

Neue Donor-Akzeptor-Copolymere und Polyelektrolyte auf Perylenbasis



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

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

von

Daniel Dolfen

aus Köln

Wuppertal, April 2012

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20120710-163151-4

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20120710-163151-4>]

*„Live win
dare fail
eat the dirt
and bite the nail “*

James Hetfield,
Musiker und Philosoph

Die vorliegende Arbeit wurde 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 angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Neher

Eingereicht am: 02.05.2012

Mündliche Prüfung am: 06.07.2012

Zusammenfassung

Die Erforschung organischer Solarzellen (OSC) mit Fullerenderivaten als Akzeptormaterial ist in den letzten Jahren erheblich vorangeschritten und es wurden immer wieder neue Rekorderffizienzen erreicht. Durch den Einsatz von Polymeren an Stelle von Fullerenderivaten als Akzeptorkomponente könnten weitere Fortschritte gemacht werden. Geeignete konjugierte Polymere absorbieren im sichtbaren und nahen Infrarotbereich des Spektrums und können das Sonnenspektrum besser ausnutzen. Bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen, Solarzellen nur aus Polymeren herzustellen, die mit OSCs auf Fullerenbasis konkurrieren können. Vielversprechende Kandidaten, die Probleme der all-Polymer Solarzellen zu überwinden, werden im ersten Kapitel dieser Arbeit vorgestellt. Dazu werden Naphthalin- und Perylendiimide als elektronenarme Bausteine in sogenannten Donor-Akzeptor Polymeren zusammen mit verschiedenen elektronenreichen Bausteinen eingesetzt. Literaturbekannte Polymere dieser Art zeichnen sich besonders durch hohe Elektronenleitbeweglichkeiten aus und erfüllen damit eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz als Akzeptorpolymer. Durch den Einsatz dieser Polymere in all-Polymer Solarzellen konnten Effizienzen von bis zu 1,15 % in einem „bulk-heterojunction“ Aufbau erreicht werden.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit wird ein neues Polyamin und verschiedene Polyelektrolyte vorgestellt, die aus Perylen-Einheiten im Polymerrückgrat aufgebaut sind. Sie verbinden dabei die optischen Eigenschaften von Perylen mit den physikalischen Eigenschaften von Polyelektrolyten. Das Aggregationsverhalten in Abhängigkeit von Lösungsmitteln und der Konzentration wurde untersucht und mit Hilfe von Absorptions- und Fluoreszenzspektren diskutiert. Das Polyamin wurde polymeranalog quaternisiert und sowohl in ein Polykation als auch in ein Polyzwitterion überführt. Von den neuen Polyammoniumverbindungen werden ebenfalls Aggregations- und Deaggregationsverhalten, sowie deren Solvathochromie untersucht. Ein möglicher Einsatz in Biosensoren wird diskutiert.

Abstract

All-polymer solar cells (all-PSCs) use conjugated polymers instead of fullerene derivatives as acceptor component in organic photovoltaics (OSCs). With this a couple of advantages are accompanied like absorption in the visible and near IR region of the solar spectrum and therefor enhanced light harvesting capabilities. Because in all-PSCs both materials of the bulk-heterojunction are polymers and, hence, show comparable physical characteristics better processing properties are expected. In spite of those advantages all-PSCs are far behind their fullerene counterparts in terms of efficiencies. Within the first part of this thesis novel D-A polymers which consist of naphthalene and perylene diimides as electron deficient building blocks and various electron rich building blocks are described. Since polymers with rylene diimides in the main chain exhibit high electron mobilities those polymers are promising candidates to overcome the problems of all-PSCs. The polymers described here show efficiencies up to 1,15 % in such devices.

In the second part new soluble polyamine and polyammonium salts with main-chain perylene units were synthesized. They combine the qualities of perylene as a dye with the physical properties of polyelectrolytes. The optical properties are studied with regard to aggregation and de-aggregation effects as well as their solvatochromic behavior. The polyamine is subsequently converted into cationic and zwitterionic polyelectrolytes. Their optical properties are studied as well with special attention to solvent and concentration effects as well as surfactant influences. Their potential use as biosensors is discussed.

Inhalt

1. DONOR-AKZEPTOR POLYMERE MIT NAPHTHALIN- UND PERYLENDIIMIDAKZEPTOREN..... 1

| | |
|--|----|
| 1.1. EINLEITUNG..... | 1 |
| 1.1.1. <i>All-Polymer Solarzellen</i> | 4 |
| 1.1.2. <i>Donor-Akzeptor Polymere</i> | 7 |
| 1.1.3. <i>Perylendiimid-Polymere</i> | 9 |
| 1.1.4. <i>Naphthalindiimid-Polymere</i> | 11 |
| 1.1.5. <i>Donor-Akzeptor-Zielpolymere</i> | 13 |
| 1.2. ALLGEMEINER TEIL ZU NAPHTHALIN- UND PERYLENDIIMID-POLYMEREN | 15 |
| 1.2.1. <i>Synthesekonzept</i> | 15 |
| 1.2.2. <i>Synthese der NDI Monomere</i> | 18 |
| 1.2.3. <i>Synthese des PDI-Monomers</i> | 23 |
| 1.2.4. <i>Synthese und Charakterisierung der alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymere</i> | 26 |
| 1.2.5. <i>Synthese und Charakterisierung der Donor-Akzeptor Copolymere mit statistische verteilten Akzeptor-Bausteinen</i> | 29 |
| 1.2.6. <i>Optische Eigenschaften der Copolymere</i> | 31 |
| 1.2.7. <i>Elektronische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Polymere</i> | 34 |
| 1.2.8. <i>Solarzellen-Ergebnisse</i> | 36 |
| 1.2.9. <i>Zusammenfassung</i> | 37 |
| 1.2.10. <i>Ausblick</i> | 38 |

2. POLYELEKTROLYTE AUF PERYLENBASIS..... 41

| | |
|--|----|
| 2.1. EINLEITUNG ZU POLYELEKTROLYTEN AUS PERYLEN-BAUSTEINEN | 41 |
| 2.1.1. <i>Kationen im Polymerrückgrat</i> | 43 |
| 2.1.2. <i>Konjugierte Polyelektrolyte</i> | 44 |
| 2.1.3. <i>Polyzwitterionen</i> | 47 |
| 2.1.4. <i>Aggregationseffekte des Perylens und seiner Derivate</i> | 49 |
| 2.1.5. <i>Perylen-Bausteine ohne Anhydrid- oder Imidfunktionen</i> | 51 |
| 2.2. ZIELSETZUNG..... | 53 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 2.3. | ALLGEMEINER TEIL ZU POLYELEKTROLYTEN AUF PERYLENBASIS..... | 55 |
| 2.3.1. | <i>Synthesekonzept</i> | 55 |
| 2.3.2. | <i>Synthese des Monomers B19</i> | 57 |
| 2.3.3. | <i>Polymersynthesen</i> | 65 |
| 2.3.4. | <i>Polymeranaloge Quaternisierung</i> | 68 |
| 2.3.5. | <i>Optische Eigenschaften der Monomere</i> | 69 |
| 2.3.6. | <i>Optische Eigenschaften der Polymere</i> | 71 |
| 2.4. | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK ZU POLYELEKTROLYTEN | 77 |
| 2.4.1. | <i>Zusammenfassung</i> | 77 |
| 2.4.2. | <i>Ausblick</i> | 78 |
| 3. | EXPERIMENTELLER TEIL | 81 |
| 3.1. | VERWENDETE GERÄTE..... | 81 |
| 3.2. | SYNTHEVORSCHRIFTEN | 84 |
| 3.2.1. | <i>Donor-Akzeptor Polymere mit NDI und PDI als Akzeptor</i> | 84 |
| 3.2.2. | <i>Experimenteller Teil zu den Perylenbasierten Polyelektrolyten</i> | 107 |
| 4. | LITERATUR..... | 120 |
| 5. | DANKSAGUNG | |

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| | |
|---------------|--|
| BDT | 4,8-Bis(octyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]dithiophen |
| CPDT | 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]dithiophen |
| CPDTz | 7,7-Bis(2-ethylhexyl)-7 <i>H</i> -cyclopenta[1,2- <i>d</i> :4,3- <i>d'</i>]dithiazol |
| d | Dublett |
| dba | Dibenzylidenacetone |
| DCM | Dichlormethan |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| EDTA | Ethylendiamintetraacetat |
| EE | Ethylacetat |
| <i>et al.</i> | Et alii |
| EtOH | Ethanol |
| ges. | gesättigt |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| HOMO | highest occupied molecular orbital |
| IR | Infrarotspektroskopie |
| ITO | Indiumzinnoxid |
| LbL | Layer by Layer |
| LUMO | lowest unoccupied molecular orbital |
| Lsg. | Lösung |
| m | Multipllett (NMR); medium (IR) |
| M | Molar |
| MS | Massenspektrometrie |
| NDA | Naphthalindianhydrid |
| NDI | Naphthalindiimid |
| NBS | N-Bromsuccinimid |
| OFET | Organic Field Effect Transistor |
| OLED | Organic Light Emitting Device |
| OSC | Organische Solarzellen |
| PAA | Polyacrylsäure |
| PDADMAC | Polydiallyldimethylammoniumchlorid |

| | |
|-----|------------------------------|
| PDA | Perylendianhydrid |
| PDI | Perylendiimid |
| PEI | Polyethylenimin |
| PEL | Polyelektrolyte |
| PPP | Poly- <i>para</i> -phenylen |
| PSC | Polymer Solarzellen |
| PSS | Polystyrolsulfonat |
| q | Quartett |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett (NMR); strong (IR) |
| t | Triplett |
| THF | Tetrahydrofuran |
| w | weak (IR) |

1. Donor-Akzeptor Polymere mit Naphthalin- und Perylendiimidakzeptoren

1.1. Einleitung

Die Möglichkeit, die Energie der Sonne zu nutzen, ist seit jeher die Grundlage von Leben auf der Erde. Neben der wohl bekanntesten Variante Sonnenenergie physikochemisch auf der Erde zu speichern, der natürlich entstandenen Photosynthese, gibt es seit vielen Jahren Bestrebungen auch andere, künstliche, Wege der Energiespeicherung zu finden.

