**13**) und [70]PCBM im Verhältnis 1:4

Die besten Ergebnisse konnten im Gewichtsverhältnis 1:4 mit einer Effizienz von 1,91 % erzielt werden (*Tabelle 4*). Mit den Solarzellen im Verhältnis 1:4 konnte eine Vervierfachung der Effizienz verglichen mit denen im Verhältnis 1:1 erreicht werden. Allerdings erbrachte die thermische Behandlung der Bauelemente keine Verbesserung, sondern in beiden Fällen eine Verschlechterung.

Polymer	Verhältnis	Tempern	η [%]	FF [%]	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]
	D:A					
PPhITBDTT (13)	1:1	140 °C/10 min	0,43	43	0,79	1,30
PPhITBDTT (13)	1:1	--	0,57	50	0,80	1,44
PPhITBDTT (13)	1:4	140 °C/10 min	1,86	64	0,83	3,57
PPhITBDTT (13)	1:4	--	1,91	63	0,84	3,63

Tabelle 4: Solarzellenergebnisse für das Copolymer PPhITBDTT (13)

In einer Kontrollsolarzelle mit P3HT mit einem Mischungsverhältnis von 1:1 mit [70]PCBM aus Dichlorbenzol wurde nach 10 min Tempern bei 150 °C eine PCE von 2,9 %, ein Füllfaktor von 64 %, eine Leerlaufspannung von 0,55 V und ein I_{sc} von 6,49 mA/cm² gemessen. Mit den Solarzellen aus **PPhITBDTT (13)** konnten vergleichbare Füllfaktoren und höhere Leerlaufspannungen erreicht werden. Allerdings sind der Kurzschlussstrom und die Effizienz der P3HT-Solarzelle höher.

Verglichen mit den Bauelementen aus **PPhIBDT (9)** konnte durch Strukturmodifikation des Copolymers (Einführung von zwei zusätzlichen Thiophenspacern) für **PPhITBDTT (13)** eine starke Erhöhung des I_{sc} -Wertes bzw. der Effizienz von 0,16 % auf fast zwei Prozent erreicht werden.

Die Solarzellengrundstruktur für die Messungen mit **PPhITCPDTT (14)** war mit PEDOT HIL 1.3-beschichtetes ITO, worauf die aktive Schicht aufgeschleudert und diese mit einer Sm/Al-Kathode bedeckt wurde. Hierbei wurde PEDOT HIL 1.3 gewählt, da es im Vergleich mit PEDOT:PSS eine höhere Austrittsarbeit aufweist, und damit zu dem HOMO-Level des Copolymers besser passende Injektionseigenschaften besitzt.

Für **PPhITCPDTT (14)** konnte ebenfalls eine deutliche Effizienzsteigerung der Solarzellen durch Änderung des Polymer:Akzeptor Massenverhältnisses von 1:1 zu 1:4 erreicht werden. Durch den Zusatz von drei Volumenprozent 1,8-Diiodoktan konnte die Effizienz der Solarzelle im Mischungsverhältnis 1:4 von $\eta = 1,48$ % auf 1,74 % gesteigert

werden. Gleichzeitig wurden indes die Leerlaufspannung und der Füllfaktor verringert, die Kurzschlussstromdichte dabei nur um ca. 1 mA/cm^2 erhöht (Tabelle 5).

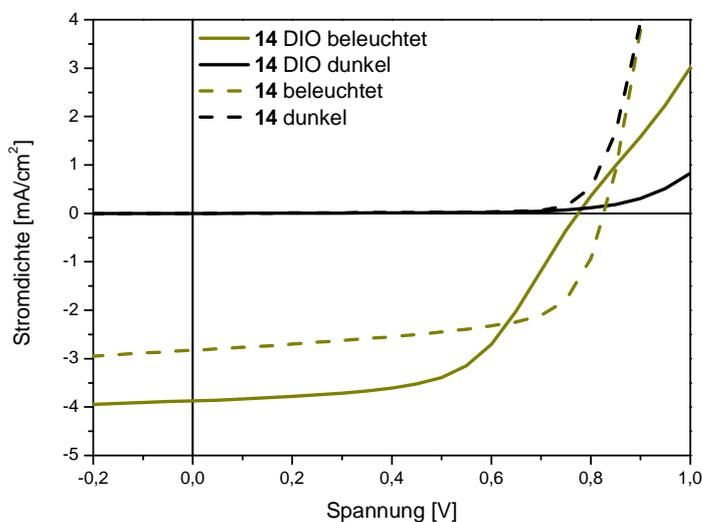


Abbildung 36: Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen-Bauelemente aus **PPhITCPDTT (14)** und [70]PCBM im Verhältnis 1:4 (mit und ohne Additiv)

Polymer	Verhältnis	Behandlung	η	FF	V_{oc}	I_{sc}
	D:A		[%]	[%]	[V]	$[\text{mA/cm}^2]$
PPhITCPDTT (14)	1:1	140 °C/10 min	0,96	44	0,86	2,56
PPhITCPDTT (14)	1:1	--	0,92	48	0,86	2,26
PPhITCPDTT (14)	1:4	--	1,48	63	0,83	2,83
PPhITCPDTT (14)	1:4	3 vol% DIO	1,74	58	0,77	3,88

Tabelle 5: Solarzellenergebnisse für das Copolymer **PPhITCPDTT (14)** mit [70]PCBM als Akzeptor

Im Vergleich zu der bereits beschriebenen Kontrollsolarzelle aus P3HT und [70]PCBM konnten mit den Solarzellen basierend auf **PPhITCPDTT (14)** und **PPhITBDTT (13)** ähnliche Füllfaktoren und deutlich höhere Leerlaufspannungen realisiert werden. Allerdings bleiben auch in diesem Fall I_{sc} und die Effizienz hinter der auf P3HT basierenden Solarzelle zurück.

Mit den **PPhITBDTT**-basierenden Solarzellen konnte mit 1,91 % eine deutliche Effizienzsteigerung um 0,37 % im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen Resultaten für ein ähnliches Copolymer (PBDTPPhBT2) in Mischung mit [70]PCBM (Massenverhältnis 1:2)

erreicht werden (*Abbildung 37*).^[101] Insgesamt betrachtet liegen die gemessenen Wirkungsgrade von **PPhITBDTT** mit $\eta = 1,91\%$ und **PPhITCPDPTT** mit $\eta = 1,74\%$ im Bereich der bislang in der Literatur veröffentlichten Höchstwerte für Phthalimid-basierte DA-Copolymere als aktive Komponente von BHJ-Solarzellen mit $1,92\%$ für ein Phthalimid-Bithiophen-Copolymer^[98] und $2,10\%$ für ein Phthalimid-Dithienosilol-Copolymer mit Thiophenspacern^[99].

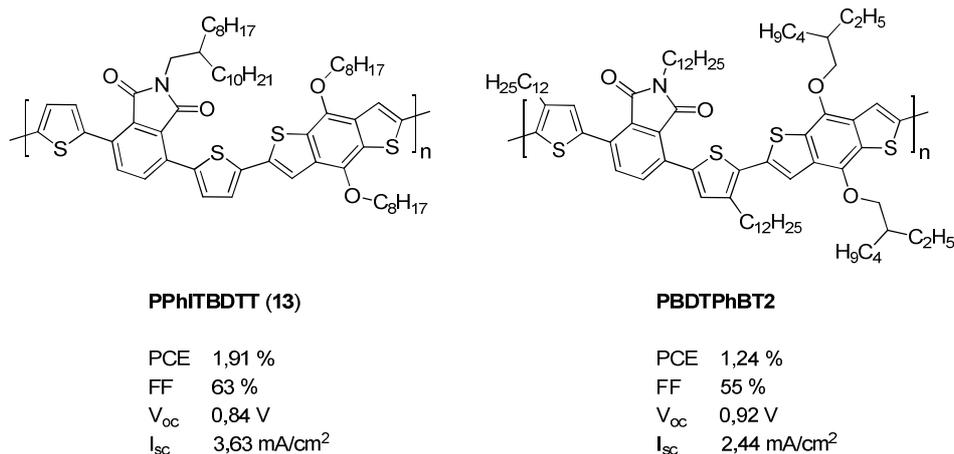


Abbildung 37: PPhITBDTT (13) und das literaturbekannte PBDTPhBT2 mit Kenndaten der jeweils besten Solarzellen

2.3 Pyromellitdiimid-basierte DA-Copolymere

2.3.1 Einleitung

Verglichen mit der Phthalimideinheit (PhI) ist der Benzolring in der Pyromellitdiimideinheit (PyDI) zweifach Imid-substituiert (*Abbildung 38*). In der Reihe der aromatischen Diimide z. B. mit Naphthalindiimid und Perylendiimid ist es mit nur einem Benzolring das „kompakteste“ Diimid.

Auch die Pyromellitdiimideinheit ist wie die Phthalimideinheit typischer Bestandteil „klassischer“ aromatischer Polyimide, die sich durch ihre herausragenden thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie ihre chemische Beständigkeit auszeichnen.^[114; 115; 116] Hierbei bilden die Imid-Stickstoffatome einen Bestandteil des Polymerrückgrates.

Über die 3- und 6-Position kann die Pyromellitdiimideinheit ebenfalls in Polymerketten eingebunden werden, wie z. B. in Poly(arylether),^[117] in Polyaryl-

Homopolymere vom Poly(*p*-phenylen)-Typ,^[118] bzw. in alternierende DA-Copolymere vom Poly(arylenethynylen)- (PAE)^[83] oder vom Pyromellitdiimid/Thiophen- bzw. Bithiophen-Typ.^[84] Hierbei bietet die PyDI-Einheit den Vorteil, dass über beide Stickstoffatome solubilisierende Seitengruppen in das jeweilige Polymer eingeführt werden können. Durch diesen hohen Volumenanteil von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen pro Pyromellitdiimideinheit sind die entsprechenden Polymere in gewöhnlichen organischen Lösemitteln oft sehr gut löslich und die Festkörpermorphologie gut beeinflussbar.^[83] Bislang sind nur wenige Vertreter von 3,6-verküpften DA-Typ Pyromellitdiimid-Copolymeren bekannt, obwohl die PyDI-Einheit durch ihre Elektronenarmut prinzipiell eine geeignete Akzeptoreinheit darstellt.

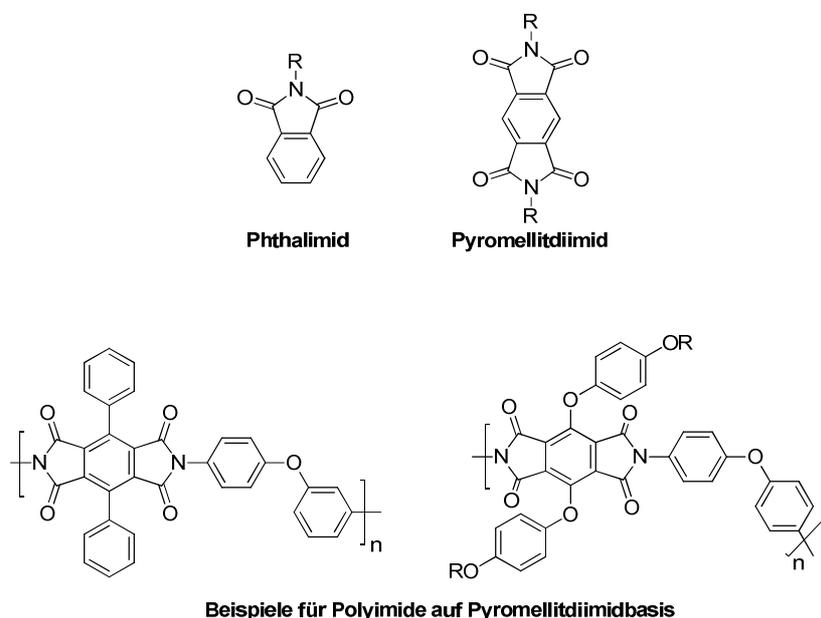


Abbildung 38: Phthalimid, Pyromellitdiimid und Beispiele für „klassische“ Polyimide mit N-verknüpftem Pyromellitdiimid^[114; 115]

Hauptsächlich findet sich die PyDI-Einheit bisher in kleinen Molekülen, z. B. in Farbstoffen^[119] oder n-Typ-Halbleiternmaterialien für organische Feldeffekt-Transistoren (OFET), für die Elektronenmobilitäten von bis zu $\mu_e = 0,079 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mit einem guten on/off-Verhältnis im Bereich von 10^6 berichtet wurden.^[120]

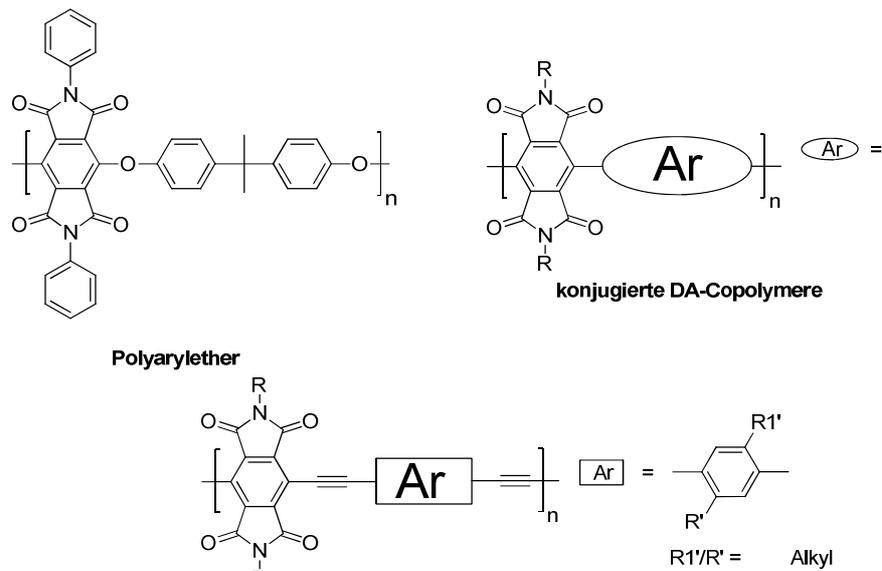
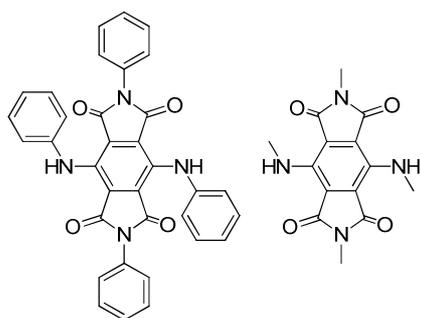
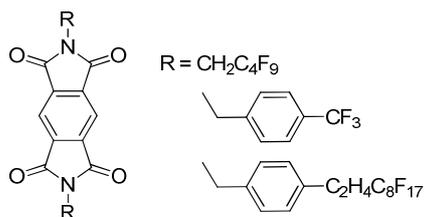


Abbildung 39: 3,6-verknüpfte Pyromellitdiimidcopolymere^[117; 83; 84]



Farbstoffe (blau)



OFET getestet

Abbildung 40: Beispiele für literaturbekannte Pyromellitdiimid-basierte „kleine“ Moleküle^[119; 120]

2.3.2 Synthesestrategie

Aus den Akzeptormonomeren *N,N'*-Bis(2-Octyldodecyl)-3,6-dibrompyromellitdiimid beziehungsweise Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-diimid wurden mittels Stille-Kupplung, unter konventioneller oder mikrowellenunterstützter

Wärmezufuhr, alterierende DA-Copolymere mit Bithiophen-, BDT-, CPDT- oder CPDTz-Bausteinen hergestellt.

Die direkte Dibromierung von Pyromellitsäuredianhydrid, angelehnt an die Synthese von 3,6-Dibromphthalsäureanhydrid (**1**), führte nicht zum Erfolg, da der Aromat durch die zwei Anhydridfunktionen für eine elektrophile aromatische Substitution zu elektronenarm ist. Darum wurde die Synthesestrategie von Suh *et al.*^[117], ausgehend von Durol, verfolgt (Abbildung 41). In einer Dibromierung von Durol wird zunächst *p*-Dibromtetramethylbenzol (**18**) erhalten. Die Oxidation der Methylgruppen zur 3,6-Dibrompyromellitsäure (**19**), gelang mit Kaliumpermanganat (b), die anschließende Zyklisierung zum 3,6-Dibrompyromellitanhydrid (**20**) mit Essigsäureanhydrid. Nach der folgenden doppelten Imidisierung zu **21** diente dieses Monomer als Ausgangssubstanz für die Synthese von Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-diimid (**23**). **23** wurde durch eine doppelte Stille-Kupplung von **21** mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen zu **22** und anschließender Dibromierung von **22** erhalten.^[101] Als Donorcomonomere für die PyDI-basierten Copolymere **24** - **30** (Abbildung 42, Abbildung 43) dienen BDT (**5**), TT (**6**), CPDT (**7**) und CPDTz (**8**).

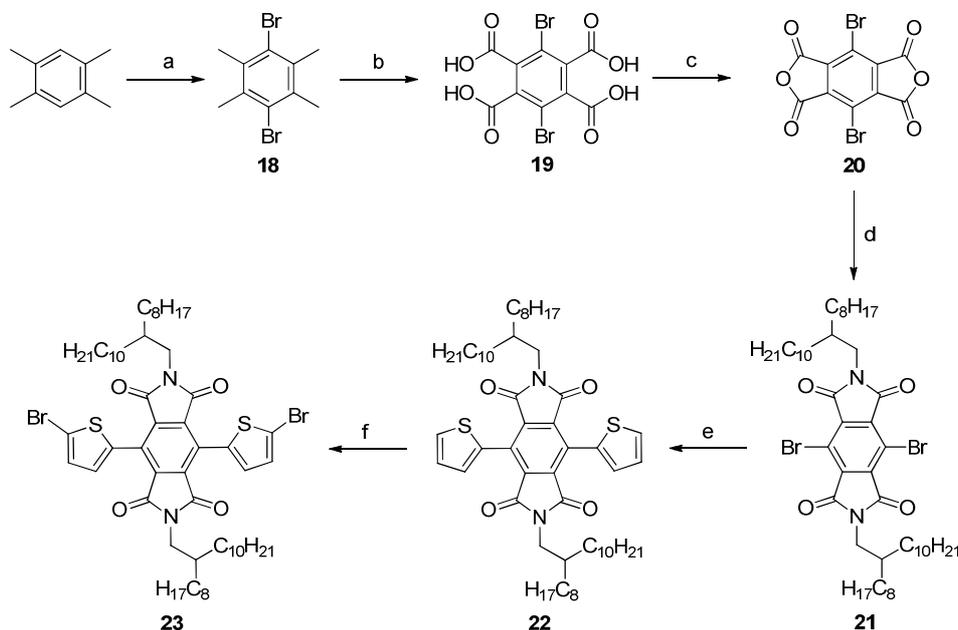


Abbildung 41: Synthese der Pyromellitdiimidmonomere **21** und **23**: a) Br_2 , I_2 , DCM, 40°C , 2 h; b) 1. KMnO_4 , Pyridin, H_2O , 100°C , 24 h, 2. NaOH , KMnO_4 , H_2O , 100°C , 24 h; c) AcAc, HAc, 130°C , 24 h; d) **17**, HAc, 130°C , 24 h; e) 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, THF, 90°C , 24 h; f) NBS, DMF, rt, 24 h

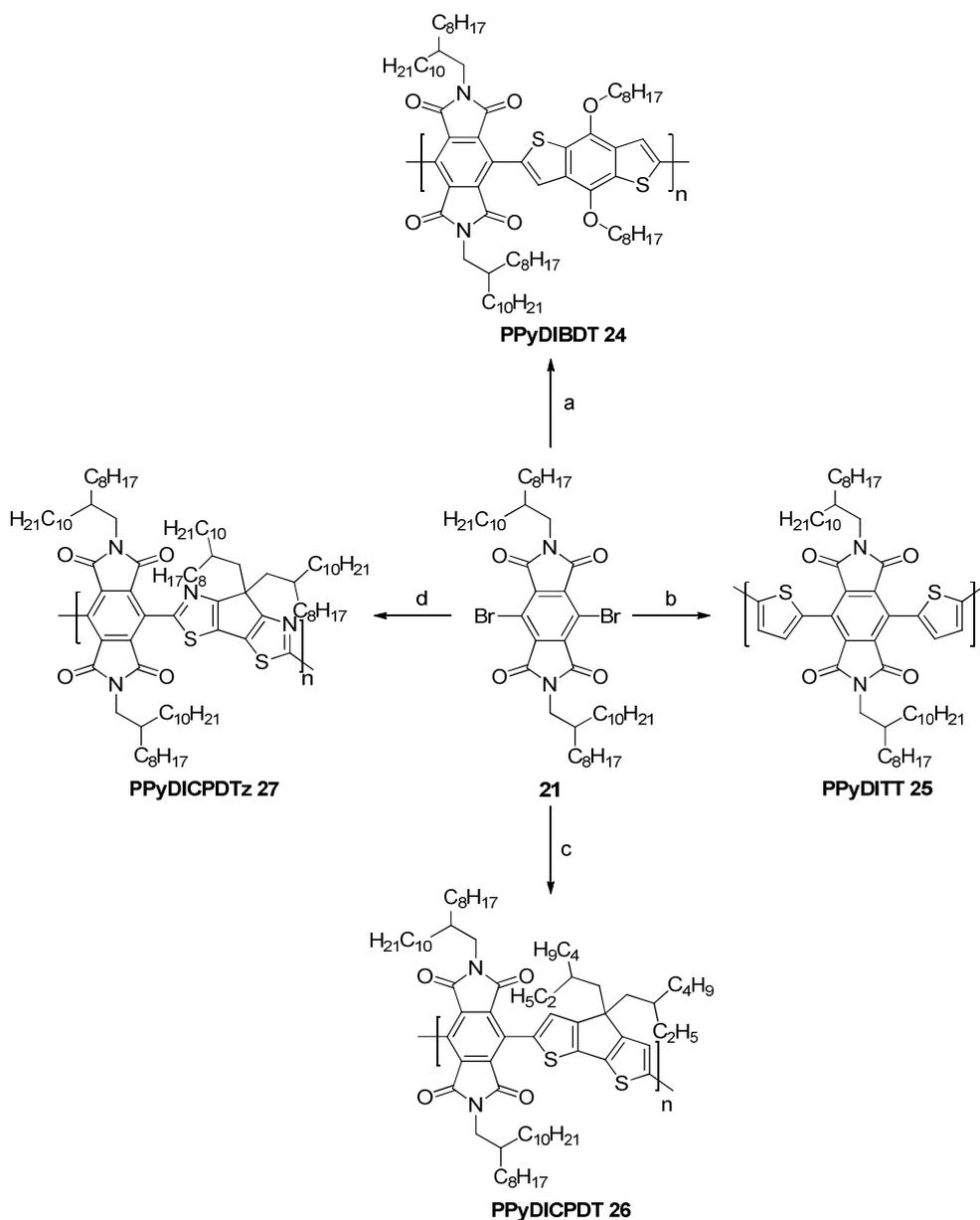


Abbildung 42: Synthese der alternierenden DA-Copolymere basierend auf **21**: Toluol, DMF, 110 °C; a) **5**, Pd(PPh₃)₄, 3 d; b) **6**, Pd(PPh₃)₄, 3 d; c) **7**, Pd(PPh₃)₄, KF, μ W 400 W, 15 min
d) **8**, Pd(PPh₃)₂Cl₂, 3 d

Analog zur Reihe der PhI-Copolymere wurden die PyDI-Monomere durch die Einführung zusätzlicher Thiophenspacer variiert, was zu einer Erhöhung des Abstandes zwischen Donor- und Akzeptorbausteinen führt. Für die entsprechenden Copolymere **28** - **30** wurde untersucht, ob auf diese Weise eine mögliche sterische Hinderung zwischen Donor- und Akzeptoreinheit verringert und damit die Konjugation erhöht und die Bandlücke verkleinert werden können.^[100]

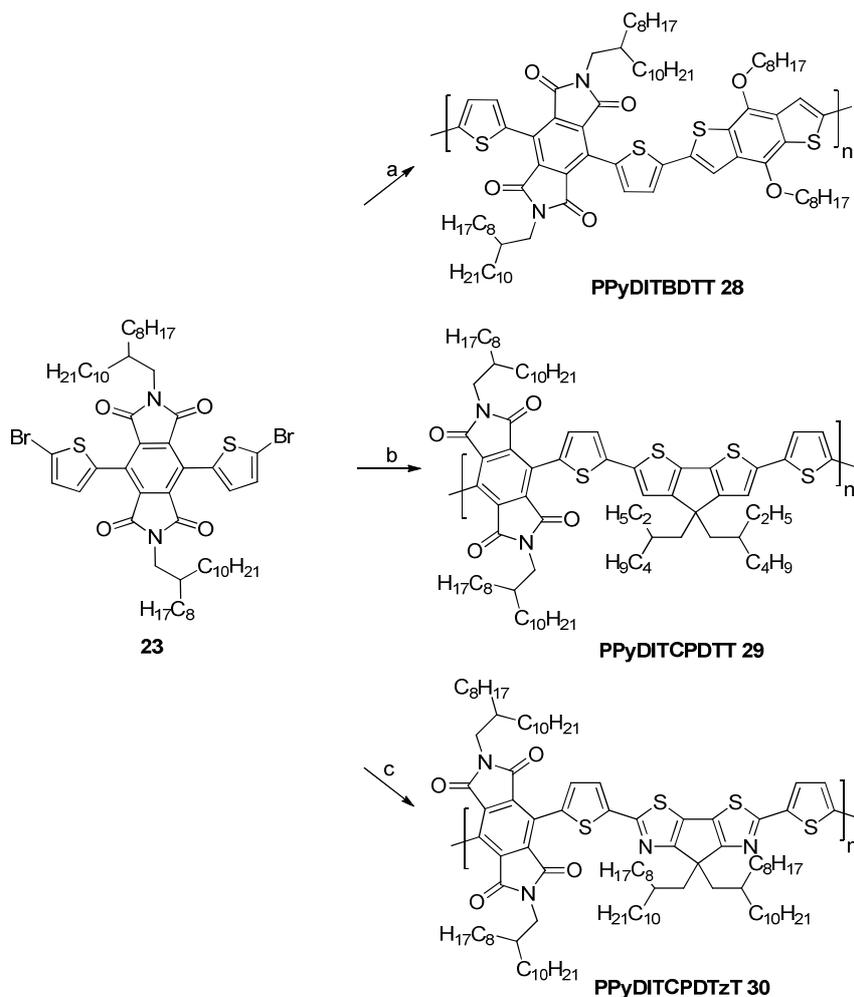


Abbildung 43: Synthese der alternierenden DA-Copolymere basierend auf **23**: $Pd(PPh_3)_4$, Toluol, DMF, 110 °C; a) **5**, 3 d; b) **7**, KF, μW 400 W, 15 min; c) **8**, 3 d

2.3.3 Synthese der Pyromellitdiimidmonomere

1,2,4,5-Tetramethylbenzol wurde unter Lichtausschluss und katalytischer Zugabe von Iod in Dichlormethan am aromatischen Kern in einer Ausbeute von 59 % dibromiert (Abbildung 41).

Das gewünschte Produkt **18** konnte mit Hilfe von NMR- und GC-MS-Messungen identifiziert werden. Durch die hohe Symmetrie des Moleküls ist im 1H -NMR-Spektrum nur ein Singulett im aliphatischen Bereich bei $\delta = 2,47$ ppm für die Methylgruppen zu sehen. Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind folglich drei Signale ($\delta = 135,0; 128,1; 22,3$ ppm) zu finden. Der Massepeak ist im GC-Spektrum bei $m/z = 292$ mit dem für dibromierte Verbindungen typischen Isotopenmuster zu sehen.

Unter Rückfluss wurde *p*-Dibromtetramethylbenzol (**18**) zunächst in Pyridin und Wasser und anschließend in Natronlauge mit Kaliumpermanganat zur Tetracarbonsäure (**19**)

oxidiert. Die geringe Ausbeute von 30 % liegt zum einen daran, dass es sich um eine Vierfachoxidation handelt, sowie an dem dabei anfallenden feinen Braunstein und der relativ schlechten Löslichkeit der Zwischenprodukte und des Produktes. Wird der Braunstein bei der (Zwischen-)Aufarbeitung nicht ausreichend ausgespült, kann es daher zu hohen Ausbeuteverlusten kommen.

3,6-Dibrompyromellitsäure (**19**) ließ sich über IR- und NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie nachweisen. Das IR-Spektrum zeigt die für Carbonsäuren typische breite Bande der OH-Valenzschwingung (3016 cm^{-1}) und die typische C=O-Valenzschwingung (1691 cm^{-1}). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist, wie zu erwarten, das Signal der Methylgruppe verschwunden. Allerdings kann das Signal des Protons der Säurefunktion auch in DMSO- d_6 nicht detektiert werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind wie beim Edukt drei Signale zu erkennen, wobei das Signal der Methylgruppen nicht mehr vorhanden ist und ein Signal für die Carboxy-Kohlenstoffatome bei $\delta = 165,8\text{ ppm}$ entstanden ist. Die Signale der beiden anderen quarternären Kohlenstoffatome sind im Vergleich zu **18** durch die veränderte Umgebung des Aromatenkerns leicht verschoben ($\delta = 137,1; 115,0\text{ ppm}$). Das Massenspektrum zeigt bei Abwesenheit des Molekülpeaks Signale für die Abspaltung von jeweils einer ($m/z = 393,2$) bzw. zweier OH-Gruppen ($m/z = 375,5$).

Die Zyklisierung von **19** zu **20** erfolgte in der Hitze mit Essigsäureanhydrid in konzentrierter Essigsäure in einer Ausbeute von 44 % (*Abbildung 41*).

Den Erwartungen entsprechend kann für das Dianhydrid **20** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kein Signal detektiert werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die drei Signale im Vergleich zur Ausgangsverbindung leicht verschoben ($\delta = 165,3; 142,3; 115,4\text{ ppm}$). Im IR-Spektrum sind, wie für Anhydride charakteristisch, zwei intensive Signale für die C=O-Valenzschwingungen ($1839; 1763\text{ cm}^{-1}$) zu sehen.

Die Synthese von *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibrompyromellitdiimid (**21**) erfolgte analog zu der von *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**) mit 2-Octyldodecylamin (**17**) in Essigsäure. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde mit einer Ausbeute von 89 % ein gelbes Öl isoliert, welches in der Kälte langsam auskristallisierte.

N,N'-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibrompyromellitdiimid (**21**) konnte durch NMR- und IR-Spektroskopie und durch FD-Massenspektrometrie identifiziert werden. Im aliphatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist bei $\delta = 3,63\text{ ppm}$ ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J = 7,1\text{ Hz}$ für die Imidstickstoff-gebundene CH_2 -Gruppe zu beobachten. Zudem ist im aliphatischen Bereich das typische Aufspaltungsmuster einer verzweigten 2-Octyldodecylkette zu finden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die drei Signale

der quarternären Phenyl-Kohlenstoffe und der Carbonylfunktion tieffeldverschoben ($\delta = 163,7; 136,1; 114,1$ ppm) und im aliphatischen Bereich 14 Signale hinzugekommen ($\delta = 43,3; 36,9; 31,9; 31,8; 31,5; 29,9; 29,6$ (2*); $29,5; 29,3; 29,2; 26,3; 22,7; 14,1$ ppm). Das IR-Spektrum zeigt die für Imide charakteristischen C=O-Valenzschwingung bei 1770 cm^{-1} und bei 1713 cm^{-1} . Der Massepeak ist im FD-MS-Spektrum bei $935,6$ zu finden.

Auch die Synthese von Bis(2,2'-thienyl)-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (**22**) erfolgte angelehnt an die des entsprechenden Phthalimids Bis(2,2'-thienyl)-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)imid (**3**) mittels Stille-Kupplung mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Umkristallisation aus Hexan konnte **22** als gelber Feststoff in 75 %iger Ausbeute erhalten werden.

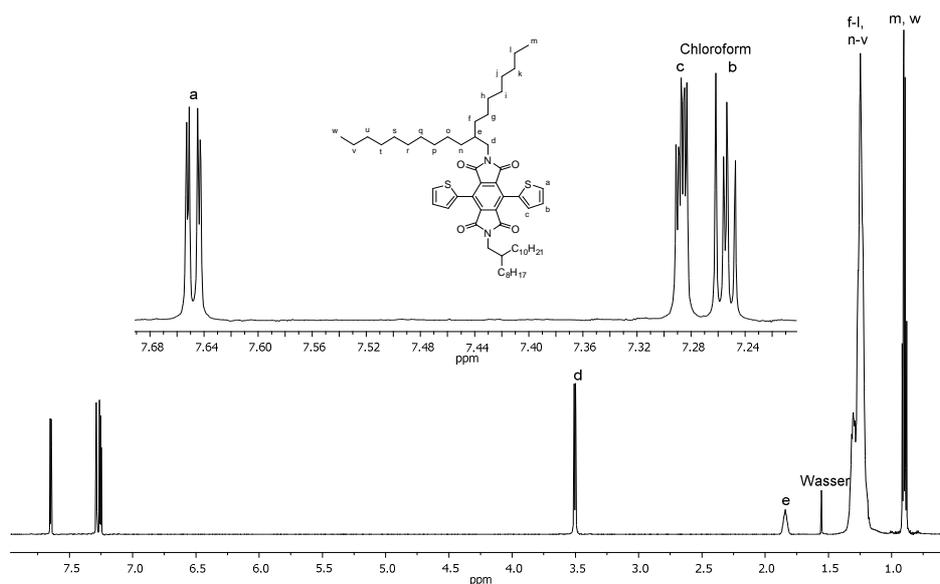


Abbildung 44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(2,2'-thienyl)-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (**22**) in CDCl_3

Im aromatischen Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist für Proton a ein Dublett vom Dublett bei $7,65$ ppm mit den Kopplungskonstanten $^3J = 8,2$ Hz und $^4J = 1,2$ Hz zu sehen (Abbildung 44). Im Vergleich zu den Protonen b und c ist Proton a durch die Nachbarschaft zum Schwefel und die damit verbundene geringere Abschirmung deutlich tieffeldverschoben. Für die Protonen b und c sind zwei Multipletts zu erkennen. Im aliphatischen Bereich ist das erwartete Aufspaltungsmuster der 2-Octyldodecylkette zu sehen und auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erfüllt die Erwartungen ($\delta = 165,1; 135,3; 130,8; 130,0; 129,9; 128,2; 126,9; 114,1;$

42,9; 36,8; 31,9 (2*); 31,5; 31,4; 30,0 (2*); 29,6; 29,5 (2*); 29,3 (2*); 26,2; 22,7; 14,1 ppm). Im IR-Spektrum sind die Imid-typischen C=O-Valenzschwingung erhalten geblieben (1770; 1703 cm⁻¹). Der Molekülpeak wird im Massenspektrum bei m/z = 937,8 gefunden.

Die Synthese von Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (**23**) wurde ebenfalls analog zu der des entsprechenden Phthalimid-Derivats **4** mit NBS in DMF durchgeführt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie und Umkristallisation wurden 44 % Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (**23**) als gelber Feststoff isoliert und durch NMR-, IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen charakterisiert.

Die Signale der verbliebenen aromatischen Protonen der beiden Thienylgruppen weisen im ¹H-NMR-Spektrum eine Dublett-Struktur mit einer Kopplungskonstante von ³J = 3,8 Hz auf. Außerdem sind für die verzweigten 2-Octyldodecylketten die entsprechenden NMR-Signale zu sehen. Die Substitution zweier Protonen durch Bromatome führt zu einem neuen Signal bei δ = 126,9 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum. Das Signal des entsprechenden Kohlenstoffatoms wird durch die Bromsubstituenten zu höherem Feld verschoben. Die für Imide charakteristischen C=O-Valenzschwingungen sind bei 1770 und 1710 cm⁻¹ zu finden. Im FD-Massenspektrum wird der Massepeak bei m/z = 1096,7 gefunden.

2.3.4 Synthese der Pyromellitdiimidcopolymeren

Die alternierenden DA-Copolymere mit der Pyromellitdiimideinheit als Akzeptorbaustein (**24** - **30**) wurden unter inerten Bedingungen unter konventioneller Wärmezufuhr oder mit Hilfe einer Synthesemikrowelle über eine Stille-Kupplung mit den Donorbausteinen **5** - **8** in einer Toluol/DMF-Mischung synthetisiert (*Abbildung 42, Abbildung 43*). Die Rohpolymere wurden durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton und, abhängig vom Polymer, zusätzlich mit Ethylacetat von niedermolekularen Bestandteilen gesäubert.

Die hochmolekularen Fraktionen der roten Copolymere sind unter anderem aufgrund der beiden langen, verzweigten 2-Octyldodecylketten an den Imidstickstoffen bis auf **PPyDICPDT (26)** und **PPyDITBDTT (28)** bereits in Ethylacetat löslich. Alle Polymere sind wiederum in geeigneten, organischen Lösemitteln wie THF, CHCl₃, Toluol und Chlorbenzol gut löslich.

Für die Pyromellitdiimidcopolymeren konnten, bis auf **PPyDICPDT (26)**, Molekulargewichte über 10000 g/mol mit geringen Polydispersitäten ≤ 1,57 gemessen werden

(Tabelle 6). Das deutet, wie auch für die analogen Phthalimidcopolymeren mit dem CPDT-Baustein (**11**, **14**), auf eine sterische Hinderung zwischen Donor- (PyDI) und Akzeptoreinheit (CPDT) hin, die durch die Einführung zusätzlicher Thiophenabstandshalter verhindert werden kann. In den Fällen von **PPyDICPDTz** (**27**) und **PPyDITCPDTzT** (**30**) scheint dieses Phänomen allerdings nicht aufzutreten, da beide Polymere vergleichbare Molekulargewichte haben. Mögliche Ursache dürfte das Wegfallen der *ortho*-Wasserstoff-Substituenten im Donorbaustein sein (Austausch von =CH- gegen =N-).

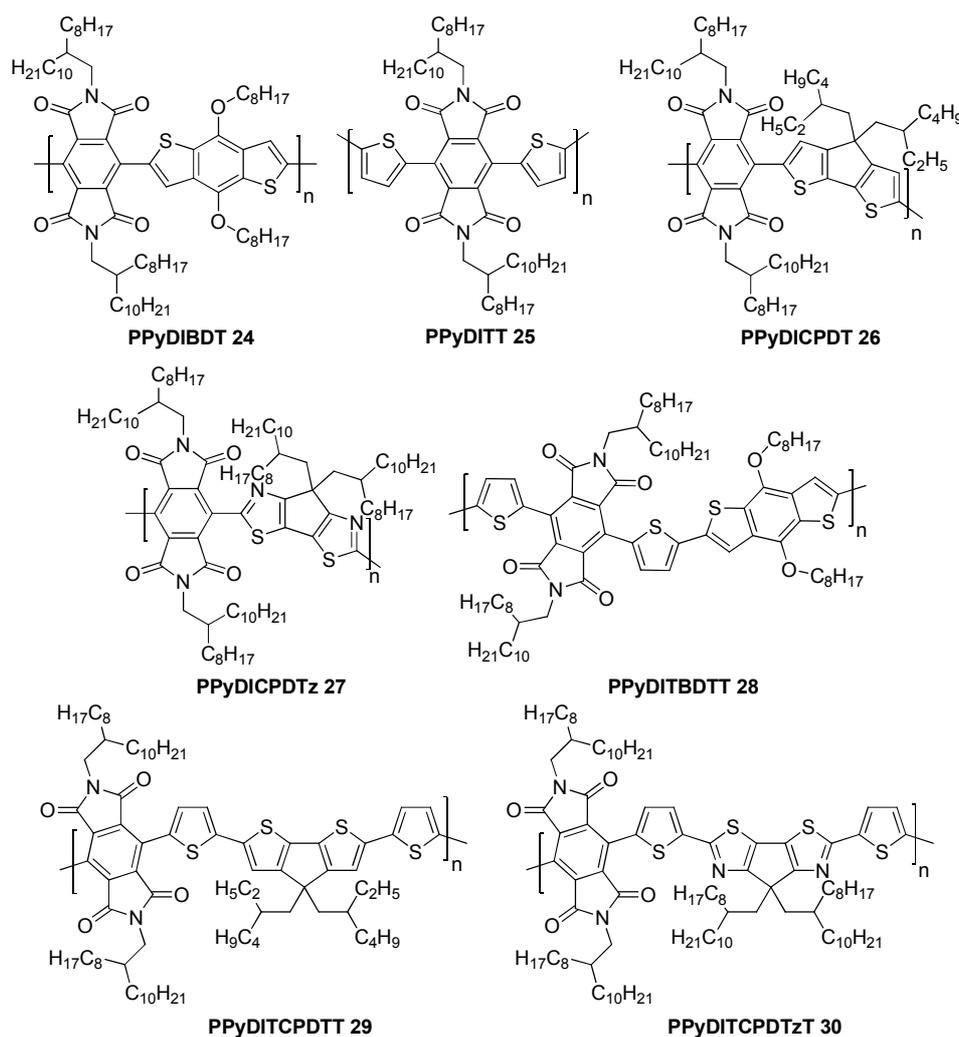


Abbildung 45: Übersicht über die synthetisierten alternierenden Copolymere **24 - 30** auf Pyromellitdiimidbasis

Die Ausbeuten der hochmolekularen Fraktion liegen zwischen 21 % für **PPyDICPDT** (**26**) und 86 % für **PPyDITCPDTT** (**29**).