Der Bereich der Photovoltaik ist dabei einer der modernsten Technologien und steht gerade in letzter Zeit durch die Energiewende in Deutschland neben anderen erneuerbaren Energien im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses.^[1]

Außer den klassischen anorganischen Materialien für Solarzellen wie z.B. Silizium oder Cadmiumtellurid gibt es auch großes Interesse, organische Materialien für die Photovoltaik einzusetzen. Ihre Stärken liegen in der Flexibilität der Materialien, ihrer einfachen Verarbeitbarkeit, der hohen Absorptionskoeffizienten und der daraus resultierenden geringen Schichtdicken. Dies führt zu niedrigeren Produktionskosten und damit zu einer schnelleren Amortisation.^[2]

Physikalisch besteht ein größerer Unterschied zwischen den organischen Solarzellen (OSCs) und ihren anorganischen Gegenstücken (IPV). Auf Grund der geringen Dielektrizitätskonstante organischer Materialien besitzen sie eine sehr hohe Exzitonenbindungsenergie. Das heißt, dass durch Lichtabsorption nicht wie in anorganischen Solarzellen freie Ladungsträger entstehen, sondern zunächst ein angeregter Zustand, ein Exziton (Elektronen-Loch-Paar) gebildet wird, das eine Bindungsenergie zwischen 0,3 und 1,0 eV besitzt.^[3] Dies bedeutet, dass weitere Energie benötigt wird um die beiden aneinander gebundenen Ladungen voneinander zu trennen.^[4] Die Triebkraft für diese Trennung kann, durch die Verwendung eines Zweischichtaufbaus, an der Grenzfläche zwischen einem Donor- und einem Akzeptormaterial freigesetzt werden. So wurde 1979 von Tang die erste organische Doppelschichtsolarzelle aus einem Phthalocyanin und einem Perylenderivat beschrieben, mit denen er eine Effizienz von 1% erreichen konnte.^[5] Donor- bzw. Akzeptormaterial bedeutet in diesem Zusammenhang, dass ein Material für den

Löchertransport und eins für den Elektronentransport sorgt.^[6] Der Lochtransport findet im Donor statt, der zuvor ein Elektron an den Akzeptor abgegeben hat. Der Akzeptor ist demnach ein elektronenleitendes Material. Entscheidend ist, dass die Ladungstrennung nur an der Grenzfläche zwischen den Materialien geschieht, obwohl der genaue Mechanismus dabei bis heute noch nicht vollständig geklärt ist. Er beruht auf der Energiedifferenz zwischen den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMO) der beiden eingesetzten Materialien.^[7]

Ein großer Erfolg war es, als Hiramoto *et al.* das Konzept der sogenannten „bulk-heterojunction“ Solarzelle einführten.^[8] Sie haben gleichzeitig das Donor- und das Akzeptormaterial auf ihr Substrat aufgedampft und so nur eine durchmischte aktive Schicht erhalten. Der Durchbruch für die „bulk-heterojunction“ Solarzelle kam aber erst, als Heeger und Friend unabhängig voneinander Solarzellen beschrieben, für die sie Donorpolymere direkt mit dem Akzeptormaterial vermischt prozessierten, ein Konzept, das bis heute von großer Bedeutung ist (Abbildung 1).^[9,10]

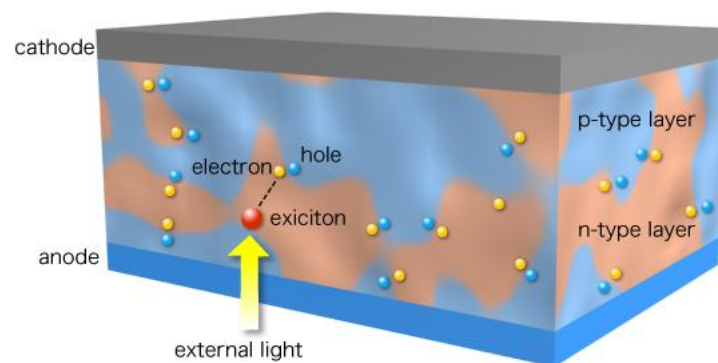


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer "bulk heterojunction" Solarzelle†

Der große Vorteil dieser Bauweise die Maximierung der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien. Da Exzitonen in organischen Materialien eine kurze Lebensdauer (<1 ps) und damit eine kurze Diffusionslänge haben (ca. 10 nm), vergrößert eine maximierte Grenzfläche die Wahrscheinlichkeit der Ladungstrennung.^[11] Im Optimalfall würden die einzelnen Materialdomänen genau die Größe der Exzitonendiffusionslänge

† Mit freundlicher Genehmigung von Adachi Laboratory, Kyushu University.

besitzen, damit jedem Exziton die Möglichkeit gegeben ist, eine Grenzfläche zu erreichen und somit in freie Ladungsträger zu zerfallen.^[12] Dabei können Exzitonen sowohl in der Schicht des Donor- als auch in der Schicht des Akzeptormaterials generiert werden. In organischen Materialien geschieht dies meist deutlich effektiver in der Donorschicht.^[13] Der Weg, wie aus Licht in einer organischen Solarzelle Energie gewonnen wird, ist in Abbildung 2 dargestellt. Dabei besteht der Vorgang grob aus vier Schritten. Im ersten Schritt wird Licht absorbiert und ein Exziton gebildet. Im zweiten Schritt diffundiert das Exziton zur Grenzfläche zwischen dem Donor- und Akzeptor-Material. Im dritten Schritt wird das Exziton in freie Ladungen getrennt und im letzten Schritt bewegen sich die freien Ladungen zu den Elektroden.^[13] Dabei können diese Prozesse wiederum in weitere kleinere Schritte unterteilt werden. Der entscheidende Schritt der Ladungstrennung wird im Folgenden genauer beschrieben. An der Grenzfläche zwischen den Materialien geht das Exziton (ii Abbildung 2) meist nicht direkt in freie Ladungsträger über, da ein Charge-Transfer-State (CT) energetisch zwischen dem Zustand des Exziton und dem der freien Ladungsträger liegt (Übergang iii). Dieser wird meist, durch überschüssige thermische Energie der Anregung, in höheren energetischen Zuständen besetzt. Deswegen kann es von ihm aus direkt zur Ladungstrennung (iv) kommen.^[14] Alternativ kommt es zur Relaxation in den Grundzustand des ersten angeregten CT-Zustands. Von da aus kann es zu einer Population des Triplettzustands (T1) des Donors kommen, falls dieser energetisch tiefer liegt als der CT-Zustand, zur Ladungsrekombination am Donor oder zur Ladungstrennung.^[15]

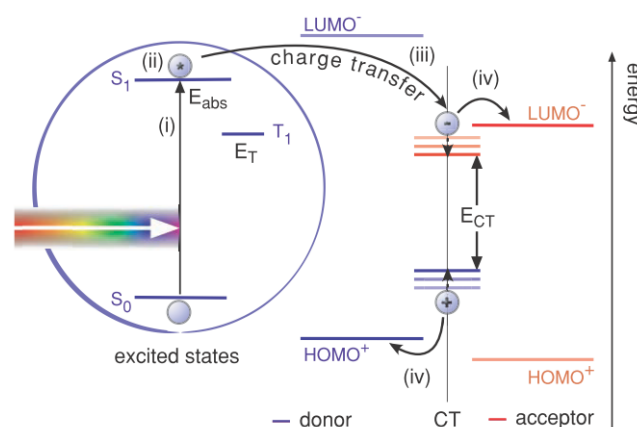


Abbildung 2: Mechanismus der Ladungstrennung in OSCs ^[16]

Die Effizienz für diese Vorgänge resultiert zu einem großen Teil aus der energetischen Lage der einzelnen Zustände zueinander. Es reicht z.B. aus wenn der CT-Zustand nur

0,1 eV tiefer, als das LUMO-Energieniveau des Donors liegt um den CT-Zustand beinahe zu 100 % zu besetzen.^[17] Allerdings wird auch Energie benötigt um den Übergang vom CT-Zustand zu freien Ladungsträgern zu erreichen. Dadurch kommt es zu der Energiedifferenz von mindestens 0,3 eV, die benötigt wird, um, ausgehend vom Exziton, die Ladungen zu trennen.

1.1.1. All-Polymer Solarzellen

Für die Erforschung organischer Solarzellen war die erstmalige Nutzung von Fulleren (C_{60}) als Akzeptormaterial ein großer Durchbruch. Es besitzt ein tief liegendes LUMO-Niveau ($E_{LUMO} \approx -3,8 \text{ eV}$ ^[18]), das den effektiven Elektronentransfer vom angeregten Donor und damit die Ladungstrennung erlaubt sowie eine hohe Stabilität, auch im geladenen Zustand.^[19] Sein dreifach entartetes LUMO erlaubt eine bis zu sechsfache Reduktion und es zeigt sehr hohe Elektronenmobilität in organischen Feldeffekttransistoren.^[20] Seine Kristallisationsneigung und schlechte Löslichkeit macht es aber weitestgehend unbrauchbar für den Einsatz in lösungsprozessierten Polymersolarzellen. Eingesetzt wird C_{60} in „small-molecule“-Solarzellen, in denen die Materialien verdampfbare kleine Moleküle sind. Die Prozessierung aus Lösung, wie für Polymere üblich, ist mit C_{60} Fulleren nicht möglich.^[21] Wudl und Hummelen gelang es, dieses Problem zu umgehen, indem sie löslichkeitsvermittelnde Gruppen an das C_{60} Fulleren anbrachten, indem sie [6,6]-Phenyl- C_{61} -butansäuremethylester (PCBM) synthetisierten (Abbildung 3).^[22]

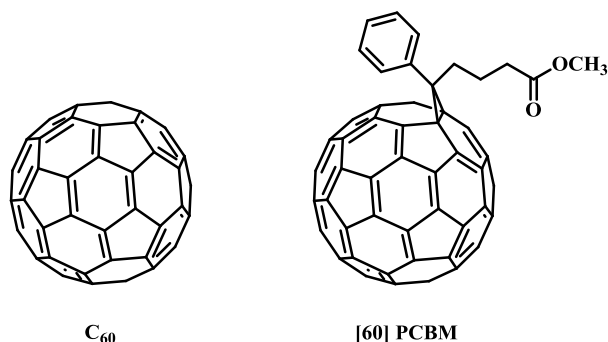


Abbildung 3: C_{60} Fulleren und [6,6]PCBM als Akzeptoren in organischen Solarzellen

PCBM ist dabei bis heute der Standardakzeptor in organischen Solarzellen und findet immer wieder Anwendung auch in hocheffizienten Zellen.^[23] Der größte Nachteil, den [6,6]PCBM mit sich bringt, ist dabei, dass es nur wenig Absorption im sichtbaren Bereich

des Lichts zeigt. Dies wird durch die hohe Symmetrie des C_{60} -Grundgerüsts verursacht und kann durch die Verwendung eines größeren homologen Fullerenes z.B. C_{70} verbessert werden, da dieses weniger Symmetrie aufweist und damit mehr Übergänge erlaubt sind.^[24,25] So wird in der bis heute effizientesten Solarzelle, deren Zusammensetzung der aktiven Schicht veröffentlicht wurde, $[C_{71}]PCBM$ als Akzeptormaterial eingesetzt. Sie weist eine Effizienz von 8,6 % auf und wurde von Dou *et al.* Anfang 2012 veröffentlicht.^[26] Weiter verbessert werden kann die Absorption durch die Verwendung von anderen Materialien als Elektronenleiter-Phase. Eine Möglichkeit ist es, ein zweites Polymer, das n-Leitereigenschaften besitzt, mit dem Donor-Material zu mischen, um zu sogenannten all-Polymer Solarzellen (all-PSC) zu gelangen. Die ersten all-PSCs gehen auf Heeger *et al.* zurück. Sie mischten dazu zwei verschiedene Arten von Poly(*p*-phenylen-vinylen) (Abbildung 4).^[27]

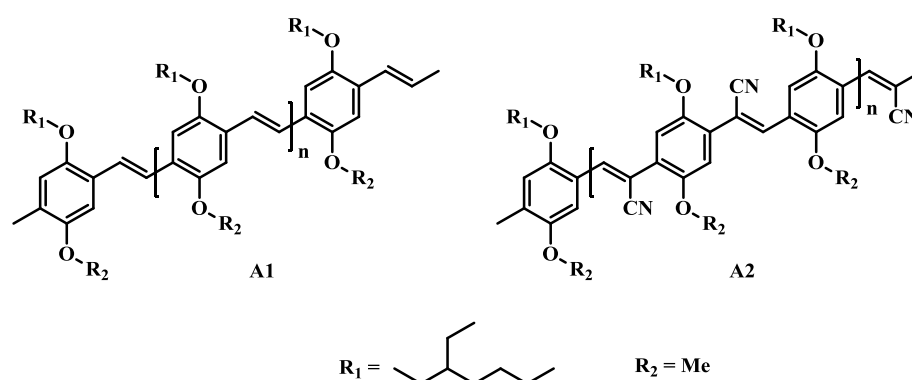


Abbildung 4: MEH-PPV und CN-PPV als Donor- und Akzeptormaterial in all-PSCs

Dabei fungiert MEH-PPV (**A1**) als Donor- und CN-PPV (**A2**) als Akzeptormaterial. Die Cyanogruppen am CN-PPV verringern die Elektronendichte am PPV und senken damit sowohl das HOMO- als auch das LUMO-Energieniveau leicht ab, so dass ein Ladungstransfer und schließlich eine Ladungstrennung in der Solarzelle möglich ist. Heeger *et al.* erreichten mit dieser Zelle eine Effizienz von 0,9 %. Heute werden trotz aller Bemühungen auf diesem Gebiet immer noch kaum effizientere all-PSCs hergestellt. Der Rekord liegt derzeit bei einer Effizienz von 2 % und wird durch eine Mischung aus einem Poly(3-(4-*n*-octyl)-phenylthiophen) (POPT) als Donor zusammen mit CN-PPV (**A2**) erreicht.^[28] Dabei wird CN-PPV hauptsächlich verwendet, weil es als guter Elektronenleiter bekannt ist. Eine Absorption zeigt es nur im blauen Bereich des sichtbaren Spektrums. Der größte Vorteil von Polymermaterialien als Akzeptoren, die breite Absorption, bleibt damit ungenutzt.^[29] Dabei kann die Lage der HOMO- und

LUMO-Niveaus in Polymeren gezielt gesteuert werden und an die Lage der Molekülorbitale der Donormaterialien angepasst werden.^[30] Eine Absenkung des LUMO-Energieniveaus (vgl. Abbildung 2) des Akzeptors ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Elektronenaffinität und erleichtert die Ladungstrennung von generierten Exzitonen. Eine zu starke Absenkung ist nicht wünschenswert, da sonst die maximale Spannung, die die Solarzelle liefert, abgesenkt wird. Sie wird im Wesentlichen durch die Energiedifferenz des HOMO-Levels des Donors und des LUMO-Levels des Akzeptors bestimmt.^[31] Auf der anderen Seite muss die Stabilität des Elektronenleiters mit in Betracht gezogen werden. Dabei geht die Degradation des Polymers für gewöhnlich nicht vom Grund-, sondern vom angeregten Zustand aus. Vor allem die Oxidationsempfindlichkeit angeregter Zustände erzeugt Störstellen (trap-states), wenn die Lage des LUMO-Energieniveaus, das als Elektronenleitungsband fungiert, nicht niedrig genug ist. Unempfindlich gegen Oxidation durch Luftsauerstoff werden n-Leiter erst, wenn das LUMO-Level etwa bei -3,7 eV liegt.^[32,33]

Ein weiterer Vorteil, den Polymere mitbringen, liegt in der Verarbeitung der Materialmischungen. Eine Polymer/Polymer-Mischung kann in ihrer Viskosität und den Filmbildungseigenschaften besser eingestellt werden, als Mischungen kleiner Moleküle. Das polymere Akzeptoren in Solarzellen noch nicht zu hohen Effizienzen geführt haben, liegt vor allem an den niedrigen Strömen, die sie erzeugen. Es wird vermutet, dass die Gründe dafür unter anderem die zu hohe Durchmischung der Polymere im Film ist, die eine Rekombination anstelle von Trennung der Ladungsträger begünstigt.^[34] Außerdem zeigen viele Polymere zu geringe Mobilitäten für den Elektronentransport.^[35,36]

Materialien, denen am ehesten zugetraut wird, die Anforderungen zu erfüllen und die Probleme in all-PSCs zu lösen, sind die sogenannten Donor-Akzeptor-Polymere. Eine Kombination, mit der eine Effizienz von 1,9 % erreicht wurde, ist in Abbildung 5 dargestellt.^[37] Huck *et al.* verwendeten dazu P3HT als Donor und PF8TBT als Akzeptor und versuchten dabei, das Problem der Morphologie bei der Filmbildung durch den Einsatz einer Art Stempel zu umgehen. Dazu erzeugen sie zunächst einen Film des Donorpolymer und erzeugen durch einen Siliziumstempel eine Nanostruktur auf der Oberfläche. Danach wird das Akzeptorpolymer aus Lösung aufgebracht. Die so erstellten Zellen haben eine definierte Grenzflächenstruktur zwischen den Schichten mit einer großen Oberfläche, die zudem einfach reproduzierbar ist.