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen der Polymere **24 - 30** stimmen mit den erwarteten Strukturen überein (Kapitel 5.4.2). Allerdings konnten nicht von allen

Copolymeren die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sinnvoll ausgewertet werden, da durch den sehr hohen Anteil an löslichkeitsvermittelnden Gruppen in den jeweiligen Copolymeren der aromatische Bereich ein zu geringes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufwies, auch bei maximaler Scanzahl. Exemplarisch für die Reihe der Pyromellitdiimidcopolymeren **24** - **30** wird das ^1H -NMR-Spektrum von **PPyDITBDTT (28)**, Poly{[3,6-bis(2-thienyl)-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-5,5-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bis(thiophen)-2,6-diyl]} diskutiert. Im aromatischen Bereich sind vier breite Singulets bei $\delta = 7,60$; 7,56; 7,42; 7,20 ppm zu erkennen. Im aliphatischen Bereich kann durch Vergleich mit den Spektren der Edukte das Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 4,29 ppm den Sauerstoff-gebundenen Methylengruppen der Octyloxyketten der BDT-Einheit und das breite Singulett bei 3,44 ppm den Stickstoff-gebundenen Methylengruppen der 2-Octyldodecylketten der Pyromellitdiimideinheit zugeordnet werden. Die Signale der übrigen Methin- und Methylengruppen überlagern in mehreren Multipletts bei $\delta = 1,88$; 1,76; 1,57-1,52; 1,38-1,16 ppm, die Methylgruppen erscheinen bei $\delta = 0,84$ -0,78 ppm.

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
PPyDIBDT (24)	14100	20300	1,44
PPyDITT (25)	20700	27000	1,30
PPyDICPDT (26)	5800	17900	3,09
PPyDICPDTz (27)	13600	21400	1,57
PPyDITBDTT (28)	15600	20800	1,33
PPyDITCPDIT (29)	10100	14300	1,42
PPyDITCPDTzT (30)	14800	21700	1,47

Tabelle 6: GPC-Analyse der Pyromellitdiimidcopolymeren

Thermische Untersuchungen ergaben für alle Pyromellitdiimidcopolymeren eine hohe Stabilität mit Zersetzungstemperaturen (beginnende Zersetzung) von $T_{\text{Zersetzung}} \geq 260$ °C, was einen Einsatz der Pyromellitdiimidcopolymeren in OSCs erlauben sollte. Damit liegen die Zersetzungstemperaturen etwa 30 °C höher als die der Phthalimidcopolymeren.

2.3.5 Optische und elektronische Eigenschaften der Pyromellitdiimidcopolymere

2.3.5.1 Spektroskopische Untersuchungen

Mittels UV/Vis-Spektroskopie wurden die Absorptionsspektren der Pyromellitdiimidcopolymere **24** - **30** sowohl in Lösung (Chloroform) als auch im Feststoff (dünner Film, spin casting aus Chloroform auf Quarzglas) aufgenommen. Von keinem der Polymere konnte bei PL-Messungen, weder in Lösung noch im Film, Fluoreszenz detektiert werden.

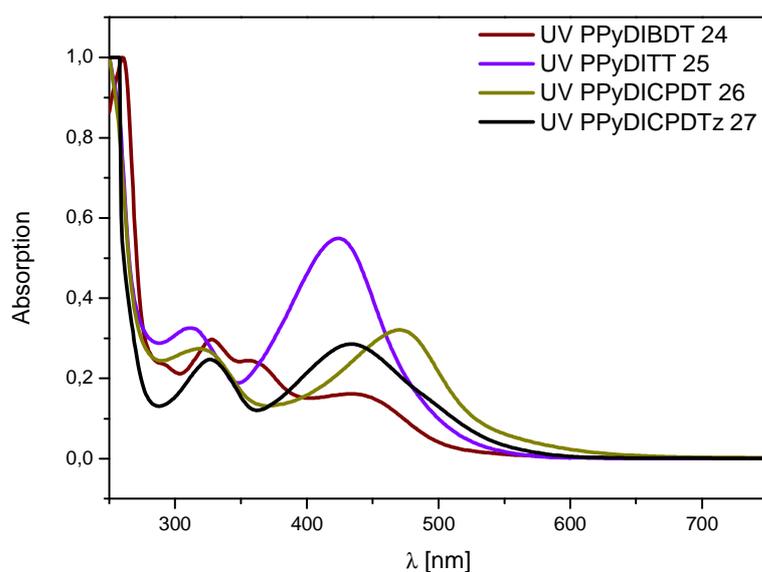


Abbildung 46: Normierte UV/Vis-Spektren der Pyromellitdiimidcopolymere **PPyDIBDT (24)**, **PPyDITT (25)**, **PPyDICPDT (26)** und **PPyDICPDTz (27)** in CHCl_3

Die Polymere **24** - **27** weisen sowohl in Lösung als auch im Film unstrukturierte Absorptionsbanden auf, die im Film an relativer Intensität gewinnen. **PPyDICPDT (26)** besitzt die langwelligste Absorptionsbande bei 517 nm in Lösung und leicht rotverschoben bei 524 nm im Film. **PPyDICPDTz (27)** zeigt die langwelligste Absorptionsbande bei 434 nm in Chloroform und im Film bathochrom verschoben bei 444 nm (*Tabelle 7*).

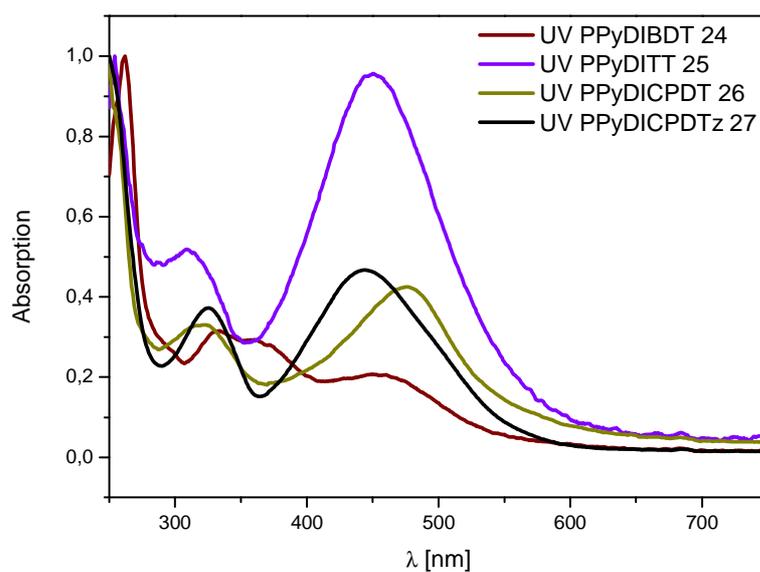


Abbildung 47: Normierte UV/Vis-Spektren der Pyromellitdiimidcopolymere **PPyDIBDT (24)**, **PPyDITT (25)**, **PPyDICPDT (26)** und **PPyDICPDTz (27)** als Film

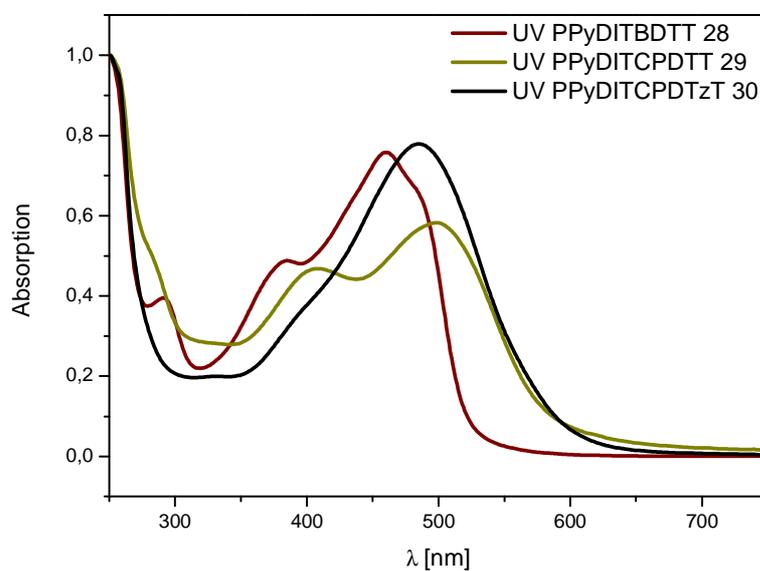


Abbildung 48: Normierte UV/Vis-Spektren der Pyromellitdiimidcopolymere **PPyDITBDTT (28)**, **PPyDITCPDTT (29)** und **PPyDITCPDTzT (30)** in CHCl_3

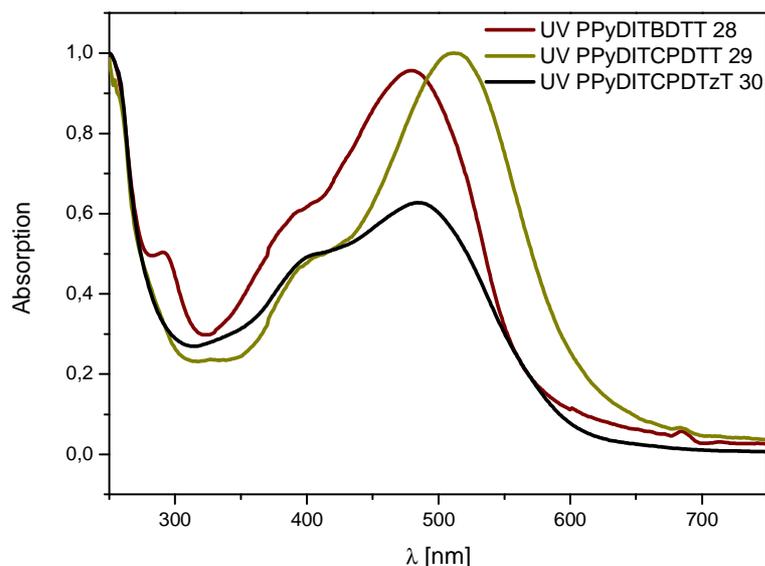


Abbildung 49: Normierte UV/Vis-Spektren der Pyromellitdiimidcopolymere **PPyDITBDTT (28)**, **PPyDITCPDTT (29)** und **PPyDITCPDTzT (30)** als Film

Die Polymere mit zusätzlichen Thiophenspacern **28 - 30** zeigen, bis auf **PPyDITBDTT 28** in Lösung, ebenfalls unstrukturierte langwellige Absorptionsbanden. Von der Lösung zum Film weisen **PPyDITBDTT (28)** und **PPyDITCPDTT (29)** Rotverschiebungen ihrer Absorptionsbanden auf (*Tabelle 7*). **PPyDITCPDTzT (30)** bildet im Film eine Schulter bei 399 nm aus, die sich in Lösung nur leicht andeutet. Die Einführung der Thiophenspacer wirkt sich bei **PPyDITBDTT (28)** und **PPyDITCPDTzT (30)** mit der gewünschten bathochromen Verschiebung der Absorption aus, bei **PPyDITCPDTT (29)** findet allerdings eine hypsochrome Verschiebung statt.

Aus den aufgenommenen UV/Vis-Spektren der Filme lassen sich mit Hilfe von λ_g und *Formel 9* die optischen Bandlücken der Polymere **24 - 30** berechnen (*Tabelle 7*). Daraus ergibt sich, dass die Pyromellitdiimidcopolymere alle Bandlücken über 2 eV aufweisen, also „high band gap“-Polymere sind. Die kleinste Bandlücke besitzt mit 2,20 eV **PPyDITCPDTT (29)**, die größte Bandlücke mit 2,48 eV **PPyDIBDT (24)**. Innerhalb der Reihe **PPyDITT**→**PPyDICPDT** nimmt die Bandlückengröße vom Bithiophen-Copolymer zum Cyclopentadithiophen-Copolymer mit Planarisierung der Donoreinheit wie erwartet leicht ab. Von **PPyDICPDT** zu **PPyDICPDTz** wird die Bandlücke wieder etwas größer, was mit der Abschwächung des Donorcharakters in CPDTz im Vergleich zu CPDT zu tun hat.

Polymer	Lösung λ_{abs} [nm]	Film λ_{abs} [nm]	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ [eV]
PPyDIBDT (24)	438, 360, 327, 293, 260 λ_{max}	459, 360, 332, 262 λ_{max}	2,48
PPyDITT (25)	425 λ_{max} , 312	450 λ_{max} , 309	2,44
PPyDICPDT (26)	517 λ_{max} , 322	524 λ_{max} , 322	2,40
PPyDICPDTz (27)	434 λ_{max} , 327	444 λ_{max} , 325	2,46
PPyDITBDTT (28)	460 λ_{max} , 385, 291	479 λ_{max} , 396, 291	2,36
PPyDITCPDTT (29)	498 λ_{max} , 408	511 λ_{max} , 410	2,20
PPyDITCPDTzT (30)	485	485 λ_{max} , 399	2,28

Tabelle 7: Optische Eigenschaften der Polymere **24-30** in Chloroform und als Film

Die Einführung zusätzlicher Thiophenspacer führte für die BDT-Copolymere **24** und **28**, für die CPDT-Copolymere **26** und **29** und auch für die CPDTz-Copolymere **27** und **30** zu einer Verkleinerung der Bandlücken von durchschnittlich 0,17 eV, was vor allem eine Folge der reduzierten sterischen Hinderung an der D-A-Verknüpfungsstelle ist.

Insgesamt betrachtet bringt die Einführung der zweiten Imidfunktionalität der Pyromellitdiimideinheit im Vergleich zur Phthalimideinheit allerdings keine Verkleinerung der Bandlücken, sondern sogar eine leichte Vergrößerung. Mögliche Gründe dafür könnten die erhöhte sterische Hinderung bzw. die Morphologie im Festkörper sein, die von den langen und verzweigten Seitenketten beeinflusst wird.

Aus den mittels UPS (AC 2) gemessenen HOMO-Energien und den berechneten Werten der optischen Bandlücken wurden die LUMO-Energien abgeschätzt (*Abbildung 50*).

Die HOMO-Energieniveaus der Pyromellitdiimidcopolymeren liegen, mit Ausnahme von **PPyDITBDTT**, alle unter -5,2 eV und sollten stabil gegen Oxidation durch Luft sein. Durch den Austausch der CDPT-Einheit durch die CPDTz-Einheit konnten, wie erwartet, die HOMO-Level bei **PPyDICPDTz (27)** und **PPyDITCPDTzT (30)** abgesenkt werden. Durch die Einführung elektronenreicher Thiophenspacer zwischen Donor- und Akzeptorbaustein werden die HOMO-Energieniveaus der Copolymeren **28**, **29** und **30** im Vergleich zu **24**, **26** und **27** erhöht. Die LUMO-Energieniveaus liegen zwischen -3,28 eV und -2,59 eV.

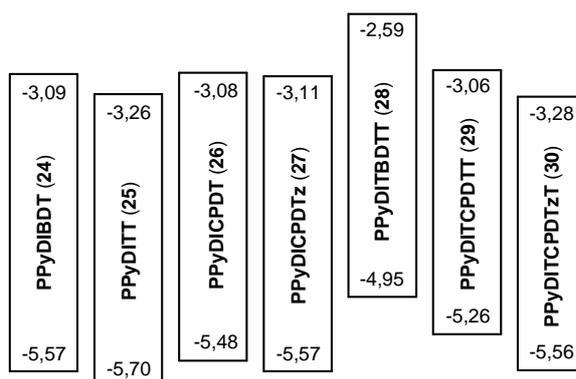


Abbildung 50: Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energielevel [eV] der Polymere 24 - 30

2.3.5.2 Solarzelluntersuchungen

Die Pyromellitdiimidcopolymere **PPyDITBDTT (28)** und **PPyDITCPDTT (29)** wurden in Kooperation mit Dr. Julia Rauh aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Vladimir Dyakonov von der Julius-Maximilians-Universität Würzburg in „bulk-heterojunction“-Solarzellen bei 1000 mW/cm^2 mit [70]PCBM als Elektronenakzeptor getestet. [70]PCBM wurde, wie bereits in *Kapitel 2.2.5.2* erläutert, wegen der größeren Eigenabsorption [60]PCBM als Akzeptormaterial für die OSCs vorgezogen.

Beide gut löslichen Polymere besitzen ein $M_n \geq 10000 \text{ g/mol}$ (*Tabelle 6*) und erfüllen damit wichtige Voraussetzung für die Anwendung in organischen Solarzellen.^[112]

Die Polymere wurden zur Herstellung der Blends mit einer Konzentration von 20 mg/mL für 12 h bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ in Chlorbenzol gelöst. 30 min vor Aufbringung der aktiven Schicht wurde das Fulleren-Derivat und DIO (falls als Additiv verwendet) beigemischt. Der Aufbau der Bauelemente erfolgte auf PEDOT:PSS-beschichteten ITO-Elektroden mit einer Schichtdicke von ca. 40 nm. Darauf wurde die aktive Schicht aus Chlorbenzol mit Schichtdicken von ca. 100 nm aufgeschleudert. Anschließend wurde die Ca/Al-Elektrode (Ca 3 nm/Al 120 nm) im Hochvakuum aufgedampft.

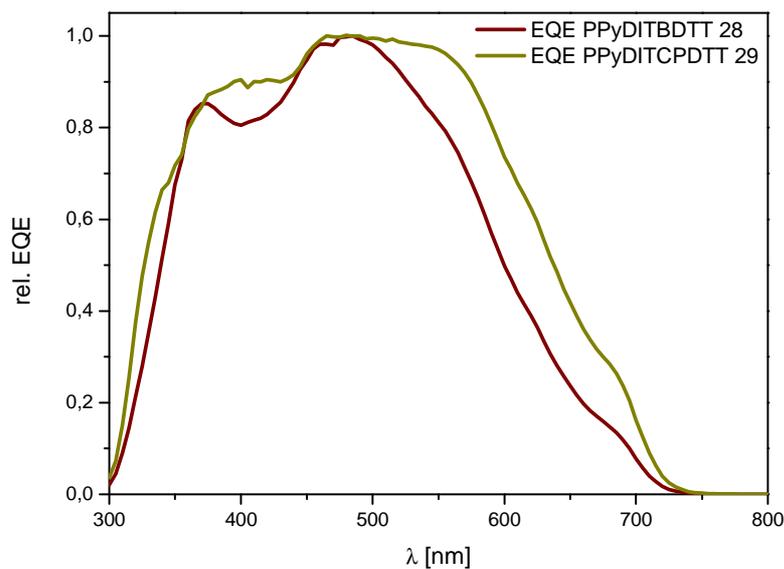


Abbildung 51: Relative externe Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Copolymere **PPyDITBDTT (28)** und **PPyDITCPDTT (29)** in BHJ-Solarzellen mit [70]PCBM

Die relative externe Quantenausbeute für **PPyDITBDTT (28)** in BHJ Solarzellen mit [70]PCBM ist maximal im Bereich von 400 - 550 nm, in dem auch das Absorptionsmaximum des Polymers liegt. Das Maximum bei ca. 370 nm ist der Anregung des Fullerenes zuzuschreiben (Abbildung 51).^[121] **PPyDITCPDTT**-[70]PCBM-Solarzellen zeigen in Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum des Polymers für einen breiteren Wellenlängenbereich (400 - 600 nm) maximale externe Quantenausbeuten. Auch hier wird das Maximum bei ca. 380 nm durch [70]PCBM verursacht.

In *Abbildung 52* sind die Strom-Spannungskennlinien der effizientesten Solarzelle des Copolymers **PPyDITBDTT (28)** abgebildet. In der Optimierungsreihe konnte durch die Erhöhung des Akzeptoranteils um jeweils einen Masseanteil in der aktiven Schicht der Solarzelle eine stete Verbesserung der Effizienz von jeweils 0,1 % erzielt werden, da sowohl der Wert des Füllfaktors als auch der von I_{sc} gesteigert werden konnten (*Tabelle 8*). Die thermische Behandlung oder der Zusatz eines Additivs führten ebenfalls zu einer Leistungsverbesserung, wobei die Zugabe von Diiodoktan dabei zum höchsten beobachteten Wirkungsgrad von 0,52 % führte.

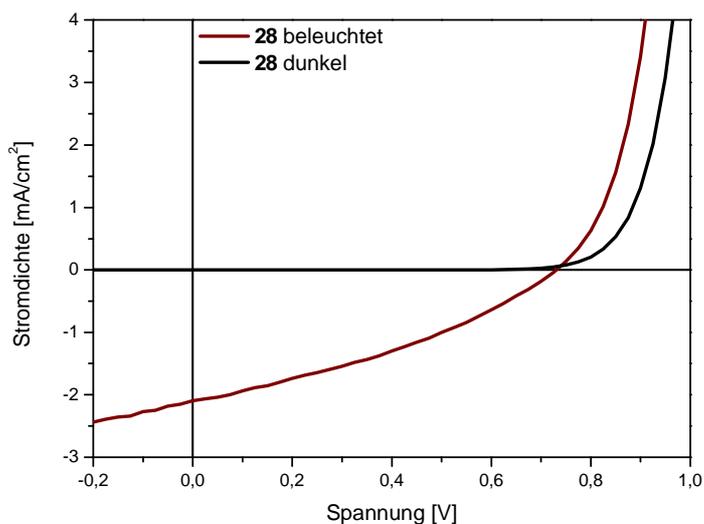


Abbildung 52: Strom-Spannungskennlinien des Solarzellen-Bauelements aus **PPyDITBDTT (28)** und [70]PCBM im Massenverhältnis 1:3 mit 3 vol% DIO

Polymer	Verhältnis	Behandlung	η	FF	V_{oc}	I_{sc}
	D:A		[%]	[%]	[V]	[mA/cm ²]
PPyDITBDTT (28)	1:1	--	0,12	20	0,97	0,63
PPyDITBDTT (28)	1:2	--	0,24	29	1,01	0,80
PPyDITBDTT (28)	1:3	--	0,34	33	0,96	1,08
PPyDITBDTT (28)	1:3	3 vol% DIO	0,52	34	0,73	2,09
PPyDITBDTT (28)	1:3	130 °C/10 min	0,38	33	0,89	1,30
PPyDITBDTT (28)	1:4	--	0,42	36	0,96	1,16

Tabelle 8: Solarzellenergebnisse für das Pyromellitdiimidcopolymer **PPyDITBDTT (28)**

Im Falle des **PPyDITCPDIT (29)** führte die Zugabe von DIO als Additiv zu keiner Verbesserung der Solarzellparameter (Tabelle 9). Allerdings konnte wie für **PPyDITBDTT (28)** durch einen erhöhten Anteil des Fullerenes in der aktiven Schicht eine Verbesserung von FF und I_{sc} und damit eine Effizienzsteigerung erreicht werden.

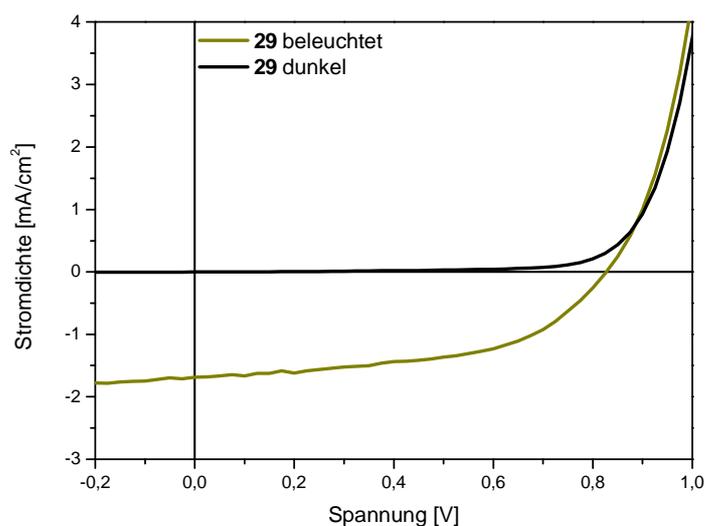


Abbildung 53: Strom-Spannungskennlinien des Solarzellen-Bauelements aus **PPyDITCPDTT (29)** und [70]PCBM im Verhältnis 1:4

Polymer	Verhältnis		η [%]	FF [%]	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]
	D:A	Behandlung				
PPyDITCPDTT (29)	1:1	--	0,07	27	0,35	0,70
PPyDITCPDTT (29)	1:1	3 vol% DIO	0,07	28	0,35	0,50
PPyDITCPDTT (29)	1:3	--	0,42	36	0,65	1,68
PPyDITCPDTT (29)	1:3	3 vol% DIO	0,04	34	0,21	0,50
PPyDITCPDTT (29)	1:4	--	0,74	53	0,83	1,69

Tabelle 9: Solarzellenergebnisse für das Pyromellitdiimidcopolymer **PPyDITCPDTT (29)**

Mit dem Copolymer **PPyDITCPDTT (29)** konnten in BHJ-Solarzellen etwas höhere Effizienzen als für Copolymer **PPyDITBDTT (28)** erreicht werden. Allerdings liegen diese für beide Pyromellitdiimid-basierten Copolymere unter 1 % und damit deutlich unter den fast 2 % der entsprechenden Phthalimid-basierten Copolymere **13** und **14**.

2.4 Thienopyrroldion-basierte DA-Copolymere

2.4.1 Einleitung

In Thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (TPD), für das auch ein Homopolymer bekannt ist,^[122] ist formal im Vergleich zu Phthalimid der Benzolring durch einen Thiophenring ausgetauscht (*Abbildung 54*). Da der Thiophenring, wie bereits in *Kapitel 1.2.3.1.4* beschrieben, eine geringere aromatische Resonanzenergie besitzt als der Benzolring, sollte die Thienopyrroldioneinheit im Vergleich zu Phthalimid-Bausteinen in entsprechenden DA-Copolymeren eine kürzere BLA bewirken.^[123] Pomerantz sagte über Berechnungen für ein TPD-Dimer aufgrund der starken elektrostatischen Sauerstoff-Schwefel-Wechselwirkungen eine nahezu planare Struktur voraus.^[124] In TPD-Copolymeren mit schwefelhaltigen Donorkomponenten wie Thiophen oder CPDT sollte folglich darüber eine weitere Stabilisierung chinoider Resonanzstrukturen stattfinden.

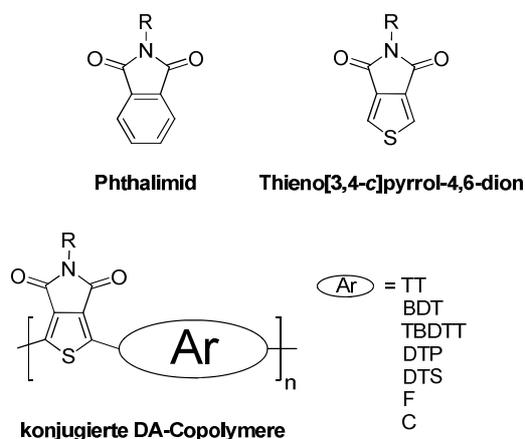


Abbildung 54: Phthalimid (PhI), Thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (TPD) und eine Auswahl bekannter DA-Copolymere mit TPD als Akzeptor

Für den Einsatz in OLEDs synthetisierten Li *et al.* ein Copolymer mit Fluoren (F), das grüne Elektrolumineszenz zeigt.^[77]

Nahezu gleichzeitig veröffentlichten im Sommer 2010 G. Zhang *et al.*, Piliago *et al.*, Zou *et al.* und Y. Zhang *et al.* die Synthese von DA-Copolymeren aus TPD und BDT.^[78; 91; 125; 126] Seitdem hat die TPD-Einheit für die Anwendung in organischen Solarzellen große Aufmerksamkeit erhalten, da Copolymere aus TPD in Kombination mit diversen Donoreinheiten in OPVs moderate (1,09 - 2,05 %) ^[123; 127] bis sehr hohe Wirkungsgrade von

3,9 % bis zu 7,3 % erreichen.^[92; 104] Neben Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen werden als Donorbausteine auch 2,2'-Bithiophen (TT),^[123; 128; 129] Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]pyrrol (DTP),^[130; 131] Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]-germol,^[132] Dithienosilol (DTS),^[92] Thienothiophen,^[133] Carbazol (C)^[123; 134] und CPDT^[123; 129] verwendet.

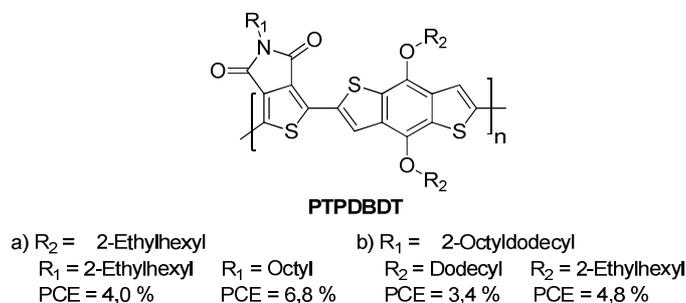


Abbildung 55: Beispiele für den Einfluss von Alkylketten von TPD-Copolymeren auf die Effizienz von Solarzellen^[91; 126]

Im Fokus stehen hierbei Untersuchungen wie sich die Alkylketten am Imidstickstoff und/oder am Donorbaustein auf die Effizienz bei Verwendung der Copolymere in organischen Solarzellen auswirken (Abbildung 55). Für P3ATs wurde bereits festgestellt, dass verschiedene Alkylketten einen Effekt auf die Lage der Energieniveaus, die optoelektronischen Eigenschaften und die Wirkungsgrade in Polymer-Fulleren-Solarzellen ausüben.^[135] Für den TPD-Baustein konzentrieren sich dabei zunächst verschiedene Arbeitsgruppen auf Copolymere mit der BDT-Einheit^[91; 104; 127; 126] als Donorkomponente, seit wenigen Monaten aber auch auf Copolymere mit der Thiophen-^[136] oder CPDT-Einheit.^[137] Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Arbeitsgruppen, kristallisiert sich für das Copolymer PTPDBDT heraus, dass die Effizienz der Solarzellen am größten ist, wenn in der aktiven Schicht Copolymere mit linearen Ketten wie der Octylkette am Imidsickstoff der TPD-Einheit und verzweigten Ketten wie der Ethylhexyloxykette in 4- und 8-Position der BDT-Einheit verwendet werden.^[78; 91; 104; 126; 125]

2.4.2 Synthesestrategie

Um die Auswirkungen der Verwendung verschiedener Donorcomonomere und löslichkeitsvermittelnder Seitengruppen auf die optischen und elektronischen Eigenschaften und die Kenndaten von organischen Solarzellen zu untersuchen, wurden die TPD-basierten Copolymere mit alternierenden Bithiophen-, CPDT- und CPDTz-Bausteinen über Stille-

Kupplungsreaktionen aus TPD-Monomeren mit linearen Octyl- bzw. verzweigten 2-Octyldodecylketten hergestellt (Abbildung 57 und Abbildung 58).

Die Synthese der TPD-Monomere (Abbildung 56) wurde entsprechend der Syntheseroute von Nielsen *et al.* und Zhang *et al.* ausgehend von Thiophen durchgeführt.^[122; 127] Da die Positionen 2 und 5 des Thiophens die reaktivsten Positionen sind, die Carbonylfunktionalisierung aber in 3- und 4-Position erfolgen soll, muss Thiophen zunächst vierfach bromiert und anschließend in 2- und 5-Position wieder debromiert werden.

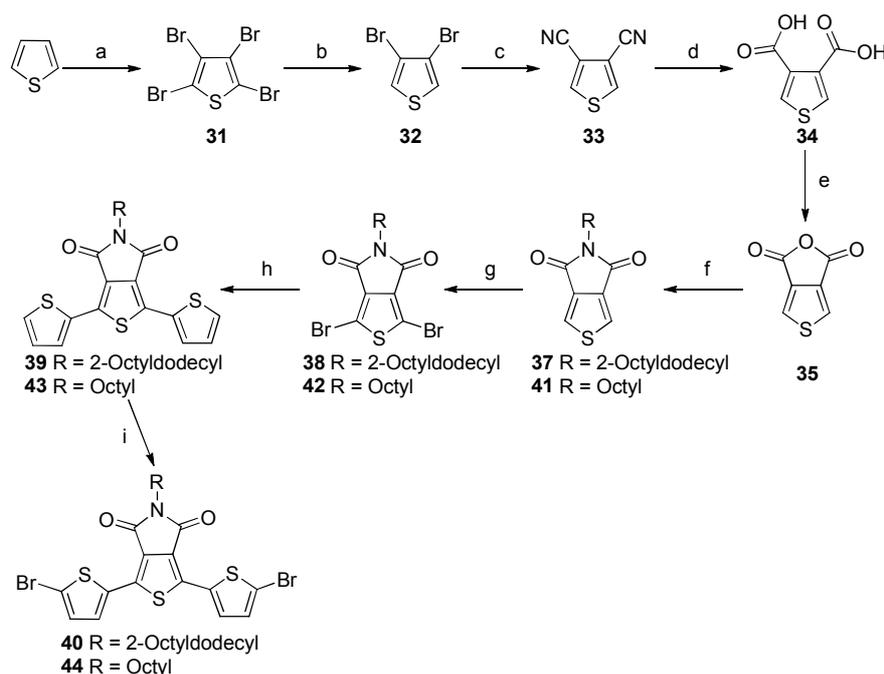


Abbildung 56: Synthese der Thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dionmonomere **38**, **42**, **40** und **44**: a) Br_2 , CHCl_3 , 80°C , 24 h; b) Zn, HAc, H_2O , 120°C , 24 h; c) CuCN, DMF, 150°C , 24 h; d) KOH, EG, 210°C , 24 h; e) AcAc, 140°C , 24 h; f) 1. Toluol, 130°C , 24 h, für **37**: **17**, Zwischenprodukt **36** isoliert, für **41**: Octylamin, 2. SOCl_2 , 90°C , 4 h; g) NBS, H_2SO_4 , TFA, rt, 24 h; h) 2-(n-Tributylstannyl)thiophen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, THF, 90°C , 24 h; i) NBS, DMF, rt, 24 h

Thiophen wurde also zunächst tetrabromiert (a) und das dabei erhaltene 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**31**) an den reaktiveren Positionen 2 und 5 mit Zink in der Anwesenheit von Essigsäure wieder debromiert (b). Die Einführung der Carbonylfunktion in 3- und 4-Position gelang durch die Substitution der Bromfunktionalitäten mit Nitrilgruppen (c). Diese wurden anschließend alkalisch zur Dicarbonsäure **34** verseift (d). Die Synthese des zyklischen Anhydrids Thiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**35**) gelang im Reaktionsschritt e mit Essigsäureanhydrid. Im Gegensatz zu *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**) und *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibrompyromellitdiimid (**21**) gelang die Synthese der Imide **38** und **42** nicht direkt durch Erhitzen mit dem entsprechenden Amin in Essigsäure, sondern

musste nach der Bildung der jeweiligen 4-(Alkylcarbamoyl)thiophen-3-carbonsäure mit Thionylchlorid unterstützt werden (f). Hierbei wurde eine verzweigte 2-Octyldodecyl-beziehungsweise eine lineare Octylkette eingeführt. Die folgende Dibromierung (g) unter harschen Reaktionsbedingungen mit NBS führte zu den Monomeren 1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) und 1,3-Dibrom-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**42**). Eine anschließende Stille Kupplung mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (h) und Dibromierung (i) resultierte in den Monomeren 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**40**) und 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**44**).

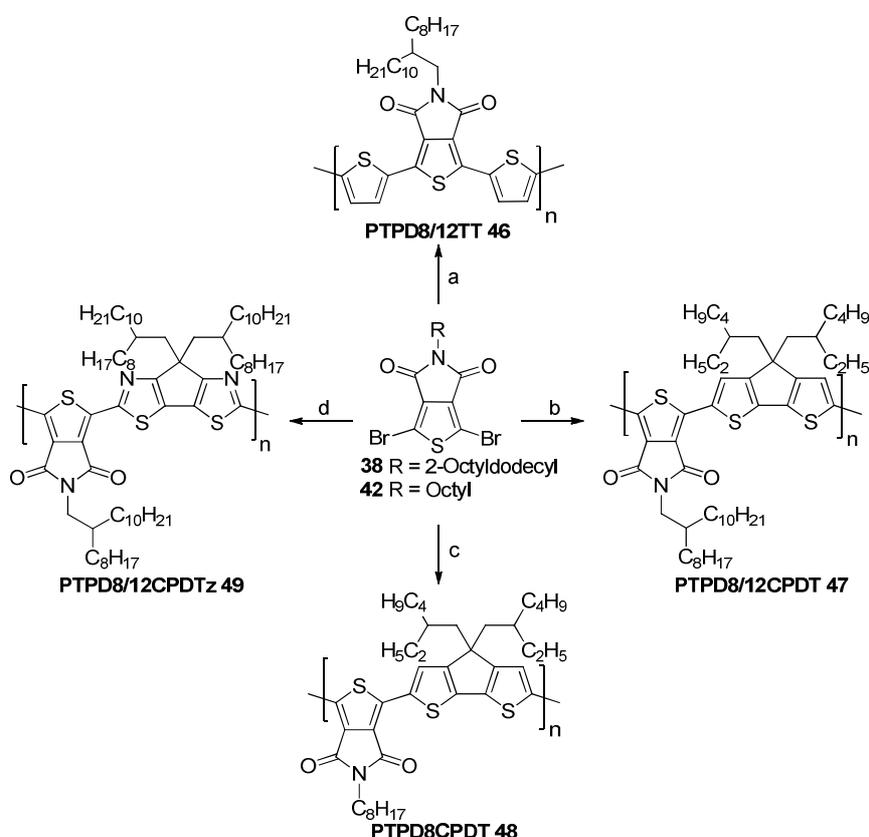


Abbildung 57: Synthese der alternierenden DA-Copolymere basierend auf Thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion **38** und **42**: Pd(PPh₃)₄, Toluol, DMF, 110 °C; a) **38**, **6**, μ W 400 W, 15 min; b) **38**, **7**, 3 d; c) **42**, **7**, μ W 400 W, 15 min; d) **38**, **8**, 3 d

Als Donorbausteine für die DA-Copolymere wurden 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (TT, **6**), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT, **7**), 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (CPDTz, **8**) oder 7,7-Bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-

7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (**45**)[♦] verwendet (Abbildung 57 und Abbildung 58). Außerdem wurden auch Copolymere mit zusätzlichen elektronenreichen Thiophenspacern als Abstandshalter zwischen der Donor- und der Akzeptoreinheit synthetisiert, um die optischen und elektronischen Eigenschaften zu variieren (Abbildung 58).^[104; 127]

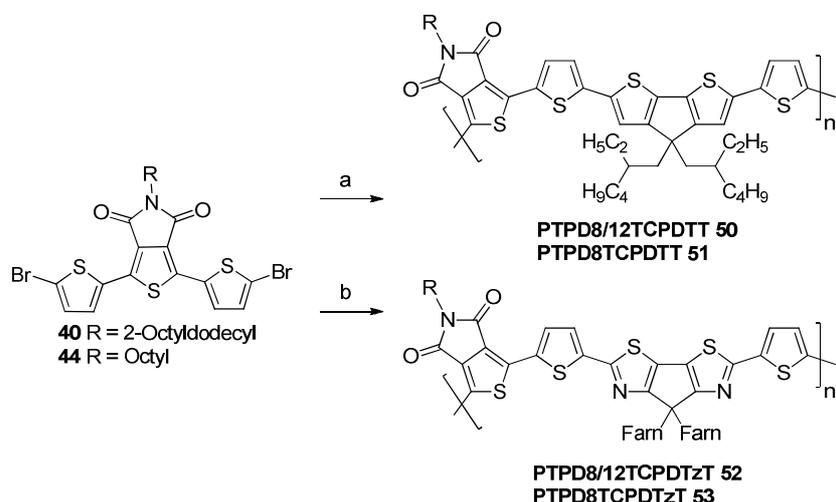


Abbildung 58: Synthese der alternierenden DA-Copolymere basierend auf Thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion **40** und **44**: Toluol, DMF, 110 °C, 3 d; a) **40** bzw. **44**, **7**, Pd₂(dba)₃, P(*o*-Tol)₃; b) **40** bzw. **44**, **45**, Pd(PPh₃)₄

2.4.3 Synthese der Thienopyrroldionmonomere

Thiophen wurde in Chloroform mit Brom mit einer sehr guten Ausbeute von 87 % tetrabromiert (Abbildung 56).

Im ¹H-NMR-Spektrum von 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**31**) sind wie erwartet keine Signale zu verzeichnen. Aufgrund der hohen Symmetrie können im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum nur zwei quaternäre Kohlenstoffatome bei einer chemischen Verschiebung von 117,0 ppm und 110,3 ppm unterschieden werden. Im GC-Massespektrum wird der Molekülpeak bei *m/z* = 400 detektiert.

Die Debromierung zum gewünschten 3,4-Dibromthiophen (**32**) wurde in Wasser und Essigsäure mit Zinkstaub durchgeführt. Mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation wurde während der laufenden Reaktion das entstandene Produkt aus dem Reaktionsgemisch entfernt, um die Entstehung weiterer debromierter Nebenprodukte wie 3-Bromthiophen oder Thiophen zu minimieren. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels fraktionierter Destillation im

[♦] CPDTzfarn (**45**) synthetisiert von M. Fritsch^[72]

Vakuum. Dabei konnten nur 29 % 3,4-Dibromthiophen (**32**) isoliert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts ist ein Singulett bei $\delta = 7,30$ ppm vorhanden. Die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zu $\delta = 124,3$ ppm und $114,1$ ppm verschoben. Mit Hilfe des DEPT135-Spektrums kann den protonierten Kohlenstoffatomen das Signal bei $\delta = 124,3$ ppm zugeordnet werden. Der Molekülpeak wird im GC-Massespektrum bei $m/z = 242$ gefunden.

Die Substitution der Brom- durch Nitrilsubstituenten zu 3,4-Dicyanothiophen (**33**) gelang über eine Rosenmund-von Braun-Synthese in der Hitze in DMF mit Kupfer(I)cyanid in einer Ausbeute von 44 % nach Reinigung des Feststoffs durch Sublimation.