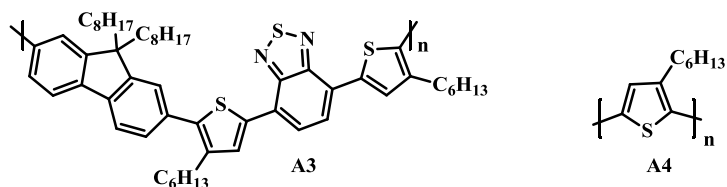


Abbildung 5: PF8TBT (A3), ein Donor-Akzeptor Polymer, das als n-Leiter in all-PSCs eingesetzt wird, und P3HT (A4), ein weit verbreitetes Donorpolymer

1.1.2. Donor-Akzeptor Polymere

Die Begriffe Donor und Akzeptor sind auf dem Gebiet der OSCs zweifach besetzt. Während Donor und Akzeptor in organischen Solarzellen für zwei verschiedene Materialien, einen p-Leiter und einen n-Leiter stehen, bedeutet es bei Donor-Akzeptor-Polymeren, dass ein Polymer alternierend aus einem elektronenreichen und einem elektronenarmen Baustein aufgebaut ist. Beispiele für solche Bausteine sind in Abbildung 6 dargestellt. Dabei werden als Donoren häufig elektronenreiche Fünfring-Heteroaromaten (z.B. Thiophene) verwendet oder kondensierte Aromaten wie Fluoren. Als Akzeptoren werden meist elektronenarme Heterocyclen, die z.B. Carbonyl- oder Imin-Substituiert sind, verwendet.

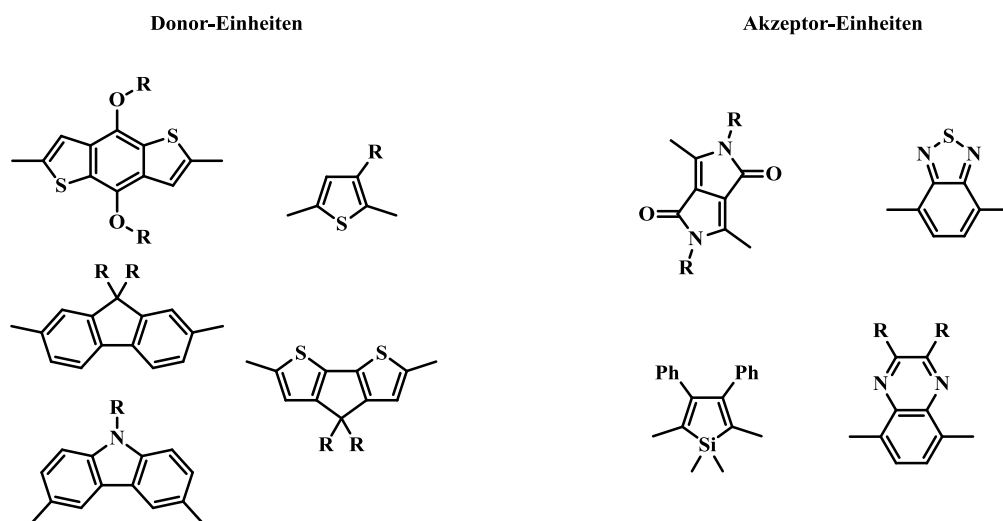


Abbildung 6: Bekannte Beispiele für Donor- und Akzeptor-Bausteine

Die Kombination aus elektronenreichen und elektronenarmen Bausteinen führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke. Dies ist wünschenswert, da die Bandlücken der meisten konjugierten Polymere, die als Donor-Komponente in organischen Solarzellen dienen (wie PPVs, P3HT oder Polyfluoren) relativ groß sind ($E_g > 2$ eV).^[38] Da das Maximum des

Sonnenspektrums bei ca. 700 nm (1,8 eV) liegt, ist eine kleinere Bandlücke für das Donorpolymer erstrebenswert, um eine möglichst effiziente Nutzung der Sonnenstrahlung zu erreichen.^[39]

Der Grund für die Verkleinerung der Bandlücke in Donor-Akzeptor-Copolymeren wird mehreren Faktoren zugeschrieben. Wenn man die Frontorbitale des Donors mit denen des Akzeptors linear kombiniert, werden gemeinsame „Molekülorbitale“ gebildet. Dabei entsteht im Vergleich zu den Monomeren ein energetisch niedrigeres LUMO und ein höheres HOMO-Energieniveau und damit eine kleinere Bandlücke (Abbildung 7).^[40]

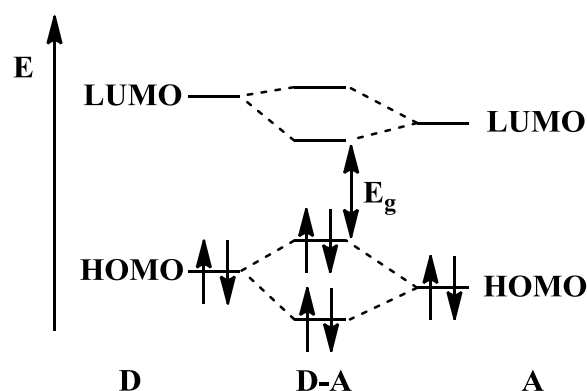


Abbildung 7: Energieschema eines alternierenden Donor-Akzeptor-Polymers und der daraus resultierenden kleineren Bandlücke

Das HOMO-Energieniveau wird dabei hauptsächlich vom HOMO-Energieniveau des Donors bestimmt, das Energieniveau des LUMOs vom Akzeptor.

Ein zweiter Effekt, der zu einer Verkleinerung der Bandlücke in Donor-Akzeptor Polymeren führt, ist die Stabilisierung chinoider Grenzstrukturen (Abbildung 8).^[41]

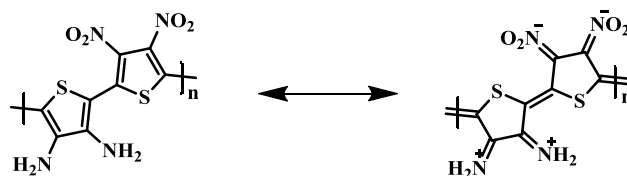


Abbildung 8: Aromatische und chinoide Grenzstrukturen eines hypothetischen Donor-Akzeptor Polymers

Dabei werden vor allem im Grundzustand chinoide Anteile (Resonanzstrukturen) gegenüber den aromatischen Anteilen gestärkt. Chinoid bedeutet auch, dass der Doppelbindungscharakter der Interring-Verknüpfung zwischen den einzelnen Einheiten

gestärkt wird. Dadurch wird die Planarität des Polymers erhöht, da eine Rotation um diese Bindung erschwert wird. Energetisch betrachtet wird sowohl das HOMO des Polymers destabilisiert als auch das LUMO stabilisiert. Dies führt zu einer Anhebung des HOMO-Energieniveaus und zu einer Absenkung des LUMO-Energieniveaus und damit zu einer kleineren Bandlücke.^[11]

1.1.3. Perylendiimid-Polymere

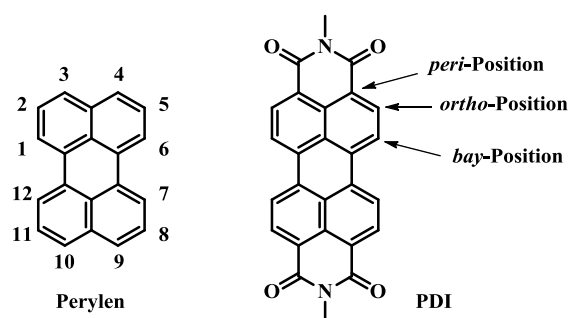


Abbildung 9: Perylen und Perylendiimid (PDI)

Perylendiimide gehören mit zu den ersten Materialien, die in der OPV eingesetzt wurden. So wurde schon in der ersten Veröffentlichung von Tang *et al.* von 1986 über organische Solarzellen ein Perylendiimid-Derivat als Akzeptor eingesetzt.^[5] Und auch in neueren Veröffentlichungen werden Kombinationen mit Perylenderivaten immer wieder beschrieben.^[42]

Ihre Vorteile liegen in ihrer hohen thermischen Stabilität und vor allem in ihren hohen Mobilitäten als n-Leiter (gemessen z.B. in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs)).^[43] Für flüssigkristalline PDI-Derivate konnte eine Elektronenmobilität von bis zu $1,3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen werden.^[44] Dabei ist die Kombination aus einem ausgedehnten π -Grundgerüst zusammen mit vier elektronenziehenden Imidsubstituenten der Grund für die attraktiven Eigenschaften. Durch die elektronenziehenden Gruppen werden HOMO- und LUMO-Energieniveaus des Moleküls abgesenkt und damit eine hohe Elektronenaffinität erzeugt. Das Grundgerüst führt zu einer effektiven π - π -Stapelung, was wiederum den Ladungstransport begünstigt.

Perylen wurde zum ersten Mal 2007 von Zhan *et al.* in ein Polymer so eingebaut, dass das Perylengerüst mit in die Konjugation eingebunden ist.^[45] Vorher wurden die Imidfunktionen des PDIs zum Einbaus in Polymere genutzt. Dies führt aber nicht zu

einem vollständig konjugierten System, da über die Imidgruppen am Perylen keine effektive Konjugation möglich ist. Mit Polymer **A5** wurde eine Elektronenmobilität von $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreicht und in einer all-Polymer-OSC mit PT1 (Abbildung 10) als Donorpolymer eine Effizienz von 1,3 %. Allerdings entsteht bei der Synthese nicht ausschließlich das über die 1- und 7- Position des Perylen verknüpfte Polymer **A5**, sondern ein Produkt, das auch über die 1- und 6- Position verknüpft ist, da sich die beiden regioisomeren (dibromierten) Monomere schlecht voneinander trennen lassen. Die meist verwendete Reinigungs- bzw. Anreicherungsmethode dazu ist eine fraktionierte Kristallisation aus einer Methanol überschichteten Dichlormethan Lösung, die von den an die Imidstickstoffe gebundenen Alkylketten abhängig ist.^[46] Eine möglichst weitgehende Trennung der Isomere ist aber wichtig, da das 1,6-Isomer formal einen Bruch in der Konjugation bewirkt, während das 1,7-Isomer eine durchgehende Konjugation erlaubt.