Durch die elektronenziehenden CN-Gruppen wird das Signal der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zu **32** ins Tieffeld zu $\delta = 8,07$ ppm verschoben. Die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden ebenfalls verschoben ($\delta = 137,0$; $111,7$ ppm), für die Kohlenstoffatome der Nitrilgruppen erscheint ein neues Signal bei $113,1$ ppm. Im IR-Spektrum ist die typische intensive Bande für die Valenzschwingung aromatischer Nitrile bei 2238 cm^{-1} zu sehen. Der Molpeak für das gewünschte Produkt ist im GC-Massespektrum bei $m/z = 134$ zu finden.

Die Verseifung zur Thiophen-3,4-dicarbonsäure (**34**) wurde unter basischen Bedingungen (KOH) in hochsiedendem Ethylenglykol bei $210\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Nach Umkristallisation aus Wasser konnten 70 % an gewünschtem Produkt isoliert werden.

Aufgrund der Carbonsäuresubstituenten wird das Signal der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum weiter ins tiefe Feld verschoben ($\delta = 8,16$ ppm). Allerdings kann das Signal der Säurefunktionen in DMSO- d_6 nicht detektiert werden. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die Signale der drei verschiedenen Kohlenstoffe, verglichen mit dem Edukt, deutlich ins Tieffeld verschoben ($\delta = 164,4$; $133,6$; $133,5$ ppm). Das IR-Spektrum der Dicarbonsäure **34** zeigt die vier für Carbonsäuren charakteristischen Banden: eine breite Bande für die O-H-Valenzschwingung bei 3000 cm^{-1} , eine intensive Bande der C=O-Valenzschwingung bei 1695 cm^{-1} , eine intensive Bande der C-OH-Deformationsschwingung bei 1466 cm^{-1} und eine intensive Bande der C-O-Valenzschwingung bei 1235 cm^{-1} . Im FD-Massespektrum ist der Molekülpeak bei $172,4$ zu sehen.

Als nächstes erfolgte die Synthese von Thiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**35**) durch eine Zyklisierung mit Essigsäureanhydrid mit 50 %iger Ausbeute (*Abbildung 56*).

Die stark elektronenziehende Anhydridfunktionalität führt zu einer Verschiebung des Signals ins tiefe Feld im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 8,64$ ppm). Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden die erwarteten drei Signale ebenfalls leicht verschoben ($\delta = 156,9$; $134,5$; $131,4$ ppm).

Der Molekülpeak wird im LC-Massespektrum bei 154,9 detektiert.

Wie bereits in *Abschnitt 2.4.2* beschrieben, erfolgten die Imid-Synthesen in zwei Reaktionsschritten. Im Fall von 5-Octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**37**) wurde das Zwischenprodukt 4-(2-Octyldodecylcarbamoyl)thiophen-3-carbonsäure (**36**) nach der Reaktion mit 2-Octyldodecylamin (**17**) isoliert, gereinigt und charakterisiert.

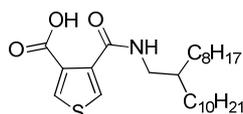


Abbildung 59: Zwischenprodukt 4-(2-Octyldodecylcarbamoyl)thiophen-3-carbonsäure (**36**)

Das unsymmetrische Molekül ist leicht über NMR-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie zu identifizieren. Für das Proton der verbliebenen Carbonsäure ist bei 14,94 ppm im ^1H -NMR-Spektrum ein breites Singulett zu sehen. Die beiden aromatischen Protonen zeigen jeweils ein Dublett bei 8,44 und 7,96 ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^4J = 3,5$ Hz. Das Proton der Carbamoyl-Gruppe verursacht bei 7,07 ppm ein breites Singulett. Im aliphatischen Bereich ist das Aufspaltungsmuster der 2-Octyldodecylkette zu sehen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist wie erwartet zwei verschiedene Carbonylkohlenstoff-Signale ($\delta = 165,4; 163,0$ ppm) und vier aromatische Signale für die Thiophenkohlenstoffe ($\delta = 138,7; 134,0; 132,9; 130,6$ ppm) auf. Außerdem sind im hohen Feld die Signale der verzweigten Alkylkette zu finden ($\delta = 44,6; 38,0; 32,1; 32,0; 30,1; 29,8$ (3*); $29,7; 29,5; 29,4; 26,8; 22,8$ (2*); $14,3$ ppm). Im FD-Massespektrum wird das protonierte Molekül (MH^+) bei $m/z = 453,1$ detektiert.

Die darauf folgende Umsetzung mit Thionylchlorid unter Rückfluss ergab nach säulenchromatographischer Reinigung 5-Octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**37**) in einer Gesamtausbeute über beide Reaktionsschritte von 49 %.

Durch den dabei stattfindenden Ringschluss wird das Molekül wieder symmetrisch, so dass im ^1H -NMR-Spektrum für die zwei aromatischen Protonen (a) nur noch ein Singulett zu sehen ist (*Abbildung 60*). Für die NCH_2 -Gruppe (b) ist ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^3J = 3,5$ Hz zu beobachten. Im aliphatischen Bereich ist weiterhin das typische Signalmuster der 2-Octyldodecylkette vorhanden. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führt die Symmetrie wie erwartet zu einer Halbierung der Anzahl der Signale im tiefen Feld ($\delta = 162,9; 136,7; 125,3$ ppm). Mit dem FD-Massespektrum kann die Bildung des gewünschten Produkts **37** anhand des Molekülpeaks bei 433,7 festgestellt werden. Außerdem

können mittels IR-Spektroskopie die zwei typischen Banden für die C=O-Valenzschwingung von Imiden bei 1766 und 1687 cm^{-1} detektiert werden.

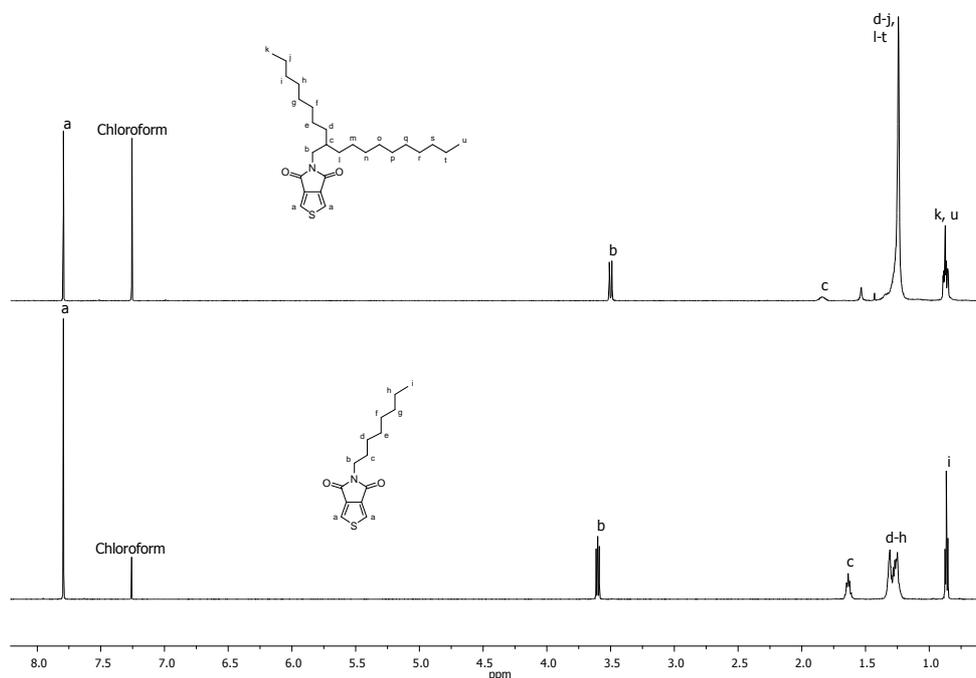


Abbildung 60: ^1H -NMR-Spektren von 5-Octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**37**) (oben) und 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**41**) (unten), in CDCl_3 gemessen

Bei der Synthese von 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**41**) wurde wegen möglicher Ausbeuteverluste auf die aufwendige Reinigung des Zwischenprodukts verzichtet. Stattdessen wurde nach 24 h Reaktionszeit mit Octylamin das verwendete Lösemittel Toluol entfernt und das Zwischenprodukt als Rohprodukt direkt mit Thionylchlorid zum gewünschten Zielmolekül **41** umgesetzt. So konnte eine Gesamtausbeute von 77 % erreicht werden.

Ebenso wie 5-Octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**37**) zeigt 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**41**) durch die hohe Symmetrie des Moleküls übersichtliche NMR-Spektren. Wie aus *Abbildung 60* ersichtlich, liegt die chemische Verschiebung des Singulets der Protonen a wie für **37** bei 7,80 ppm. Die NCH_2 -Gruppe b (3,60 ppm) zeigt allerdings durch die Nachbarschaft zu einer CH_2 -Gruppe eine Triplet-Aufspaltung mit der Kopplungskonstanten von $^3J = 7,3\text{ Hz}$, die sich auch im Pseudoquintett (1,64 ppm) von c wiederfindet. Die Signale der restlichen fünf CH_2 -Gruppen d - h überlagern in einem breiten Multiplett bei 1,27 ppm und die CH_3 -Gruppe zeigt erwartungsgemäß ein Triplet bei 0,86 ppm mit $^3J = 7,1\text{ Hz}$. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **41** zeigt im Tieffeld nahezu identische Signale wie das von **37**

und die typischen Signale der Octylkette im hohen Feld ($\delta = 162,8; 136,9; 125,5; 38,7; 31,9; 29,3; 28,6; 27,0; 22,8; 14,1$ ppm). Die Valenzschwingungen der C=O-Gruppe von Imiden sind im IR-Spektrum bei 1720 und 1687 cm^{-1} zu finden. Der Molekülpeak wird mittels GC-MS bei $m/z = 265$ detektiert.

Die Dibromierung der zwei 5-Alkylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dione **37** und **41** gelang in einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Trifluoressigsäure mit NBS. In anderen Reaktionsmedien wie DMF kam es zu keiner Reaktion. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte 1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) mit einer Ausbeute von 56 % und 1,3-Dibrom-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**42**) mit 73 % isoliert werden.

Die Produkte wurden mittels NMR-Spektroskopie identifiziert. Entsprechend den Erwartungen sind in den ^1H -NMR-Spektren im aromatischen Bereich keine Signale zu sehen, sondern nur die Signale der jeweiligen Alkylkette im aliphatischen Bereich. Durch die Substitution der beiden aromatischen Protonen von **37** bzw. **41** durch Brom werden in den ^{13}C -NMR-Spektren die Signale der entsprechenden Kohlenstoffatome in **38** bzw. **42** zu hohem Feld ($113,0$ ppm) verschoben. Die C=O-Valenzschwingungen führen im IR-Spektrum von **38** zu zwei Banden bei 1760 und 1691 cm^{-1} und von **42** bei 1763 und 1691 cm^{-1} . In den FD-Massespektren kann für 1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) der Molekülpeak bei $591,6$ und für 1,3-Dibrom-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**42**) bei $422,2$ gefunden werden.

Die nachfolgenden Stille-Kupplungen zur Einführung der Thienylgruppen wurde analog zur Synthese von Bis(2,2'-thienyl)-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)imid (**3**) mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen durchgeführt (*Abbildung 56*). Die Produkte 5-(2-Octyldodecyl)-1,3-di(thiophen-2-yl)-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**39**) und 5-Octyl-1,3-di(thiophen-2-yl)-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**43**) konnten mit 98 % in sehr hohen Ausbeuten synthetisiert werden.

In den ^1H -NMR-Spektren von **39** und **43** sind durch die eingeführten Thiophensubstituenten jeweils drei Dubletts von Dubletts bei $8,02$ ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J = 3,7$ Hz und $^5J = 1,1$ Hz, bei $7,43$ ppm mit $^3J = 5,1$ Hz und $^5J = 1,1$ Hz und bei $7,12$ ppm mit $^3J = 5,0$ Hz und $^5J = 3,7$ Hz hinzugekommen. Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren sind im aromatischen Bereich neue Signale zu beobachten. Die zwei für Imide typischen C=O-Valenzschwingungsbanden sind für beide Produkte erhalten geblieben. (**39** $1739; 1691\text{ cm}^{-1}$, **43** $1739; 1681\text{ cm}^{-1}$). Die Massen von **39** und **43** werden mit FD-MS bei $m/z = 596,7$ bzw. bei $m/z = 429,3$ detektiert.

Anschließend wurden **39** und **43** mit NBS in DMF in sehr guten Ausbeuten zu den Monomeren 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**40**) und 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**44**) dibromiert.

Die Charakterisierung der farblosen Feststoffe **40** und **44** mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigt das Verschwinden des Protonensignals bei 8,02 ppm, die zwei verbleibenden Signale im aromatischen Bereich spalten durch die Nachbarschaft von jeweils nur noch einem aromatischen Proton in Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von ca. 4,0 Hz auf. In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren findet durch die Substitution eines Thiophenprotons durch Brom (Position 5) eine Hochfeldverschiebung des Signals der betroffenen Kohlenstoffatome zu 116,9 ppm für **40** bzw. 116,8 ppm für **44** statt. Im Massenspektrum wird für 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**40**) der Molekülpeak bei 754,4 und für 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**44**) bei 584,2 detektiert.

2.4.4 Synthese der Thienopyrroldioncopolymeren

Die alternierenden DA-Copolymere (**46** - **53**) wurden unter inerten Bedingungen und bei konventioneller Wärmezufuhr oder mikrowellenunterstützt über eine Stille-Kupplung aus den TPD-Monomeren **38**, **42**, **40** und **44** und den Donorbausteinen **6** - **8** und **45** (*Abbildung 57*, *Abbildung 58*) in einer Toluol/DMF-Mischung synthetisiert. Durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton und Ethylacetat wurden die Rohpolymere von niedermolekularen Fraktionen befreit. Alle Polymere sind in gängigen organischen Lösemitteln wie THF, CHCl_3 , Toluol und Chlorbenzol gut löslich. Syntheseversuche, ein **PTPD8/12CPDTz** (**49**) entsprechendes Copolymer aus 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion- und 7,7-Bis(alkyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-Bausteinen herzustellen, gelangen nicht. Es konnten hierbei nur niedermolekulare Fraktionen gewonnen werden. Von den Copolymeren **52** und **53** konnten ebenfalls nur niedermolekulare Fraktionen isoliert werden, darum wurde Monomer **45** mit einer weniger sperrigen Seitenkette verwendet.

Die Polymere wurden mittels GPC-, DSC-, TGA-, NMR-, UV/Vis- und PL-Untersuchungen charakterisiert.

Da die NMR-Spektren der Polymere **46** - **53** sehr ähnlich sind (*Kapitel 5.4.2*), wird exemplarisch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PTPD8CPDT** (**48**) diskutiert. Bei $\delta = 7,80$ ppm erscheint das Signal der aromatischen Protonen der CPDT-Einheit als Multiplett. Im

Die Ergebnisse der GPC-Messungen sind in *Tabelle 10* zusammengefasst. Mit Ausnahme der Copolymere mit den CPDTz-Bausteinen **8** bzw. **45** (**PTPD8/12CPDTz 49**, **PTPD8/12TCPDTzT 52**, **PTPD8TCPDTzT 53**) konnten Molekulargewichte (M_n) um 10000 g/mol erlangt werden. Das höchste Molekulargewicht wurde mittels GPC für **PTPD8/12TCPDTT (50)** mit $M_n = 21600$ g/mol bestimmt. Außer für die Polymere **PTPD8/12TT (46)** und **PTPD8/12TCPDTT (50)** konnten mittels Soxhlet-Extraktion geringe Polydispersitäten unter 2 erreicht werden.

Die Copolymere **PTPD8/12CPDT (47)**, **PTPD8/12CPDTz (49)**, **PTPD8CPDT (48)**, **PTPD8/12TCPDTT (50)** und **PTPD8TCPDTT (51)** zeigen sehr hohe thermische Stabilitäten mit beginnender Zersetzung bei Temperaturen von ≥ 300 °C. Die per TGA gemessenen Zersetzungstemperaturen der anderen Copolymere liegen bei ≥ 220 °C.

2.4.5 Optische und elektronische Eigenschaften der Thienopyrroldioncopolymere

2.4.5.1 Spektroskopische Untersuchungen

Die UV/Vis-Absorptionsspektren und PL-Spektren der Copolymere **46 - 53** wurden in Chloroform und als Film (spin-coating aus Chloroform) aufgenommen. In *Tabelle 11* sind die gemessenen optischen Eigenschaften der Copolymere zusammengefasst.

Das Polymer **PTPD8/12TT (46)** zeigt ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 453 nm in Lösung und leicht bathochrom verschoben im Film bei 460 nm. Die Absorptionsbande zeigt im Film und in Lösung einen intensiven Ausläufer (Tailing) zu höheren Wellenlängen, was auf eine hohe geometrische Unordnung (Verdrillung) oder auf Aggregationsprozesse hindeutet (*Abbildung 62* und *Abbildung 63*). Die Absorptionsspektren der Polymere **PTPD8/12CPDT (47)** und **PTPD8CPDT (48)** zeigen eine intensive und scharfe langwellige Absorptionsbande, die nicht signifikant durch die *N*-Alkylkette beeinflusst wird. In Lösung liegt das langwellige Absorptionsmaximum bei 651 nm, begleitet von einer vibronischen Seitenbande bei 603 nm. Die Festkörperabsorptionsspektren sind breiter, rotverschoben und die Schulter tritt stärker hervor, was auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Polymerketten hindeutet.^[137] Hierbei weisen die Film-Absorptionsmaxima für **PTPD8/12CPDT (47)** eine Rotverschiebung von 18 nm, für **PTPD8CPDT (48)** eine von 11 nm auf (*Tabelle 11*). Das entsprechende CPDTz-Copolymer

PTPD8/12CPDTz (49) zeigt hingegen sein Absorptionsmaximum bei 640 nm in Lösung bzw. bei 645 nm im Festkörper, mit einer vibronischen Seitenbande im kürzerwelligen Bereich bei 596 nm bzw. 597 nm. Dabei nimmt im Film die Intensität der Schulter ebenfalls zu.

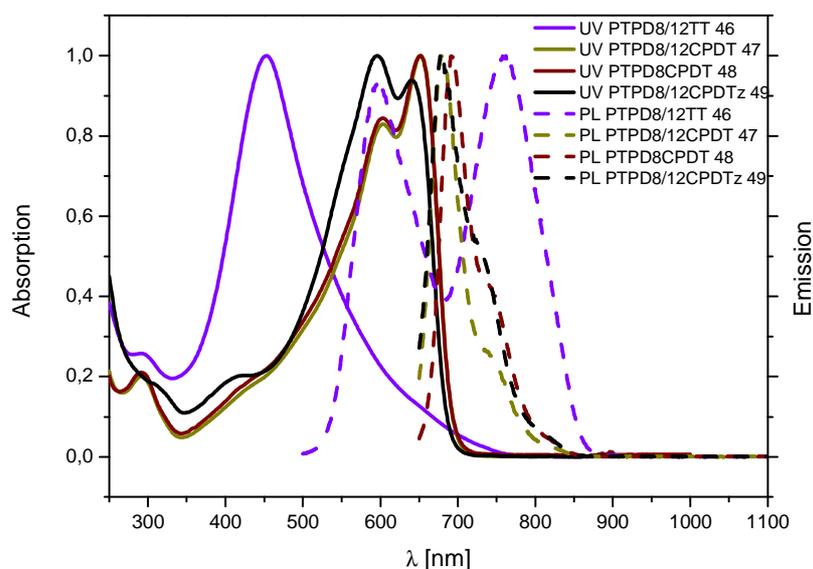


Abbildung 62: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Copolymere **PTPD8/12TT (46)**, **PTPD8/12CPDT (47)**, **PTPD8CPDT (48)** und **PTPD8/12CPDTz (49)** in CHCl_3

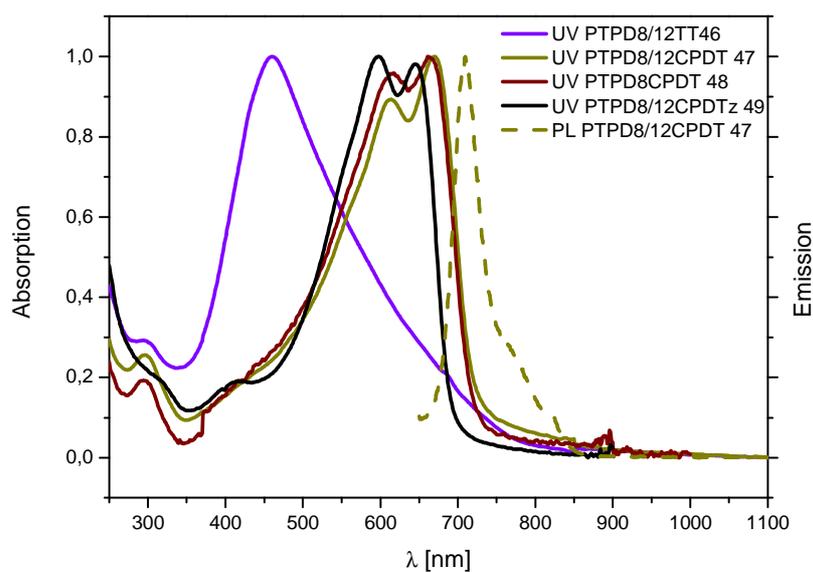


Abbildung 63: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Copolymere **PTPD8/12TT (46)**, **PTPD8/12CPDT (47)**, **PTPD8CPDT (48)** und **PTPD8/12CPDTz (49)** als Film

Polythiophene zeigen typischerweise eine starke Verschiebung ihrer Absorption vom gelösten zum festen Zustand aufgrund einer höheren Ordnung im Festkörper. Da dieser Effekt bei den Copolymeren **46** - **49** nicht so stark auftritt, wie z. B. für das literaturbekannte TPD-Homopolymer beobachtet, könnte es auf eine Preaggregation in Lösung hindeuten.^[122]

Das Emissionsspektrum von **PTPD8/12TT (46)** zeigt eine duale Emission mit zwei Banden bei 597 und 761 nm. Dies deutet auf Aggregation des Copolymers, schon in Lösung, hin. Verstärkt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass im Feststoff keine Photolumineszenz zu beobachten ist, denn Aggregation ist einer der wichtigsten Prozesse für eine Fluoreszenzlöschung.^[138] Auch das ausgeprägte „tailing“ der Absorption könnte dadurch erklärt werden. Die CPDT-Copolymere **PTPD8/12CPDT (47)** und **PTPD8CPDT (48)** und das CPDTz-Copolymer **PTPD8/12CPDTz (49)** zeigen in Lösung ein Fluoreszenzmaximum bei 679 nm, 694 nm beziehungsweise 660 nm mit einer Schulter (vibronische Seitenbande) bei 730 nm, 746 nm bzw. 739 nm. Für die Copolymere **PTPD8CPDT (48)** und **PTPD8/12CPDTz (49)** kann keine Emission im Festkörper detektiert werden. Hingegen zeigt **PTPD8/12CPDT (47)** im Film ein bathochrom verschobenes Fluoreszenzmaximum bei 710 nm mit Schultern bei 775 und 822 nm.

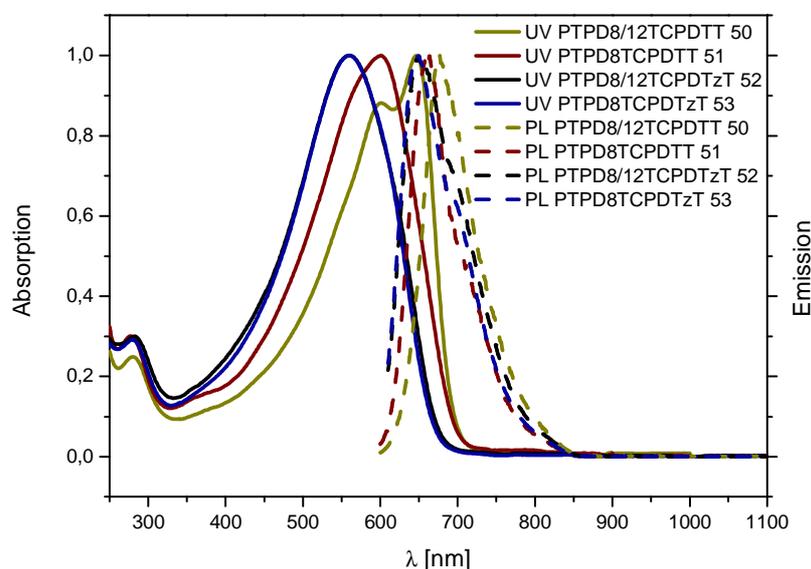


Abbildung 64: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Copolymere **PTPD8/12TCPDTT (50)**, **PTPD8TCPDTT (51)**, **PTPD8/12TCPDTzT (52)** und **PTPD8TCPDTzT (53)** in CHCl_3

Das Absorptionsspektrum von **PTPD8/12TCPDTT (50)** ist dem des entsprechendem Copolymers ohne Thiophenspacer **PTPD8/12CPDT (47)** ähnlich und zeigt ein langwelliges

Absorptionsmaximum bei 636 nm begleitet von einer vibronischen Seitenbande bei 600 nm, die im Festkörper stärker hervortritt. Das Filmspektrum ist, verglichen mit der Lösung, verbreitert. **PTPD8TCPDTT (51)** mit der linearen Octylseitenkette zeigt dagegen in Lösung nur eine unstrukturierte langwellige Absorption mit einem Maximum bei $\lambda_{\max} = 601$ nm. Im Film tritt das Absorptionsmaximum bei 599 nm mit einer Schulter bei 638 nm auf. Die beiden CPDTz-Copolymere **52** und **53** zeigen sowohl in Lösung als auch im Film ein nahezu identisches Absorptionsverhalten. Wie bei **PTPD8TCPDTT (51)** ist das Absorptionsspektrum in Lösung unstrukturiert ($\lambda_{\max} = 560$ nm), im Festkörper weist es neben einer bathochromen Verschiebung um 23 nm eine deutliche vibronische Struktur (Schulter bei 638 nm) auf. Alle Absorptionsmaxima der Copolymere **50 - 53** sind verglichen mit denen der Copolymere **47 - 49** hypsochrom verschoben. Die Einführung zusätzlicher Thiopheneinheiten in das Polymerrückgrat führte also nicht wie gewünscht zur Verbesserung der optischen Eigenschaften.

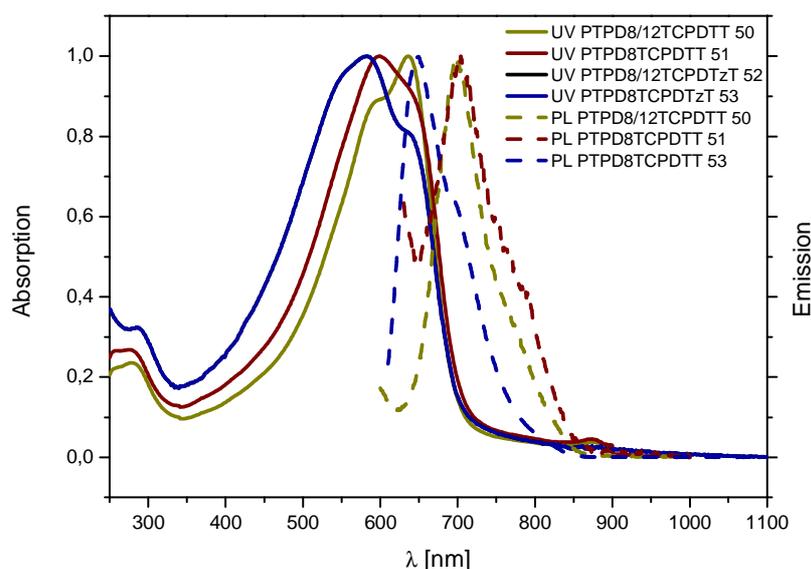


Abbildung 65: Normierte UV/Vis- und PL-Spektren der Copolymere **PTPD8/12TCPDTT (50)**, **PTPD8TCPDTT (51)**, **PTPD8/12TCPDTzT (52)** und **PTPD8TCPDTzT (53)** als Film

Die Photolumineszenzspektren der Copolymere **PTPD8/12TCPDTT (50)** und **PTPD8TCPDTT (51)** sind sowohl in Lösung als auch im Festkörper unstrukturiert mit einem Emissionsmaximum bei 677 bzw. 660 nm in Chloroform und bathochrom verschoben bei 704 bzw. 703 nm im Film. Für **PTPD8/12TCPDTzT (52)** tritt in Lösung das Emissionsmaximum bei 646 nm mit einer Schulter bei 695 nm auf. Für den Film konnte keine Fluoreszenz

detektiert werden. **PTPD8TCPDTzT (53)** zeigt in Lösung ein ähnliches Spektrum wie **PTPD8/12TCPDTzT (52)**. Beim Übergang von der Lösung zum Festkörper findet keine Verschiebung der Emission statt.

Polymer	Lösung			Film			E_g^{opt} [eV]
	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	λ_{abs} [nm]	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	
PTPD8/12TT (46)	453 λ_{max} , 291	450	761, 597	460 λ_{max} , 293	--	--	1,97
PTPD8/12CPDT (47)	652 λ_{max} , 603, 292	600	730, 679	670 λ_{max} , 613, 296	600	822, 775, 710	2,00
PTPD8CPDT (48)	651 λ_{max} , 603, 291	600	746, 694	662 λ_{max} , 617, 293	--	--	2,02
PTPD8/12CPDTz (49)	640, 596 λ_{max} , 427	600	739, 660	645, 597 λ_{max} , 421	--	--	2,06
PTPD8/12TCPDTT (50)	636 λ_{max} , 600, 278	550	677	636 λ_{max} , 600, 278	580	704	2,05
PTPD8TCPDTT (51)	601 λ_{max} , 277	550	660	638, 599 λ_{max} , 275	580	703	2,03
PTPD8/12TCPDTzT (52)	560 λ_{max} , 282	560	695, 646	638, 583 λ_{max} , 288	--	--	2,04
PTPD8TCPDTzT (53)	560 λ_{max} , 279	560	695, 646	638, 583 λ_{max} , 288	560	694, 647	2,04

Tabelle 11: Optische Eigenschaften der Copolymere **46 - 53** in Chloroform und als Film

Mit Hilfe der langwelligen Absorptionskante der von den Polymerfilmen aufgenommenen UV/Vis-Spektren wurden die Bandlücken über *Formel 9* berechnet (*Tabelle 11*). Dabei ist die Bandlücke von **PTPD8/12TT (46)** mit 1,97 eV vermutlich zu klein angegeben, da aus den spektroskopischen Untersuchungen auf Aggregation geschlossen werden kann. Für die anderen Copolymere **47 - 53** konnten kleine optische Bandlücken (E_g^{opt}) von 2,0 bzw. 2,1 eV bestimmt werden, die weder von der Art der Alkylkette, noch von der Anwesenheit zusätzlicher Thiopheneinheiten signifikant beeinflusst werden.

Im Vergleich mit den entsprechenden Phthalimidcopolymeren konnte durch den Austausch des Benzolrings durch einen Thiophenring in der Thienopyrroldioneinheit mit deren geringerer Resonanzenergie deutlich kleinere optische Bandlücken erreicht werden (vergleiche *Tabelle 12*).^[123]

Polymer	E_g^{opt} [eV]
PPhICPDT (11)	2,18
PTPD8/12CPDT (47)	2,00
PPhICPDTz (12)	2,16
PTPD8/12CPDTz (49)	2,06
PPhITCPDTT (14)	2,27
PTPD8/12TCPDTT (50)	2,05
PPhITCPDTzT (15)	2,18
PTPD8/12TCPDTzT (52)	2,04

Tabelle 12: Bandlücken der miteinander vergleichbaren Phthalimid- und Thienopyrroldioncopolymeren

Die HOMO-Level der Copolymeren wurden mit einem AC 2-Photospektrometer bestimmt und daraus mit Hilfe der optischen Bandlücken die LUMO-Level berechnet. Die HOMO-Energieniveaus der Copolymeren **46 - 53** liegen zwischen -5,75 eV und -5,14 eV, die LUMO-Energieniveaus zwischen -3,69 eV und -3,11 eV. Wie aus *Abbildung 66* ersichtlich ist, werden die Werte der HOMO- und LUMO-Energielevel mit zunehmender Größe der Alkylkette zu niedrigeren Energiewerten verschoben, wobei die optische Bandlücke kaum beeinflusst wird. Diesen Effekt beobachteten auch Li *et al.* für verwandte Copolymeren mit verschiedenen Alkylketten.^[104; 137] Für die Copolymeren **PTPD8/12CPDT (47)** und **PTPD8CPDT (48)** ist die Absenkung mit ca. 0,1 eV für HOMO und LUMO am stärksten ausgeprägt, für die Copolymeren mit Thiophenspacern **PTPD8/12TCPDTT (50)** und **PTPD8TCPDTT (51)** sowie **PTPD8/12TCPDTzT (52)** und **PTPD8TCPDTzT (53)** ist die Absenkung mit 0,03 - 0,05 eV schwächer.

Außerdem führte der Austausch der CDPT-Einheit durch die CPDTz-Einheit wie erwartet zu einer deutlichen Absenkung der HOMO-Energielevel bei **PTPD8/12CPDT (47)**

und **PTPD8/12CPDTz** (**49**) um 0,43 eV, bei **PTPD8/12TCPDTT** (**50**) und **PTPD8/12TCPDTzT** (**52**) um 0,26 eV sowie bei **PTPD8TCPDTT** (**51**) und **PTPD8TCPDTzT** (**53**) um 0,27 eV. Die zusätzlichen elektronenreichen Thiophenspacer von **PTPD8/12TCPDTT** (**50**), **PTPD8TCPDTT** (**51**) und **PTPD8/12TCPDTzT** (**52**) verursachen einen Anstieg der HOMO- und LUMO-Energiewerte im Vergleich zu den Copolymeren ohne Thiophenspacer.

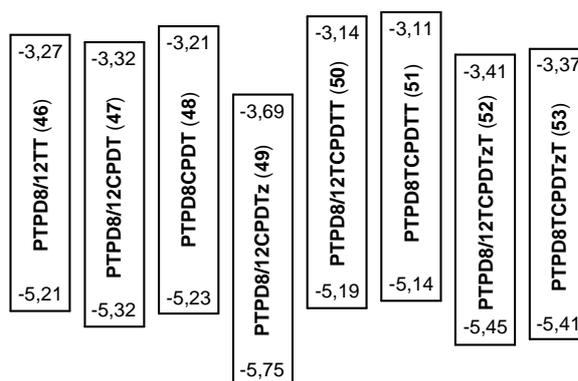


Abbildung 66: Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energielevel [eV] der Copolymere 46 - 53

2.4.5.2 Solarzelluntersuchungen

Wie bereits beschrieben, hat nicht nur die Struktur des Polymerrückgrates Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit von Solarzellen, sondern auch die löslichkeitsvermittelnden Seitenketten.^[91; 136; 137] Diese beeinflussen die Löslichkeit der Copolymere während des Herstellungsprozesses der Bauelemente, bestimmen die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und die daraus resultierende Morphologie im Festkörper. Um die Einflüsse verzweigter und linearer Alkylketten auf Solarzellen basierend auf den zwei Copolymeren **47** und **48** (Poly{[5-alkylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]}) näher zu untersuchen, wurden diese in Kooperation mit Dr. Julia Rauh aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Vladimir Dyakonov von der Julius-Maximilians-Universität Würzburg in „bulk-heterojunction“-Solarzellen mit [70]PCBM als Elektronenakzeptor getestet.

Die Polymere wurden zur Vorbereitung der Blendmischungen für 12 h bei 80 °C in Chlorbenzol gelöst. 30 min vor Aufbringung der aktiven Schicht auf die Solarzelle wurde das Fulleren und eventuell DIO als Additiv beigemischt. Der Aufbau der Bauelemente erfolgte dann auf PEDOT:PSS-beschichteten (40 nm) ITO-Elektroden. Darauf wurde die aktive Schicht (Polymer und Fulleren) mit Schichtdicken zwischen 75 und 105 nm aufgebracht. Anschließend wurde als Gegenelektrode eine Ca/Al-Elektrode (Ca 3 nm/ Al 120 nm) im Hochvakuum aufgedampft.

Die relativen externen Quantenausbeuten für **PTPD8/12CPDT (47)** und **PTPD8CPDT (48)** in BHJ Solarzellen mit [70]PCBM liegen in Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren der Copolymere im Bereich von 300 - 750 nm, wobei das lokale Maximum bei ca. 350 nm [70]PCBM zuzuordnen ist (*Abbildung 67*). Dabei ist die relative externe Quantenausbeute für Solarzellen mit **PTPD8/12CPDT (47)** im kurzwelligen Bereich höher als mit **PTPD8CPDT (48)**, im langwelligen Bereich verhält es sich umgekehrt.

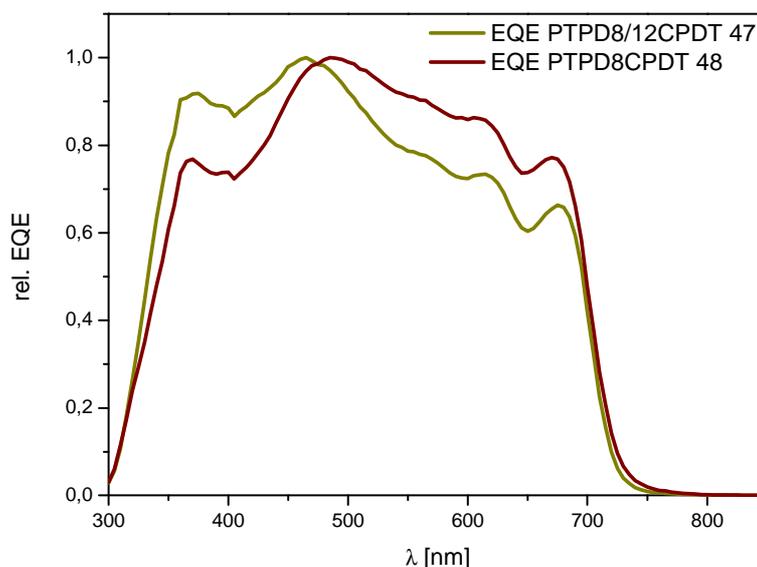


Abbildung 67: Relative externe Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Copolymere **PTPD8/12CPDT (47)** und **PTPD8CPDT (48)** in BHJ-Solarzellen mit [70]PCBM

Nach Optimierungsversuchen konnte mit Solarzellen aus **PTPD8/12CPDT (47)** eine gute Effizienz von 3,05 % und mit **PTPD8CPDT (48)** eine noch bessere Effizienz von 4,65 % erreicht werden. Die I-V-Kurven der besten Bauelemente der beiden Copolymere mit einem Gewichtsverhältnis von Polymer:Fulleren 1:2 sind in *Abbildung 68* zu sehen. Die

Dunkelkurve von **PTPD8/12CPDT (47)** weist dabei einen Zacken auf, da der Kontakt nicht optimal war.

In *Tabelle 13* sind die Solarzellenergebnisse der **PTPDCPDT**-Copolymere aufgeführt. Dabei ist anzumerken, dass besonders für **PTPD8/12CPDT (47)** eine enorme Effizienzsteigerung von 0,60 % auf 3,05 % durch den Einsatz des Additivs 1,8-Diodoktan erzielt wurde. So konnten vor allem der Füllfaktor und die Kurzschlussstromdichte erhöht werden. **PTPD8CPDT (48)** zeigt bereits ohne weitere Behandlung einen sehr guten Wirkungsgrad von 3,20 %. Die thermische Behandlung des Bauelements führte zu einer Verbesserung aller Kenndaten, doch mit der Zugabe von DIO konnten der Füllfaktor auf 53 % und der I_{sc} auf $10,22 \text{ mA/cm}^2$ und damit die Effizienz auf 4,65 % gesteigert werden. Die mit ca. 0,9 V hohen Leerlaufspannungen sind durch die Lage der HOMO-Energieniveaus der Copolymere und des LUMO-Energieniveaus von [70]PCBM zu erklären.

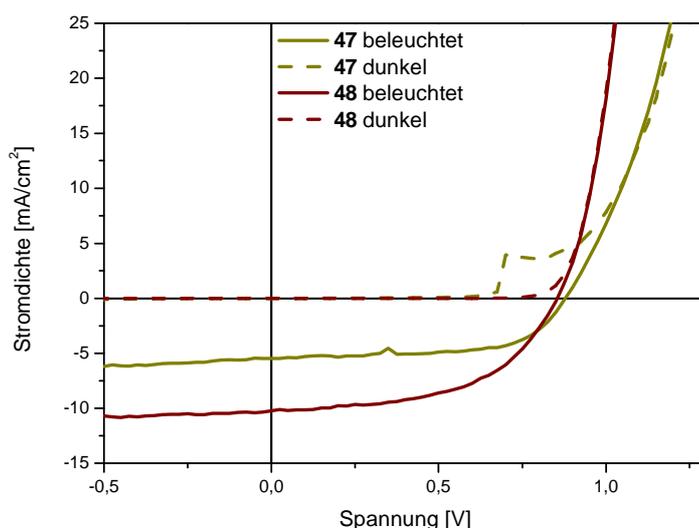


Abbildung 68: Strom-Spannungskennlinien der besten Solarzellen-Bauelemente aus **PTPD8/12CPDT (47)** und **PTPD8CPDT (48)** mit [70]PCBM im Verhältnis 1:2 mit 3 vol% DIO als Additiv (Schichtdicke 75 bzw. 90 nm)

Mit **PTPD8CPDT (48)** mit der linearen Octylkette am Imidstickstoff konnten also bessere Ergebnisse in BHJ-Solarzellen mit [70]PCBM erreicht werden als mit **PTPD8/12CPDT (47)** mit der verzweigten 2-Octyldodecylkette. **PTPD8/12CPDT (47)** ist zwar aufgrund der langen, verzweigten Alkylkette besser löslich als **PTPD8CPDT (48)**, bildet aber vermutlich für Solarzellen eine unvorteilhaftere Morphologie im Festkörper aus. Diese Ergebnisse decken sich mit den Untersuchungen von Li *et al.*^[137] an verwandten

Copolymeren mit einem Polymerrückgrat aus TPD und CPDT, von Umeyama *et al.*^[136] für Copolymere aus TPD und Thiophen und zahlreichen Untersuchungen an Copolymeren aus TPD und BDT.^[91; 104; 126; 127] Die gemessenen Wirkungsgrade konnten die besten, der bereits veröffentlichten Effizienzen von PTPDCPDT-basierten Solarzellen mit 6,41 % nicht übertreffen, liegen aber in einem vielversprechendem Bereich.^[137]

Polymer	Verhältnis	Behandlung	η [%]	FF [%]	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]
	D:A					
PTPD8/12CPDT (47)	1:2	--	0,60	37	0,80	2,10
PTPD8/12CPDT (47)	1:2	3 vol% DIO	3,05	63	0,88	5,48
PTPD8CPDT (48)	1:2	--	3,20	41	0,93	8,25
PTPD8CPDT (48)	1:2	150 °C/10 min	3,80	45	0,91	8,50
PTPD8CPDT (48)	1:2	3 vol% DIO	4,65	53	0,86	10,22

Tabelle 13: Solarzellenergebnisse der Copolymere **PTPD8/12CPDT (47)** und **PTPD8CPDT (48)**

Im Vergleich zu den organischen Solarzellen mit Phthalimidcopolymeren (*Kapitel 2.2.5.2*) wurden vergleichbare Füllfaktoren und Leerlaufspannungen gemessen. Durch die mehr als doppelt so großen Kurzschlussströme der TPD-Copolymer-basierten Bauelemente sind deren Wirkungsgrade jedoch entsprechend höher.

2.5 Diketopyrrolopyrrol-basierte DA-Copolymere

2.5.1 Einleitung

2,5-Dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (DPP), auch Diketopyrrolopyrrol genannt, gehört zu den elektronenarmen, konjugierten Lactamen. Diketopyrrolopyrrol-Derivate zeigen eine starke Absorption im sichtbaren Bereich und sind sowohl in Lösung als auch im Festkörper fluoreszent.^[85; 139] Einige Derivate sind seit den 1980er Jahren kommerziell als Pigmente erhältlich, die sich durch ihre brillianen Farben über eine breite Farbpalette, sowie durch hohe chemische und thermische Stabilität auszeichnen.^[139; 140] Besonders zur Färbung von Plastik, Fasern und Oberflächenlackierungen werden DPP-Pigmente eingesetzt, wobei

der wohl bekannteste Vertreter im C.I. Pigment Red 254 für die Rotlackierung von Ferrari-Fahrzeugen eingesetzt wird.

Durch die planare, konjugierte Lactam-Struktur kommt es in DPP-Derivaten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals- und π - π -Wechselwirkungen. Für andere Anwendungen als Pigmente muss die DPP-Einheit darum mit solubilisierenden Substituenten versehen werden, wofür die Lactam-Stickstoffe geeignet sind. An der DPP-Einheit können weiterhin die Positionen 3 und 6 substituiert werden.^[141] Die löslichkeitsvermittelnden Substituenten an den Lactam-Stickstoffen sowie die Arylsubstituenten in 3- und 6-Position sowie deren Substitutionsmuster sind entscheidend für die optischen und elektronischen Eigenschaften der entsprechenden Polymere und Oligomere.^[121; 142] Als Arylsubstituenten werden vor allem Phenyl^[85] und Thienyl^[86], aber auch Furyl^[143; 144] und Thieno[3,2-*b*]thienyl^[145] eingesetzt.

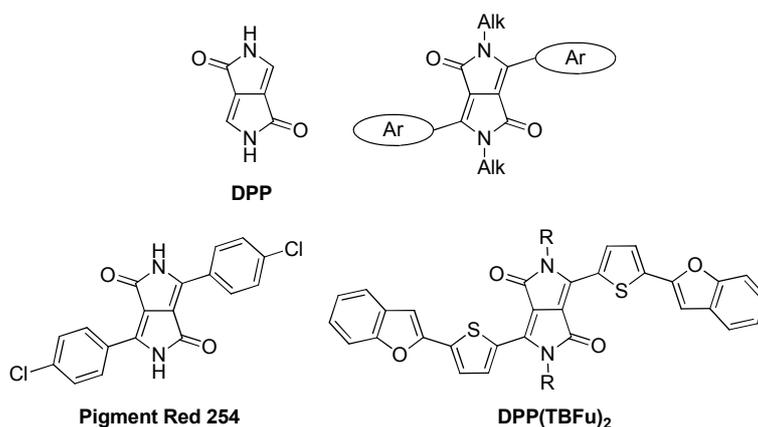


Abbildung 69: 2,5-Dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (DPP) und Beispiele für DPP-Derivate^[140; 146]

Bereits 1993 wurde die DPP-Einheit in ein konjugiertes Polymer mit photorefraktivem Effekt eingebaut.^[85] Danach wurden auch Copolyester und Copolyurethane mit DPP-Chromophor in der Hauptkette,^[139] Dendrimere,^[147] zahlreiche Oligomere bzw. kleine Moleküle mit DPP-Einheiten^[121; 148; 149; 150; 151] sowie erste konjugierte Copolymere beschrieben. Oligomere bzw. kleine Moleküle und statistische sowie alternierende, konjugierte Copolymere mit der DPP-Einheit wurden für den Einsatz in OLEDs, OTFTs, dye-sensitized solar cells (DSSCs) und OSCs synthetisiert, wie beispielsweise Copolymere mit Biphenyl-,^[152] Terphenyl-,^[153] Fluoren-,^[142; 154; 155] Germafluoren-,^[156] Carbazol-,^[157; 158] Dibenzosilol-,^[157] Dithienosilol- (DTS),^[157; 159] Dithieno[3,2-*b*:2'3'-*d*]pyrrol- (DTP),^[64; 160; 161; 162] 3,4-Ethylendioxythiophen- (EDOT),^[163] Terthiophen-,^[164]

Quarterthiophen-,^[86; 157; 165] Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen- (BDT),^[159; 166; 167] Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen- (BDP),^[159] Cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen- (CPDT),^[87; 108; 168] Benzothiadiazol- (BT),^[169; 170] Triphenylamin-,^[171] Naphthalin-^[172] und *p*-Phenylvinyl-Einheiten^[173].

Dabei konnten abhängig vom Comonomer teilweise sehr kleine Bandlücken von 1,0 - 1,7 eV und hohe Ladungsträgermobilitäten für Löcher und/oder Elektronen gemessen werden.^[157; 164; 160; 166; 170; 174; 175] In organischen Solarzellen wurden moderate (0,78-2,78 %)^[159; 166] bis sehr gute Effizienzen (3,8 - 6,5 %)^[143; 144] für DPP-basierte Oligomere bzw. Polymere berichtet. Erst kürzlich wurden für BHJ-Solarzellen mit einem DPP-Copolymer mit thienylsubstituiertem BDT-Baustein und [70]PCBM als Akzeptorkomponente eine Effizienz von $\eta = 6,5\%$ für Einfach- und 8,6 % für Tandem-Solarzellen mit P3HT und IC₆₀BA als weiteren aktiven Komponenten beschrieben.^[176]

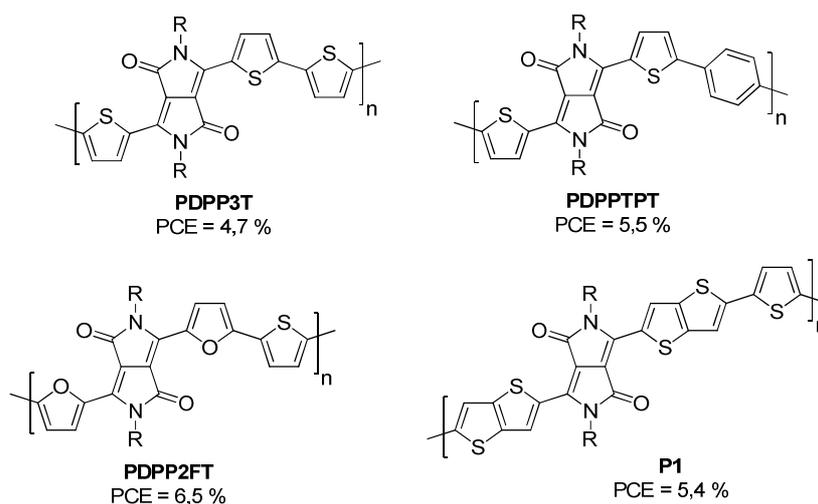


Abbildung 70: Beispiele für konjugierte DA-Copolymere aus DPP-Bausteinen und die damit erreichten Effizienzen in organischen Solarzellen^[144; 145; 164; 177]

Neben der Kombination mit verschiedenen Donoreinheiten und der Variation der Arylsubstituenten an der DPP-Einheit wird auch der Einfluss verschiedener Alkylseitenketten an den Donor- bzw. Akzeptoreinheiten auf die Effizienz von organischen Solarzellen untersucht.^[144; 167] Auch die Auswirkungen verschiedener Lösemittel und Additive bei der Prozessierung der Solarzell-Bauelemente werden für die verschiedenen DPP-Copolymere näher studiert.^[165; 178]

2.5.2 Synthesestrategie

Die alternierenden Copolymere wurden, ausgehend von den dibromierten Akzeptorbausteinen **54** und **55** und den distannylierten Donorbausteinen **7** und **8**, mittels Pd(0)-katalysierter Stille-Kupplung unter konventioneller Wärmezufuhr oder mikrowellenunterstützt synthetisiert (Abbildung 71).

Die DPP-Monomere 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**54**) und 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**55**) wurden von Dr. Udom Asawapirom und seinem Team am National Nanotechnology Center (NANOTEC) Bangkok, Thailand, analog zu literaturbekannten Vorschriften über eine dreistufige Synthese, ausgehend von 2-Cyanothiophen, hergestellt.^[141]

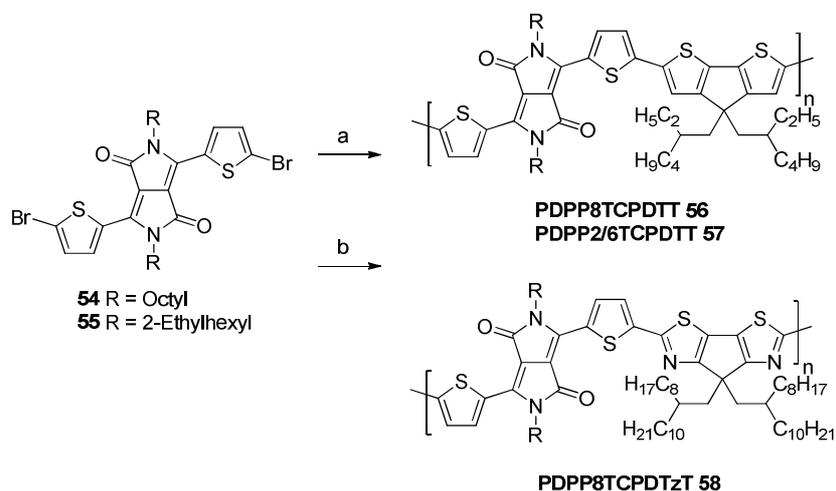


Abbildung 71: Synthese der alternierenden DA-Copolymere mit Pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-Bausteinen **54** und **55**: Toluol, DMF, Pd(PPh₃)₄, 110 °C; a) **54**, 7,3 d; **55**, 7, μW, 400 W, 15 min b) **54**, **8**, 3 d

2.5.3 Synthese der Diketopyrrolopyrrolcopolymere

Synthetisiert wurden die Copolymere **56** - **58** (siehe Abbildung 72) unter inerten Bedingungen aus **54** und **55** und den Comonomeren 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**7**), beziehungsweise 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (**8**) (CPDTz). Nach wässriger Aufarbeitung erfolgte die endgültige Reinigung mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform.

Das blaue Copolymer **PDPP8TCPDTT (56)** wurde in einer Ausbeute von 54 % mit einem Molekulargewicht $M_n = 18900$ g/mol mit einer breiten Polydispersität von 4,38 erhalten (Tabelle 14). **PDPP8TCPDTT (56)** ist mit den linearen Octylketten am DPP und den 2-Ethylhexylketten am CPDT deutlich schlechter löslich als **PDPP2/6TCPDTT (57)** mit ausschließlich verzweigten Ketten und **PDPP8TCPDTzT (58)** mit den langen, verzweigten 2-Octyldodecylketten am CPDTz. **PDPP8TCPDTT (56)** aggregiert daher in Chloroform, weshalb die GPC-Messung bei 135 °C in Trichlorbenzol durchgeführt werden musste. **PDPP2/6TCPDTT** ist grün und wurde mit einer Ausbeute von 41 % mit $M_n = 30100$ g/mol erhalten. **PDPP8TCPDTzT** ist blau gefärbt und wurde mit einer Ausbeute von 69 % mit einem vergleichbaren Molekulargewicht von $M_n = 30500$ g/mol mit einer geringen Polydispersität von 1,50 gewonnen.

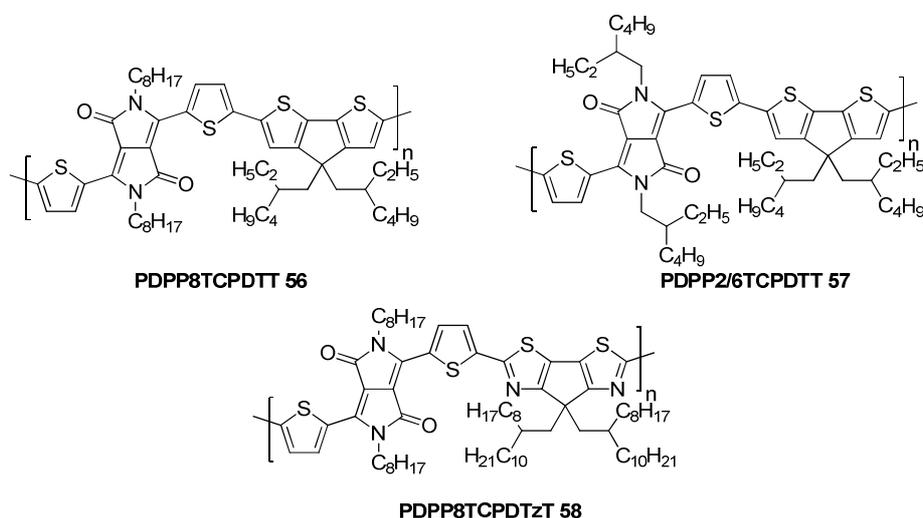


Abbildung 72: Übersicht über die synthetisierten alternierenden Copolymere **56 - 58** auf Diketopyrrolopyrrolbasis

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PD
PDPP8TCPDTT (56)	18900	82800	4,38
PDPP2/6TCPDTT (57)	30100	75300	2,50
PDPP8TCPDTzT (58)	30500	45800	1,50

Tabelle 14: GPC-Analyse der DPP-Copolymere

Alle drei Copolymere zeigen hohe thermische Stabilität bis 300 °C (**58**) bzw. 360 °C (**56, 57**).

Die NMR-Spektren spiegeln die chemischen Strukturen der Copolymere **56 - 58** wider (*Kapitel 5.4.2*), allerdings konnten für **PDPP8TCPDTT (56)** und **PDPP2/6TCPDTT (57)** auch bei hoher Temperatur und maximaler Scanzahl keine auswertbaren ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden.

Exemplarisch werden an dieser Stelle die NMR-Spektren von **PDPP8TCPDTzT (58)** beschrieben. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale für die Thiophen-gebundenen Protonen bei $\delta = 8,97$ und $7,61$ ppm als Multiplett zu finden. Für die Stickstoff-gebundenen Methylengruppen erscheint ein breites Singulett bei $\delta = 4,12$ ppm. Die restlichen Protonen der Octyl- und 2-Octyldodecylketten überlagern sich in Multipletts bei chemischen Verschiebungen von $2,18$; $1,81$; $1,48-0,96$; $0,89-0,68$ ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind im aromatischen Bereich bei $\delta = 136,7$; $126,6$ ppm zwei Signale für nicht quarternäre Kohlenstoffe vorhanden, die den aromatischen CHs der Thiophene zugeordnet werden können. Die Carbonylgruppen erscheinen bei $\delta = 173,4$ ppm, die Kohlenstoffatome der Verknüpfungspunkte der DPP-Einheit bei $\delta = 109,7$ ppm. Außerdem sind im aromatischen Bereich die Signale der übrigen quarternären Kohlenstoffe bei $\delta = 161,5$; $159,2$; $143,0$; $139,4$; $131,1$; $129,7$; $124,0$ ppm zu finden. Die CH-Gruppen der verzweigten Alkylketten ergeben ein Signal bei $\delta = 34,5$ ppm, die CH_3 -Gruppen erscheinen bei $\delta = 14,2$; $14,1$ ppm. Weiterhin werden aliphatische Signale bei $\delta = 54,0$; $42,7$; $42,1$; $35,6$; $32,1$; $32,0$ (2*); $30,3$; $30,1$; $29,9$ (2*); $29,8$ (3*); $29,5$; $29,4$; $27,1$; $26,8$; $22,8$ ppm detektiert.

2.5.4 Optische und elektronische Eigenschaften der Diketopyrrolopyrrolcopolymere

2.5.4.1 Spektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung wurden UV/Vis-Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren der Copolymere **56 - 58** in Lösung (CHCl_3) und im Festkörper (spin-coating aus CHCl_3 auf Quarzglas) aufgenommen, allerdings konnte bis 1100 nm keine Fluoreszenz detektiert werden. In *Tabelle 15* sind die gemessenen optischen Eigenschaften der Copolymere zusammengefasst.

Polymer	Lösung	Film	E_g^{opt} [eV]
	λ_{abs} [nm]	λ_{abs} [nm]	
PDPP8TCPDTT (56)	819, 765 λ_{max} , 428, 303	800 λ_{max} , 766, 430, 303	1,61
PDPP2/6TCPDTT (57)	842 λ_{max} , 814, 429, 310	819 λ_{max} , 753, 433, 415, 310	1,61
PDPP8TCPDTzT (58)	779 λ_{max} , 719, 423, 318	819 λ_{max} , 742, 432, 313	1,59

Table 15: Optische Eigenschaften der Copolymere 56 - 58 in Lösung und im Film

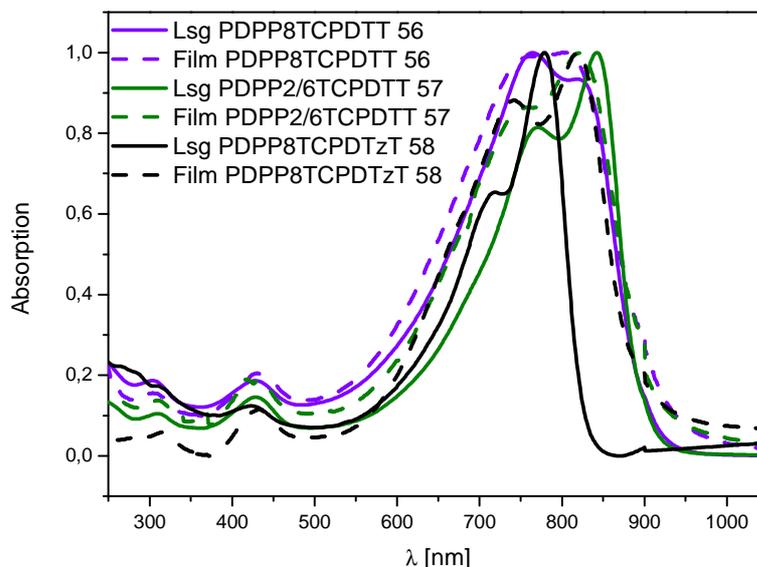


Abbildung 73: Normierte UV/Vis-Spektren der Diketopyrrolopyrrolcopolymeren PDPP8CPDTT (56), PDPP2/6TCPDTT (57) und PDPP8TCPDTzT (58) in $CHCl_3$ -Lösung und im Film

Alle DPP-Copolymere zeigen sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine strukturierte langwellige Absorptionsbande (Abbildung 73). **PDPP8TCPDTT (56)** weist in Lösung ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{max} = 765$ nm und eine Schulter bei 819 nm auf. Im Festkörper ist die Absorption verbreitert und das Absorptionsmaximum liegt bei $\lambda_{max} = 800$ nm und die Schulter bei 766 nm. Im Vergleich zu **PDPP8TCPDTT (56)** ist bei **PDPP2/6TCPDTT (57)** durch die Substitution der *N*-Octylketten durch *N*-2-Ethylhexylketten eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums der Lösung zu beobachten. Dabei

liegt das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 842$ nm und eine Schulter bei 814 nm. Das Filmspektrum zeigt eine Verbreiterung der Absorption, allerdings wird das Maximum hypsochrom um 23 nm verschoben. Folglich werden die optischen Eigenschaften der DPP-Copolymere stark durch das Substitutionsmuster der Alkylseitenketten und die daraus resultierende Morphologie beeinflusst, wobei die Absorptionskante und damit die optische Bandlücke annähernd gleich bleiben.^[156]

PDPP8TCPDTzT (58) weist in Lösung eine deutlich schmalere Absorptionsbande auf als die analogen CPDT-Copolymere, welche sich allerdings im Film deutlich verbreitert. Von $\lambda_{\max} = 779$ nm in Lösung findet eine Rotverschiebung um 40 nm beim Übergang zum Festkörper statt, was eine starke π - π -Wechselwirkung im festen Zustand andeutet.^[166b]

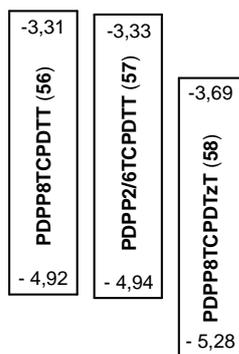


Abbildung 74: Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energielevel [eV] der Copolymere 56 - 58

Die aus den Festkörperspektren bestimmten λ_g -Werte ergeben mit Hilfe von *Formel 9* die optischen Bandlücken der Copolymere **56 - 58** von $\sim 1,60$ eV. Mittels UV-Photoelektronen-Spektroskopie wurden die HOMO-Energieniveaus gemessen und daraus mit E_g^{opt} die LUMO-Energieniveaus berechnet, welche in *Abbildung 74* dargestellt sind. Die HOMO-Level der CPDT-Copolymere **PDPP8TCPDTT (56)** und **PDPP2/6TCPDTT (57)** liegen dabei bei -4,9 eV und die LUMO-Level bei -3,3 eV. Sie bleiben also ebenso wie die Bandlücke weitgehend unbeeinflusst von der Alkylkette am DPP. Damit liegen die HOMO-Werte über -5,1 eV und die Polymere sind prinzipiell nicht stabil gegen eine Oxidation mit Luftsauerstoff.^[111] Die Substitution der CPDT-Einheit durch die CPDTz-Einheit führte wie erwartet zu einer deutlichen Absenkung des HOMO-Levels auf -5,28 eV und damit zu einer

erhöhten Stabilität. Bei gleichbleibender Bandlücke ergibt sich daraus ein LUMO von -3,69 eV.

2.5.4.2 Solarzelluntersuchungen

Für die Analyse des Einflusses der verwendeten Donoreinheiten bzw. der daraus resultierenden Lage der Energieniveaus der DPP-Copolymere auf die Effizienz von daraus hergestellten BHJ-Solarzellen mit Fulleren-Akzeptoren wurden **PDPP8TCPDTT (56)** und **PDPP8TCPDTzT (58)** in Kooperation mit Markus Mingebach und Dr. Julia Rauh aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Vladimir Dyakonov von der Julius-Maximilians-Universität Würzburg getestet.

Für die Untersuchungen an **PDPP8TCPDTT (56)** wurde das Copolymer sowie [60]PCBM jeweils mit einer Konzentration von 30 mg/mL über Nacht bei 60 °C in Chlorbenzol gelöst. Die Mischungszusammensetzung wurde von 1:1 bis 1:4 variiert, wobei der 1:3-Mischung zusätzlich 30 min vor der Bauelementfabrikation 3 vol% Oktandithiol (ODT) beigemischt wurde (*Tabelle 16*). Als Solarzellenaufbau wurde ITO mit 40 nm PEDOT:PSS beschichtet, darauf die Blendmischung aufgeschleudert, wobei die Schichtdicke mit zunehmendem Mischungsverhältnis abnimmt (1:4 140 nm, 1:1 210 nm). Als Gegenelektrode wurde Ca/Al (3,5 nm/100 nm) aufgedampft. Die I-V-Kennlinie der besten Solarzelle ($\eta = 1,44\%$) aus dieser Versuchsreihe konnte bei einem Verhältnis von 1:3 durch Zugabe von ODT gemessen werden und ist in *Abbildung 75* zu sehen.

Polymer	Verhältnis D:A	Behandlung	η [%]	FF [%]	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]
PDPP8TCPDTT (56)	1:1	--	0,25	38	0,57	1,38
PDPP8TCPDTT (56)	1:2	--	0,65	57	0,57	2,01
PDPP8TCPDTT (56)	1:3	3 vol% ODT	1,44	49	0,52	5,92
PDPP8TCPDTT (56)	1:4	--	0,59	60	0,58	1,74

Tabelle 16: Solarzellenergebnisse des Copolymers PDPP8TCPDTT (56) mit [60]PCBM

In den verschiedenen Mischungsverhältnissen ist die Leerlaufspannung nahezu konstant bei ~0,6 V und der Füllfaktor variiert um 50 %. Der Kurzschlussstrom kann durch

den Einsatz des Additivs nahezu verdreifacht werden, wodurch der Wirkungsgrad der entsprechenden Solarzelle 1,44 % erreicht.

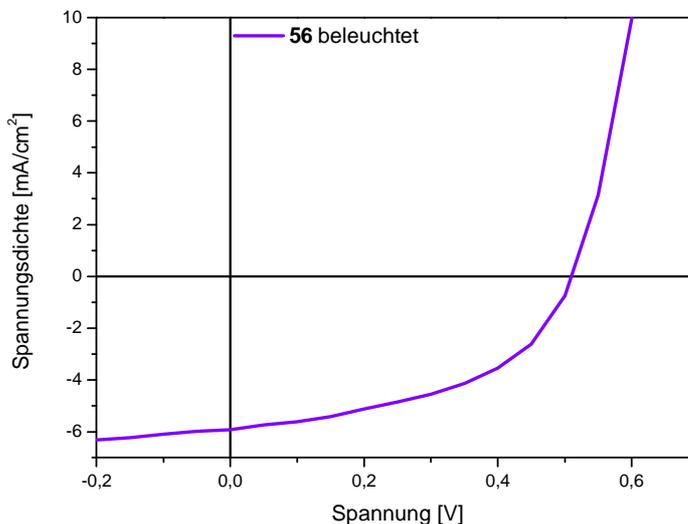


Abbildung 75: Strom-Spannungskennlinie der BHJ-Solarzelle aus **PDPP8TCPDTT (56)** und **[60]PCBM** im Verhältnis 1:3 mit 3 vol% ODT

Die Schichtstruktur der Solarzellen mit **PDPP8TCPDTzT (58)** als Donorkomponente ist ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/Polymer:Fulleren (160 - 230 nm)/Ca (3 nm)/ Al (120 nm). Als Lösemittel für das Donor-Akzeptor-Gemisch diente Chlorbenzol. Variiert wurden zum einen der Akzeptor ([60]PCBM oder [70]PCBM), das Mischungsverhältnis von Copolymer und Akzeptor, die Schichtdicke und der Einsatz des Additivs Oktandithiol. Beim Mischungsverhältnis 1:3, [70]PCBM als Akzeptor und dem Zusatz von 3 vol% ODT konnten die besten Kenndaten gemessen werden (*Abbildung 76, Tabelle 17*). Zwischen den Mischungsverhältnissen 1:1 bzw. 1:3 sowie bei verschiedenen Schichtdicken ist kein großer Unterschied erkennbar. Oktandithiol hat allerdings einen starken Einfluss auf die Kenndaten. Der Kurzschlussstrom verdreifacht sich mit Additiv bei den Solarzellen mit [70]PCBM als Akzeptor und verdoppelt sich mit [60]PCBM. Vergleicht man die Ergebnisse der Solarzellen der unterschiedlichen Fullerene in *Tabelle 17* (1:3, 3 vol% ODT), haben beide Proben nahezu identische Füllfaktoren und Leerlaufspannungen, aber der Kurzschlussstrom ist bei der Solarzelle mit [70]PCBM doppelt so groß. Dies rührt vermutlich von der besseren Absorption des [70]PCBMs im Vergleich zum [60]PCBM her.

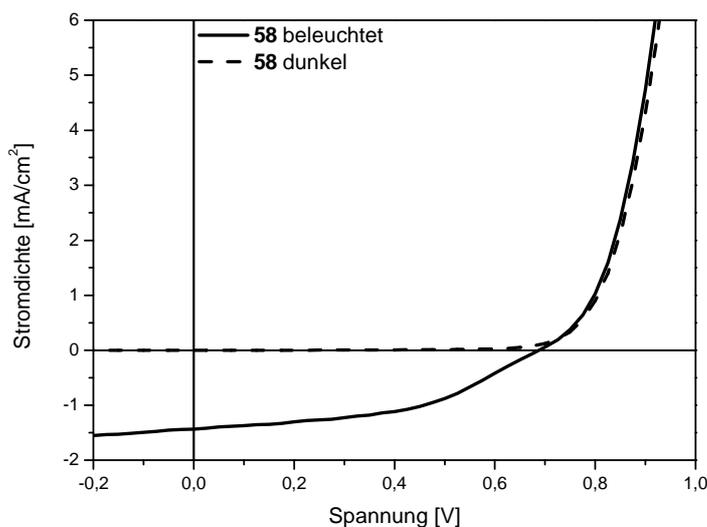


Abbildung 76: Strom-Spannungskennlinien der BJJ-Solarzelle aus **PDPP8TCPDTzT** (**58**) und [70]PCBM im Verhältnis 1:3 mit 3 vol% ODT

Blendmischung	Verhältnis		η [%]	FF [%]	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]
	D:A	Behandlung				
PDPP8TCPDTzT (58):[60]PCBM	1:3	--	0,26	47	0,68	0,80
PDPP8TCPDTzT (58):[70]PCBM	1:1	--	0,11	38	0,74	0,37
PDPP8TCPDTzT (58):[70]PCBM	1:1	3 vol% ODT	0,34	37	0,67	1,32
PDPP8TCPDTzT (58):[70]PCBM	1:3	--	0,12	35	0,74	0,41
PDPP8TCPDTzT (58):[70]PCBM	1:3	3 vol% ODT	0,46	47	0,69	1,44

Tabelle 17: Solarzellenergebnisse des Copolymers **PDPP8TCPDTzT** (**58**)

Für das Copolymer **PDPP8TCPDTzT** (**58**) mit seinem tieferliegenden HOMO-Energieniveau (-5,28 eV) in BJJ-Solarzellen mit [70]PCBM als Akzeptor (1:3, 3 vol% ODT) eine Erhöhung der Leerlaufspannung um 0,17 V erreicht werden. Die Füllfaktoren sind mit 49 % für **PDPP8TCPDTT** (**56**) und 47 % für **PDPP8TCPDTzT** (**58**) sehr ähnlich, allerdings ist der Kurzschlussstrom für das CPDTz-Copolymer viel niedriger, wodurch es trotz höherem V_{oc} zu einer niedrigeren Effizienz von nur 0,46 % kommt.

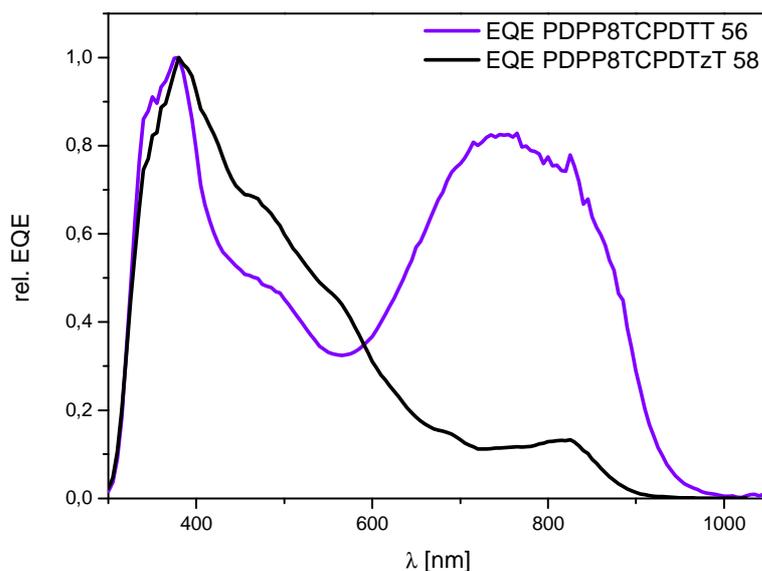


Abbildung 77: Relative externe Quantenausbeute (EQE) in Abhängigkeit von der Wellenlänge für BHJ-Solarzellen aus **PDPP8TCPDTT (56)** mit [60]PCBM und **PDPP8TCPDTzT (58)** mit [70]PCBM

Die relativen externen Quantenausbeuten der besten Solarzellen mit **PDPP8TCPDTT (56)** und **PDPP8TCPDTzT (58)** sind in *Abbildung 77* dargestellt. Beide Solarzellentypen absorbieren über einen breiten Bereich des Spektrums (300 - 900 bzw. 1000 nm), wobei **PDPP8TCPDTT (56)** zwei ausgeprägte EQE-Maxima bei 380 nm und 750 nm aufweist, **PDPP8TCPDTzT (58)** zwei Maxima bei 380 nm und 823 nm, wobei das langwellige Maximum sehr schwach ausgeprägt ist. So nimmt für **PDPP8TCPDTzT (58)** die EQE-Intensität zu höheren Wellenlängen stark ab. Da das Maximum bei 380 nm der Fulleren-Absorption zugeordnet werden kann, ist der Anteil des Donor-Polymers an der Photostromausbeute im Gegensatz zu **PDPP8TCPDTT (56)** gering. Dies erklärt unter anderem den schlechten Wirkungsgrad der Solarzellen mit **PDPP8TCPDTzT (58)**. Mögliche Ursachen könnten eine schwache Absorption des Copolymers oder ein gehinderter Elektronentransfer auf das PCBM sein. Durch eine Betrachtung der LUMO-Energieniveaus des Donors (Copolymer **58** -3,7 eV) und des Akzeptors ([70]PCBM -4,0 eV) wird letzteres zur wahrscheinlicheren Ursache, denn der LUMO-LUMO-Energieunterschied (LUMO-LUMO offset) beträgt nur 0,3 eV. Dies ist eigentlich der Minimalwert, der eine effiziente Ladungstrennung an der D-A-Grenzfläche ermöglicht.^[176] Da der LUMO-Wert des Copolymers aus dem gemessenen Wert für das HOMO-Energieniveau und dem aus dem

UV/Vis-Spektrum bestimmten Wert der optischen Bandlücke nur abgeschätzt wird, ist er fehlerbehaftet und liegt möglicherweise unter $-3,7$ eV.

Literaturbekannte DPP-Copolymere mit 2-Ethylhexylseitenketten an der DPP-Einheit und Thiophensubstituenten in 3- und 6-Position des DPP-Bausteins mit CPDT als Donorbaustein (Octylseitenkette) erreichten **56** vergleichbare (1,7 %) ^[87] bzw. etwas höhere Effizienzen in BHJ-Solarzellen (2,27 % mit niedrigerem V_{oc} und FF, aber höherem I_{sc}). ^[108] Wie bereits für die TPD-Copolymere beschrieben, gilt für die DPP-Copolymere ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Effizienz der BHJ-Solarzellen von der Art und dem Substitutionsmuster der Alkylketten an der Donor- und Akzeptoreinheit. ^[144; 167] Außerdem sind auch das Lösemittel und der Einsatz von Additiven bei DPP-Copolymer-basierten BHJ-Solarzellen von entscheidender Bedeutung. ^[178] Durch weitere Optimierungsversuche kann möglicherweise eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades der BHJ-Solarzellen mit **56** als Donorkomponente erreicht werden.

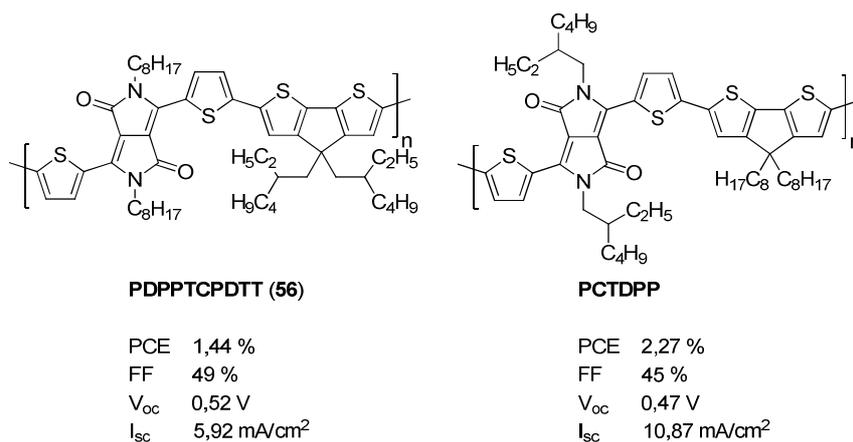


Abbildung 78: Chemische Strukturen von **PDPPTCPDTP (56)** sowie literaturbekannte **PCTDPP** sowie Kenndaten der daraus hergestellten jeweils besten BHJ-Solarzellen ^[108]

3 Alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen

3.1 Erklärung

Mit dieser Erklärung möchte ich meinen Anteil und den Anderer zu den Ergebnissen dieses *Kapitels 3 Alternierende Donor-Akzeptor-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen* näher erläutern.

Die Synthese, Aufarbeitung und Charakterisierung der beschriebenen Copolymere wurde, wenn nicht anders angegeben, von mir selbst durchgeführt. Im Rahmen eines Forschungsaustausches mit der Universität Potsdam wurden unter der Anleitung von Marcel Schubert BHJ-Solarzellen mit [70]PCBM als Akzeptor hergestellt, vermessen und ausgewertet, wobei diese Arbeiten gemeinsam von Daniel Dolfen und mir durchgeführt wurde. Die Polymer-Polymer-Solarzellen Resultate wurden von Marcel Schubert aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Dieter Neher beigesteuert.

3.2 Einleitung

Während in alternierenden Copolymeren aus zwei Monomerbausteinen das Verhältnis der Comonomere fest bei 1:1 liegt, kann in alternierenden Copolymeren aus mehr als zwei Monomerbausteinen das Mischungsverhältnis eines Paares von Monomeren über einen breiten Bereich variiert werden (*Abbildung 79*).^[85; 155] Werden derartige Copolymere aus mehr als zwei Comonomeren aufgebaut und die Polymerisationsmethode nur einen alternierenden Einbau bestimmter Monomere in das Polymerrückgrat erlaubt, gelangt man zu alternierenden Copolymeren mit einer statistischen Abfolge bestimmter Bausteine.

Durch Modifikation der Verhältnisse der Monomere lassen sich beispielsweise optische, elektronische und thermische Eigenschaften sowie die Morphologie derartiger Copolymere gezielt beeinflussen.^[154; 155; 179]

Außerdem können auf diese Weise - wie in Blends - die positiven Eigenschaften von verschiedenen Polymeren verbunden bzw. kombiniert werden. Diese Strategie bietet den Vorteil, dass im Gegensatz zu Blends, durch die kovalente Verknüpfung, zuverlässig homogene Systeme gebildet werden.^[180; 181] Verglichen mit den Blends der Homopolymere

bzw. alternierenden Copolymere konnte in elektronischen Bauteilen wie OLEDs und OSCs oftmals eine verbesserte Effizienz erreicht werden.^[180; 181; 182]

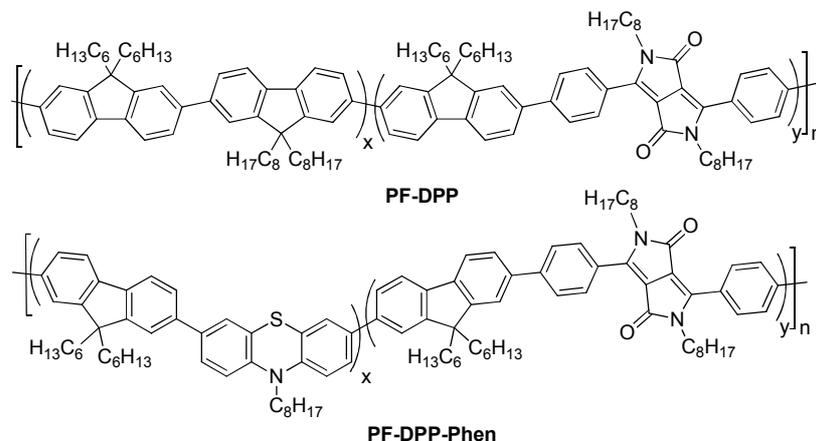


Abbildung 79: Beispiele für alternierende Terpolymere aus DPP-Bausteinen^[154; 155]

3.3 Synthesestrategie

Durch die Kombination verschiedener Akzeptorbausteine in solchen alternierenden Copolymeren mit CPDT als Donorbaustein soll durch eine verbreiterte Absorption eine verbesserte Abdeckung des Sonnenspektrums, im Vergleich zu den alternierenden Copolymeren **PTPD8/12TCPDIT** (**50**) und **PDPP2/6TCPDIT** (**57**), realisiert werden. Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)imid (**TPhIT**, **4**) und Bis-[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-2,6-naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxyl-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (**TNDIT**, **59**)^{*} werden neben Monomeren vom DPP- und TPD-Typ für diesen Zweck als zusätzliche Akzeptorcomonomere eingesetzt (*Abbildung 80*). Die Monomere besitzen verzweigte Seitenketten, um eine möglichst gute Löslichkeit zu erzielen.