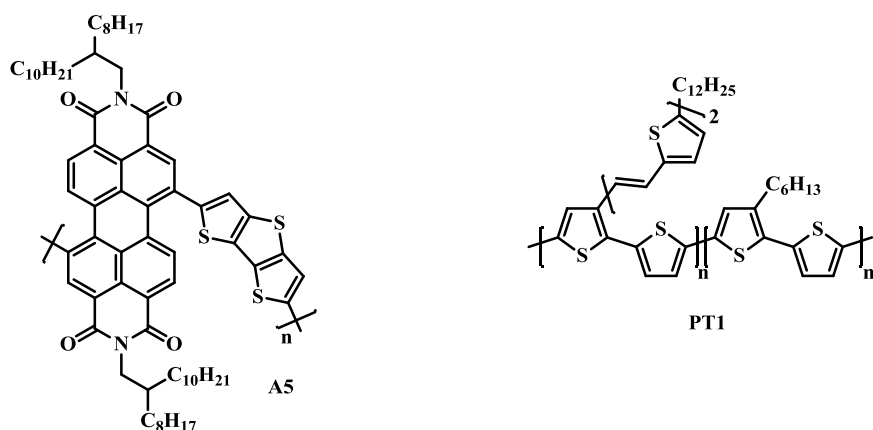


Abbildung 10: Erstes über die bay-Positionen verknüpftes Perylenpolymer (A5) von Zhan *et al.*^[45] und das zusammen mit A5 in all-Polymer-OSCs eingesetzte Donorpolymer PT1

Seitdem wurden viele verschiedene Polymere mit Perylendiimid als elektronenarmen Baustein synthetisiert. Dabei wurden als Donor-Bausteine z.B. Vinylen, Thiophen, Dithienopyrrol, Fluoren und Carbazol verwendet.^[47,48] Die Materialien wurden als Akzeptoren in organischen Solarzellen (all-Polymer-OSCs) getestet und zeigten dabei Effizienzen bis zu 2,2 %. Das Polymer, das die höchste Effizienz erreichte, war die Kombination aus einem PDI-Carbazol Akzeptor-Polymer zusammen mit PT1 als Donor.^[30]

1.1.4. Naphthalindiimid-Polymere

Die guten Ergebnisse, die Perylendiimide in Hinblick auf Elektronenmobilität und Solarzellenperformance gezeigt haben, führten dazu, dass weitere Diimid-haltige Bausteine studiert wurden. Besonders das naheliegende Naphthalindiimid wurde in Polymere eingebaut und die Polymere intensiv untersucht, teilweise mit sehr guten Ergebnissen.

Dabei zeigt NDI als Baustein eine deutlich höhere Elektronenaffinität als PDI, da das π -System, an das die elektronenziehenden Gruppen gebunden sind, deutlich kleiner ist. Zudem lassen sich beim Naphthalindiimid die Regioisomere, die bei einer Dibromierung des Monomer-Baustein entstehen, deutlich leichter durch Säulenchromatographie voneinander trennen.^[49] Bei NDIs entstehen bei der Bromierung das 2,6-Dibromnaphthalindiimid und das 2,7-Dibromnaphthalindiimid (Abbildung 11). Die Trennung der Regioisomere ist, ähnlich wie bei Perylendiimid, entscheidend, um Polymere mit durchgehender Konjugation zu erhalten.

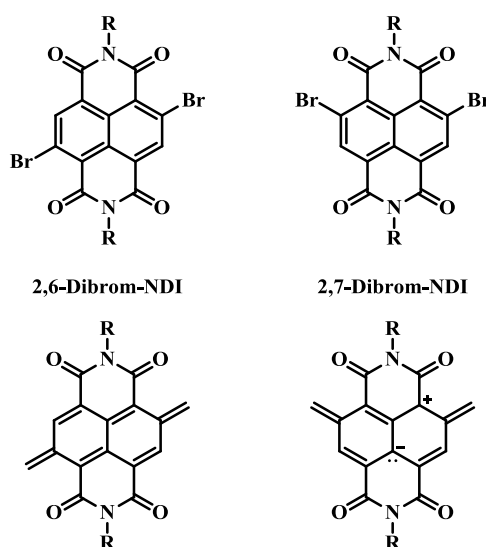


Abbildung 11: Regioisomere, die bei der Bromierung von NDI entstehen und die Auswirkung des Verknüpfungsmusters auf die Fähigkeit chinoide Strukturen auszubilden

Im unteren Teil von Abbildung 11 sind mögliche Strukturen für eine 2,6- bzw. 2,7-Verknüpfung der NDI-Einheiten dargestellt, die illustrieren, dass es nicht möglich ist eine durchgehend konjugierte chinoide Struktur für das 2,7-Regioisomer zu formulieren, ohne Ladungen zu „erzeugen“. Auch wenn diese Darstellung vereinfachend ist, zeigt sie, dass eine Trennung der Isomere wichtig ist, um ein ausgedehntes π -Elektronensystem zu erhalten. Da die Trennung bei NDI im Gegensatz zu PDI leicht möglich ist, weisen die

hergestellten Diimidpolymere des Naphthalins eine höhere effektive Konjugationslänge, als die vergleichbaren PDI-Polymere auf.

Vermutlich wurden auch deswegen für NDI-Polymere deutlich höhere Ladungsträgermobilitäten in OFETs gemessen als für PDI-Polymere. So wurde für P(NDI2OD-T2) (Abbildung 12) eine Rekordmobilität von $0,85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berichtet.^[50] Das Polymer ist aus diesem Grund von der Firma Polyera als ActivInk™ N2200 kommerzialisiert worden. Die für dieses Polymer gemessenen OFETs zeigten im Gegensatz zum vergleichbaren PDI-Polymer an Luft gleiche Ergebnisse wie im Vakuum und zeigten 16 Tage nach der Herstellung kaum Anzeichen von Degradation (anhand der OFET-Kennlinie).^[51]

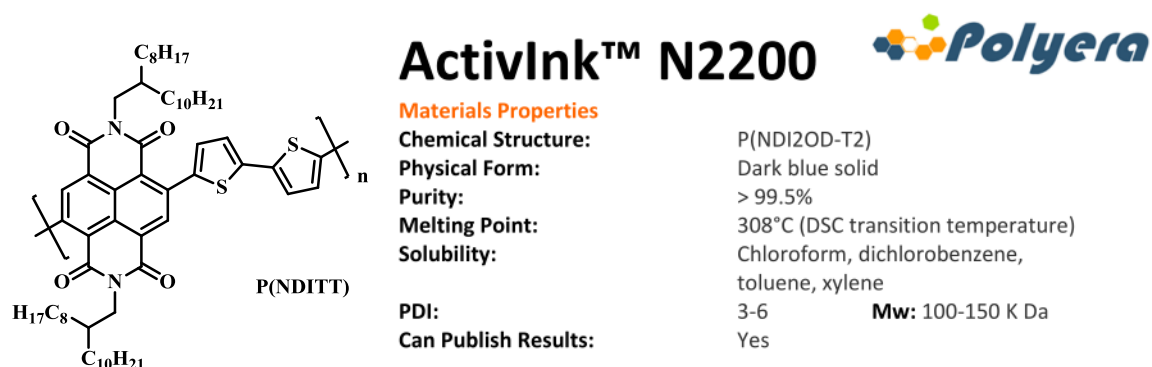


Abbildung 12: P(NDIT2) als kommerzielles Produkt der Firma Polyera

Da das Polymer mit einer Bandlücke von ca. 1,45 eV und damit einem Absorptionsmaximum um ca. 700 nm sehr gut zum Maximum des Sonnenspektrums passt, wurde sein Einsatz in OSCs seit 2011 ebenfalls erforscht.^[52] Erst kürzlich konnten dabei von Neher *et al.* Effizienzen von bis zu 1,5 % erreicht werden, wenn es als Akzeptorpolymer zusammen mit P3HT in all-Polymer-OSCs eingesetzt wird.^[53]

Wie schon bei den Perylendiimid-Polymeren gibt es mittlerweile eine große Anzahl an Donor-Akzeptor-Copolymeren, die NDI als elektronenarmen Baustein enthalten. So wurde z.B. Fluoren, Ethylendioxythiophen (EDOT) oder 3-Alkoxythiophene als elektronenreicher Donor-Baustein eingesetzt.^[54,55,56]

1.1.5. Donor-Akzeptor-Zielpolymere

Sowohl Naphthalindiimid- als auch Perylendiimid-Polymere zeigen vielversprechende Ergebnisse in all-Polymer-OSCs und sind zudem außergewöhnlich gute n-Leiter. Es liegt daher nahe, durch Variation der Donorkomponente neue, strukturverwandte Copolymere zu synthetisieren. Damit können sowohl Zusammenhänge in all-Polymer-OSCs besser verstanden, als auch neue Materialkombinationen für verbesserte Effizienzen gefunden werden. Die Synthese solcher Copolymere steht im Mittelpunkt des ersten Teils dieser Arbeit. Die Polymere, die im Zuge dieser Arbeit synthetisiert wurden, sind in Abbildung 13 zusammenfassend dargestellt.