Die Copolymere **60 - 62** wurden unter konventionellen Bedingungen über eine Stille-Kupplung synthetisiert (*Abbildung 81* und *Abbildung 82*). Dabei wurde ein Mischungsverhältnis von CPDT zu Akzeptor 1 zu Akzeptor 2 von 2:1:1 verwendet.

^{*} **TNDIT** synthetisiert von D. Dolfen^[72]

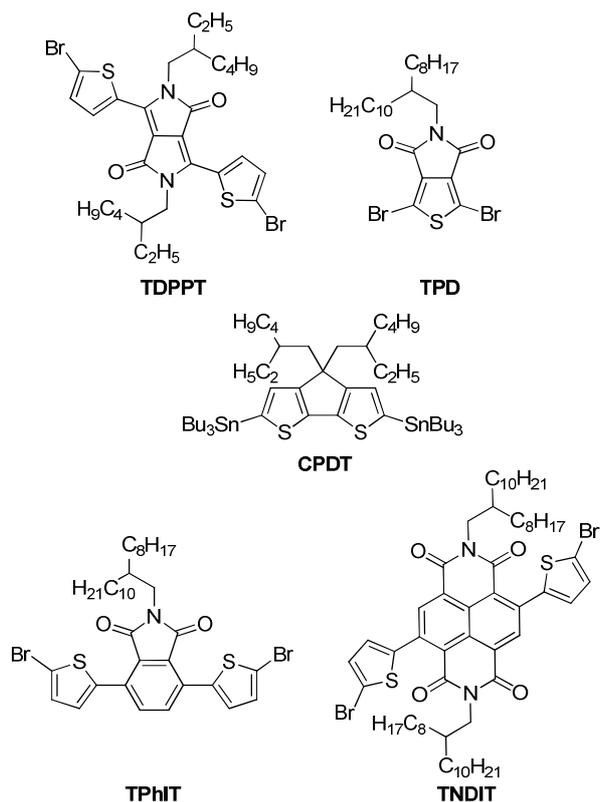


Abbildung 80: Monomere für alternierende DA-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen

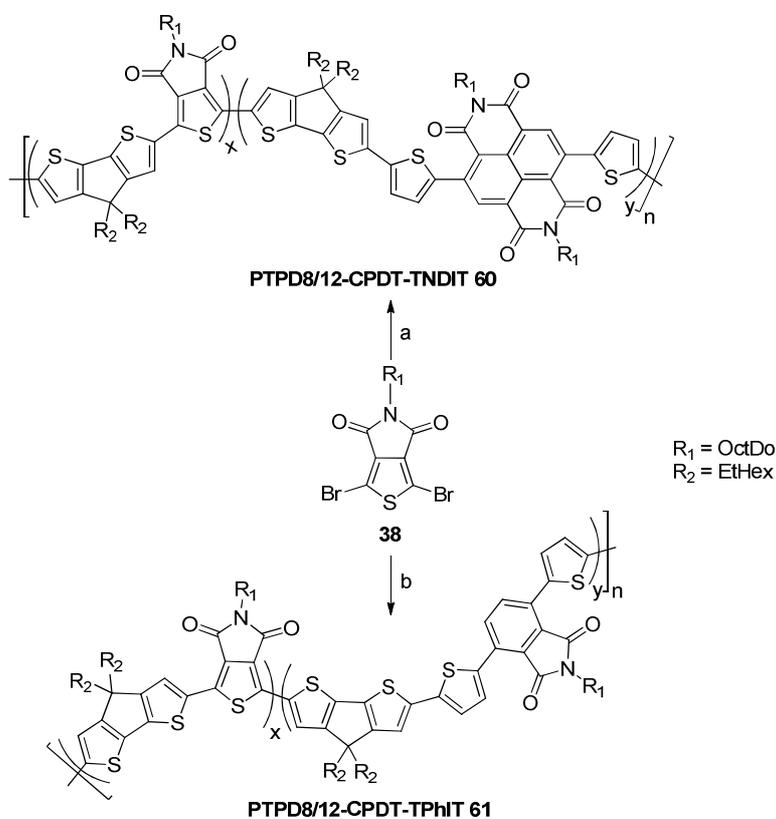


Abbildung 81: Synthese der Copolymere **60** und **61**: Pd(PPh₃)₄, Toluol, DMF, 110 °C, 3 d; a) 7, 59; b) 7, 4

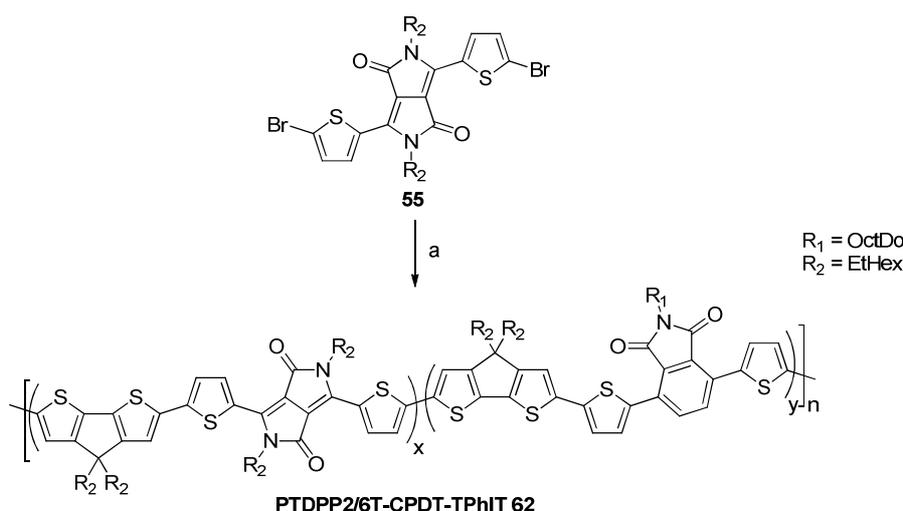


Abbildung 82: Synthese des Copolymers **62**: a) Pd(PPh₃)₄, Toluol, DMF, 110 °C, 3 d, 7, 4

3.4 Synthese der alternierenden DA-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen

Unter inerten Bedingungen wurden die Copolymere **60** - **62** über 3 d konventionell über eine Stille-Kupplung mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator bei 110 °C polykondensiert. Nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Soxhlet-Extraktion konnte **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** in der CHCl₃-Fraktion in einer Ausbeute von 38 %, **PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)** in der EtAc-Fraktion mit 22 % Ausbeute und **PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)** in der CHCl₃-Fraktion mit ebenfalls 22 % Ausbeute gewonnen werden. In der CHCl₃-Fraktion von **PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)** konnte auch höhermolekulares Copolymer isoliert werden, allerdings in einer sehr geringen Ausbeute (3 %), darum wird diese im weiteren Verlauf der Arbeit vernachlässigt.

Die erhaltenen Copolymere sind in gängigen organischen Lösemitteln wie Chloroform, Toluol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol gut löslich.

GPC-Messungen ergaben Molekulargewichte M_n von 18300 g/mol für **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)**, 9000 g/mol für **PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)** und 15700 g/mol für **PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)** mit geringen Polydispersitäten von 1,3 - 1,6 (*Tabelle 18*). Der Einbau der unterschiedlichen Akzeptoren in das Polymerrückgrat kann mit Hilfe von GPC-Messungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen, bei denen jeweils einer der Akzeptorbausteine stark und der andere kaum absorbiert, bestätigt werden, da die Elutionskurven übereinander liegen.

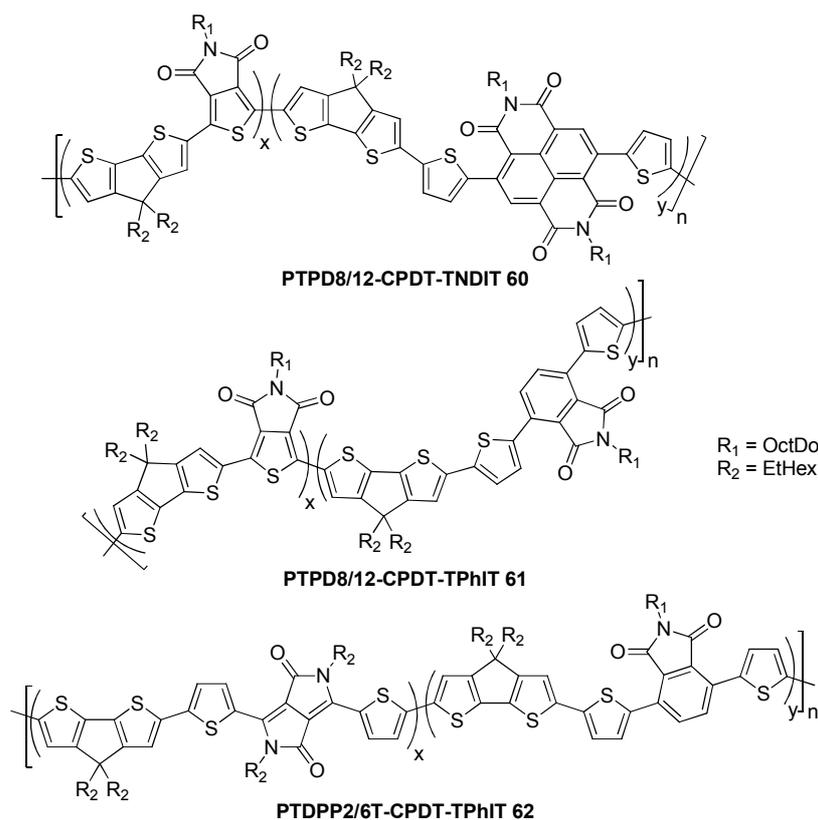


Abbildung 83: Übersicht über die synthetisierten Copolymere 60 - 62

Polymer	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PD
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	18300	28100	1,54
PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)	9000	11900	1,32
PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)	15700	21600	1,38

Tabelle 18: GPC-Analyse der alternierenden Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen

Die Bestimmung der Einbauraten der verschiedenen Akzeptorbausteine ist über eine Elementaranalyse nicht möglich, da diese aus den gleichen Elementen bestehen und sich dabei kaum in ihren Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalten unterscheiden.

Für die Copolymere **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** und **PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)** kann die Einbaurrate mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden, da sich die chemischen Verschiebungen der Stickstoff-gebundenen Methylengruppen der Akzeptoren deutlich unterscheiden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** kann das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4,03$ ppm den Protonen der Naphthalindiimid-NCH₂-Gruppe zugeordnet werden und das Singulett bei $\delta = 3,49$ ppm den Protonen der TPD-NCH₂-Gruppe. Durch Integration der Signale ergibt sich ein Verhältnis von 5,4 H:2,0 H. Da die NDI-Einheit 4 und die TPD-Einheit 2 dieser Protonen besitzt, ergibt sich ein Einbauverhältnis von 1,35 (TNDIT):1 (TPD).

Im ^1H -NMR-Spektrum von **PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)** kann das Singulett bei $\delta = 4,02$ ppm den Protonen der Stickstoff-gebundenen Methylengruppen der DPP-Einheit zugeordnet werden und das bei $\delta = 3,58$ ppm denen der Phthalimid-Einheit. Integration der Signale führt zu einem Verhältnis von 4,7 H:2,0 H. Da an der DPP-Einheit zwei Alkylketten angebracht sind, ergeben sich hierfür 4 dieser Protonen und für die Phthalimid-Einheit mit einer Alkylkette 2 NCH₂-Protonen. Das Einbauverhältnis der zwei Akzeptoren beträgt also 1,18 (TDPPT):1 (TPhIT).

In **PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)** ist die chemische Verschiebung der NCH₂-Gruppen sehr ähnlich und überlagert in einem Multipllett bei $\delta = 3,57$ ppm, so dass keine Aussage über das Verhältnis beider Akzeptoren gemacht werden kann.

Die NMR-Spektren stimmen mit den erwarteten Strukturen und den Spektren der jeweiligen alternierenden DA-Copolymere überein (*Kapitel 5.4.3*), allerdings konnten von **60** und **61** keine verwertbaren ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden.

Mit TGA-Messungen wurden die Zersetzungstemperaturen der statistischen Copolymere ermittelt, die für **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** bei 220 °C, für **PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)** bei 300 °C und für **PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)** bei 350 °C liegen.

3.5 Optische und elektronische Eigenschaften der alternierenden DA-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen

3.5.1 Spektroskopische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung wurden UV/Vis-Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren der Copolymere **60 - 62** in Chloroform und im Festkörper (spin-coating aus CHCl₃ auf Quarzglas) aufgenommen, allerdings konnte für keines der Copolymere bis 1100 nm Fluoreszenz detektiert werden. Die Spektren der Copolymere werden jeweils im Vergleich mit denen der zugehörigen alternierenden Copolymere aus nur zwei

Monomerbausteinen dargestellt (Abbildung 84, Abbildung 85 und Abbildung 86). In Tabelle 19 sind die optischen Eigenschaften zusammengefasst.

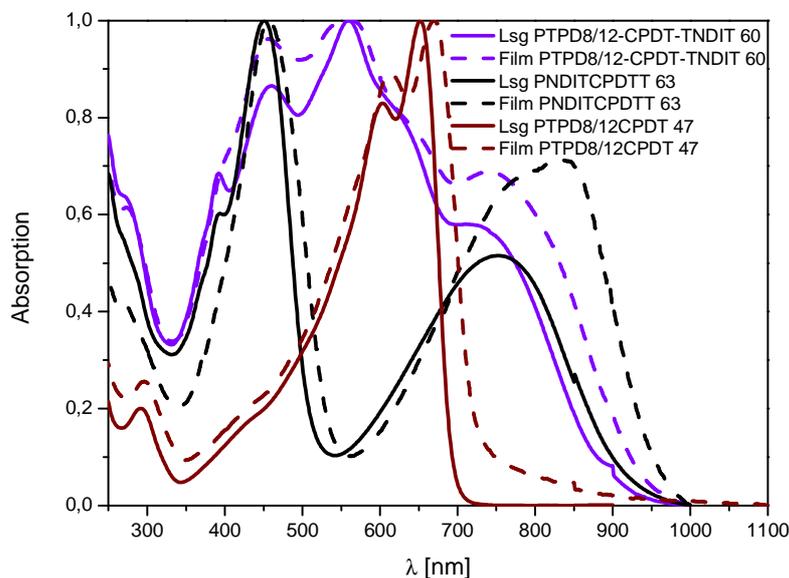


Abbildung 84: Normierte UV/Vis-Spektren der alternierenden Copolymere **PTPD8/12CPDT (47)** und **PNDITCPDTT (63)**[‡] und dem alternierendem Copolymer **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** aus zwei Akzeptorbausteinen in CHCl_3 und als Film

Das alternierende Copolymer **PNDITCPDTT (63)**[‡] zeigt sowohl in Lösung als auch im Film zwei Absorptionsbanden bei 453 und 753 nm bzw. 457 und 838 nm (Abbildung 84). Zwischen 500 nm und 600 nm liegt ein Bereich, in dem das Copolymer kaum absorbiert. In genau diesem Bereich steigt die Absorption des alternierenden Copolymers **PTPD8/12CPDT (47)** stark an. Durch die Kombination der Akzeptorbausteine dieser Copolymere in einem statistischen Copolymer mit CPDT (**60**) zeigt sich wie gewünscht eine breite, intensive Absorption von 300 - 950 nm mit fünf Banden. Das intensivste Absorptionsmaximum liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 560$ nm in Lösung und leicht rotverschoben bei $\lambda_{\text{max}} = 564$ nm im Festkörper. Im Film wird die Absorption zusätzlich leicht verbreitert.

[‡] **PNDITCPDTT (63)** von D. Dolfen synthetisiert und charakterisiert.^[72]

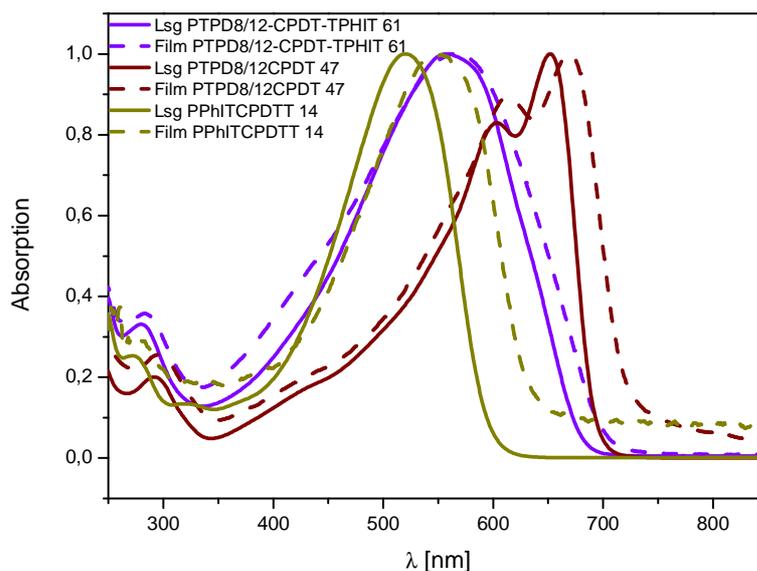


Abbildung 85: Normierte UV/Vis-Spektren der alternierenden Copolymere **PTPD8/12CPDT (47)** und **PPhITCPDTT (14)** und dem alternierendem Copolymer **PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)** aus zwei Akzeptorbausteinen in CHCl_3 und als Film

In Lösung liegt das langwellige Absorptionsmaximum des alternierenden Copolymers **PTPD8/12CPDT (47)** bei 651 nm begleitet von einer vibronischen Seitenbande bei 603 nm (*Abbildung 85*). Im Festkörper ist die Absorption breiter, rotverschoben und die Intensität der Schulter nimmt zu. Das alternierende Copolymer **PPhITCPDTT (14)** weist ein unstrukturiertes UV/Vis-Spektrum mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm in Lösung und 546 nm im Film auf. Die Kombination der Phthalimideinheit und der Thienopyrroldioneinheit im Copolymer **PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)** ergibt eine unstrukturierte Absorption im Bereich von 350 - 700 nm mit $\lambda_{\text{max}} = 564$ nm. Im Festkörper findet keine signifikante Verschiebung, sondern nur eine Verbreiterung statt, was zu der Annahme führt, dass im Festkörper keine starken intermolekularen Wechselwirkungen vorhanden sind.

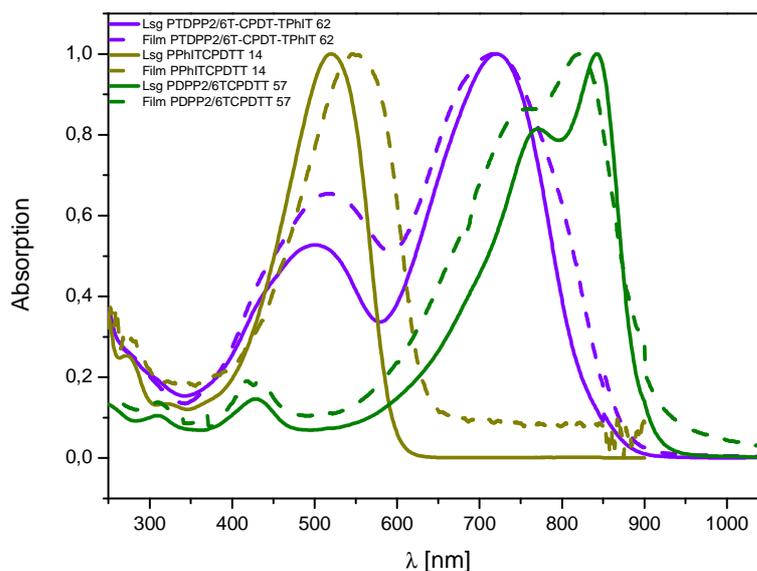


Abbildung 86: Normierte UV/Vis-Spektren der alternierenden Copolymere **PDPP2/6TCPDTT (57)** und **PPhITCPDTT (14)** und dem alternierendem Copolymer **PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)** aus zwei Akzeptorbausteinen in CHCl_3 und als Film

PPhITCPDTT (14) weist, wie bereits beschrieben, ein unstrukturiertes UV/Vis-Spektrum mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 520$ bzw. 546 nm auf. Für **PDPP2/6TCPDTT (57)** liegt das Absorptionsmaximum im langwelligen Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 842$ nm mit einer vibronischen Seitenbande bei 814 nm. Das Filmspektrum zeigt eine Verbreiterung der Absorption mit einer hypsochromen Verschiebung des Maximums um 23 nm. Den Erwartungen entsprechend resultieren für das Copolymer **PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)** durch die „Verbindung“ der PhI- und der DPP-Einheiten eine Absorptionsbande im langwelligen Bereich und eine im kurzwelligen Bereich des Spektrums (*Abbildung 86*). Das Festkörperabsorptionsspektrum weist eine Verbreiterung auf, wobei die Intensität der Bande bei 518 nm zunimmt und eine bathochrome Verschiebung von 17 nm stattfindet.

Aus den Festkörperabsorptionsspektren wurden die optischen Bandlücken der Copolymere ermittelt (*Tabelle 19*). Diese liegen für **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** bei $1,58$ eV, für **PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)** bei $2,05$ eV und für **PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)** bei $1,72$ eV. Die Bandlücken der alternierenden Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen (**60 – 62**) liegen somit zwischen denen der entsprechenden alternierenden Copolymere.

Polymer	Lösung	Film	E_g^{opt} [eV]
	λ_{abs} [nm]	λ_{abs} [nm]	
PNDITCPDIT (63)	753, 453 λ_{max} , 391, 275	838, 778, 457 λ_{max} , 274	1,56
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	710, 622, 560 λ_{max} , 466, 392, 269	741, 642, 564 λ_{max} , 456, 274	1,58
PTPD8/12CPDT (47)	652 λ_{max} , 603, 292	670 λ_{max} , 613, 296	2,00
PTPD8/12-CPDT-TPhIT (61)	564 λ_{max} , 279	564 λ_{max} , 284	2,05
PPhITCPDIT (14)	520 λ_{max} , 272	546 λ_{max}	2,27
PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT (62)	721 λ_{max} , 501	721 λ_{max} , 518	1,72
PDPP2/6TCPDIT (57)	842 λ_{max} , 814, 429, 310	819 λ_{max} , 753, 433, 415, 310	1,61

Tabelle 19: Optische Eigenschaften der alternierenden Copolymere **60 - 62** aus zwei Akzeptorbausteinen und der alternierenden Copolymere **14, 47, 57, 63** in Lösung und als Film

Mit UV-Photoelektronen-Spektroskopie wurden die Lagen der HOMO-Energieniveaus gemessen und daraus mit den Werten von E_g^{opt} die Lage der LUMO-Energieniveaus berechnet, welche in *Abbildung 87* zusammen mit denen der alternierenden Copolymere **14, 47, 57, 63** schematisch dargestellt sind. Die alternierenden Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen besitzen Ionisierungspotentiale unter -5 eV, was eine gute Stabilität gegenüber Luftsauerstoff in Aussicht stellt.^[111]

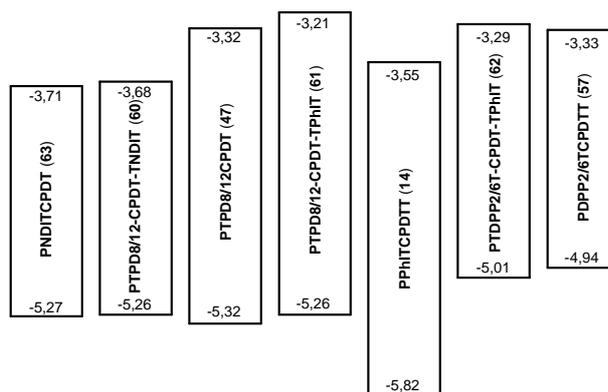


Abbildung 87: Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energielevel [eV] der alternierenden Copolymere **60 - 62** aus zwei Akzeptorbausteinen und der alternierenden Copolymere **14, 47, 57, 63**

3.5.2 Solarzelluntersuchungen

Als Vertreter der vorgestellten alternierenden Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen wurde **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** sowohl in Polymer-Fulleren- als auch in Polymer-Polymer-Solarzellen in Kooperation mit Marcel Schubert und Prof. Dr. Dieter Neher von der Universität Potsdam getestet. Für beide Experimente wurde die Bauelementstruktur ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/Polymer-Fulleren- bzw. Polymer-Polymer-Mischung/Samarium (20 nm)/Aluminium (100 nm) eingesetzt.

Für die Polymer-Fulleren-Solarzellen wurde [70]PCBM als Elektronenakzeptor verwendet. Das Copolymer wurde in einer Konzentration von 20 mg/mL in Chlorbenzol (mit oder ohne DIO) bei 60 °C ca. eine Stunde lang gelöst, anschließend zum Fulleren gegeben und erneut bei 60 °C für ca. 30 min vor dem Prozessieren gerührt. Dabei wurden das Verhältnis vom Copolymer **60** zu [70]PCBM zwischen 1:2 und 1:4 variiert, beziehungsweise der Einsatz von DIO als Additiv und die Bedingungen einer thermischen Nachbehandlung (Tempern). Wie aus *Abbildung 88* und *Tabelle 20* ersichtlich ist, konnten die besten Kenndaten für die BHJ-Solarzelle mit dem Verhältnis 1:2 ohne Additiv und ohne Tempern bestimmt werden. Der Wirkungsgrad ist mäßig mit $\eta = 0,55\%$ mit einem Füllfaktor von 54 %, einer relativ hohen Leerlaufspannung $V_{oc} = 0,83\text{ V}$ und einem niedrigen

$I_{sc} = 1,21 \text{ mA/cm}^2$. Die limitierenden Faktoren sind für alle Bauteile dieser Reihe der niedrige Füllfaktor und der niedrige Kurzschlussstrom.

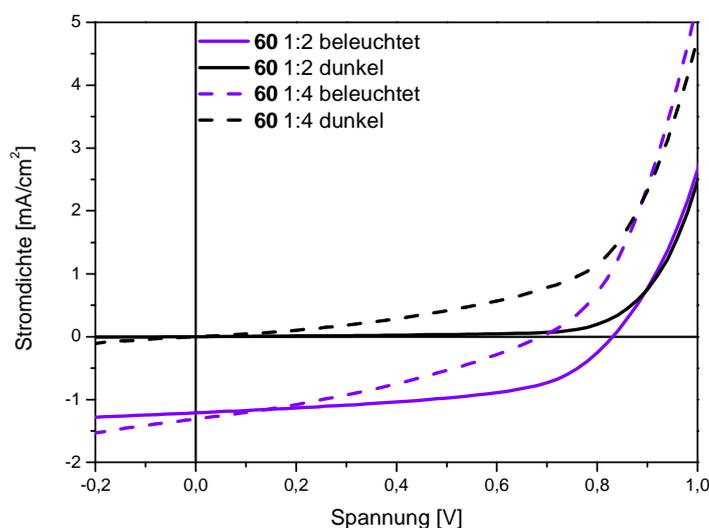


Abbildung 88: Strom-Spannungskennlinien der besten BJJ-Polymer-Fulleren-Solarzellen-Bauelemente aus *PTPD8/12-CPDT-TNDIT* (60) mit [70]PCBM im Verhältnis 1:2 und 1:4

Polymer	Verhältnis	Behandlung	η [%]	FF [%]	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]
	D:A					
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	1:2	--	0,55	54	0,83	1,21
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	1:2	150 °C/10 min	0,21	37	0,75	0,74
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	1:2	3vol % DIO	0,09	35	0,74	0,35
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	1:4	--	0,30	33	0,69	1,31
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	1:4	150 °C/10 min	0,09	30	0,35	0,86
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	1:4	3vol % DIO	0,11	37	0,73	0,39

Tabelle 20: Solarzellenergebnisse des Copolymers *PTPD8/12-CPDT-TNDIT* (60) mit [70]PCBM

Der Anteil der Copolymerabsorption an der externen Quantenausbeute (EQE) der Solarzelle ist eher gering im Vergleich zum Anteil des Fulleren. Wie bereits für das alternierende Copolymer **PDPPTCPDTzT** (58) beschrieben (Kapitel 2.5.4.2), kommt als mögliche Ursache, aufgrund des bei -3,7 eV liegenden LUMO-Energieniveaus des Copolymers ein gehinderter Elektronentransfer zum PCBM (-4,0 eV) in Frage.^[176]

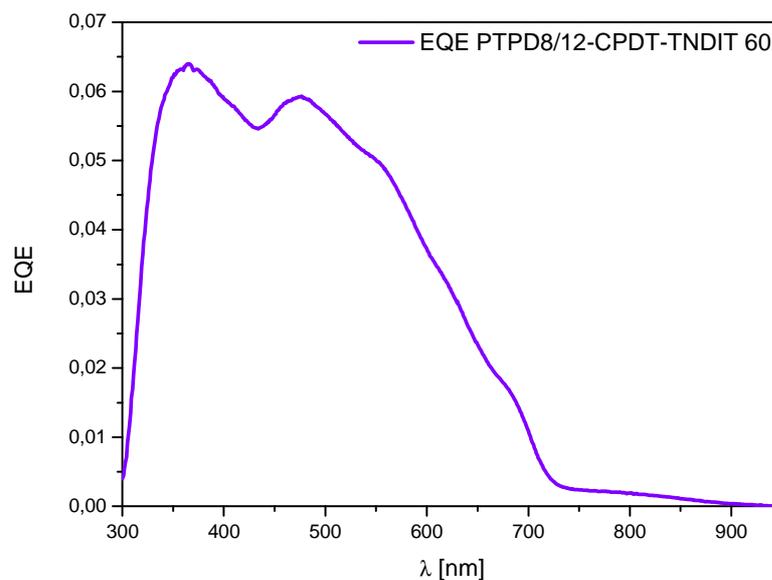


Abbildung 89: Externe Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge für BHJ-Solarzellen aus **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** und [70]PCBM im Verhältnis 1:2

Als eine Alternative für Fullerene können auch konjugierte Polymere als Akzeptorkomponente in organischen Solarzellen eingesetzt werden.^[73] Sie bieten den Vorteil, dass sie meist stärkere Absorptionen bei größeren Wellenlängen besitzen, allerdings sind die bisher erreichten niedrigen Füllfaktoren (~ 50 %) und geringen Wirkungsgrade (~ 2 %) von Nachteil.^[183] Mit dem alternierenden Copolymer **PNDITCPDIT (63)** erreichten Schubert *et al.* in BHJ-Solarzellen mit P3HT als Donorkomponente eine beachtliche Effizienz von $\eta = 1,1 \%$.^[73] Dabei agiert P3HT als Donor- und **PNDITCPDIT (63)** als Akzeptorkomponente.

Da **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** durch die Lage seines LUMO-Energieniveaus für Solarzellen mit PCBM eher ungeeignet erscheint, wurde es ebenfalls in Polymer-Polymer-Solarzellen mit P3HT als Donorkomponente getestet. Für diese Art der Solarzelle liegen die Energieniveaus der beiden Polymere günstig (siehe *Abbildung 90*).

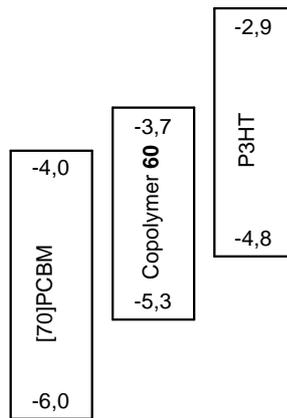


Abbildung 90: Schematische Darstellung der HOMO- und LUMO-Energielevel [eV] von [70]PCBM, Copolymer *PTPD8/12-CPDT-TNDIT* (**60**) und P3HT^[42; 176]

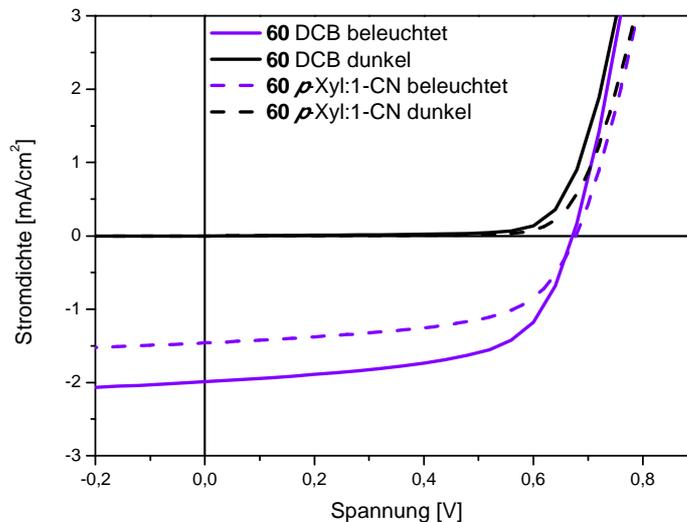


Abbildung 91: Strom-Spannungskennlinien der besten BHJ-Polymer-Polymer-Solarzell-Bauelemente aus *PTPD8/12-CPDT-TNDIT* (**60**) mit P3HT im Verhältnis 1:1 (prozessiert aus Dichlorbenzol, getempert bei 130 °C bzw. aus *p*-Xylol:1-Chlornaphthalin)

Die Blendmischung der beiden Polymere wurde dafür im Verhältnis 1:1 bei 90 °C in Dichlorbenzol oder einer Mischung aus *p*-Xylol (*p*-Xyl) und Chlornaphthalin (1-CN) gelöst. In *Abbildung 91* sind die besten I-V-Kennlinien dieser Solarzellen dargestellt. Mit Dichlorbenzol konnte nach Optimierung über die thermische Behandlung nach dem Aufschleudern der aktiven Schicht (130 °C für 1 min) die beste Effizienz von 0,86 % mit

einem guten Füllfaktor von 60 %, einer Leerlaufspannung von 0,67 V und einer Kurzschlussstromdichte von 1,99 mA/cm² erzielt werden (Tabelle 21).

Copolymer	Lösemittel	Behandlung	η [%]	FF [%]	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm ²]
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	DCB	--	0,35	45	0,65	1,15
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	DCB	60 °C/1 min	0,46	44	0,67	1,45
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	DCB	130 °C/1 min	0,86	60	0,67	1,99
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	<i>p</i> -Xyl:1-CN	60 °C/1 min	0,25	35	0,71	0,97
PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)	<i>p</i> -Xyl:1-CN	Vakuum	0,61	58	0,68	1,46

Tabelle 21: Solarzellenergebnisse des Copolymers **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** mit P3HT im Verhältnis 1:1

4 Fazit und Ausblick

4.1 Fazit

Verschiedene neuartige, alternierende Imid- bzw. Lactam-basierte Donor-Akzeptor-Copolymere wurden bezüglich ihrer Synthese, Charakterisierung und Anwendung in organischen Solarzellen vorgestellt. Als Akzeptorbausteine dienten Phthalimid, Pyromellitdiimid, Thienopyrroldion, Diketopyrrolopyrrol und Naphthalindiimid und als Donorbausteine Benzodithiophen, Bithiophen, Cyclopentadithiophen und Cyclopentadithiazol. Die Polykondensationen erfolgten über palladiumkatalysierte Stille-Kreuzkupplungen.

Zunächst wurde in *Kapitel 2.2* die Synthese der Phthalimidmonomere **2** und **4**, die sich durch zwei Thienyl-Gruppen unterscheiden, und darauf basierend sieben neue alternierende Copolymere (**9** - **15**) beschrieben. Diese wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert, wobei der Schwerpunkt auf den optoelektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom verwendeten Donorbaustein lag. Mit zunehmender Planarisierung des Donors konnte die optische Bandlücke bis auf 2,16 eV verkleinert werden. Untersuchungen von Polymer-Fulleren-Solarzellen ergaben einen Wirkungsgrad von $\eta = 0,16\%$ für **PPhIBDT (9)**, $1,91\%$ für **PPhITBDTT (13)** und $1,74\%$ für **PPhITCPDTT (14)**.

Kapitel 2.3 beschäftigte sich mit neuartigen Pyromellitdiimidcopolymeren (**24** - **30**), die aus den Monomeren **21** und **23** synthetisiert wurden. Durch Einführung zusätzlicher Thiophenspacer ins Polymerrückgrat konnte die optische Bandlücke bis auf 2,20 eV verkleinert werden. Die Substitution des Donors CPDT durch CPDTz führte zur Absenkung des HOMO-Levels der entsprechenden Copolymere **27** und **30**. Solarzellenuntersuchungen in einer ITO/PEDOT:PSS/Polymer:Fulleren/Ca/Al-Konfiguration lieferten $\eta = 0,52\%$ für **PPyDITBDTT (28)** und $\eta = 0,74\%$ für **PPyDITCPDTT (29)** als beste Werte.

Auf der Untersuchung der Abhängigkeit der optischen und elektronischen Eigenschaften sowie der Solarzellenkenndaten von Art und Substitutionsmuster der Alkylseitenketten in der Akzeptoreinheit von alternierenden Thienopyrroldioncopolymeren **46** - **53** lag das Hauptaugenmerk von *Kapitel 2.4* dieser Arbeit. Weder die optischen Eigenschaften noch die optische Bandlücke ($\sim 2,00$ eV) wurden signifikant durch die Alkylkette beeinflusst. Allerdings wurden die HOMO- und LUMO-Energieniveaus mit zunehmender Größe der Seitenketten leicht abgesenkt. Die lineare Octylkette wirkte sich im

Vergleich mit der langen, verzweigten 2-Octyldodecylkette positiv auf die Solarzellkenndaten aus. Mit dem entsprechendem Copolymer **PTPD8CPDT (48)** konnten mit $\eta = 4,65 \%$ und $I_{sc} = 10,22 \text{ mA/cm}^2$ deutlich höhere Werte gemessen werden als mit $\eta = 3,05 \%$ und $I_{sc} = 5,48 \text{ mA/cm}^2$ für **PTPD8/12CPDT (47)**. Durch den Einsatz des Additivs 1,8-Diodoktan bei der Herstellung der aktiven Schicht konnte für beide Polymere eine Effizienzsteigerung beobachtet werden, wobei diese für **PTPD8/12CPDT (47)** mit einer Verfünffachung von 0,60 % auf 3,05 % besonders drastisch ausfiel.

In *Kapitel 2.5* wurden Synthese und Charakterisierung alternierender Diketopyrrolopyrrolcopolymerer (**56 - 58**) beschrieben. Diese besitzen kleine Bandlücken um 1,60 eV. Die optoelektronischen Eigenschaften dieser Copolymerer sind zum einen von der Art der Alkylketten an den Lactamstickstoffen und zum anderen vom verwendeten Donorbaustein abhängig. Beim Austausch von CPDT durch CPDTz konnte im Copolymer **PDPP8TCPDTzT (58)** das HOMO-Level deutlich abgesenkt werden, wodurch in Solarzellen mit der Grundstruktur ITO/PEDOT:PSS/Polymer:Fulleren/Ca/Al mit 0,69 V eine höhere Leerlaufspannung als für **PDPP8TCPDTT (56)** erzielt werden konnte. Die Effizienz der Solarzellen war mit $\eta = 0,46 \%$ für **58** trotzdem niedriger als mit $\eta = 1,44 \%$ für **56**, da der Kurzschlussstrom um den Faktor vier kleiner war.

Im letzten Teil der Arbeit wurde der Effekt der Kombination verschiedener Akzeptorbausteine zu alternierenden Copolymeren aus zwei Akzeptorbausteinen und CPDT als Donorbaustein (**60 - 62**) beschrieben. Die optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Copolymerer zeigten eine Verbreiterung der Absorptionsspektren, verglichen mit den entsprechenden alternierenden Copolymeren aus nur zwei Bausteinen. **PTPD8/12-CPDT-TNDIT (60)** wurde sowohl als Donor in Solarzellen mit [70]PCBM als Akzeptor als auch als Akzeptor in Solarzellen mit P3HT als Donor getestet, wobei mit dem Fulleren Effizienzen von $\eta = 0,55 \%$ und mit dem polymeren Donor von $\eta = 0,86 \%$ erreicht wurden.

4.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Imid- bzw. Lactam-basierten Donor-Akzeptor-Copolymerer eignen sich gut für den Einsatz in organischen Solarzellen. Allerdings sind noch weitere Optimierungen zur Verbesserung der Kenndaten und damit zur Erhöhung der Effizienzen notwendig.

Wie für die Thienopyrroldion-Copolymerer **PTPD8/12CPDT (47)** und **PTPD8CPDT (48)** festgestellt werden konnte, hängen Solarzellen-Kenndaten unter anderem von den

löslichkeitsvermittelnden Seitenketten ab. Darum wäre es eine mögliche Optimierungsstrategie, die Alkylseitenketten an Donor- bzw. Akzeptoreinheit systematisch bezüglich der Länge und des Verzweigungsgrades zu variieren. Eine weitere Variation bezüglich der Substitution der Akzeptorbausteine ist, wie von Lee *et al.* für Phthalimidcopolymeren vorgeschlagen, die Einführung von stark elektronenziehenden Seitengruppen am Imid-Stickstoff wie z. B. 3,4,5-Trifluorphenyl oder 3-Trifluormethylphenyl. Dies müsste theoretisch eine Verkleinerung der Bandlücke bewirken und durch die Anwesenheit des Fluors die Hydrophobie erhöhen, wodurch auch eine veränderte Morphologie erwartet werden kann.^[100]

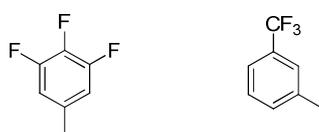


Abbildung 92: 3,4,5-Trifluorphenyl und 3-Trifluormethylphenyl als Substituenten für den Imid-Stickstoff

Außerdem ist es wünschenswert, durch eine Optimierung der Polymerisationsbedingungen höhere Molekulargewichte zu erreichen, da unter anderem für Diketopyrrolopyrrolcopolymeren bekannt ist, dass die Leistung der Solarzellen-Bauelemente stark vom Molekulargewicht der Copolymeren abhängt.^[164] Hierfür wäre die Methode der Direktarylierung eine aussichtsreiche Möglichkeit, bei der ein unsubstituiertes Arylmonomer mit einem dihalogenierten Monomer Pd(0)-katalysiert gekuppelt werden kann.^[184, 185] Dabei wird gleichzeitig die Verwendung giftiger Zinnverbindungen, wie in der Stille-Kupplung angewandt, vermieden.