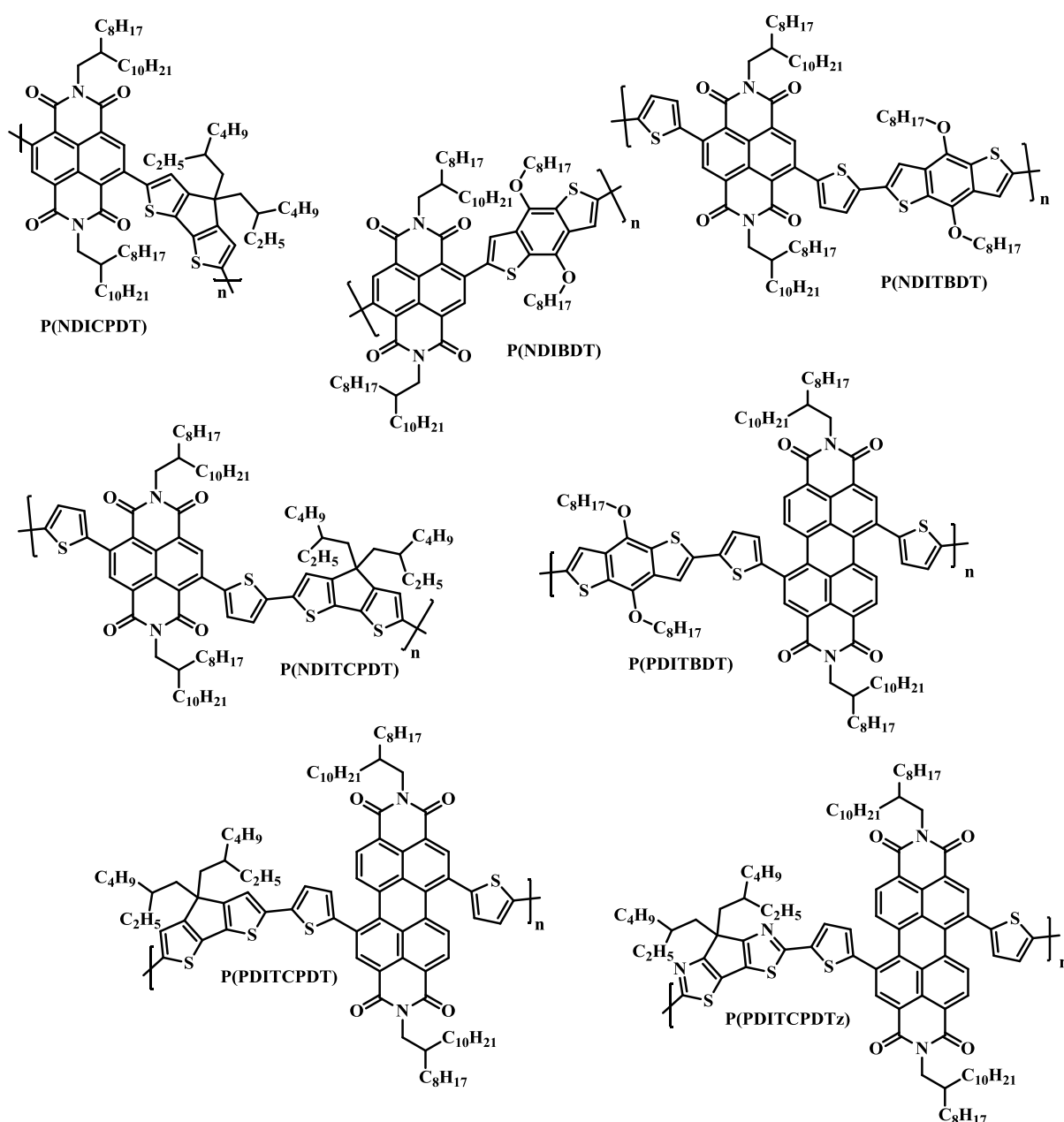


Abbildung 13: NDI- und PDI-Zielpolymere

Bisherige Ergebnisse zu all-Polymer-OSCs haben gezeigt, dass besonders die Morphologie der Polymerfilme einen starken Einfluss auf die Kenndaten der Solarzellen hat und besonders NDI-Polymere dafür bekannt sind, kristalline Bereiche auszubilden und zur Excimer-Bildung neigen. Zum Vermeiden der Kristallisation wurden Donor-Akzeptor-Polymere synthetisiert, die statistisch verschieden ausgedehnte Akzeptor-Bausteine enthalten.^[57] So soll die Kristallisation erschwert werden und überprüft werden, ob dadurch die Effizienzen der OSCs gesteigert werden können.

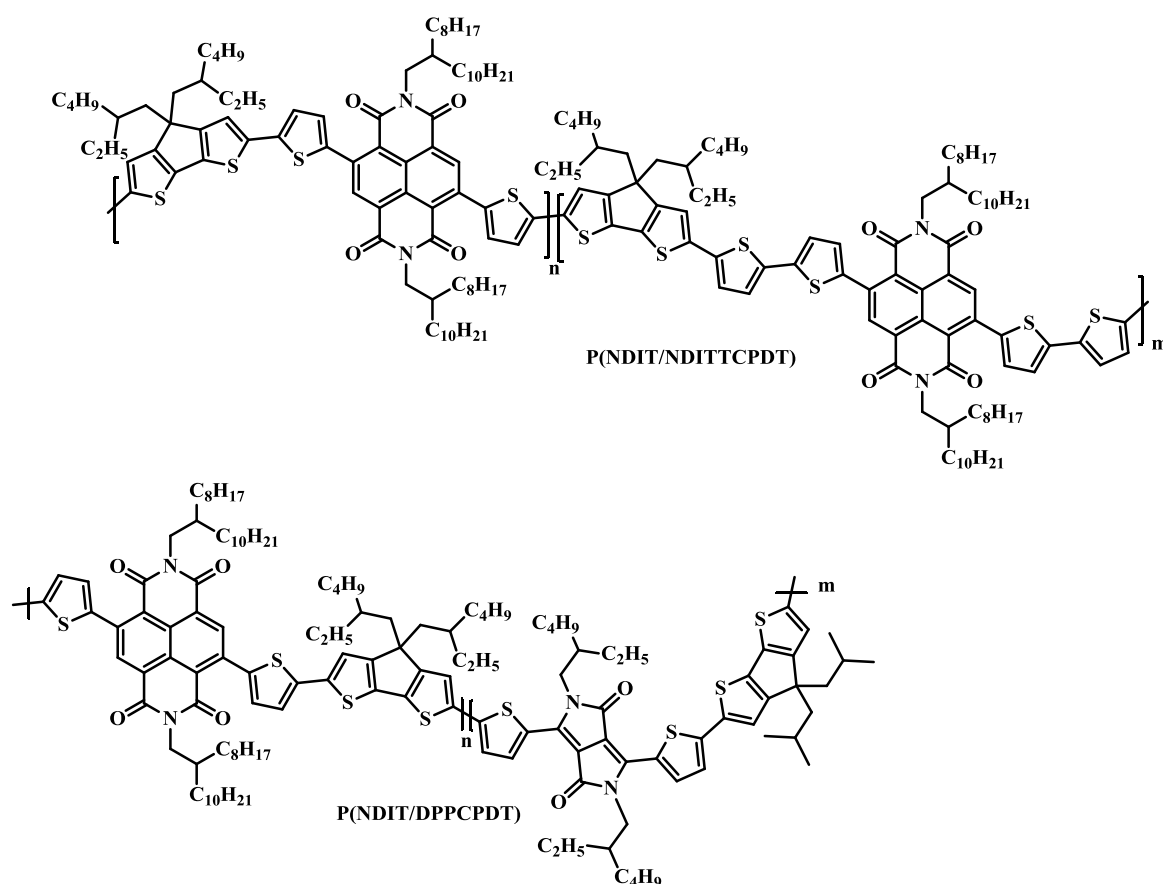


Abbildung 14: Donor-Akzeptor-Copolymere, die statistisch verschieden ausgedehnte Akzeptor-Bausteine enthalten.

1.2. Allgemeiner Teil zu Naphthalin- und Perylendiimid-Polymeren

1.2.1. Synthesekonzept

Die Synthese der Naphthalindiimid-Monomer-Bausteine erfolgt beginnend vom kommerziell erhältlichen Naphthalindianhydrid. Im ersten Schritt werden Bromsubstituenten in den β -Positionen des Naphthalins eingeführt. Im anschließenden Schritt werden mit Alkylaminen die Anhydridfunktionen in Imide überführt, um die Löslichkeit des Bausteins zu steigern. Das hier verwendete 2-Octyldodecyl-1-amin kann dafür aus dem analogen Alkohol hergestellt werden. Ausgehend vom kommerziell erhältlichen Alkohol wird die Hydroxyfunktion in ein Halogenid überführt, und über eine Gabrielynsynthese schließlich das Halogenid in eine Aminfunktion umgewandelt.

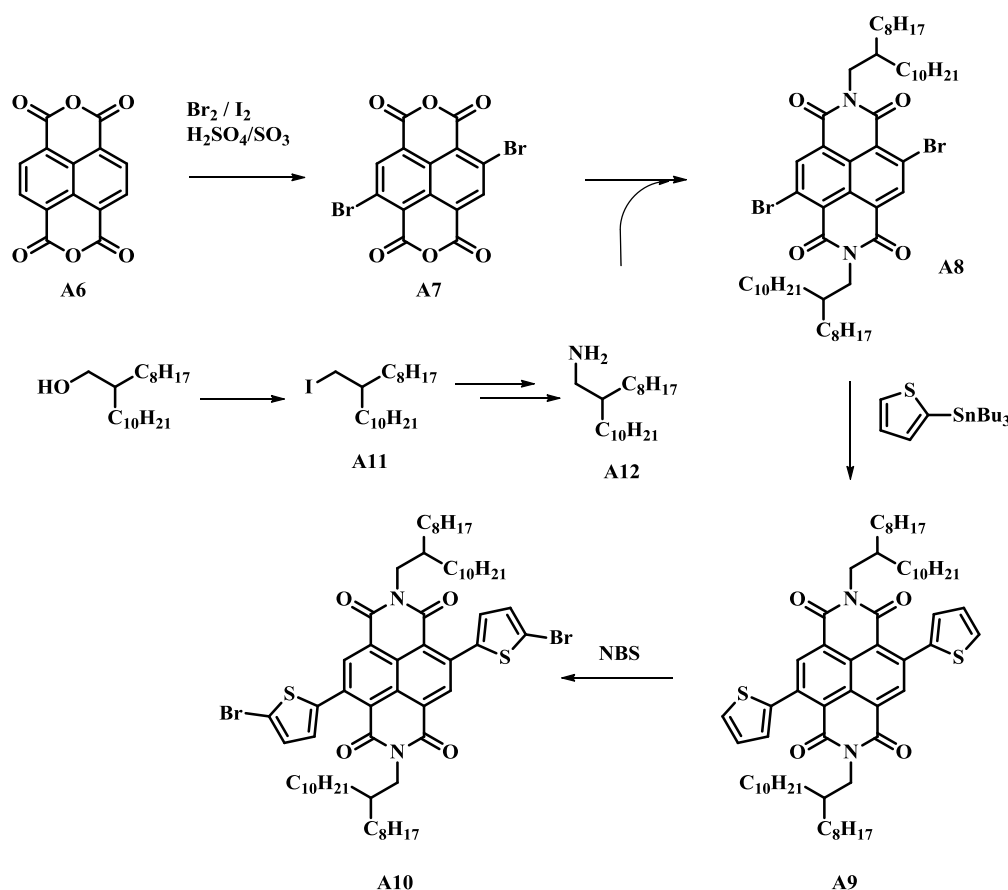


Abbildung 15: Synthese der Naphthalindiimidmonomere

Das entstandene Dibrom-Naphthalindiimid **A8** kann bereits als Comonomer für Polymersynthesen eingesetzt werden. Nach Substitution von Brom durch Thiophen-Einheiten, die im Polymer als „Spacer“ die Distanz zwischen Donor und Akzeptor

verlängern sollen, gefolgt von einer Bromierung am Thiophen wurde ein weiteres Monomer **A10** zur Herstellung von NDI-Polymeren hergestellt.

Die Synthese analoger Perylendiimidpolymere beginnt ebenfalls ausgehend vom Dianhydrid, in diesem Fall Perylendianhydrid (PDA). Im ersten Schritt werden auch hier Bromsubstituenten eingeführt. Bromierungen erfolgen am Perylendianhydrid in den *bay*-Positionen (Vgl. Abbildung 9), dabei müssen die Bedingungen so eingestellt werden, dass es möglichst nur zu einer zweifachen Bromierung kommt. Die Überführung in die Diimide erfolgt durch Umsetzen mit einem Amin. Durch Anbringen von „Thiophenspacern“ in einer Stille-Kupplung und anschließender Bromierung wird das zweite Monomer **A17** dargestellt.

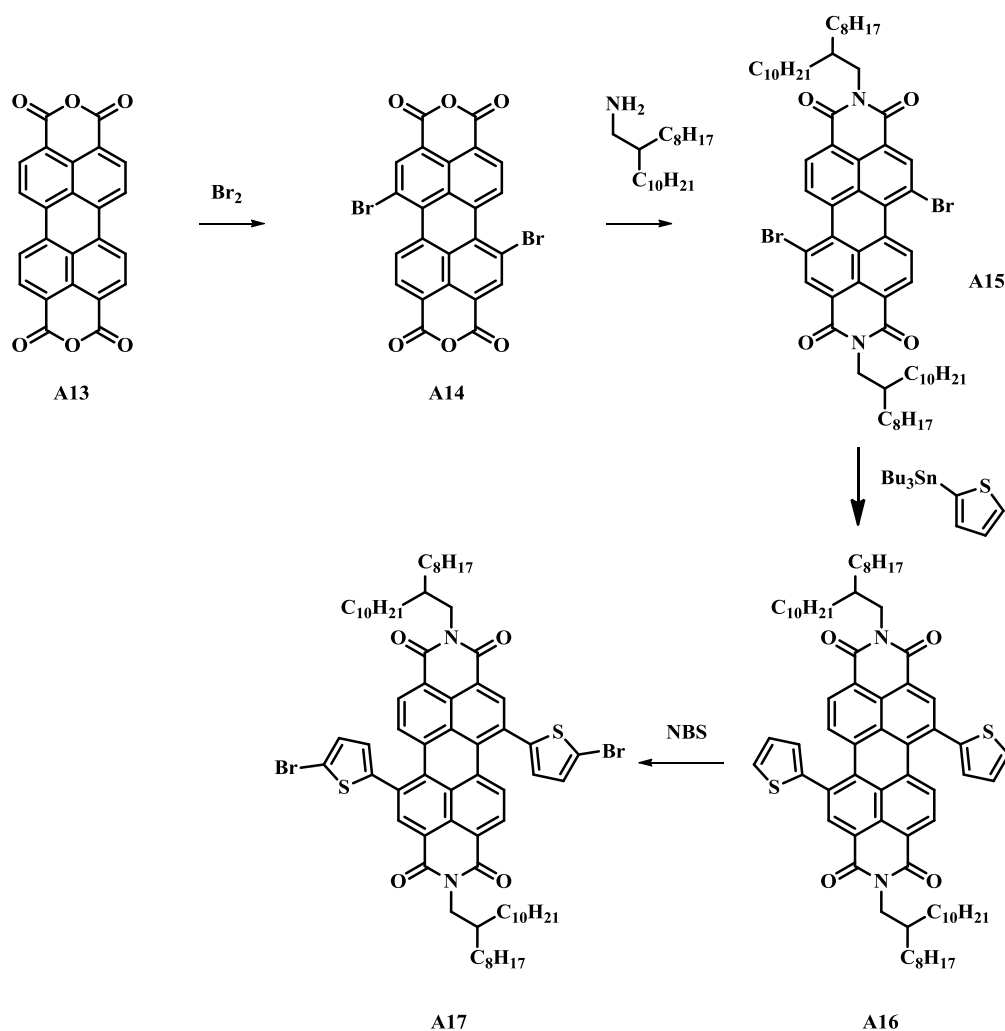


Abbildung 16: Synthese der Perylendiimidmonomere

Die Synthese der Polymere erfolgt in einer Polykondensation nach Stille mit stannylierten Comonomeren. Dafür werden verschiedene, im Arbeitskreis Scherf verfügbare elektronenreiche Bausteine verwendet.

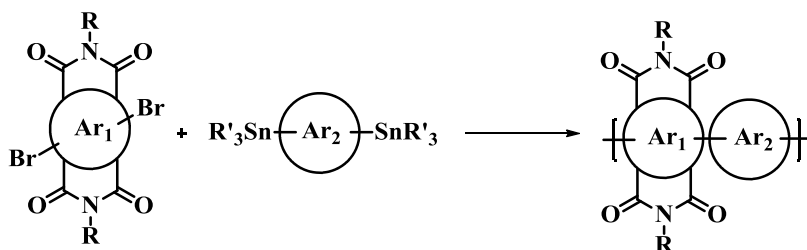


Abbildung 17: Synthese der Donor-Akzeptorpolymere nach Stille

Als elektronenreiche Aromaten (Ar₂) werden in dieser Arbeit die in Abbildung 18 aufgeführten Bausteine eingesetzt.

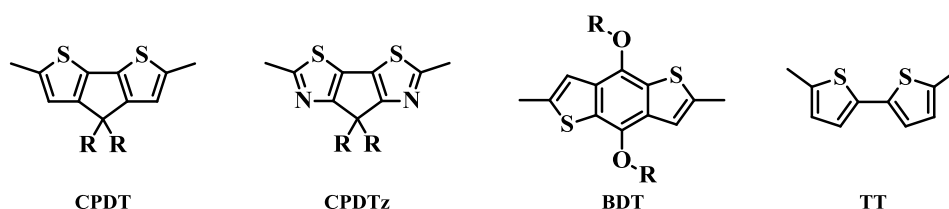


Abbildung 18: Elektronenreiche Donor-Bausteine für Donor-Akzeptor-Copolymere.