Aus chemischer Sicht wäre außerdem die Kombination der Imide PhI, PyDI und TPD bzw. des Lactams DPP mit anderen Donorkomponenten wie z. B. Emeraldicen oder Naphthodithiophen möglich, um gegebenenfalls Effizienzsteigerungen in Solarzellen-Bauelementen zu erreichen.^[175; 186]

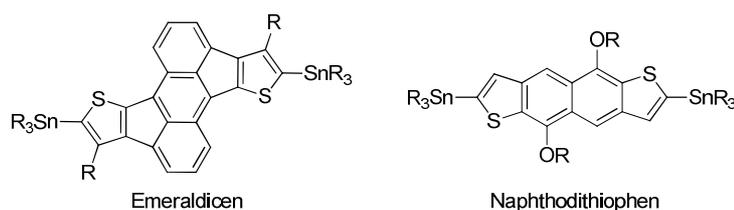


Abbildung 93: Mögliche, neue Donorbausteine für DA-Copolymeren

Für eine Optimierung der Eigenschaften der alternierenden Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen könnte das Mischungsverhältnis der beiden Akzeptorbausteine variiert werden, da bereits kleine Variationen zu starken Veränderungen der Morphologie führen könnten.

Weitere Optimierungsstrategien betreffen die Herstellung der Solarzellen. Dabei spielen viele Faktoren wie beispielsweise das verwendete Lösemittel(-gemisch), der Einsatz von Additiven oder die thermische Behandlung eine wichtige Rolle. Da keine allgemeingültigen Regeln verfasst werden können, müssen für aussichtsreiche Polymere diesbezüglich intensive Optimierungsexperimente als Testreihe durchgeführt werden.

Durch die Einführung einer dünnen Zwischenschicht aus einem konjugierten, kationischen Polyelektrolyten, z. B. Poly[3-(6-*N,N,N*-trimethylammoniumhexyl)thiophen] (P3TMAHT), zwischen aktiver Blendschicht und Metallkathode in „bulk-heterojunction“-Solarzellen mit Poly[*N*-9-heptadecanyl-2,7-carbazol-alt-5,5-(4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazol)] (PCDTBT) und PCBM konnte eine Effizienzsteigerung von 5,0 % auf 6,5 % erreicht werden.^[187] Die Einführung derartiger Polyelektrolyt-Zwischenschichten könnte auch für die in dieser Arbeit diskutierten Materialkombinationen zu einer Verbesserung der Effizienz der BHJ-Solarzellen führen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Schutzgas

Alle Reaktionen wurden, sofern notwendig, unter Argon-Schutzgas durchgeführt.

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden in den kommerziell bei den Firmen ABCR GmbH & Co. KG, Fisher Scientific GmbH oder Sigma-Aldrich Chemie GmbH erhältlichen Reinheiten eingesetzt.

Lösemittel

Die in den Reaktionen verwendeten Lösemittel wurden nach Standardvorschriften getrocknet, wenn sie nicht in absolutierter Form erhältlich waren.

Präparative Säulen-Chromatographie

Für die säulenchromatographische Reinigung wurde Kieselgel (C 60; 0,06 - 200 µm) der Firma Roth GmbH verwendet.

5.2 Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie

Avance 400 oder Avance III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker.

Mikrowellensyntheseapparatur

Initiator 2.5 der Firma Biotage mit 600 W.

Massenspektrometrie

LC-MS

MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit vorgeschalteter HPLC-Trennung (Agilent 1100 Series).

LR-MS

MICROTOF der Firma Bruker Daltonik ohne HPLC-Trennung per Flow-Inject (Agilent 1100 Series).

APLI-MS

MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit APLI-Einheit bestehend aus: APCI-Quelle Bruker Daltonik und KrF*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL.

GC-MS

GC 17A QP 5050 der Firma Shimadzu.

FD-MS

Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD, am MPI für Polymerforschung, Mainz.

IR-Spektroskopie

FT/IR-4200 der Firma Jasco, ATR-Einheit.

Gelpermeationschromatographie

Anlage für Toluol und CHCl_3 : Isokratische Pumpe G1310A, RI-Detektor G1362A, Autosampler G1329A und UV-Detektor G1314B der Firma Agilent.

Anlage für THF: Isokratische Pumpe G1310A, RI-Detektor G1362A, Autosampler G1329A und Diodenarraydetektor G1315D der Firma Agilent, Viskositätsdetektor ETA2010 der Firma PSS.

Als Säulen werden in beiden Anlagen MZ linear 5μ , $30 \times 0,8$ cm mit Vorsäule MZ $5 \times 0,8$ cm eingesetzt.

Anlage für Hochtemperatur-GPC: Waters Alliance 2000 mit RI-Detektor, 135°C , Laufmittel Trichlorbenzol, Injektvolumen: $200\ \mu\text{l}$, Säulen: PLgel Guard (Vorsäule) und PLgel MIXED-B, am MPI für Polymerforschung, Mainz.

Elementaranalyse

Vario El Cube der Firma Elementar, an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.

Dünnschichtchromatographie

Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel; Schichtdicke $0,2\ \text{mm}$; Visualisierung mittels UV-Lampe mit $\lambda = 254\ \text{nm}$.

UV/Vis-Spektroskopie

V-670 der Firma Jasco.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Cary Eclipse der Firma Varian.

UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

AC 2 Photospektrometer der Firma Riken Keiki Co, im Science-to-Business-Center der Firma Evonik, Marl.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

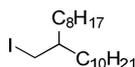
Mettler/Toledo TGA/DSC1 STAR System mit SDTA Sensor in kleinem Ofen.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Perkin Elmer DSC 7 mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min.

5.3 Vorstufen- und Monomersynthesen

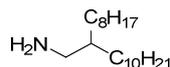
5.3.1 1-Iod-2-octyldodecan (16)^[74]



Iod (82 g, 323 mmol) wird portionsweise bei 0 °C unter starkem Rühren zu einer Lösung aus 2-Octyldodecanol (100 mL, 281 mmol), Imidazol (45,9 mL, 337 mmol) und Triphenylphosphin (88 g, 337 mmol) in 400 mL DCM gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min bei 0 °C und über Nacht bei rt gerührt. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter Na₂SO₃-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird in Hexan aufgeschlämmt und säulenchromatographisch mit Hexan über Kieselgel gereinigt. 1-Iod-2-octyldodecan (**16**) (112 g, 275 mmol, 98 %) wird als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 3,27 (d, 2 H, CH_2 , $^3J = 4,6$ Hz); 1,27 (bs, 32 H, CH_2); 1,12 (s, 1 H, CH); 0,89 (t, 6 H, CH_3 ; $^3J = 6,6$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 38,7; 34,4; 31,9; 31,8; 29,7; 29,6; 29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 26,5; 22,7; 16,8; 14,1. **GC-MS** (CI): RT = 22,5 min; m/z = 281 [M-HI]⁺.

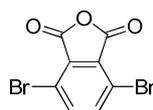
5.3.2 2-Octyldodecylamin (**17**)^[74]



1-Iod-2-octyldodecan (**16**) (40 g, 98 mmol) und Kaliumphthalimid (73 g, 392 mmol) werden in 140 mL DMF bei 40 °C für 72 h gerührt. Die Reaktionslösung wird in Pentan aufgenommen und mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel zunächst mit Hexan, dann mit CHCl_3 gereinigt. Das Zwischenprodukt wird in Ethanol aufgenommen und mit Hydrazinhydrat über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen, mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. 2-Octyldodecylamin (**17**) (24 g, 81 mmol, 83 %) wird als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 2,61 (d, 2 H, CH_2 , $^3J = 3,9$ Hz); 2,01 (t, 1 H, CH, $^3J = 7,6$ Hz); 1,44-1,14 (bm, 32 H, CH_2); 0,99 (s, 2 H, NH_2); 0,90 (m, 6 H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 45,3; 41,0; 36,1; 31,9; 31,6; 30,1; 29,7; 29,6; 29,3; 27,8; 26,8; 22,7; 14,1. **MS** (FD): m/z = 297,5 [M⁺].

5.3.3 3,6-Dibromphthalsäureanhydrid (**1**)^[102]

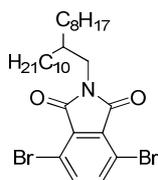


Phthalsäureanhydrid (160 g, 1,08 mol), Iod (1 g, 4,00 mmol), Brom (66,7 mL, 1,30 mol) und Oleum (30 %) (250 mL) werden bei 60 °C für 48 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird auf Eis getropft. Anschließend wird DCM zugegeben und die Suspension filtriert. Die organische Phase wird eingengt und der braune Feststoff aus

Essigsäure umkristallisiert. 3,6-Dibromphthalsäureanhydrid (**1**) (49 g, 160 mmol, 15 %) fällt dabei in Form farbloser Nadeln an. Anschließend wird bei 120 °C bei $6 \cdot 10^{-3}$ sublimiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 7,85 (s, 2 H, Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 158,9; 141,3; 131,1; 119,9. **GC-MS** (CI): RT = 8,1 min; m/z = 306.

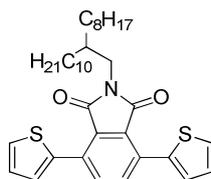
5.3.4 *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**)^[71]



Eine Lösung aus **1** (8,00 g, 26,2 mmol), **17** (8,56 g, 28,8 mmol) und Essigsäure (35 mL) wird bei 130 °C für 24 h unter Argon gerührt. Anschließend wird die Essigsäure bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , 2 % EtAc/ Hexan) gereinigt. *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**) (13,78 g, 23,5 mmol, 90 %) wird als farbloses Öl erhalten, das langsam auskristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 7,65 (s, 2 H, Ar-H); 3,57 (d, 2 H, NCH_2 , $^3J = 7,3$ Hz); 1,88 (m, 1 H, CH); 1,36-1,22 (bm, 32 H, CH_2); 0,87 (m, 6 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 165,1; 139,5; 131,1; 117,5; 42,9; 36,9; 31,9; 31,8; 29,9; 2*29,6; 29,5; 29,3; 29,2; 26,3; 22,7; 14,1. **IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2923 (s, ν CH); 2851 (s, ν CH); 1770 (w, ν C=O); 1716 (vs, ν C=O); 1451 (s); 1354 (s); 1077 (w); 629 (w). **GC-MS** (CI): RT = 16,1 min; m/z = 585.

5.3.5 Bis(2,2'-thienyl)-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)imid (**3**)

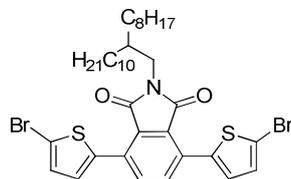


Zu einer Lösung aus *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**) (2 g, 3,42 mmol)

und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (55 mg, 0,08 mmol) in 100 mL THF wird bei 90 °C 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (3,17 g, 8,20 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 24 h bei 90 °C weitergerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Die Lösung wird mehrfach mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit 5 % EtAc in Hexan gereinigt. Bis(2,2'-thienyl)-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)-imid (**3**) (1,988 g, 3,36 mmol, 98 %) wird als gelbes Öl erhalten, welches bei 5 °C kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,77 (m, 4 H, Ar-H); 7,47 (dd, 2 H, Ar-H, $^4J = 1,1$ Hz, $^3J = 5,0$ Hz); 7,17 (dd, 2 H, Ar-H, $^3J = 3,7$ Hz, $^3J = 5,1$ Hz); 3,56 (d, 2 H, NCH_2 , $^3J = 7,4$ Hz); 1,89 (m, 1 H, CH); 1,37-1,24 (bm, 32 H, CH_2); 0,87 (m, 6 H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 167,5; 137,3; 135,8; 132,3; 130,0; 128,0; 127,7; 127,5; 42,6; 36,9; 31,9 (2*); 31,6; 30,0; 29,7; 29,6 (2*); 29,5; 29,3 (2*); 26,3; 22,7; 14,1. **IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2922 (vs, ν CH); 2851 (s, ν CH); 2345 (b); 1763 (w, ν C=O); 1706 (vs, ν C=O); 1477 (w); 1399 (s); 1363 (w); 696 (s); 633 (s). **MS** (FD): $m/z = 588,2$.

5.3.6 Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)imid (**4**)

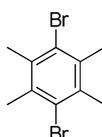


Bis(2,2'-thienyl)-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)-imid (**3**) (1,9 g, 3,21 mmol) und *N*-Bromsuccinimid (1,714 g, 9,63 mmol) werden unter Lichtausschluss in 200 mL THF bei rt gerührt. Nach 3 h wird erneut NBS (1 g, 5,62 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Anschließend wird auf Eis gegossen, mit Ethylacetat versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit 2 % EtAc in Hexan über Kieselgel gereinigt. Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)-imid (**4**) (2,0 g, 2,67 mmol) wird in einer Ausbeute von 83 % erhalten. Das orange Öl kristallisiert langsam aus.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,69 (s, 2 H, Ar-H); 7,52 (d, 2 H, Ar-H, $^3J = 3,9$ Hz); 7,12 (d, 2 H, Ar-H, $^3J = 3,9$ Hz); 3,56 (d, 2 H, NCH_2 , $^3J = 7,4$ Hz); 1,87 (m, 1 H, CH); 1,34-1,23 (bm, 32 H, CH_2); 0,87 (m, 6 H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 ,

300 K): δ [ppm] = 167,3; 138,5; 135,3; 131,4; 130,6; 130,3; 127,9; 115,0; 42,7; 36,9; 31,9 (2*); 31,5; 30,0; 29,6 (2*); 29,5; 29,3 (2*); 26,3 (2*); 22,7 (2*); 14,1. **IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3128 (w); 3099 (w); 2920 (vs, ν CH); 2851 (s, ν CH); 2345 (b); 1759 (w, ν C=O); 1699 (vs, ν C=O); 1480 (s); 1462 (s); 1432 (s); 1401 (vs); 1362 (s); 1085 (w); 822 (w); 791 (w); 629 (s). **MS** (FD): m/z = 752,5.

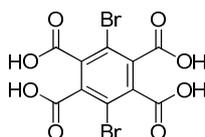
5.3.7 *p*-Dibromtetramethylbenzol (**18**)^[117]



Eine Lösung aus 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (20 g, 149 mmol) und Iod (756 mg, 2,98 mmol) in DCM (60 mL) wird unter Lichtausschluß langsam bei rt mit einer Lösung aus Brom (59,5 g, 373 mmol) in DCM (25 mL) versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung für 1 h unter Rückfluss gerührt. Zu der abgekühlten Lösung wird 2 M NaOH gegeben, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die organische Phase wird im Eisbad gekühlt, das als farblose Nadeln ausfallende Produkt **18** (25,86 g, 89 mmol, 59 %) abfiltriert und getrocknet.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 2,47 (s, 3 H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 135,0; 128,1; 22,3. **GC-MS** (CI): RT = 7,7 min; m/z = 292.

5.3.8 3,6-Dibrompyromellitsäure (**19**)^[117]

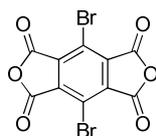


Bei 100 °C wird zu einer Lösung aus *p*-Dibromtetramethylbenzol (**18**) (10,63 g, 36,4 mmol), Pyridin (400 mL) und Wasser (60 mL) in kleinen Portionen Kaliumpermanganat (27,0 g, 171 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird nach beendeter Zugabe weitere 24 h unter Rückfluss gerührt. Von der warmen Lösung wird das entstandene MnO₂ abgetrennt, das

Filtrat vom Lösemittel befreit und der Rückstand mit Wasser (560 mL) und Natriumhydroxid (22,4 g, 560 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird auf 100 °C erwärmt, mit kleinen Portionen Kaliumpermanganat (27,0 g, 171 mmol) versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung wird vorsichtig Ethanol (30 mL) gegeben, Braunstein abfiltriert und mit HCl (5 N, 120 mL) angesäuert. Das Lösemittel wird entfernt, der Rückstand in Aceton aufgenommen und 30 min gerührt. NaCl wird abfiltriert, das Lösemittel entfernt und der Feststoff getrocknet. 3,6-Dibrompyromellitsäure (**19**) (4,51 g, 10,94 mmol, 30,0 %) wird in Form farbloser Kristalle erhalten.

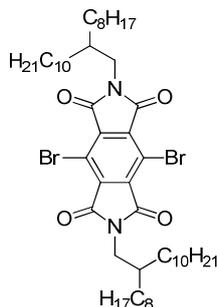
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 305 K): δ [ppm] = 165,8; 137,1; 115,0. **IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 3016 (b, ν OH); 1691 (s, ν C=O); 1218 (s, ν C=O). **MS** (FD): m/z = 393,2 [M-OH]; 375,5 [M-OH-OH].

5.3.9 3,6-Dibrompyromellitdianhydrid (**20**)^[117]



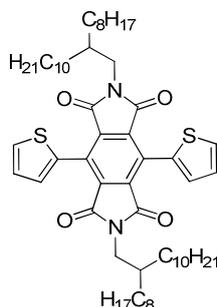
3,6-Dibrompyromellitsäure (**19**) (1,5 g, 3,6 mmol), Essigsäureanhydrid (0,70 mL, 7,4 mmol) und Essigsäure (21,68 mL, 379 mmol) werden unter Argon für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird das kristalline Produkt abfiltriert, mit kalter Essigsäure gewaschen und getrocknet. 3,6-Dibrompyromellitdianhydrid (**20**) (600 mg, 1,6 mmol) wird in 44 %iger Ausbeute erhalten.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 305 K): δ [ppm] = 165,3; 142,3; 115,4. **IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 1839 (s, C=O); 1763 (s, C=O); 1178 (s, C-O-C); 740 (s, Ringdeformation).

5.3.10 *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibromopyromellitdiimid (**21**)

Die Synthese erfolgt nach *Vorschrift 5.3.4* mit 3,6-Dibrompyromellitdianhydrid (**20**) (1,31 g, 3,48 mmol), 2-Octyldodecylamin (**17**) (2,28 g, 7,67 mmol) in 30 mL Essigsäure. Säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit 5 % EtAc/Hexan liefert 89 % *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibrompyromellitdiimid (**21**) (2,89 g, 3,09 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 3,63 (d, 4 H, NCH_2 , $^3J = 7,1$ Hz); 2,01 (m, 2 H, CH); 1,39-1,27 (bm, 64 H, CH_2); 0,89 (m, 12 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 305 K): δ [ppm] = 163,7; 136,1; 114,1; 43,3; 36,9; 31,9; 31,8; 31,5; 29,9; 29,6 (2*); 29,5; 29,3; 29,2; 26,3; 22,7; 14,1. **IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2923 (s, ν CH); 2851 (s, ν CH); 1770 (w, ν C=O); 1713 (vs, ν C=O); 1437 (w); 1397 (s); 1398 (w); 1343 (w); 754 (w). **MS** (FD): $m/z = 935,6$.

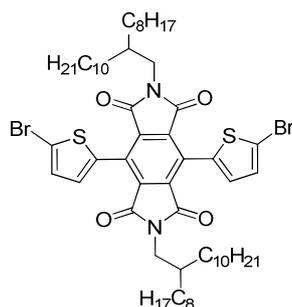
5.3.11 Bis(2,2'-thienyl)-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (**22**)

Die Synthese erfolgt analog zu *Kapitel 5.3.5* mit *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibrompyromellitdiimid (**21**) (1,0 g, 1,070 mmol), 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (0,846 mL, 2,570 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (38 mg, 0,053 mmol) in 32 mL THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit 10 % EtAc in Hexan

vorgereinigt und anschließend aus Hexan umkristallisiert. Es können gelbe Kristalle von Bis(2,2'-thienyl)-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-diimid (**22**) in einer Ausbeute von 75 % (750 mg, 0,797 mmol) erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,65 (dd, 2 H, Ar-H, ³*J* = 8,2 Hz, ⁴*J* = 1,2 Hz); 7,29 (m, 2 H, Ar-H); 7,25 (m, 2 H, Ar-H); 3,50 (d, 4 H, NCH₂, ³*J* = 7,4 Hz); 1,84 (m, 2 H, CH); 1,33-1,25 (bm, 64 H, CH₂); 0,90 (m, 12 H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 165,1; 135,3; 130,8; 130,0; 129,9; 128,2; 126,9; 114,1; 42,9; 36,8; 31,9 (2*); 31,5; 31,4; 30,0 (2*); 29,6; 29,5 (2*); 29,3 (2*); 26,2; 22,7; 14,1. **IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2918 (vs, ν CH); 2851 (s, ν CH); 2337 (b); 1770 (w, ν C=O); 1703 (vs, ν C=O); 1399 (s); 711 (s); 629 (s). **MS** (FD): *m/z* = 937,8.

5.3.12 Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (**23**)

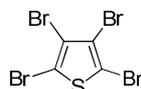


Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-diimid (**23**) wird analog zu Kapitel 5.3.6 synthetisiert. Dafür werden Bis(2,2'-thienyl)-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-diimid (**22**) (464 mg, 0,493 mmol) und NBS (175 mg, 0,986 mmol) in 50 mL DMF eingesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit 20 % Chloroform in Hexan über Kieselgel vorgereinigt, anschließend aus Hexan/EtOH umkristallisiert und mit einer Ausbeute von 44 % (238 mg, 0,217 mmol) in Form gelber Flocken erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,16 (d, 2 H, Ar-H, ³*J* = 3,8 Hz); 7,01 (d, 2 H, Ar-H, ³*J* = 3,9 Hz); 3,49 (d, 4 H, NCH₂, ³*J* = 7,4 Hz); 1,81 (m, 2 H, CH); 1,29-1,23 (bm, 64 H, CH₂); 0,87 (m, 12 H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 164,8; 135,2; 131,0; 130,7; 129,8; 129,7; 115,6; 43,1; 36,8; 31,9 (2*); 31,5; 31,4; 30,0 (2*); 29,6; 29,5 (2*); 29,3 (2*); 26,2 (2*); 22,7 (2*); 14,1. **IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2922 (vs, ν CH); 2847 (s, ν CH); 2345 (b); 1770 (w, ν C=O); 1710 (vs, ν C=O); 1399 (s); 633 (s). **MS** (FD):

m/z = 1096,7.

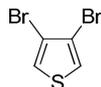
5.3.13 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**31**)^[122]



Zu einer Lösung aus Thiophen (28,3 mL, 357 mmol) in 100 mL Chloroform wird Brom (81 mL, 1569 mmol) zugetropft und das Reaktionsgemisch für 24 h unter Rückfluss gerührt. Überschüssiges Brom wird mit 2 N NaOH entfernt und das beim Abkühlen ausfallende Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**31**) (123,5 g, 309 mmol,) wird mit einer Ausbeute von 87 % als leicht bräunliche Kristalle erhalten.

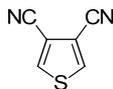
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 117,0; 110,3. GC-MS (CI): RT = 7,5 min; m/z = 400.

5.3.14 3,4-Dibromthiophen (**32**)^[122]



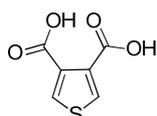
Zu 200 mL Wasser werden 65 mL Essigsäure, Zinkstaub (65 g, 994 mmol), und 2,3,4,5-Tetrabromthiophen (**31**) (65 g, 163 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren erhitzt und destilliert, bis das Destillat kein organisches Material mehr enthält. Die organische Phase wird isoliert, mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lsg. und erneut mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wird das Rohprodukt fraktioniert destilliert (3-Bromthiophen T_{Sd} = 45-94 °C/12 mmHg; 3,4-Dibromthiophen (**32**) T_{Sd} = 94-95 °C/12 mmHg). Es werden 29 % 3,4-Dibromthiophen (**32**) (11 g, 46 mmol) isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO, 305 K): δ [ppm] = 7,30 (s, 2 H, Ar-H). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, (CD₃)₂SO, 305 K): δ [ppm] = 124,3; 114,1. GC-MS (CI): RT = 8,3 min; m/z = 242.

5.3.15 3,4-Dicyanothiophen (33)^[122]

Eine Suspension aus 3,4-Dibromthiophen (**32**) (25,00 g, 103 mmol) und Kupfer(I)cyanid (41,60 g, 465 mmol) in trockenem DMF (65 mL) wird unter Argon für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird in eine Lösung aus Eisen(III)chlorid (119 g, 807 mmol) in 150 mL 2 M HCl gegeben und für 1 h bei 70 °C gerührt. Die Lösung wird mit viel DCM extrahiert, die organische Phase mit 6 M HCl, Wasser, gesättigter NaHCO₃ und Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösemittel befreit. Die erhaltenen Kristalle werden bei 110 °C/0,1 mmHg sublimiert. 3,4-Dicyanothiophen (**33**) (6,13 g, 45,7 mmol) wird mit einer Ausbeute von 44 % in Form farbloser Kristalle erhalten.

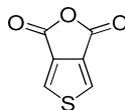
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 8,07 (s, 2 H, Ar-H). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 137,0; 113,1; 111,7. **IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3107 (s, ν CH); 2238 (s, ν C \equiv N); 2223 (s); 1163 (s); 828 (vs). **GC-MS** (CI): RT = 10,0 min; m/z = 134.

5.3.16 Thiophen-3,4-dicarbonsäure (34)^[122]

In 13 mL Ethylenglykol werden 3,4-Dicyanothiophen (**33**) (650 mg, 4,85 mmol) und Kaliumhydroxid (2,718 g, 48,40 mmol) gelöst und für 24 h bei 210 °C gerührt. Nach Abkühlen wird das Gemisch in 100 mL Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wird gekühlt, mit konz. HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösemittel befreit. Der gelbe Feststoff wird aus Wasser umkristallisiert und im HV getrocknet. Thiophen-3,4-dicarbonsäure (**34**) (585 mg, 3,40 mmol, 70 %) wird in Form farbloser Nadeln erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO, 305 K): δ [ppm] = 8,16 (s, 2 H, Ar-H). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, (CD₃)₂SO, 305 K): δ [ppm] = 164,4; 133,6; 133,5. **IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3099-2973 (b, ν OH); 1695(s, ν C=O); 1466 (s, δ C-OH); 1235 (s, ν C-O); 952 (s, δ OHO). **MS** (FD): m/z = 172,4.

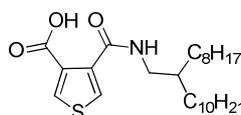
5.3.17 Thiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**35**)^[122]



Eine Lösung aus Thiophen-3,4-dicarbonsäure (**34**) (500 mg, 2,90 mmol) in 10 mL Essigsäureanhydrid wird für 24 h unter Argon bei 140 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eingengt und Thiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**35**) (224 mg, 1,45 mmol, 50 %) aus Toluol umkristallisiert.

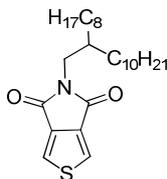
¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ [ppm] = 8,64 (s, 2 H, Ar-H). **¹³C{¹H}-NMR** (150 MHz, (CD₃)₂SO, 300 K): δ [ppm] = 156,9; 134,5; 131,4. **LC-MS** (CI): RT = 5,4 min; m/z = 154,9.

5.3.18 4-(2-Octyldodecylcarbamoyl)thiophen-3-carbonsäure (**36**)^[122]



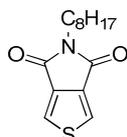
Thiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**35**) (182 mg, 1,181 mmol) und **17** (386 mg, 1,299 mmol) werden in 18 mL Toluol für 24 h unter Argon bei 130 °C gerührt. 4-(2-Octyldodecylcarbamoyl)thiophen-3-carbonsäure (**36**) wird vom Lösemittel befreit und säulenchromatographisch über Kieselgel mit 30 % EtAc in Hexan gereinigt. Das braune Öl wird mit einer Ausbeute von 85 % (498 mg, 1,103 mmol) gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 14,94 (bs, 1 H, OH); 8,44 (d, 1 H, Ar-H, ⁴J = 3,5 Hz); 7,96 (d, 1 H, Ar-H, ⁴J = 3,5 Hz); 7,07 (bs, 1 H, NH); 3,40 (m, 2 H, NCH₂); 1,66 (m, 1 H, CH); 1,32-1,25 (bm, 32 H, CH₂); 0,88 (m, 6 H, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 165,4; 163,0; 138,7; 134,0; 132,9; 130,6; 44,6; 38,0; 32,1; 32,0; 30,1; 29,8 (3*); 29,7; 29,5; 29,4; 26,8; 22,8 (2*); 14,3. **MS** (FD): m/z = 453,1.

5.3.19 5-Octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**37**)^[122]

4-(2-Octyldodecylcarbamoyl)thiophen-3-carbonsäure (**36**) (498 mg, 1,102 mmol) wird für 3 h in Thionylchlorid (0,862 mL, 11,810 mmol) bei 90 °C gerührt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei vermindertem Druck entfernt und das braune Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit 10 % EtAc in Hexan gereinigt. 5-Octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**37**) (250 mg, 0,576 mmol, 49 %) wird als braunes Öl erhalten, welches im HV langsam auskristallisiert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 7,80 (s, 2 H, Ar-H); 3,50 (d, 2 H, NCH₂, ³J = 3,5 Hz); 1,84 (m, 1 H, CH); 1,35-1,24 (bm, 32 H, CH₂); 0,87 (m, 6 H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 162,9; 136,7; 125,3; 42,8; 36,9; 31,9 (2*); 31,5; 30,0; 29,6 (2*); 29,5; 29,3 (2*); 26,3; 22,7; 22,6; 14,1. IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3091 (s, ν CH); 2916 (vs, ν CH); 2847 (s, ν CH); 1766 (s, ν C=O); 1687 (vs, ν C=O); 1523 (s); 1466 (s); 1350 (s); 1099 (s); 837 (s); 737 (s). MS (FD): m/z = 433,7.

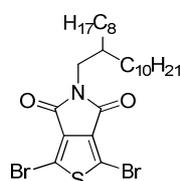
5.3.20 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**41**)^[127]

Eine Lösung aus Thiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (**35**) (2,91 g, 18,90 mmol) und Octylamin (2,69 g, 20,79 mmol) in 100 mL Toluol wird für 24 h bei 130 °C gerührt. Das Zwischenprodukt wird vom Lösemittel befreit und für 4 h in 75 mL Thionylchlorid unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit 10 % EtAc in Hexan gereinigt. 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**41**) (3,88 g, 14,62 mmol) wird mit einer Ausbeute von 77 % als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 7,80 (s, 2 H, Ar-H); 3,60 (t, 2 H,

NCH₂, ³J = 7,3 Hz); 1,64 (ψq, 2 H, CH₂, ³J = 7,3 Hz); 1,31-1,25 (bm, 10 H, CH₂); 0,86 (t, 3 H, CH₃, ³J = 7,1 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 162,8; 136,9; 125,5; 38,7; 31,9; 29,3; 28,6; 27,0; 22,8; 14,1. **IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3088 (s, ν CH); 2916 (vs, ν CH); 2847 (s, ν CH); 1770 (s); 1720 (s, ν C=O); 1687 (vs, ν C=O); 1519 (s); 1393 (s); 1362 (s); 1332 (vs); 1092 (vs); 999 (s); 848 (s); 830 (s); 740 (vs); 722 (vs); 622 (s). **GC-MS** (CI): RT = 9,2 min; m/z = 265.

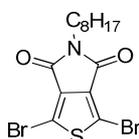
5.3.21 1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**)^[122]



5-Octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**37**) (360 mg, 0,830 mmol) wird in einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure (1,2 mL) und Trifluoressigsäure (3,9 mL) gelöst. Dazu wird NBS gegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Lösung wird mit Wasser versetzt und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, säulenchromatographisch über Kieselgel mit 5 % EtAc in Hexan gereinigt und anschließend aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert. 1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) wird mit einer Ausbeute von 56 % (276 mg, 0,467 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 3,47 (d, 2 H, NCH₂, ³J = 7,2 Hz); 1,82 (m, 1 H, CH); 1,34-1,25 (bm, 32 H, CH₂); 0,88 (m, 6 H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 160,8; 134,9; 113,0; 43,3; 32,1 (2*); 31,6; 30,1; 29,8; 26,5; 22,8 (2*); 14,3. **IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2916 (vs, ν CH); 2851 (s, ν CH); 1760 (w, ν C=O); 1691 (vs, ν C=O); 1530 (s); 1387 (s); 1350 (s); 1322 (s); 1052 (s); 952 (s); 683 (vs). **MS** (FD): m/z = 591,6.

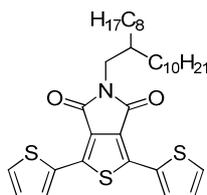
5.3.22 1,3-Dibrom-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**42**)



Synthese und Aufarbeitung erfolgen nach der Vorschrift in *Kapitel 5.3.21* mit 5-Octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**41**) (3 g, 11,30 mmol) und NBS (6 g, 33,9 mmol) in 57 mL Trifluoressigsäure und 15 mL Schwefelsäure. 3 g (7,33 mmol) 1,3-Dibrom-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**42**) werden mit einer Ausbeute von 73 % isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 3,59 (t, 2 H, NCH_2 , $^3J = 7,2$ Hz); 1,63 (ψq, 2 H, CH_2 , $^3J = 7,2$ Hz); 1,30-1,26 (bm, 10 H, CH_2); 0,87 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 6,9$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 160,5; 135,0; 113,0; 39,0; 31,9; 29,2; 28,4; 26,9; 22,8; 14,2. IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2919 (s, ν CH); 2851 (s, ν CH); 1763 (w, ν C=O); 1691 (vs, ν C=O); 1538 (s); 1374 (s); 1324 (s); 1053 (s); 1007 (s); 946 (s); 746 (vs); 682 (vs). MS (FD): $m/z = 422,2$.

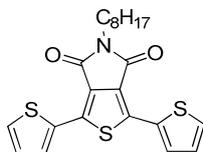
5.3.23 5-(2-Octyldodecyl)-1,3-di(thiophen-2-yl)-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**39**)



Die Synthese und Aufarbeitung erfolgt analog zu *Vorschrift 5.3.5* mit 1,3-Dibrom-5-(2-octyldodecyl)-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) (1000 mg, 1,691 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (156 mg, 0,135 mmol) und 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (1,289 mL, 4,06 mmol) in 50 mL THF. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Hexan/5 % EtAc). Das gewünschte Produkt **39** (995 mg, 1,664 mmol, 98 %) wird als gelbes Öl erhalten, welches langsam auskristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 301 K): δ [ppm] = 8,02 (dd, 2 H, Ar-H; $^3J = 3,7$ Hz, $^5J = 1,1$ Hz); 7,43 (dd, 2 H, Ar-H; $^3J = 5,1$ Hz, $^5J = 1,1$ Hz); 7,12 (dd, 2 H, Ar-H; $^3J = 5,0$ Hz, $^5J = 3,7$ Hz); 3,56 (d, 2 H, NCH_2 , $^3J = 7,4$ Hz); 1,90 (m, 1 H, CH); 1,43-1,24 (bm, 32 H, CH_2); 0,86 (m, 6 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 301 K): δ [ppm] = 163,0; 136,6; 132,7; 130,1; 128,7 (2*); 128,6; 43,1; 37,1; 32,1 (2*); 31,8; 30,1; 29,8; 29,7 (2*); 29,5 (2*); 26,5; 22,8 (2*); 14,2. IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3104 (b, ν CH); 2916 (vs, ν CH); 2851 (s, ν CH); 2341 (b); 1739 (s, ν C=O); 1691 (vs, ν C=O); 1552 (s); 1395 (s); 1357 (s); 1074 (s); 746 (s); 717 (vs); 700 (vs). MS (FD): $m/z = 596,7$.

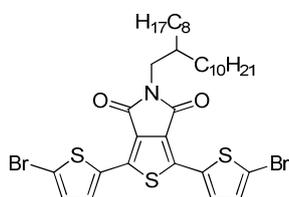
5.3.24 5-Octyl-1,3-di(thiophen-2-yl)thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (43)



1,3-Dibrom-5-octylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (**42**) (400 mg, 0,945 mmol), 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (0,694 mL, 2,106 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (55 mg, 0,047 mmol) werden in 28 mL THF analog zur *Synthesevorschrift* 5.3.5 zu 5-Octyl-1,3-di(thiophen-2-yl)-thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (**43**) (399 mg, 0,929 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit 5 % EtAc in Hexan wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten (98 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 8,02 (dd, 2 H, Ar-H; ³J = 3,7 Hz, ⁵J = 1,1 Hz); 7,43 (dd, 2 H, Ar-H; ³J = 5,1 Hz, ⁵J = 1,1 Hz); 7,12 (dd, 2 H, Ar-H; ³J = 5,1 Hz, ⁵J = 3,8 Hz); 3,65 (t, 2 H, NCH₂, ³J = 7,3 Hz); 1,68 (ψq, 2 H, CH₂, ³J = 7,3 Hz); 1,35-1,26 (bm, 10 H, CH₂); 0,86 (t, 3 H, CH₃, ³J = 7,1 Hz). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃, 300 K): δ [ppm] = 162,6; 136,5; 132,4; 129,9; 128,5; 128,4; 38,6; 31,8; 29,2; 29,1; 28,5; 27,0; 22,6; 14,1. **IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3088 (b, ν CH); 2926 (s, ν CH); 2851 (s, ν CH); 2340 (b); 1739 (s, ν C=O); 1681 (vs, ν C=O); 1546 (s); 1389 (s); 1328 (s); 1210 (s); 1089 (s); 1038 (s); 847 (s); 753 (s); 689 (vs); 621 (s). **MS** (FD): m/z = 429,3.

5.3.25 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)-thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (40)

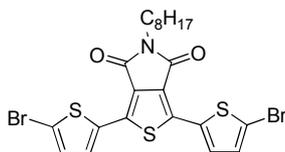


Analog zu *Vorschrift* 5.3.6 wird 5-(2-Octyldodecyl)-1,3-di(thiophen-2-yl)-thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (**39**) (700 mg, 1,17 mmol) mit NBS (521 mg, 2,93 mmol) in DMF (69 mL) dibromiert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel

mit Hexan und 5 % EtAc gereinigt und das Produkt in einer Ausbeute von 79 % (702 mg, 0,93 mmol) als gelber Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,66 (d, 2 H, Ar-H; $^3J = 4,1$ Hz); 7,07 (d, 2 H, Ar-H; $^3J = 3,9$ Hz); 3,53 (d, 2 H, NCH_2 , $^3J = 7,4$ Hz); 1,87 (m, 1 H, CH); 1,43-1,24 (bm, 32 H, CH_2); 0,87 (m, 6 H, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 162,8; 135,3; 133,9; 131,3; 129,9; 128,8; 116,9; 43,2; 37,1; 32,1 (2*); 31,7; 30,1; 29,8; 29,7 (2*); 29,5 (2*); 26,5; 22,8 (2*); 14,3. **IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2923 (vs, ν CH); 2847 (s, ν CH); 2331 (b); 1739 (s, ν C=O); 1688 (vs, ν C=O); 1560 (s); 1420 (s); 1395 (s); 1367 (s); 1064 (s); 971 (s); 782 (vs); 725 (vs); 621 (s). **MS** (FD): $m/z = 754,4$.

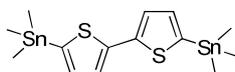
5.3.26 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-octylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (44)



1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-octylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (**43**) (377 mg, 0,642 mmol, 95 %) wird analog zu *Vorschrift* 5.3.6 aus 5-Octyl-1,3-di(thiophen-2-yl)-thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (290 mg, 0,675 mmol) und NBS (252 mg, 1,418 mmol) in 40 mL DMF synthetisiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit 5 % Ethylacetat in Hexan werden 377 mg (95 %, 0,642 mmol) eines gelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 7,65 (d, 2 H, Ar-H; $^3J = 3,9$ Hz); 7,06 (d, 2 H, Ar-H; $^3J = 3,9$ Hz); 3,63 (t, 2 H, NCH_2 , $^3J = 7,4$ Hz); 1,67 (ψ q, 2 H, CH_2 , $^3J = 7,5$ Hz); 1,37-1,26 (bm, 10 H, CH_2); 0,87 (t, 3 H, CH_3 , $^3J = 7,1$ Hz). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ [ppm] = 162,5; 135,3; 133,9; 131,3; 129,9; 128,9; 116,8; 38,9; 31,9; 29,9; 29,3; 28,6; 27,1; 22,8; 14,2. **MS** (FD): $m/z = 584,2$.

5.3.27 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (6)



Zu Bithiophen (3 g, 18,0 mmol) werden unter Argon *N,N,N',N'*-

Tetramethylethyldiamin (5,99 mL, 39,7 mmol), 10 mL trockenes *n*-Hexan und 20 mL trockenes THF gegeben und die Lösung auf -50 °C abgekühlt. Dazu wird *n*-Butyllithium (1,6 M in *n*-Hexan, 25,9 mL, 41,5 mmol) getropft und die Reaktionslösung anschließend 45 min unter Rückfluß erhitzt. Dann wird erneut auf -78 °C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (1 M in *n*-Hexan, 41,5 mL, 41,5 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe von 100 mL NH₄Cl-Lösung abgebrochen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird mehrmals in Ethanol gelöst und bei -20 °C auskristallisiert.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 305 K): δ = 7,20 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 3,4 Hz); 7,02 (d, 2 H, Ar-H, ³J = 3,1 Hz); 0,31 (s, 18 H, CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 305 K): δ = 143,1; 137,6; 136,3; 125,2; 7,7.

5.4 Polymersynthesen

5.4.1 Allgemeine Vorschriften zur Synthese alternierender DA-Copolymere

5.4.1.1 Allgemeine Vorschrift für die Stille-Kupplung unter konventioneller Wärmezufuhr

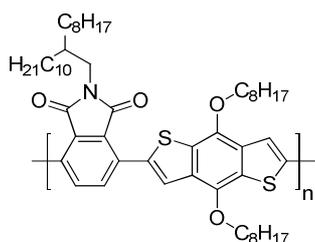
Dibromiertes und distannyliertes Monomer werden im Verhältnis 1:1 (je 1 Äquivalent) zusammen mit 0,05 Äquivalenten Palladiumkatalysator (wie z.B. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)); eventuell mit 0,085 Äquivalenten Phosphinligand) unter Inertbedingungen in Toluol und DMF gelöst und für 3 d unter Lichtausschluss bei 110 °C gerührt. Die anschließend abgekühlte Lösung wird mit 2 M HCl, ges. NaHCO₃-Lsg., ges. EDTA-Lsg. und Wasser gewaschen und vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird in wenig heißem Chloroform aufgelöst und in kaltem Methanol ausgefällt. Anschließend wird das Polymer mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton, Ethylacetat, *n*-Hexan oder Chloroform und Chlorbenzol fraktioniert. Entsprechend der Größe und Löslichkeit des jeweiligen Polymers, wird die Hauptfraktion entweder mit Ethylacetat, *n*-Hexan, Chloroform oder Chlorbenzol isoliert.

5.4.1.2 Allgemeine Vorschrift für die mikrowellenunterstützte Stille-Kupplung

Dibromiertes und distannyliertes Monomer werden im Verhältnis 1:1 zusammen mit 0,05 Äquivalenten Palladiumkatalysator (z. B. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)) und 10 Äquivalenten KF unter Inertbedingungen in Toluol und DMF gelöst und für 15 min in der Mikrowelle bei 400 W und 110 °C gerührt. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt analog zu *Vorschrift 5.4.1.1*.

5.4.2 Synthesen alternierender DA-Copolymere

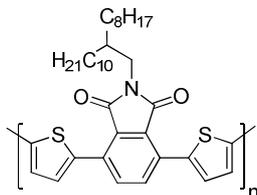
5.4.2.1 Poly{[N-(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl]} (PPhIBDT, **9**)



Das Copolymer wird entsprechend *Vorschrift 5.4.1.1* aus **2** (500 mg, 0,854 mmol), 4,8-Bis(octyloxy)-2,6-bis(trimethylstannyl)benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bis(thiophen) (**5**) (660 mg, 0,854 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (49 mg, 0,043 mmol) in 10,0 mL und 2,5 mL DMF synthetisiert. Die Hexan-Fraktion liefert das rote Polymer in 78 %iger (596 mg) Ausbeute.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,50 (bs, Ar-H); 7,94-7,20 (bm, Ar-H); 4,44 (bs, OCH₂); 3,68 (m, NCH₂); 1,98 (bs, CH₂); 1,67-1,25 (bm, CH, CH₂); 0,94-0,83 (m, CH₃). **GPC** (CHCl₃): M_n = 28100 g/mol, M_w = 51600 g/mol, PD = 1,83. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 506 λ_{max}, 399, 296. **UV** (Film) λ [nm] = 520 λ_{max}, 405, 296. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 500 nm) λ [nm] = 588. **PL** (Film, λ_{ex} = 500 nm) λ [nm] = 618. **HOMO**: -5,38 eV. **LUMO**: -2,97 eV. **E_g^{opt}**: 2,41 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 230 °C. **DSC**: 99 °C.

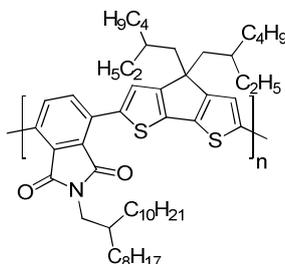
5.4.2.2 Poly{[N-(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[2,2'-bithiophen-5,5'-diyl]} (PPhITT, 10)



Nach *Vorschrift 5.4.1.2* werden *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**) (100 mg, 0,171 mmol), 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**6**) (84 mg, 0,171 mmol), KF (99 mg, 1,708 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (20 mg, 0,017 mmol) in Toluol (2 mL) und DMF (1 mL) in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. Das rote Polymer wird in einer Ausbeute von 50 % (53 mg) aus der Chlorbenzolfraktion erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,84 (bs, Ar-H); 7,34 (bs, Ar-H); 3,62 (bs, NCH₂); 1,96 (bs, CH); 1,45-1,29 (bm, CH₂); 0,89 (bs, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 167,6; 139,3; 137,3; 135,6; 135,3; 132,0; 131,8; 131,4; 128,4; 125,4; 125,2; 120,6; 43,1; 37,7; 32,2; 32,1; 30,2; 29,9; 29,8 (2*); 29,7; 29,5; 29,4; 26,7; 22,8; 14,2. **GPC** (CHCl₃): Chloroformfraktion: M_n = 7100 g/mol, M_w = 19000 g/mol, PD = 2,68. (TCB): Chlorbenzolfraktion: M_n = 66400 g/mol, M_w = 151200 g/mol, PD = 2,28. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 454. **UV** (Film) λ [nm] = 507. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 450 nm) λ [nm] = 591. **PL** (Film, λ_{ex} = 500 nm) λ [nm] = 638. **HOMO**: -5,37 eV. **LUMO**: -3,02 eV. **E_g^{opt}**: 2,35 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 360 °C. **DSC**: 228 °C.

5.4.2.3 Poly{[N-(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithien-2,6-diyl]} (PPhICPDT, 11)

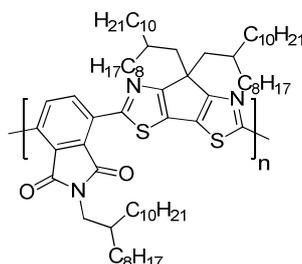


Das Polymer wird entsprechend der *Synthesevorschrift 5.4.1.1* hergestellt. Die Umsetzung von **2** (500 mg, 0,854 mmol), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4H-

cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**7**) (838 mg, 0,854 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (49 mg, 0,043 mmol) in 2 mL Toluol und 1 mL DMF liefert 74 mg (10 %) des roten Polymers aus der Ethylacetatfraktion.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,87 (m, Ar-H); 7,78 (m, Ar-H); 3,58 (s, NCH₂); 2,01-1,90 (m, CH, CH₂); 1,40-1,24 (bm, CH, CH₂); 1,05 (m, CH₂); 0,85 (s, CH₃); 0,71-0,67 (bm, CH₃); 0,68 (m, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 167,5; 159,4; 134,8; 127,7 (2*); 126,0; 125,9; 120,6; 54,9 (2*); 43,9 (2*); 35,9; 32,1; 29,8 (3*); 29,5; 29,4; 29,0; 23,0; 22,8; 14,2 (2*); 10,9 (2*). **GPC** (CHCl₃): M_n = 6300 g/mol, M_w = 8370 g/mol, PD = 1,33. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 517. **UV** (Film) λ [nm] = 524. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 520 nm) λ [nm] = 596. **PL** (Film, λ_{ex} = 530 nm) λ [nm] = 635. **HOMO**: -5,41 eV. **LUMO**: -3,23 eV. **E_g^{opt}**: 2,18 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 240 °C.

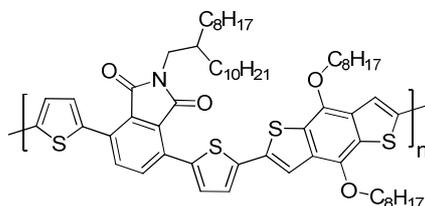
5.4.2.4 Poly{[*N*-(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl]} (PPhICPDTz, **12**)



PPhICPDTz wird durch Reaktion von *N*-(2-Octyldodecyl)-3,6-dibromphthalimid (**2**) (100 mg, 0,171 mmol), 2,5-distannyliertem 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-CPDTz (**8**) (223 mg, 0,171 mmol) und 10 mg (8,54 μmol) Pd(PPh₃)₄ in 5,0 mL Toluol und 1,3 mL DMF (1,256 mL) nach *Abschnitt 5.4.1.1* aus der Ethylacetatfraktion (40 mg, 20 %) erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,87 (s, Ar-H, 8,68 (Ar-H); 3,63 (m, NCH₂); 2,19-1,93 (m, CH, CH₂); 1,55-0,62 (bm, CH₂, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 171,9; 168,0; 160,2; 135,3; 134,1; 132,5; 126,3; 123,9; 117,0; 116,8; 116,6; 53,2; 37,3; 35,1; 34,2; 34,1; 32,2; 30,1; 30,0 (2*); 29,7 (2*); 29,6; 26,8; 26,7; 26,6; 26,5; 23,1; 23,0; 14,5. **GPC** (CHCl₃): M_n = 6600 g/mol, M_w = 9000 g/mol, PD = 1,36. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 535. **UV** (Film) λ [nm] = 537 λ_{max}, 565. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 530 nm) λ [nm] = 599. **PL** (Film, λ_{ex} = 540 nm) λ [nm] = 645. **HOMO**: -5,77 eV. **LUMO**: -3,61 eV. **E_g^{opt}**: 2,16 eV.

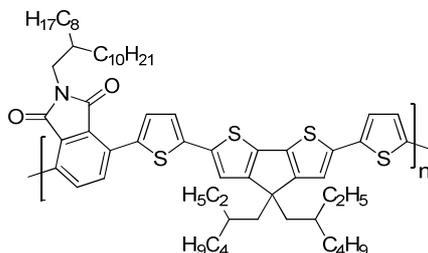
5.4.2.5 Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)-*N*-(2-octyldodecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl}} (PPhITBDTT, 13)



Analog zu 5.4.1.1 werden **4** (500 mg, 0,667 mmol), **5** (515 mg, 0,667 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (39 mg, 0,033 mmol) in 10,0 mL Toluol und 2,5 mL DMF für 3 d bei 110 °C gerührt. Die Extraktion liefert das dunkelrote Polymer aus der Chloroform-Fraktion mit einer Ausbeute von 79 % (562 mg).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,81 (bs, Ar-H); 7,58-7,18 (bm, Ar-H); 4,29 (bs, OCH₂); 3,60 (m, NCH₂); 1,92 (m, CH, CH₂); 1,61-1,26 (bm, CH₂); 0,91-0,85 (m, CH₃). **GPC** (Trichlorbenzol): M_n = 32800 g/mol, M_w = 76200 g/mol, PD = 2,32. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 480. **UV** (Film) λ [nm] = 500. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 480 nm) λ [nm] = 642. **PL** (Film, λ_{ex} = 500 nm) λ [nm] = 632. **HOMO**: -5,51 eV. **LUMO**: -3,17 eV. **E_g^{opt}**: 2,34 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 250 °C.

5.4.2.6 Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)-*N*-(2-octyldodecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl}} (PPhITCPDTT, 14)

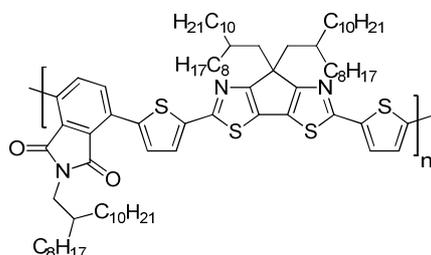


4 (500 mg, 0,667 mmol), **7** (654 mg, 0,667 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (39 mg, 0,033 mmol) werden entsprechend *Abschnitt 5.4.1.1* in 10,0 mL Toluol und 2,5 mL DMF zu **PPhITCPDTT** umgesetzt. Die Chloroformfraktion liefert 342 mg (50 %).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,71 (bm, Ar-H); 7,17 (bm, Ar-H); 7,09 (bs, Ar-H); 3,49 (bm, NCH₂); 1,82 (bm, CH); 1,29-1,16 (bm, CH₂); 0,99-0,90 (bm,

CH₂); 0,79 (bm, CH₃); 0,70 (t, CH₃, ³J = 6,9 Hz); 0,60 (t, 6 H, CH₃, ³J = 7,2 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 167,9; 159,1; 141,1; 137,0; 136,9; 136,8; 135,6; 131,8; 127,9; 123,8 (2*); 120,6; 54,4; 43,4; 37,2; 35,5; 34,4; 32,2; 31,9; 30,3; 30,0; 29,7; 29,6; 28,9; 27,7; 26,7; 23,2; 23,0; 14,6; 11,1. GPC (CHCl₃): M_n = 23900 g/mol, M_w = 33600 g/mol, PD = 1,41. UV (CHCl₃) λ [nm] = 520. UV (Film) λ [nm] = 546. PL (CHCl₃, λ_{ex} = 520 nm) λ [nm] = 609. PL (Film, λ_{ex} = 540 nm) λ [nm] = 638. HOMO: -5,82 eV. LUMO: -3,55 eV. E_g^{opt}: 2,27 eV. TGA (Argon): T_{Zersetzung} = 310 °C. DSC: 194 °C.

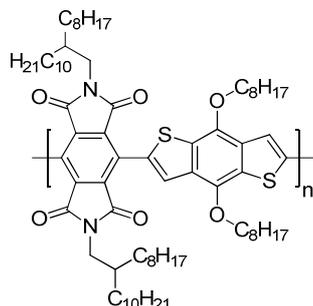
5.4.2.7 Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)-N-(2-octyldodecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazol-2,5-diyl]} (PPhITCPDTzT, 15)



4 (92 mg, 0,123 mmol), **8** (162 mg, 0,123 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (7 mg, 6,14 μmol) in 1,9 mL Toluol und 0,5 mL DMF ergeben nach *Vorschrift 5.4.1.1* und Soxhlet-Extraktion mit Chloroform 27 mg (16 %).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,90-7,74 (bm, Ar-H); 7,54 (m, Ar-H); 3,58 (m, NCH₂); 2,56-2,17 (m, CH, CH₂); 1,90 (s, CH₂); 1,35-0,95 (bm, CH₂); 0,86-0,77 (bm, CH₃). GPC (CHCl₃): M_n = 22500 g/mol, M_w = 31100 g/mol, PD = 1,38. UV (CHCl₃) λ [nm] = 491. UV (Film) λ [nm] = 505. PL (CHCl₃, λ_{ex} = 490 nm) λ [nm] = 592. HOMO: -5,56 eV. LUMO: -3,38 eV. E_g^{opt}: 2,18 eV.

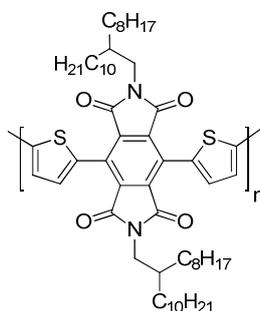
5.4.2.8 Poly{[*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-3,6-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis(thiophen)2,6-diyl]} (PPyDIBDT, 24)



N,N'-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibromopyromellitdiimid (**21**) (500 mg, 0,535 mmol), **5** (413 mg, 0,535 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (31 mg, 0,027 mmol) liefern in einer Lösung aus 10, mL Toluol und 2,5 mL nach *Kapitel 5.4.1.1* und Soxhlet-Extraktion mit EtAc 290 mg (43 %) des roten Polymers.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 305 K): δ [ppm] = 7,64 (bs, Ar-H); 4,41 (bs, OCH₂); 3,50 (bs, NCH₂); 1,89 (bm, CH); 1,81 (bm, CH₂); 1,56-1,21 (bm, CH, CH₂); 0,88 (bm, CH₃). **GPC** (CHCl₃): M_n = 14100 g/mol, M_w = 20300 g/mol, PD = 1,44. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 438, 360, 327, 293, 260 λ_{max}. **UV** (Film) λ [nm] = 459, 360, 332, 262 λ_{max}. **HOMO**: -5,57 eV. **LUMO**: -3,09 eV. **E_g^{opt}**: 2,48 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 270 °C. **DSC**: T_g = 132 °C; 201 °C.

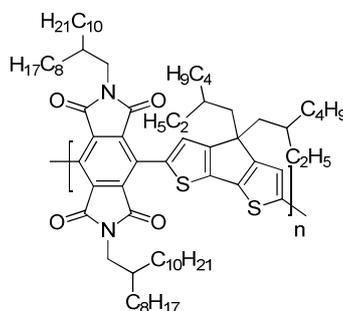
5.4.2.9 Poly{[*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-3,6-diyl]-alt-[2,2'-bithiophen-5,5'-diyl]} (PPyDITT, 25)



N,N'-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibromopyromellitdiimid (**21**) (500 mg, 0,535 mmol) und 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**6**) (263 mg, 0,535 mmol) werden mit Hilfe von Pd(PPh₃)₄ (31 mg, 0,027 mmol) in 10 mL Toluol und 2,5 mL DMF nach *Vorschrift 5.4.1.1* polymerisiert. Die Ethylacetatfraktion ergibt 300 mg (58 %) **PPyDITT**.

¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,37 (bs, Ar-H); 7,22 (bs, Ar-H); 3,50 (bs, NCH₂); 1,82 (bs, CH); 1,30-1,22 (bm, CH₂); 0,84 (m, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 165,1; 139,9; 135,5; 131,7; 130,1; 129,6; 124,4; 120,6; 43,3; 37,2; 32,2; 31,8; 31,7; 30,3; 30,0 (2*); 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 26,6 (2*); 23,0; 14,5. **GPC** (CHCl₃): M_n = 20700 g/mol, M_w = 27000 g/mol, PD = 1,30. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 425 λ_{max}, 312. **UV** (Film) λ [nm] = 450 λ_{max}, 309. **HOMO**: -5,70 eV. **LUMO**: -3,26 eV. **E_g^{opt}**: 2,44 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 390 °C. **DSC**: T_g = 127 °C; 174 °C.

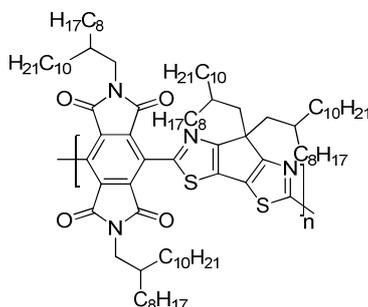
5.4.2.10 Poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-3,6-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithien-2,6-diyl]} (PPyDICPDT, 26)



Nach *Methode 5.4.1.2* werden *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibromopyromellitdiimid (**21**) (150 mg, 0,160 mmol), KF (93 mg, 1,604 mmol), Palladium(0)katalysator Pd(PPh₃)₄ (31 mg, 0,027 mmol) und 2,6-distannyliertes 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-CPDT (**7**) (157 mg, 0,160 mmol) in 2 mL Toluol und 1 mL DMF zur Reaktion gebracht. Nach Soxhlet-Extraktion mit CHCl₃ können 40 mg (21 %) rotes Polymer isoliert werden.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,17 (m, Ar-H); 3,49 (m, NCH₂); 1,98-1,11 (bm, CH, CH₂); 0,89-0,69 (bm, CH₃). **GPC** (CHCl₃): M_n = 5800 g/mol, M_w = 17900 g/mol, PD = 3,09. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 517 λ_{max}, 322. **UV** (Film) λ [nm] = 524. **HOMO**: -5,48 eV. **LUMO**: -3,08 eV. **E_g^{opt}**: 2,40 eV.

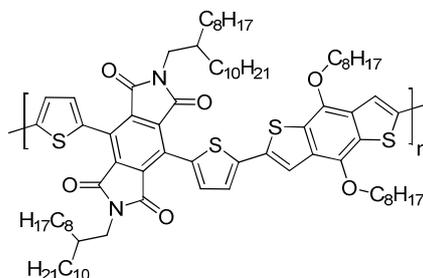
5.4.2.11 Poly{[*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-3,6-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl]} (PPyDICPDTz, 27)



Das Copolymer wird analog zu *Vorschrift 5.4.1.1* aus *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-3,6-dibromopyromellitdiimid (**21**) (200 mg, 0,214 mmol) und 7,7-Bis(2-octyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (**8**) (279 mg, 0,214 mmol) mit dem Katalysator Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (8 mg, 11 μ mol) in einem Gemisch aus 1,6 mL Toluol und 0,4 mL DMF dargestellt. Die Fraktionierung mittels Soxhlet-Extraktion liefert 176 mg (53 %) rotes Polymer aus der EtAc-Fraktion.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 3,41 (s, NCH_2); 2,16 (s, CH, CH_2); 1,73 (s, CH_2); 1,54 (s, CH_2); 1,18-0,97 (bm, CH_2); 0,80 (bm, CH_3). **GPC** (Chloroform): $M_n = 13600$ g/mol, $M_w = 21400$ g/mol, PD = 1,57. **UV** (CHCl_3) λ [nm] = 434 λ_{max} , 327. **UV** (Film) λ [nm] = 444 λ_{max} , 325. **HOMO**: -5,57 eV. **LUMO**: -3,11 eV. E_g^{opt} : 2,46 eV. **TGA** (Argon): $T_{\text{Zersetzung}} = 250$ °C.

5.4.2.12 Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-5,5'-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis(thiophene)2,6-diyl]} (PPyDITBDTT, 28)

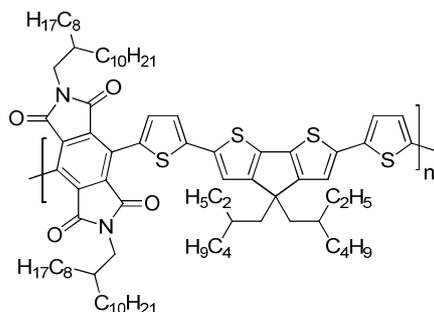


23 (100 mg, 0,091 mmol) und **5** (70,3 mg, 0,091 mmol) werden in 10 mL Toluol und 2,5 mL DMF mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mg, 5 μ mol) nach *5.4.1.1* zur

Reaktion gebracht. Extraktion mit CHCl_3 ergibt 52 mg (40 %) dunkelrotes Copolymer.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 305 K): δ [ppm] = 7,60 (bs, Ar-H); 7,56 (bs, Ar-H); 7,42 (bs, Ar-H); 7,33 (bs, Ar-H); 7,20 (bs, Ar-H); 7,15 (m, Ar-H); 6,98 (m, Ar-H); 4,29 (m, OCH_2); 3,44 (bs, NCH_2); 1,88 (bm, CH_2); 1,76 (s, CH); 1,57-1,52 (bm, CH_2); 1,38-1,16 (bm, CH_2); 0,84-0,78 (bm, CH_3). **GPC** (CHCl_3): $M_n = 15600$ g/mol, $M_w = 20800$ g/mol, $\text{PD} = 1,33$. **UV** (CHCl_3) λ [nm] = 460 λ_{max} , 385, 291. **UV** (Film) λ [nm] = 479 λ_{max} , 396, 291. **HOMO**: -4,95 eV. **LUMO**: -2,59 eV. E_g^{opt} : 2,36 eV. **TGA** (Argon): $T_{\text{Zersetzung}} = 260$ °C. **DSC**: 154 °C.

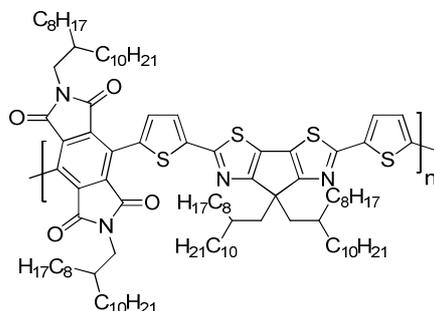
5.4.2.13 Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} (PPyDITCPDTT, 29)



PPyDITCPDTT wird nach 5.4.1.2 aus **23** (150 mg, 0,136 mmol) und **7** (134 mg, 0,136 mmol) synthetisiert. Außerdem werden dafür Kaliumfluorid (79 mg, 1,365 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (8 mg, 7 μmol) in Toluol (2 mL) und DMF (1 mL) eingesetzt. Das rote Copolymer (180 mg, 86 %) wird durch Extraktion mit Ethylacetat isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,24 (s, Ar-H); 7,17 (s, Ar-H); 7,12 (s, Ar-H); 3,50 (s, NCH_2); 1,87 (m, CH); 1,40 (s, CH_2); 1,23 (bs, CH_2); 1,10-1,01 (bm, CH_2); 0,90 (s, CH_2); 0,84 (bs, CH_3); 0,78 (m, CH_3); 0,68 (m, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 165,2; 159,1; 137,1; 136,9; 135,5; 132,0; 130,3; 122,8; 120,6; 115,6; 43,1; 36,8; 31,9 (2*); 31,5; 31,4; 30,0 (2*); 29,6; 29,5 (2*); 29,3 (2*); 26,2 (2*); 22,7 (2*); 14,1. **GPC** (CHCl_3): $M_n = 10100$ g/mol, $M_w = 14300$ g/mol, $\text{PD} = 1,42$. **UV** (CHCl_3) λ [nm] = 498 λ_{max} , 408. **UV** (Film) λ [nm] = 511 λ_{max} , 410. **HOMO**: -5,26 eV. **LUMO**: -3,06 eV. E_g^{opt} : 2,20 eV. **TGA** (Argon): $T_{\text{Zersetzung}} = 290$ °C.

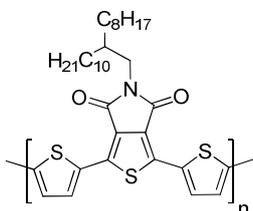
5.4.2.14 Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl]} (PPyDITCPDTzT, 30)



Nach der *allgemeinen Vorschrift 5.4.1.1* ergeben Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-pyromellit-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-diimid (**23**) (150 mg, 0,136 mmol), CPDTz (**8**) (178 mg, 0,136 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (8 mg, 7 μ mol) in 15 mL Toluol und 3,75 mL DMF nach Soxhlet-Extraktion mit EtAc 78 mg rotes **PPyDITCPDTzT** (0,046 mmol, 34 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7,56 (s, Ar-H); 7,19 (s, Ar-H); 3,43 (s, NCH_2); 2,07 (m, CH_2); 1,75 (s, CH); 1,55 (s, CH_2); 1,17-0,87 (bm, CH_2); 0,80-0,73 (bm, CH_3). **GPC** (CHCl_3): $M_n = 14800$ g/mol, $M_w = 21700$ g/mol, PD = 1,47. **UV** (CHCl_3) λ [nm] = 485. **UV** (Film) λ [nm] = 485 λ_{max} , 399. **HOMO**: -5,56 eV. **LUMO**: -3,28 eV. **E_g^{opt}** : 2,28 eV.

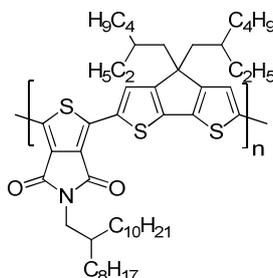
5.4.2.15 Poly{[5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[2,2'-bithiophen-5,5'-diyl]} (PTPD8/12TT, 46)



1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) (150 mg, 0,254 mmol), 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (**6**) (125 mg, 0,254 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (29 mg, 0,025 mmol) werden in 2,8 mL Toluol und 1,4 mL DMF analog zu *Vorschrift 5.4.1.2* umgesetzt. Durch Extraktion mit CHCl_3 werden 81 mg (51 %) Copolymer gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 7,90-7,76 (bm, Ar-H); 7,24-6,94 (bm, Ar-H); 3,56 (m, NCH_2); 1,93 (m, CH, CH_2); 1,40-1,25 (bm, CH_2); 0,84 (s, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 162,4; 135,1; 132,4; 131,0; 129,2; 125,7; 120,4; 43,3; 37,1 (2*); 31,9 (2*); 30,1 (2*); 30,0; 29,6; 29,2 (2*); 26,5; 22,9; 14,0. **GPC** (CHCl_3): $M_n = 9400$ g/mol, $M_w = 26900$ g/mol, PD = 2,86. **UV** (CHCl_3) λ [nm] = 453 λ_{max} , 291. **UV** (Film) λ [nm] = 460 λ_{max} , 293. **PL** (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm) λ [nm] = 597, 761. **HOMO**: -5,21 eV. **LUMO**: -3,27 eV. **E_g^{opt}** : 1,94 eV. **TGA** (Argon): $T_{\text{Zersetzung}} = 240$ °C.

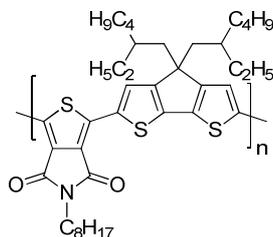
5.4.2.16 Poly{[5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]}
(PTPD8/12CPDT, 47)



Nach *Vorschrift 5.4.1.1* wird 1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) (109 mg, 0,184 mmol) mit 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**7**) (180 mg, 0,184 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (11 mg, 9,18 μmol) in 10 mL Toluol und 2,5 mL DMF umgesetzt. Die Chloroformfraktion liefert 100 mg (63 %) blaues Polymer.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7,82 (bm, Ar-H); 3,50 (m, NCH_2); 1,90 (m, CH, CH_2); 1,61 (s, CH_2); 1,32-1,18 (bm, CH_2); 0,80 (t, CH_3 , $^3J = 6,7$ Hz); 0,68-0,59 (m, CH_3). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 163,1; 160,7; 140,6; 136,5; 134,3; 128,2; 124,9; 120,6; 54,7; 43,1; 37,2; 35,6; 34,5 (2*); 32,2 (2*); 31,8; 30,4; 30,0; 29,9; 29,7; 29,6; 28,8; 27,9; 27,8; 26,6 (2*); 23,2; 23,0; 14,5; 14,4; 11,1. **GPC** (CHCl_3): $M_n = 14600$ g/mol, $M_w = 19400$ g/mol, PD = 1,33. **UV** (CHCl_3) λ [nm] = 652 λ_{max} , 603, 292. **UV** (Film) λ [nm] = 670 λ_{max} , 613, 296. **PL** (CHCl_3 , $\lambda_{\text{ex}} = 600$ nm) λ [nm] = 679, 730. **PL** (Film, $\lambda_{\text{ex}} = 600$ nm) λ [nm] = 710, 775, 822. **HOMO**: -5,32 eV. **LUMO**: -3,32 eV. **E_g^{opt}** : 2,00 eV. **TGA** (Argon): $T_{\text{Zersetzung}} = 300$ °C. **DSC**: 202 °C.

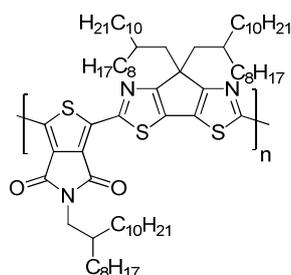
5.4.2.17 Poly{[5-octylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} (PTPD8CPDT, 48)



1,3-Dibrom-5-octylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion (**42**) (200 mg, 0,473 mmol), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**7**) (391 mg, 0,473 mmol), KF (275 mg, 4,73 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (55 mg, 0,047 mmol) in 4 mL Toluol und 1 mL DMF ergeben nach *Vorschrift 5.4.1.2* 300 mg (91 %) blaues Copolymer aus der CHCl₃-Fraktion.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,80 (bm, Ar-H); 3,66 (s, NCH₂); 2,00 (m, CH, CH₂); 1,71 (m, CH₂); 1,36-1,25 (bm, CH₂); 1,05-0,99 (bm, CH₂); 0,87 (m, CH₃); 0,74-0,59 (m, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 162,6; 160,9; 140,6; 136,5; 134,3; 128,6; 125,0 (2*); 120,6; 54,9; 43,6; 39,0; 36,1; 34,7; 32,0; 29,4; 29,3; 29,0; 28,8; 27,9; 27,3; 23,1; 22,8; 14,2; 14,1; 10,9. GPC (CHCl₃): M_n = 10000 g/mol, M_w = 13100 g/mol, PD = 1,31. UV (CHCl₃) λ [nm] = 651 λ_{max}, 603, 291. UV (Film) λ [nm] = 662 λ_{max}, 617, 293. PL (CHCl₃, λ_{ex} = 600 nm) λ [nm] = 694; 746. HOMO: -5,23 eV. LUMO: -3,21 eV. E_g^{opt}: 2,02 eV. TGA (Argon): T_{Zersetzung} = 350 °C. DSC: T_g = 159 °C; 204 °C.

5.4.2.18 Poly{[5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl]} (PTPD8/12CPDTz, 49)

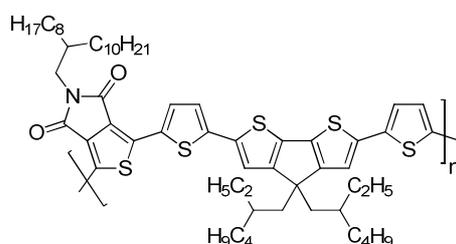


Über eine konventionelle Stille Kupplung nach *5.4.1.1* ergeben 7,7-Bis(2-

octyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (**8**) (165 mg, 0,125 mmol), 1,3-Dibrom-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) (74 mg, 0,125 mmol) und Palladium(0)-Katalysator (7 mg, 6,26 μ mol) in 7,0 mL Toluol und 1,8 mL DMF 30 mg (20 %) eines blauen Copolymers.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 3,56 (bs, NCH₂); 2,23-0,70 (bm, CH, CH₂, CH₃). **GPC** (CHCl₃): M_n = 6500 g/mol, M_w = 8700 g/mol, PD = 1,34. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 640, 596 λ_{\max} , 427. **UV** (Film) λ [nm] = 645, 597 λ_{\max} , 421. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 600 nm) λ [nm] = 660, 739. **HOMO**: -5,75 eV. **LUMO**: -3,69 eV. **E_g^{opt}**: 2,06 eV.

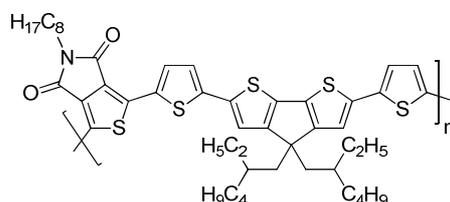
5.4.2.19 Poly{[1,3-bis(thien-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} (PTPD8/12TCPDTT, **50**)



In 2,5 mL Toluol werden 1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**40**) (100 mg, 0,132 mmol), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**7**) (137 mg, 0,132 mmol), Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (2 mg, 2,250 μ mol) und Tri-*o*-tolylphosphin (1 mg, 3,84 μ mol) nach *Vorschrift 5.4.1.1* für 3 d bei 110 °C gerührt. Die Chloroformfraktion liefert 107 mg (79 %) blaues Copolymer.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 7,86 (bm, Ar-H); 7,39-6,87 (bm, Ar-H); 3,48 (s, NCH₂); 1,85-0,63 (bm, CH, CH₂, CH₃). **GPC** (CHCl₃): M_n = 21600 g/mol, M_w = 53100 g/mol, PD = 2,46. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 647 λ_{\max} , 601, 280. **UV** (Film) λ [nm] = 636 λ_{\max} , 600, 278. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 550 nm) λ [nm] = 677. **PL** (Film, λ_{ex} = 580 nm) λ [nm] = 704. **HOMO**: -5,19 eV. **LUMO**: -3,14 eV. **E_g^{opt}**: 2,05 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 390 °C. **DSC**: T_g = 225 °C; 84 °C.

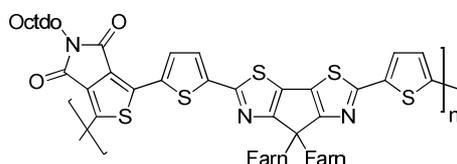
5.4.2.20 Poly{[1,3-bis(thien-2-yl)-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} (PTPD8TCPDTT, 51)



1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-octyl-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**44**) (107 mg, 0,181 mmol), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**7**) (187 mg, 0,181 mmol), Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) (2 mg, 2,250 μ mol) und Tri-*o*-tolylphosphin (1 mg, 3,84 μ mol) in 3 mL Toluol ergeben nach *Vorschrift 5.4.1.1* 30 mg (19 %) eines blauen Copolymers.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K): δ [ppm] = 7,79 (bm, Ar-H); 7,40-6,90 (bs, Ar-H); 3,57 (m, NCH_2); 1,87-0,62 (bm, CH, CH_2 , CH_3). **GPC** (CHCl_3): M_n = 8040 g/mol, M_w = 14600 g/mol, PD = 1,82. **UV** (CHCl_3) λ [nm] = 601 λ_{max} , 277. **UV** (Film) λ [nm] = 599 λ_{max} , 275. **PL** (CHCl_3 , λ_{ex} = 550 nm) λ [nm] = 660. **PL** (Film, λ_{ex} = 580 nm) λ [nm] = 703. **HOMO**: -5,14 eV. **LUMO**: -3,11 eV. **E_g^{opt}** : 2,03 eV. **TGA** (Argon): $T_{\text{Zersetzung}}$ = 300 °C. **DSC**: T_g = 82 °C; 178 °C; 259 °C.

5.4.2.21 Poly{[1,3-bis(thien-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl]} (PTPD8/12TCPDTzT, 52)

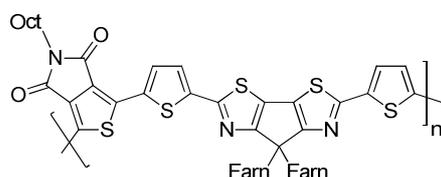


1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**40**) (100 mg, 0,132 mmol), 7,7-Bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (**45**) (164 mg, 0,132 mmol), KF (77 mg, 1,323 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (8 mg, 6,62 μ mol) liefern in einem Gemisch aus 3 mL Toluol und 0,3 mL DMF analog zu *Vorschrift 5.4.1.1* ein violette Polymer aus der Chloroformfraktion (48 mg, 30 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K): δ [ppm] = 8,65 (s, Ar-H); 8,04 (m, Ar-H);

7,49-7,09 (bm, Ar-H); 3,57 (s, NCH₂); 2,15 (m, CH₂); 1,94 (s, CH₂); 1,46-1,01 (bm, CH, CH₂); 0,85-0,78 (bm, CH₃). **GPC** (CHCl₃): M_n = 9900 g/mol, M_w = 14900 g/mol, PD = 1,50. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 560 λ_{max}, 282. **UV** (Film) λ [nm] = 638, 583 λ_{max}, 288. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 560 nm) λ [nm] = 695, 646. **HOMO**: -5,45 eV. **LUMO**: -3,41 eV. **E_g^{opt}**: 2,04 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 240 °C. **DSC**: 90 °C.

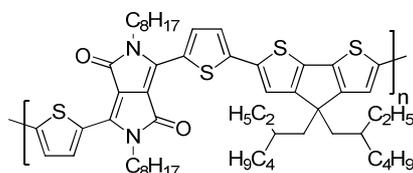
5.4.2.22 Poly{[1,3-bis(thien-2-yl)-5-octylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl]} (PTPD8TCPDTzT, 53)



1,3-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-5-octyl-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**44**) (100 mg, 0,170 mmol), 7,7-Bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-2,5-bis(tributylstannyl)-7*H*-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (**45**) (211 mg, 0,170 mmol), KF (99 mg, 1,702 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (10 mg, 8,51 μmol) liefern in einem Gemisch aus 3 mL Toluol und 0,3 mL DMF analog zu *Vorschrift 5.4.1.1* ein pinkfarbenes Copolymer (44 mg, 24 %).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,65 (s, Ar-H); 7,99 (bs, Ar-H); 7,46-7,10 (bm, Ar-H); 3,67 (s, NCH₂); 2,15 (m, CH₂); 1,72 (s, CH₂); 1,47-1,01 (bm, CH, CH₂); 0,87-0,78 (bm, CH₃). **GPC** (CHCl₃): M_n = 6580 g/mol, M_w = 8400 g/mol, PD = 1,28. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 560 λ_{max}, 279. **UV** (Film) λ [nm] = 638, 583 λ_{max}, 288. **PL** (CHCl₃, λ_{ex} = 560 nm) λ [nm] = 695, 646. **PL** (Film, λ_{ex} = 560 nm) λ [nm] = 694, 647. **HOMO**: -5,41 eV. **LUMO**: -3,37 eV. **E_g^{opt}**: 2,04 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 220 °C. **DSC**: 89 °C.

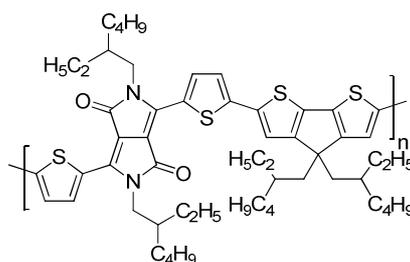
5.4.2.23 Poly{[3,6-dithien-2-yl-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} (PDPP8TCPDTT, 56)



Aus dem Reaktionsgemisch von **54** (100 mg, 0,147 mmol), **7** (144 mg, 0,147 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (8 mg, 7,33 μmol) in 10,0 mL Toluol und 2,5 mL DMF können nach 3 d bei 110 °C nach *Vorschrift 5.4.1.1* 75 mg (54 %) blaues Copolymer aus der Chloroformfraktion isoliert werden.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 354 K): δ [ppm] = 8,82 (bs, Ar-H); 7,20 (bm, Ar-H); 4,04 (s, NCH₂); 1,94 (bs, CH₂); 1,76 (bs, CH₂); 1,44-1,24 (bm, CH₂, CH); 1,05-0,98 (m, CH₂); 0,87-0,67 (m, CH₃). GPC (TCB): M_n = 18900 g/mol, M_w = 82800 g/mol, PD = 4,38. UV (CHCl₃) λ [nm] = 819, 765 λ_{max}, 428, 303. UV (Film) λ [nm] = 800 λ_{max}, 766, 430, 303. HOMO: -4,92 eV. LUMO: -3,31 eV. E_g^{opt}: 1,61 eV. TGA (Argon): T_{Zersetzung} = 360 °C DSC: 64 °C; 91 °C.

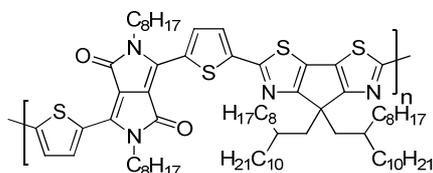
5.4.2.24 Poly{[3,6-dithien-2-yl-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]} (PDPP2/6TCPDIT, **57**)



Ein Gemisch aus 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**55**) (200 mg, 0,293 mmol), **7** (327 mg, 0,293 mmol), Pd(PPh₃)₄ (34 mg, 0,029 mmol) und KF (170 mg, 2,93 mmol) in Toluol (4 mL) und DMF (1 mL) wird im Mikrowellenreaktor analog zu *Vorschrift 5.4.1.2* umgesetzt. PDPP2/6TTCPDIT wird als grünes Polymer (115 mg, 41 %) aus der Chloroformfraktion erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,87 (bs, Ar-H); 7,40-7,12 (bm, Ar-H); 3,94 (s, NCH₂); 1,84 (bs, 4 H, CH₂); 1,53-0,60 (bm, CH₂, CH, CH₃). GPC (CHCl₃): M_n = 30100 g/mol, M_w = 75300 g/mol, PD = 2,50. UV (CHCl₃) λ [nm] = 842 λ_{max}, 814, 429, 310. UV (Film) λ [nm] = 819 λ_{max}, 753, 433, 310. HOMO: -4,94 eV. LUMO: -3,33 eV. E_g^{opt}: 1,61 eV. TGA (Argon): T_{Zersetzung} = 360 °C. DSC: T_g = 213 °C; 239 °C; 265 °C.

5.4.2.25 Poly{[3,6-dithien-2-yl-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol-2,5-diyl]}
(PDPP8TCPDTzT, 58)

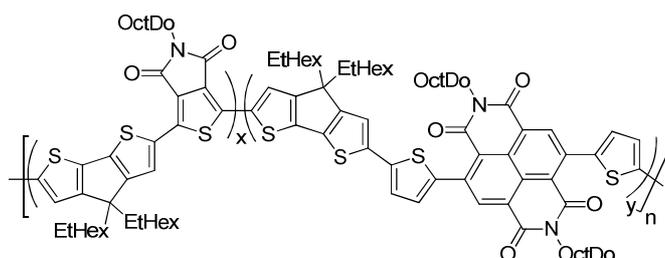


Für die Synthese von **PDPP8TTC PDTz** werden 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-dioctylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**54**) (135 mg, 0,198 mmol), CPDTz (**8**) (261 mg, 0,198 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (11 mg, 9,89 μmol) in 7,5 mL Toluol und 1,9 mL DMF analog zu *Vorschrift 5.4.1.1* umgesetzt. Das blaue Copolymer (176 mg 69 %) wird aus der Chloroformfraktion isoliert.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 8,97 (m, Ar-H); 7,61 (m, Ar-H); 4,12 (bs, NCH₂); 2,18 (m, CH₂); 1,81 (m, CH₂); 1,48-0,96 (bm, CH₂, CH); 0,89-0,68 (bm, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 173,4; 161,5; 159,2; 143,0; 139,4; 136,7 (CH Thiophen); 131,1; 129,7; 126,6 (CH Thiophen); 124,0; 109,7; 54,0; 42,7; 42,1; 35,6; 34,5 (CH); 32,1; 32,0 (2*); 30,3; 30,1; 29,9 (2*); 29,8 (3*); 29,5; 29,4; 27,1; 26,8; 22,8; 14,2 (2*); 14,1. **GPC** (Chloroform): M_n = 30500 g/mol, M_w = 45800 g/mol, PD = 1,50. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 779 λ_{max}, 719, 423, 318. **UV** (Film) λ [nm] = 819 λ_{max}, 742, 432, 313. **HOMO**: -5,28 eV. **LUMO**: -3,69 eV. **E_g^{opt}**: 1,59 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 300 °C. **DSC**: 66 °C; T_g = 183 °C; 221 °C; 242 °C.

5.4.3 Synthese alternierender DA-Copolymere aus zwei Akzeptorbausteinen

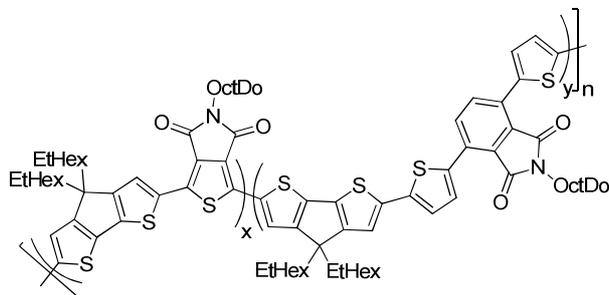
5.4.3.1 Poly{[5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-co-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]-co-[bis(thien-2-yl)-2,6-naphthalin-1,4,5,8-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid-5,5'-diyl]} (PTPD8/12-CPDT-TNDIT, **60**)



1,3-Dibrom-5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) (103 mg, 0,174 mmol), Bis-[2,2'-(5,5'-dibromthienyl)]-2,6-naphthalin-1,4,5,8-*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)diimid (**59**) (200 mg, 0,174 mmol), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (**7**) (288 mg, 0,348 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (40 mg, 0,035 mmol) in einer Mischung aus 7 mL Toluol und 1,7 mL DMF ergeben analog zu *Vorschrift 5.4.1.1* 298 mg (38 %) dunkelviolett Copolymer aus der CHCl₃-Fraktion.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,73 (s, Naph-H); 7,82 (m, Ar-H); 7,70 (m, Ar-H); 7,54 (m, Ar-H); 7,30 (s, Ar-H); 7,22 (m, Ar-H); 7,11 (s, Ar-H); 6,90 (m, Ar-H); 4,03 (s, 5,4 H, NDI-NCH₂); 3,49 (s, 2,0 H TPD-NCH₂); 1,89 (m, CH); 1,56 (s, CH₂); 1,31-1,16 (bm, CH₂); 0,95 (m, CH₃); 0,80-0,61 (m, CH₃). GPC (CHCl₃): M_n = 18300 g/mol, M_w = 28100 g/mol, PD = 1,54. UV (CHCl₃) λ [nm] = 710, 622, 560 λ_{max}, 466, 392, 269. UV (Film) λ [nm] = 741, 642, 564 λ_{max}, 456, 274. HOMO: -5,26 eV. LUMO: -3,68 eV. E_g^{opt}: 1,58 eV. TGA (Argon): T_{Zersetzung} = 220 °C. DSC: T_g = 74 °C.

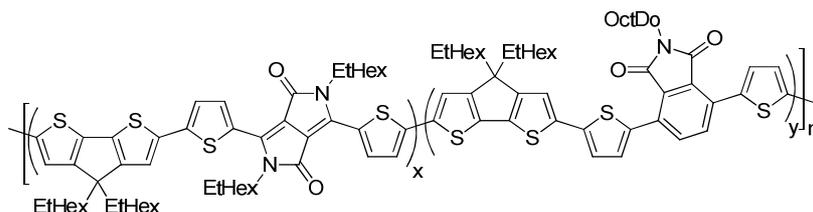
5.4.3.2 Poly{[5-(2-octyldodecyl)thieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-co-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]-co-[3,6-bis(thien-2-yl)-*N*-(2-octyldodecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]} (PTPD8/12-CPDT-TPhIT, 61)



1,3-Dibrom-5-octyldodecylthieno[3,4-*c*]pyrrol-4,6-dion (**38**) (100 mg, 1,169 mmol), Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)-imid (**4**) (127 mg, 0,169 mmol), **7** (377 mg, 0,338 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (39 mg, 0,034 mmol) werden in einer Mischung aus 7 mL Toluol und 1,7 mL DMF nach *Vorschrift 5.4.1.1* zur Reaktion gebracht. Mit der Ethylacetatfraktion werden 138 mg (22 %), mit der Chloroformfraktion 16 mg (3 %) eines dunkelvioletten Polymers isoliert.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 7,93-7,77 (bm, Ar-H); 7,23-7,10 (bm, Ar-H); 6,94 (m, Ar-H); 3,57 (m, NCH₂); 1,99-1,92 (bm, CH); 1,40-1,24 (bm, CH₂); 1,04-0,91 (bm, CH₂); 0,86 (m, CH₃); 0,75 (m, CH₃); 0,68-0,59 (bm, CH₃). GPC (CHCl₃): Ethylacetatfraktion: M_n = 9000 g/mol, M_w = 11900 g/mol, PD = 1,32. Chloroformfraktion: M_n = 23100 g/mol, M_w = 27300 g/mol, PD = 1,18. UV (CHCl₃) λ [nm] = 564 λ_{max}, 279. UV (Film) λ [nm] = 564 λ_{max}, 284. HOMO: -5,26 eV. LUMO: -3,21 eV. E_g^{opt}: 2,05 eV. TGA (Argon): T_{Zersetzung} = 300 °C. DSC: 79 °C.

5.4.3.3 Poly{[3,6-dithien-2-yl-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion-5',5''-diyl]-co-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithien-2,6-diyl]-co-[3,6-bis(thien-2-yl)-*N*-(2-octyldodecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]} (PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT, 62)



3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**55**) (100 mg, 0,147 mmol), Bis[2,2'-(5,5'-dibrom)-thienyl]-3,6-phthal-*N*-(2-octyldodecyl)-imid (**4**) (100 mg, 0,147 mmol), CPDT (**7**) (327 mg, 0,293 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (34 mg, 0,029 mmol) werden nach *Vorschrift 5.4.1.1* in 5,9 mL Toluol und 1,5 mL DMF umgesetzt und ergeben ein dunkellila Copolymer (124 mg, 22 %).

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K): δ [ppm] = 8,82 (s, Ar-H); 7,79 (m, Ar-H); 7,56 (s, Ar-H); 7,45-7,10 (bm, Ar-H); 7,01 (m, Ar-H); 6,93 (m, Ar-H); 4,02 (s, DPP-NCH₂); 3,58 (s, PhI-NCH₂); 1,93 (s, CH); 1,40-1,25 (s, CH, CH₂); 1,06-0,99 (m, CH₂); 0,92 (m, CH₃); 0,86 (m, CH₃); 0,76 (m, CH₃), 0,67 (m, CH₃). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K): δ [ppm] = 167,6; 161,9; 160,0; 159,8; 159,4; 159,2; 144,1; 143,7; 141,1; 140,8; 139,4; 138,5; 138,1; 137,2; 137,0; 136,7; 136,5; 136,3; 135,9; 135,3; 131,7; 128,2; 128,0; 124,3; 124,1; 123,9; 120,6; 120,1; 120,0; 109,1; 109,0; 54,7; 46,5; 43,8; 43,1; 39,8; 37,3; 36,0; 34,7; 32,2; 32,1; 31,0; 30,2; 29,8; 29,4; 29,0; 27,9; 27,8; 26,7; 24,4; 23,2; 23,0; 14,1; 10,9. **GPC** (THF): M_n = 15700 g/mol, M_w = 21600 g/mol, PD = 1,38. **UV** (CHCl₃) λ [nm] = 721 λ_{max}, 501. **UV** (Film) λ [nm] = 721 λ_{max}, 518. **HOMO**: -5,01 eV. **LUMO**: -3,29 eV. **E_g^{opt}**: 1,72 eV. **TGA** (Argon): T_{Zersetzung} = 350 °C. **DSC**: T_g = 90 °C.

6 Anhang

6.1 Danksagungen

Den Mitarbeitern der Routine-Analytik der BU Wuppertal möchte ich für die vielen Messungen von NMR- und MS-Proben danken.

Sebastian Kowalski, Jan von der Heyden und *Stefania Petarra* haben im Rahmen ihrer Forschungspraktika ebenfalls ihren Teil zu dieser Arbeit beigetragen.

Dr. Jan-Moritz Koenen danke ich für die Bereitstellung des BDT-Monomers, *Dr. Dietrich Breusov* und *Martin Fritsch* für die CPDTz-Monomere und *Dr. Seyfullah Yilmaz, Ines Dumsch, Anika Eckert* und *Miriam Leermann* für das CPDT-Monomer. Ebenso danke ich *Dr. Udom Asawapirom* und seinem Team vom National Nanotechnology Center (NANOTEC) Thailand für die Synthesen der DPP-Monomere.

Dem Evonik Science-to-Business-Center in Marl und besonders *Dr. Duy-Vu Pham* und *Dennis Weber* möchte ich für die Möglichkeit danken, am AC 2 Photospektrometer von Riken Keiki Co. die HOMO-Energieniveaus zu messen und für die nette Betreuung, die großzügige Ausgabe des schwarzen Tablett und die leckeren Milchkaffees.

Andreas Türk vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz danke ich für die Messung der FD-MS-Proben. *Sandra Seywald* danke ich für die Hochtemperatur-GPC-Messungen. Und *Maria Müller* von der Universität Mainz für die Messung der Elementaranalysen.

Robert Gehlhaar vom IMEC Leuven und dem EU Organic Nanomaterials for Electronics and Photonics (ONE-P) Project danke ich für den Forschungsaustausch nach Leuven (Belgien).

Dr. Julia Rauh, Markus Mingebach und *Prof. Dr. Vladimir Dyakonov* danke ich ganz herzlich für die OSC-Messungen. *Prof. Dr. Vladimir Dyakonov* sei auch herzlich für die Übernahme des Gutachterpostens gedankt. *Marcel Schubert* und *Prof. Dr. Dieter Neher*, sowie dem DFG-Schwerpunktprogramm 1355 (SPP 1355) Elementarprozesse der Organischen Photovoltaik

danke ich sehr herzlich für die Ermöglichung des Forschungsaustauschs, währenddessen ich auch selber einige Solarzellenmessungen für diese Arbeit gemeinsam mit *Daniel Dolfen* durchführen konnte.

Prof. Dr. Thomas Riedl und seinem Arbeitskreis danke ich für die Möglichkeit, die Pyromellitdiimidpolymere in OFETs zu testen, auch wenn dies erfolglos war.

Sylwia Adamczyk möchte ich herzlich für die Messung zahlreicher GPC-Proben danken. Für die Messung der anderen GPC-, TGA-, DSC- und APLI-MS-Proben möchte ich ganz herzlich *Anke Helfer* danken, ohne die kaum etwas rund laufen würde. Danke *Anke!!!*

Miriam Leermann danke ich besonders für ihre tatkräftige Unterstützung als WHF bei diversen Auftragssynthesen und Projektarbeiten und für ihren Frohsinn und Optimismus, den sie zu jeder Tageszeit und Situation verbreiten kann.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der Scherf Group und ganz ausdrücklich den aktuellen (*Nils Fröhlich, Stefan Jung, Ines Dumsch, Miriam Leermann* und *Anika Eckert*) und ehemaligen (*Ana Teresa Salvador dos Santos Marques, Christof J. Kudla, Dr. Nils Koenen, Dr. Torsten Bünnagel* und *Dr. Benjamin Souharce*) Insassen des Musiklabors, die den Laboralltag mit schlechten Witzen, guten Gesprächen, dicken Bässen und mit dem ein oder anderen Musikmarathon aufgepeppt haben. *Stefan Jung* und *Dr. Sybille Allard* danke ich außerdem für die Akkordvorkorrektur dieser Arbeit.

Dr. Michael Forster und *Dr. Sybille Allard* danke ich für die Mitnahme und Entsendung zu vielen Projekttreffen in schönen Städten, bei denen ich meine „Vortragekunst“ verbessern konnte und nette Kontakte zu anderen Doktoranden knüpfen konnte, von denen auch einige Messungen für diese Arbeit durchgeführt wurden.

Bianca Enz und *Kerstin Müller*, den „Muttis“ des Arbeitskreises, sei auch für alles gedankt!

Den Postdocs *Abhijit Patra* und *Ramkumar SG* möchte ich danken für die Einblicke in die indische Gesellschaft, Kultur und ihre Fröhlichkeit. *Martin Fritsch* danke ich für Toast Hawaii und den HOMO-Dance.

Und natürlich: Danke *Ulli* für die mittlerweile 6 Jahre in deiner Arbeitsgruppe, in der du mich schon früh als SHK aufgenommen hast. Durch die Arbeit in deiner Gruppe habe ich eine Menge tolle Städte und interessante Menschen kennengelernt, viel gelernt und eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre genießen können. Vielen Dank für alles!

Vielen Dank auch an alle Freunde und Kommilitonen, die mich in den letzten Jahren begleitet haben und hier nicht einzeln genannt werden.

Das Naphthalindiimid-Monomer wurde freundlicherweise von *Daniel Dolfen* zur Verfügung gestellt. Aber natürlich möchte ich dir nicht nur dafür danken! Ich danke dir für die jahrelange Unterstützung und den (Zusammen-)Halt, die du mir in guten und schweren Zeiten gegeben hast. Und ab jetzt nur noch downhill!!!

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie ein riesiges Dankeschön aussprechen! **Ihr** (ganz besonders natürlich *Clemens Schottler*, *Helga Biesenbach-Schottler*, *Hanna Schottler* und *Hilde Biesenbach* und *Doris Schottler*) habt mich die ganzen Jahre unterstützt und ohne euch wäre ich niemals so weit gekommen.

DANKE!!!

6.2 Abkürzungsverzeichnis

1-CN	Chlornaphthalin
APLI	atmospheric-pressure laser ionization
Ar	Aromat, aromatisch
BDPDP	Benzodipyrrolidon
BDT	4,8-Bis(alkyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]bis(thiophen)
BHJ	Bulk-heterojunction
BLA	bond length alternation
bm	breites Multiplett
BTI	Bithiophenimid
C	Carbazol
CPDT	4,4-Dialkyl-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithiophen
CPDTz	7,7-Dialkyl-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol
d	NMR-Signal Dublett
dd	NMR-Signal Dublett von Dubletts
DCB	Dichlorbenzol
DCM	Dichlormethan
DIO	1,8-Diodoktan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DPP	2,5-Dialkylpyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4(2 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion
DTP	Dithieno[3,2- <i>b</i> :2'3'- <i>d</i>]pyrrol
EDTA	Ethylenediaminetetraessigsäure
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
EG	Ethylenglykol
EtAc	Ethylacetat
EtHex	2-Ethylhexyl
Farn	3,7,11-Trimethyldodecyl
F	Fluoren
ges.	gesättigt
HAc	Essigsäure
HOMO	highest occupied molecular orbital
HV	Hochvakuum
ID	Isoindigo

ITO	Indium-Zinn-Oxid (Indium tin oxide)
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	IR-Signal medium
m	NMR-Signal Multiplett
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NDI	Naphthalindiimid
OctDo	2-Octyldodecyl
ODT	Oktandithiol
OFET	organischer Feldeffekt-Transistor
OLED	organische Leuchtdiode
OPV	organische Photovoltaik
OSC	organische Solarzelle (Organic solar cell)
Ψ_q	NMR-Signal Pseudo-Quintett
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PD	Polydispersität
PDI	Perylendiimid
PDPP2/6TCPDTT	Poly{[3,6-dithien-2-yl-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PDPP8TCPDTT	Poly{[3,6-dithien-2-yl-2,5-dioctylpyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PDPP8TCPDTzT	Poly{[3,6-dithien-2-yl-2,5-dioctylpyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol-2,5-diyl]}
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)poly(styrolsulfonat)
PhI	Phthalimid
PITN	Poly(isothionaphthen)
PPhIBDT	Poly{[<i>N</i> -(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl]}
PPhICPDT	Poly{[<i>N</i> -(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PPhICPDTz	Poly{[<i>N</i> -(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol-2,5-diyl]}

PPhITBDDT	Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)- <i>N</i> -(2-octyldodecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl]}
PPhITCPDPT	Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)- <i>N</i> -(2-octyldodecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PPhITCPDTzT	Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)- <i>N</i> -(2-octyldodecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol-2,5-diyl]}
PPhITT	Poly{[<i>N</i> -(2-octyldodecyl)-phthalimid-3,6-diyl]-alt-[2,2'-bithiophen-5,5'-diyl]}
PPyDIBDT	Poly{[<i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-3,6-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen-2,6-diyl]}
PPyDICPDT	Poly{[<i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-3,6-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PPyDICPDTz	Poly{[<i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-3,6-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol-2,5-diyl]}
PPyDITBDDT	Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)- <i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-5,5'-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :3,4- <i>b</i>]bis(thiophen)2,6-diyl]}
PPyDITCPDPT	Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)- <i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PPyDITCPDTzT	Poly{[3,6-bis(thien-2-yl)- <i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octyldodecyl)-cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol-2,5-diyl]}
PPyDITT	Poly{[<i>N,N'</i> -bis(2-octyldodecyl)-pyromellitdiimid-3,6-diyl]-alt-[2,2'-bithiophen-5,5'-diyl]}
PTCBI	Bisbenzimidazo[2,1- <i>a</i> :1',2- <i>b'</i>]anthra[2,1,9- <i>def</i> :6,5,10- <i>d'e'f'</i>]diisochinolin-10,21-dion
PTDPP2/6T-CPDT-TPhIT	Poly{[3,6-dithien-2-yl-2,5-di(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4- <i>c</i>]pyrrol-1,4-dion-5,5'-diyl]-co-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -

	cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]-co-[3,6-bis(thien-2-yl)- <i>N</i> -(2-octylododecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]}
PTPD8CPDT	Poly{[5-octylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PTPD8TCPDTT	Poly{[1,3-bis(thien-2-yl)-5-octylododecylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-5,5'-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PTPD8TCPDTzT	Poly{[1,3-bis(thien-2-yl)-5-octylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-5,5'-diyl]-alt-[7,7-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol-2,5-diyl]}
PTPD8/12CPDT	Poly{[5-(2-octylododecyl)thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PTPD8/12-CPDT-TNDIT	Poly{[5-(2-octylododecyl)thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-co-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]-co-[Bis-(thien-2-yl)-2,6-naphthalin-1,4,5,8- <i>N,N'</i> -bis(2-octylododecyl)diimid-5,5'-diyl]}
PTPD8/12-CPDT-TPhIT	Poly{[5-(2-octylododecyl)thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-co-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]-co-[3,6-bis(thien-2-yl)- <i>N</i> -(2-octylododecyl)-phthalimid-5,5'-diyl]}
PTPD8/12CPDTz	Poly{[5-(2-octylododecyl)thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[7,7-bis(2-octylododecyl)-cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol-2,5-diyl]}
PTPD8/12TCPDTT	Poly{[1,3-bis(thien-2-yl)-5-octylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-5,5-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]dithien-2,6-diyl]}
PTPD8/12TCPDTzT	Poly{[1,3-bis(thien-2-yl)-5-octylododecylthieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-5,5-diyl]-alt-[7,7-bis(3,7,11-trimethyldodecyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol-2,5-diyl]}
PTPD8/12TT	Poly{[5-(2-octylododecyl)thieno[3,4- <i>c</i>]pyrrol-4,6-dion-1,3-diyl]-alt-[2,2'-bithiophen-5,5'-diyl]}
PyDI	Pyromellitdiimid
<i>p</i> -Xyl	<i>p</i> -Xylol

rt	Raumtemperatur
RT	Retentionszeit
s	IR-Signal strong
s	NMR-Signal Singulett
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TFA	Trifluoressigsäure
Tol	Toluol
TPD	5-Alkylthieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion
vs	IR-Signal very strong

6.3 Literaturverzeichnis

- [1] IPCC 2007: Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger. In: Klimaänderung 2007: Wissenschaftliche Grundlagen. Beitrag der Arbeitsgruppe I zum Vierten Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderung (IPCC), S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor und H. L. Miller, Eds., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA. Deutsche Übersetzung durch ProClim, österreichisches Umweltbundesamt, deutsche IPCC-Koordinationsstelle, Bern/Wien/Berlin, **2007**.
- [2] Bundesgesetzblatt Jahrgang **2011** Teil I Nr. 43.
- [3] Gesetz zur Neuregelung des Rechtsrahmens für die Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien (EEG), **2011**.
- [4] Umweltbundesamt, Karte Strommix in Deutschland, <http://www.umweltbundesamt.de/energie/archiv/strommix-karte.pdf>, **10.08.2011**.
- [5] U.S. Department of Energy, "2008 Solar Technologies Market Report". *Publications (E)*. Paper 9. http://digitalcommons.library.unlv.edu/renew_pubs/9, **2010**.
- [6] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.
- [7] C. Deibel, V. Dyakonov, *Cond. Matt.* **2010**, 1.
- [8] US 7,902,049 B2, **2011**.
- [9] V. Garboushian, *Springer Series in Optical Sciences* **2007**, 130 Nr. Concentrator Photovoltaics, 253.
- [10] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovol: Res. Appl.* **2011**, 19, 84.

- [11] National Renewable Energy Laboratory (NREL) “Best Research-Cell Efficiencies” http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, **06.03.2012**.
- [12] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photonics* **2012**, 6, 153.
- [13] J. M. Koenen, A. Bilge, S. Allard, R. Alle, K. Meerholz, U. Scherf, *Org. Lett.* **2009**, 11, 2149.
- [14] Konarka Technologies Brochure Power Plastic® Trifold, http://www.konarka.com/media/pdf/konarka_brochure.pdf, **25.01.2012**.
- [15] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924.
- [16] D. L. Morel, A. K. Gosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 32, 495.
- [17] A. K. Gosh and T. Feng, *J. Appl. Phys.* **1978**, 49, 5982.
- [18] M. A. Uddin, H. P. Chan, B. M. A. Rahman, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2010**, 26, 58.
- [19] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- [20] B. A. Gregg, *J. Pas. Chem. B* **2003**, 107, 4688.
- [21] L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 085205.
- [22] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58.
- [23] a) S. Y. Wang, E. I. Mayo, M. D. Perez, L. Griffe, G. D. Wei, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. , *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 233304. b) K. Schulze, M. Riede, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, K. Leo, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 074511.
- [24] C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1077.
- [25] M. Hiramoto, H. Fujiwara, *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 3781.
- [26] F. Yang, M. Shtein, S. R. Forrest, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 37.
- [27] F. S. Bates, *Science* **1991**, 251, 898.
- [28] N. Koenen, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2010**.
- [29] U. Scherf, A. Adamczyk, A. Gutacker, N. Koenen, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1059.
- [30] A. Gutacker, N. Koenen, U. Scherf, S. Adamczyk, J. Pina, S. M. Fonseca, A. J. M. Valente, R. C. Evans, J. S. de Melo, H. D. Burrows, M. Knaapila, *Polymer* **2010**, 51, 1898.
- [31] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispen, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374.

- [32] M. C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- [33] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, and N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288.
- [34] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1679.
- [35] J. Van Duren, X. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Lieuwma, A. B. Sievel, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 425.
- [36] A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. Stevenson, J. J. M. Halls, M. Inbasekaran, E. P. Woo, D. Richards, R. H. Friend, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6005.
- [37] J.-M. Nunzi, *C. R. Physique* **2002**, *3*, 523.
- [38] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [39] Y. L. Gao, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 247.
- [40] ASTM G173 - 03 (**2008**) Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances AM 1.5.
- [41] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- [42] L. Huo, Y. Zhou, Y. Li, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 925.
- [43] E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 119.
- [44] E. Wang, L. Hou, Z. Wang, S. Hellström, F. Zhang, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5240.
- [45] A. J. Moulé, 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.
- [46] A. Gadisa, W. Mammo, L. M. Andersson, S. Admassie, F. Zhang, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3836.
- [47] J. Zhang, W. Cai, F. Huang, E. Wang, C. Zhong, S. Liu, M. Wang, C. Duan, T. Yang, Y. Cao, *Macromolecules* **2011**, *44*, 894.
- [48] X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7246.
- [49] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5355.
- [50] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5065.
- [51] H. Katayama, T. F. A. de Greef, H. Kooijman, A. L. Spek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6642.

- [52] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 5., völlig überarbeitete Auflage, Hanser, München, Wien, **2002**.
- [53] U. Scherf, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1991**, 12, 489.
- [54] K. Chmil, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **1995**.
- [55] K.-H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2091.
- [56] J.-L. Bredas, G. B. Street, B. Thémans, J. M. André, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1323.
- [57] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 199, 1.
- [58] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Phenylene-Based Ladder Polymers in Design and Synthesis of Conjugated Polymers*, M. Leclerc, J.-F. Morin, 1. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2010**.
- [59] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292.
- [60] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1853.
- [61] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **2008**, 212, 1.
- [62] F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3382.
- [63] M. Pomerantz, B. Chaloner-Gill, L. O. Harding, J. J. Tseng, W. J. Pomerantz, *Synth. Mater.* **1993**, 55, 960.
- [64] M.-M. Shi, D. Deng, L. Chen, J. Ling, L. Fu, X.-L. Hu, H.-Z. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 1453.
- [65] F. A. Carey, *Organic Chemistry, fourth edition*, McGraw-Hill, Boston, **2000**.
- [66] X. Guo, F. S. Kim, S. A. Jenekhe, M. D. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7206.
- [67] J. Chen, M.-M. Shi, X.-L. Hu, M. Wang, H.-Z. Chen, *Polymer* **2010**, 51, 2897.
- [68] a) Z. Tan, E. Zhou, X. Zhan, X. Wang, Y. Li, S. Barlow, S. R. Marder, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 073309. b) E. Zhou, J. Cong, Q. Wei, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 7972. c) L. Huo, Y. Zhou, Y. Li, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1444. d) X. Zhan, Z. Tan, E. Zhou, Y. Li, R. Misra, A. Grant, B. Domercq, X.-H. Zhang, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5794. e) E. Zhou, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2362. f) E. F. Huo, Y. Zou, H.-Q. Sun, J.-L. Bai, Y. Huang, Z.-Y. Lu, Y. Liu, Q. Jiang, S.-L. Zhao, *Polym. Bull.* **2011**, 67, 843.
- [69] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 268.

- [70] a) X. Guo, M. D. Watson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333. b) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, *457*, 679. c) J. Rivnay, M. F. Toney, Y. Zheng, I. V. Kauvar, Z. Chen, V. Wagner, A. Facchetti, A. Salleo, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4359.
- [71] P. Piyakulawat, A. Keawprajak, A. Chindaduang, M. Hanusch, U. Asawapirom, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 467.
- [72] C. J. Kudla, D. Dolfen, K. J. Schottler, J.-M. Koenen, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7864.
- [73] M. Schubert, D. Dolfen, J. Frisch, S. Roland, R. Steyrleuthner, B. Stiller, Z. Chen, U. Scherf, N. Koch, A. Facchetti, D. Neher, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 369.
- [74] J. A. Letizia, M. Salata, C. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9679.
- [75] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, Y. Hu, Y.-Y. Noh, K.-J. Baeg, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1405.
- [76] a) H. Meng, F. Wudl, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1810. b) G. Sonmez, H. Meng, F. Wudl, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4923.
- [77] J. Li, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *Polym. Mater.: Sci. Eng.* **2007**, *96*, 757.
- [78] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupré, B. R. Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.
- [79] G. Griffini, J. D. Douglas, C. Piliago, T. W. Holcombe, S. Turri, J. M. J. Fréchet, J. L. Mynar, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1660.
- [80] S. Witzel, C. Ott, E. Klemm, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 889.
- [81] L. Huo, J. Hou, *Polym. Chem.* **2011**.
- [82] H. Wang, Q. Shi, Y. Lin, H. Fan, P. Cheng, X. Zhan, Y. Li, D. Zhu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4213.
- [83] X. Guo, M. D. Watson, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6711.
- [84] C. Hu, Q. Zhang, *Polym. Bull.* **2012**, DOI 10.1007/s00289-012-0704-3.
- [85] W.-K. Chan, Y. Chen, Z. Peng, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11735.
- [86] L. Bürgi, M. Turbiez, R. Pfeiffer, F. Bienewald, H.-J. Kirner, C. Winnewisser, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2217.
- [87] A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. G. R. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2240.
- [88] G. Zhang, Y. Fu, Z. Xie, Q. Zhang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1414.

- [89] W. Cui, J. Yuen, F. Wudl, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7869.
- [90] M. Caironi, M. Bird, D. Fazzi, Z. Chen, R. Di Pietro, C. Newman, A. Facchetti, H. Sirringhaus, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3371.
- [91] C. Piliago, T. W. Holcombe, J. D. Douglas, C. H. Woo, P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7595.
- [92] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, J. Ding, Y. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4250.
- [93] H.-G. Elias, *Makromoleküle Band 3 Industrielle Polymere und Synthesen*, 6., vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2001**.
- [94] R. N. Nurmukhametov, V. I. Berendyaev, L. V. Volkova, E. V. Lunina, A. M. Sergeev, *J. Appl. Spectrosc.* **2010**, *77*, 522.
- [95] T. Vlad-Bubulac, C. Hamciuc, O. Petreus, M. Bruma, *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 647.
- [96] J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2004**, 60.
- [97] F. Dierschke, J. Jacob, K. Müllen, *Synth. Met.* **2006**,
- [98] H. Xin, X. Guo, F. S. Kim, G. Ren, M. D. Watson, S. A. Jenekhe, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5303.
- [99] M. Zhang, X. Guo, Z.-G. Zhang, Y. Li, *Polymer* **2011**, *52*, 5464.
- [100] J. Y. Lee, K. W. Song, J. R. Ku, T. H. Sung, D. K. Moon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3377.
- [101] G. Zhang, Y. Fu, Q. Zhang, Z. Xie, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2596.
- [102] N. Juvalta, Patent *DE50177*, **1889**.
- [103] J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012.
- [104] A. Najari, S. Beaupré, P. Berrouard, Y. Zou, J.-R. Pouliot, C. Lepage-Pérusse, M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 718.
- [105] Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56.
- [106] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [107] U. Asawapirom, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2003**.
- [108] G.-Y. Chen, C.-M. Chiang, D. Kekuda, S.-C. Lan, C.-W. Chu, K.-H. Wie, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1669.

- [109] D. Breusov, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2011**.
- [110] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., *verbesserte und stark erweiterte Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [111] B. C. Thompson, Y.-G. Kim, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5359.
- [112] P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C. J. Brabec, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2175.
- [113] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371.
- [114] R. Giesa, U. Keller, P. Eiselt, H.-W. Schmidt, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 141.
- [115] K. H. Lee, J. C. Jung, *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 407.
- [116] a) J. K. Park, B. J. Song, D. H. Lee, Y.-B. Song, J. B. Oh, J.-S. Hong, H. K. Kim, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **2005**, *14*, 565. b) J. K. Park, D. H. Lee, B. J. Song, J. B. Oh, H. K. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *44*, 1326.
- [117] D. H. Suh, E. Y. Chung, Y.-T. Hong, K.-Y. Choi, *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, *254*, 33.
- [118] T. H. Rhee, T. Choi, E. Y. Chung, D. H. Suh, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 906.
- [119] a) H. Hopff, B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 1645. b) H. Hopff, B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 700. c) B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 1922. d) H. Hopff, B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 1287. e) B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 2747.
- [120] Q. Zheng, J. Huang, A. Sarjeant, H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14410.
- [121] A. B. Tamayo, B. Walker, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11545.
- [122] C. B. Nielsen, T. Bjørnholm, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3381.
- [123] Z. Lin, J. Bjorgaard, A. G. Yavuz, A. Iyer, M. E. Köse, *RSC Advances* **2012**, *2*, 642.
- [124] a) M. Pomerantz, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1563. b) M. Pomerantz, A. S. Amarasekara, *Synth. Met.* **2003**, *135-136*, 257.
- [125] Y. Zhang, S. K. Hau, H.-L. Yip, Y. Sun, O. Acton, A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2696.
- [126] G. Zhang, Y. Fu, Q. Zhang, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4997.
- [127] G. Zhang, Y. Fu, Z. Xie, Q. Zhang, *Polymer* **2011**, *52*, 415

- [128] X. Guo, R. P. Ortiz, Y. Zheng, M.-G. Kim, S. Zhang, Y. Hu, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13685.
- [129] X. Guo, H. Xin, F. S. Kim, A. D. T. Liyanage, S. A. Jenekhe, M. D. Watson, *Macromolecules* **2011**, *44*, 269.
- [130] E. Zhou, J. Cong, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 305.
- [131] E. Zhou, J. Cong, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2608.
- [132] D. Gendron, P.-O. Morin, P. Berrouard, N. Allard, B. R. Aïch, C. N. Garon, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7188.
- [133] a) G.-Y. Chen, Y.-H. Cheng, Y.-J. Chou, M.-S. Su, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5064. b) C.-Y. Kuo, M.-S. Su, G.-Y. Chen, C.-S. Ku, H.-Y. Lee, K.-H. Wie, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2316.
- [134] P Berrouard, F. Grenier, J.-R. Pouliot, E. Gagnon, C. Tessier, M. Leclerc, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 38.
- [135] a) A. Gadisa, W. D. Oosterbaan, K. Vandewal, J. C. Bolsée, S. Bertho, J. D'Haen, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. V. Manca, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3300. b) J. Hou, T. L. Chen, S. Zhang, L. Huo, S. Sista, Y. Yang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9217.
- [136] T. Umeyama, M. Oodoi, O. Yoshikawa, T. Sagawa, S. Yoshikawa, D. Evgenia, N. Tezuka, Y. Matano, K. Stranius, N. V. Tkachencko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12454.
- [137] Z. Li, S.-W. Tsang, X. Du, L. Scoles, G. Robertson, Y. Zhang, F. Toll, Y. Tao, J. Lu, J. Ding, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3331.
- [138] a) H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2479. b) H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2427.
- [139] G. Lange, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 106.
- [140] Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 203.
- [141] P. Sonar, G.-M. Ng, T. T. Lin, A. Dodabalapur, Z.-K. Chen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3626.
- [142] D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2395.
- [143] J. C. Bijleveld, B. P. Karsten, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1600.

- [144] A. T. Yiu, P. M. Beaujuge, O. P. Lee, C. H. Woo, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2180.
- [145] H. Bronstein, Z. Chen, R. S. Ashraf, W. Zhang, J. Du, J. R. Durrant, P. S. Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3272.
- [146] B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063.
- [147] J. Hofkens, W. Verheijen, R. Shukla, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4493.
- [148] M. Smet, B. Metten, W. Dehaen, *Tetrahedr. Lett.* **2001**, *42*, 6527.
- [149] A. B. Tamayo, X.-D. Dang, B. Walker, J. Seo, T. Kent, T.-Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 103301.
- [150] S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, H. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1343.
- [151] S.-L. Suraru, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1767.
- [152] a) A. R. Rabindranath, Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8250. b) T. Beyerlein, B. Tieke, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 182.
- [153] T. Beyerlein, B. Tieke, S. Ferero-Lenger, W. Brütting, *Synth. Met.* **2002**, *130*, 115.
- [154] D. Cao, Q. Liu, W. Zeng, S. Han, J. Peng, S. Liu, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8347.
- [155] a) Z. Qiao, D. Cao, Q. Liu, J. Weng, Z. He, S. Han, J. Peng, *Sci. China Ser. B* **2009**, *52*, 2038. b) Z. Qiao, J. Peng, Y. Jin, Q. Liu, J. Weng, Z. He, S. Han, D. Cao, *Polymer* **2010**, *51*, 1016.
- [156] N. Allard, R. B. Aïch, D. Gendron, P.-L. T. Boudreault, C. Tessier, S. Alem, S.-C. Tse, Y. Tao, M. Leclerc, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2328.
- [157] Y. Zou, D. Gendron, R. B. Aïch, Y. Tao, A. Najari, M. Leclerc, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2891.
- [158] a) Y. Zou, D. Gendron, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6361. b) R. B. Aïch, Y. Zou, M. Leclerc, Y. Tao, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 1053.
- [159] L. Huo, J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, Y. Jiang, T. L. Chen, Y. Yang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6564.
- [160] E. Zhou, S. Yawakawa, K. Tajima, C. Yang, K. Hasimoto, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4055.

- [161] T. L. Nelson, T. M. Young, J. Liu, S. P. Mishra, J. A. Belot, C. L. Balliet, A. E. Javier, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **22**, 4617.
- [162] E. Zhou, Q. Wei, S. Yamakawa, Y. Zhang, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Macromolecules* **2010**, *43*, 821.
- [163] Y. Zhu, I. Heim, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 2206.
- [164] J. C. Bijleveld, A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16616.
- [165] M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556.
- [166] a) C. Kanimozhi, P. Balraju, G. D. Sharma, S. Patil, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3095. b) C. Kanimozhi, P. Balraju, G. D. Sharma, S. Patil, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3287.
- [167] Z. Li, Y. Zhang, S.-W. Tsang, X. Du, J. Zhou, Y. Tao, J. Ding, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18002.
- [168] L. Chen, D. Deng, Y. Nan, M. Shi, P. K. L. Chan, H. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11282.
- [169] a) P. Sonar, S. P. Singh, Y. Li, M. S. Soh, A. Dodabalapur, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5409. b) J. D. Yuen, J. Fan, J. Seifert, B. Lim, R. Hufschmid, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20799. c) S. Cho, J. Lee, M. Tong, J. H. Seo, C. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1910.
- [170] J. Lee, S. Cho, J. H. Seo, P. Anant, J. Jacob, C. Yang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1504.
- [171] B. Tieke, A. R. Rabindranath, K. Zhang, Y. Zhu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 830.
- [172] a) T.-J. Ha, P. Sonar, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 253305. b) P. Sonar, S. P. Singh, E. L. Williams, Y. Li, M. S. Soh, A. Dodabalapur, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4425.
- [173] Z. Qiao, Y. Xu, S. Lin, J. Peng, D. Cao, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1544.
- [174] P.-L. T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 456.
- [175] R. Mohebbi, J. Yuen, J. Fan, C. Munoz, M. Wang, R. S. Shirazi, J. Seifert, F. Wudl, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4644.
- [176] L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 180.
- [177] J. C. Bijleveld, V. S. Gevaerts, D. Di Nuzzo, M. Turbiez, S. G. J. Mathijssen, D. M. de Leeuw, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E242.

-
- [178] J. Jo, D. Gendron, A. Najari, J. S. Moon, S. Cho, M. Leclerc, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 203303.
- [179] T. Rabe, M. Hopping, D. Schneider, E. Becker, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, B. S. Nehls, U. Scherf, T. Farrell, T. Riedl, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1188.
- [180] A. Zen, M. Saphinnikova, D. Neher, U. Asawapirom, U. Scherf, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 781.
- [181] X. Jiang, R. A. Register, K. A. Killeen, M. E. Thompson, F. Pschenitzka, J. C. Sturm, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2542.
- [182] P.-T. Wu, G. Ren, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3306.
- [183] X. M. He, F. Gao, G. L. Tu, D. Hasko, S. Huttner, U. Steiner, N. C. Greenham, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1302.
- [184] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 465.
- [185] P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.
- [186] S. Loser, C. J. Bruns, H. Miyauchi, R. P. Ortiz, A. Facchetti, S. I. Stupp, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8142.
- [187] J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8416.