Dabei handelt es sich zunächst um 4,4-Dialkyldicyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophen (CPDT)^[58], welches aus zwei kondensierten Thiophenringen besteht, die in der 3-Position über eine Methylenebrücke verbunden sind. Durch die Planarisierung wird der Donorcharakter, ähnlich wie bei Fluoren, im Gegensatz zu Bithiophen (TT)^[59] gestärkt.^[60] Der zweite Baustein ist 7,7-Dialkylcyclopenta[1,2-*d*:4,3-*d'*]dithiazol (CPDTz), welches ebenfalls aus zwei Fünfringen (hier Thiazol) besteht, die über eine Methylengruppe verbrückt sind. Das Thiazol ist, im Gegensatz zu Thiophen, durch den Stickstoff im Grundgerüst etwas elektronenärmer, so dass CPDTz ein etwas schwächerer Donor als CPDT ist.^[61] Als dritter Donor-Baustein wurde Dialkoxybenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophen (BDT)^[62,63] eingesetzt. BDT-basierte Copolymere haben bereits, sowohl in Solarzellen, als auch in Feldeffekttransistoren, sehr gute Ergebnisse erzielt.^[64]

1.2.2. *Synthese der NDI Monomere*

Die Synthese der NDI-Monomere beginnt mit einer zweifachen Bromierung am NDA-Grundgerüst **A6**. Die Bromierung fand dabei in den β -Positionen des Naphthalins statt. Dabei wurde die Reaktion in Oleum mit Iod als Katalysator über Nacht bei 30 °C durchgeführt. Als Bromierungsreagenz wurde elementares Brom eingesetzt. Naphthalindianhydrid verfügt über ausreichende Reaktivität, um die Bromierung mit einer Ausbeute von ca. 90 % einzugehen. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 50 °C und der Brom-Äquivalente ist sogar eine vierfache Bromierung des NDA-Grundgerüst in vergleichbaren Ausbeuten möglich.^[65]

Die zweifache Bromierung erfolgt, wie in der Einleitung bereits beschrieben, sowohl in den 2,6-, als auch in den 2,7-Positionen. Anhand des ¹H-NMR-Spektrum kann durch Integration des naphthalingebundenen Protons das Verhältnis der beiden Regioisomere bestimmt werden. Sie entstehen in einem Verhältnis von ca. 5:2 wobei das 2,6-dibromierte NDA, das gewünschte Produkt, bevorzugt gebildet wird. Eine Trennung der beiden Regioisomere ist auf der Stufe des Dianhydrids aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich, daher muss für die Folgestufe die Produktmischung eingesetzt werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt dabei für jedes Regioisomer ein Singulett bei $\delta = 8,80$ bzw. bei 8,72 ppm. Das ¹³C-¹H-NMR-Spektrum gibt die Möglichkeit, die beiden Regioisomere zu unterscheiden. Da das eine Isomer über eine Spiegelachse, das andere aber über Punktsymmetrie verfügt, sollte das 2,6-Isomer sieben Signale, das 2,7-Isomer acht Signale im Kohlenstoff-NMR zeigen. Da aber schon die Signale der Carbonylkohlenstoffe des 2,6-Isomers zusammenfallen, sind insgesamt weniger Signale für die Mischung zu beobachten. Das IR-Spektrum zeigt für die cyclische Anhydridfunktion zwei Carbonylbanden bei $\nu = 1778$ und bei 1743 cm^{-1} , die durch die symmetrische und die asymmetrische Valenzschwingung verursacht werden. Das Massenspektrum der Mischung zeigt, wegen der gleichen Zusammensetzung der Isomere, nur ein Signal bei $m/z = 425,5$ Dalton.

Für den zweiten Syntheseschritt wurden zwei Vorgehensweisen getestet. Zum einen die im Synthesekonzept vorgestellte, in der das dibromierte Dianhydrid **A7** in das Diimid **A8** überführt wird und zum anderen wurde **A7** zunächst in einer Übergangsmetallkatalysierten Stille-Kupplung mit Thiophenen aryliert. Dabei wurden die Bromsubstituenten mit 2-(Trimethylstannyl)-Thiophen umgesetzt (Abbildung 19).

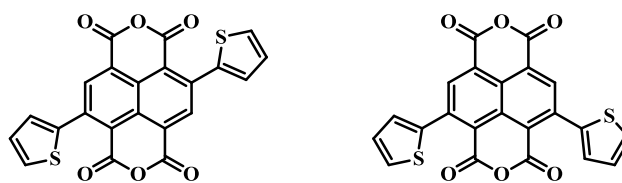


Abbildung 19: Regioisomere von Dithienyl-NDA

Die Dithienyl-NDAs sind auf Grund der schlechten Löslichkeit kaum voneinander und von einfach umgesetzten Produkten zu trennen, so dass diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt wurde. Das Problem, dass bei der zuerst vorgestellten Syntheseroute besteht, ist jedoch, dass die Bromsubstituenten bei der Umsetzung mit dem Alkylamin ebenfalls substituiert werden. Diese nukleophile aromatische Substitution lässt sich nur wirksam verringern, indem die Reaktion zur Dämpfung der Reaktivität des Amins, bei gleichzeitiger Erhöhung der Reaktivität des Anhydrids in Eisessig durchgeführt und nur ein minimaler Überschuss des Amins eingesetzt wurde. Die Gesamtausbeute der Reaktion für das 2,6-Regioisomer liegt bei nur 45 %, weil nach der Reaktion das 2,6-Regioisomer von dem 2,7-Regioisomer und den Nebenprodukten säulenchromatographisch abgetrennt werden kann. NDIs neigen zur Kristallisation und das hell orange Produkt kann trotz zweier 2-Octyldodecyl-alkylketten aus *i*-Propanol umkristallisiert werden.

Die Charakterisierung des Produktes **A8** erfolgt mittels ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich nur noch ein Singulett bei $\delta = 8,99$ ppm. Für die Octyldodecylketten wird im Folgenden exemplarisch das Aufspaltungsmuster beschrieben. Es bleibt sowohl bei den NDI- also auch den PDI-Derivaten fast unverändert erhalten. Bei $\delta = 4,10$ ppm befindet sich ein Dublett für die an den Stickstoff gebundene CH_2 -Gruppe mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 7,5$ Hz. Bei $\delta = 1,95$ ppm befindet sich ein Multiplett, das dem einzelnen Proton am Verknüpfungskohlenstoff zwischen Octyl- und Dodecylkette zugeordnet werden kann. Von $\delta = 1,10$ bis 1,40 ppm sind mehrere ineinander übergehende Multipletts zu sehen, die durch die CH_2 -Gruppen in den langen Alkylketten erzeugt werden. Bei $\delta = 0,83$ ppm zeigt sich ein Multiplett, das durch die Überlagerung der beiden Triplets der endständigen CH_3 -Gruppen verursacht wird. Das ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die unterschiedlichen Carbonylkohlenstoffe bei $\delta = 161,1$ und 161,0 ppm. Der Kohlenstoff des NDI-Grundgerüsts, an den das Proton

gebunden ist, gibt ein Signal bei $\delta = 139,1$ ppm, die restlichen quaternären NDI-Kohlenstoffsignale erzeugen vier Signale zwischen 124 und 129 ppm. Anhand des IR-Spektrums lässt sich die Umwandlung des Anhydrids in das Imid ebenfalls verfolgen. Besonders die Carbonylvalenzschwingungen werden durch den Austausch des Sauerstoffs durch Stickstoff zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Sie geben nun Signale bei $\nu = 1707$ und 1652 cm^{-1} . Das Massenspektrum bestätigt ebenfalls das Produkt mit einem Molekülpeak bei $m/z = 984$ Dalton. Das Produkt dient als Comonomer für die Polymere **P(NDIBDT)** und **P(NDICPDT)**.

Im folgenden Schritt wurden die Bromsubstituenten gegen Thiophene ausgetauscht und Produkt **A9** hergestellt. Dazu wurde eine Übergangsmetallkatalysierte Stille-Kupplung mit 2-(Tri-*n*-butylstannyl)thiophen eingesetzt. Die bei der Reaktion eingeführten elektronenreichen Thiophen-Substituenten erzeugen im Molekül ein push-pull-System, das das Produkt intensiv rot färbt.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **A9** zeigt das Signal für die an das NDI-Grundgerüst gebundenen aromatischen Protonen bei ca. $\delta = 8,78$ ppm und damit im Vergleich zum Edukt **A8** leicht zu hohem Feld verschoben, da die Thiophen-Substituenten die Elektronendichte im NDI-Kern erhöhen. Die Thiophensubstituenten spalten in zwei Dubletts und ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 7,22, 7,32$ und $7,59$ ppm auf und bestätigen so das Substitutionsmuster. Im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben den schon beschriebenen Signalen für das NDI-Grundgerüst vier neue Signale für die Thiophenringe zu finden. Das IR-Spektrum zeigt keine nennenswerten Änderungen. Das Massespektrum bestätigt das Produkt mit einem Massenpeak bei $m/z = 991$ Dalton.

Durch eine Bromierung der Thiophensubstituenten wurde Monomer **A10** erhalten. Dabei bedarf diese Umsetzung einer besonders vorsichtigen Reaktionsführung. Die Bromierung erfolgte in DMF bei RT nur unselektiv und das Thiophen wurde teilweise auch in 3-Position bromiert. In THF erfolgte bei RT nur ein geringer Umsatz. Bei zu starkem Erwärmen in THF wurden unselektiv bromierte Nebenprodukte isoliert. Die besten Ergebnisse konnten in THF bei 50 °C mit einem großen Überschuss NBS unter permanenter Reaktionskontrolle per Dünnschichtchromatographie erhalten werden. Wenn die Reaktion sofort abgebrochen wird, sobald sämtliches Edukt und monobromiertes Produkt umgesetzt sind konnten Ausbeuten von bis zu 95 % erreicht werden. Wie schon bei den Edukten lässt sich auch **A10** aus Alkoholen umkristallisieren und so in hoher Reinheit gewinnen.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 20) zeigt ein Singulett für das aromatische Proton, das am NDI-Kern gebunden ist. Für die Protonen der Thiophene werden zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^3J = 4$ Hz detektiert. Die 2-Octyldodecylkette weist die bereits beschriebene Aufspaltung auf.

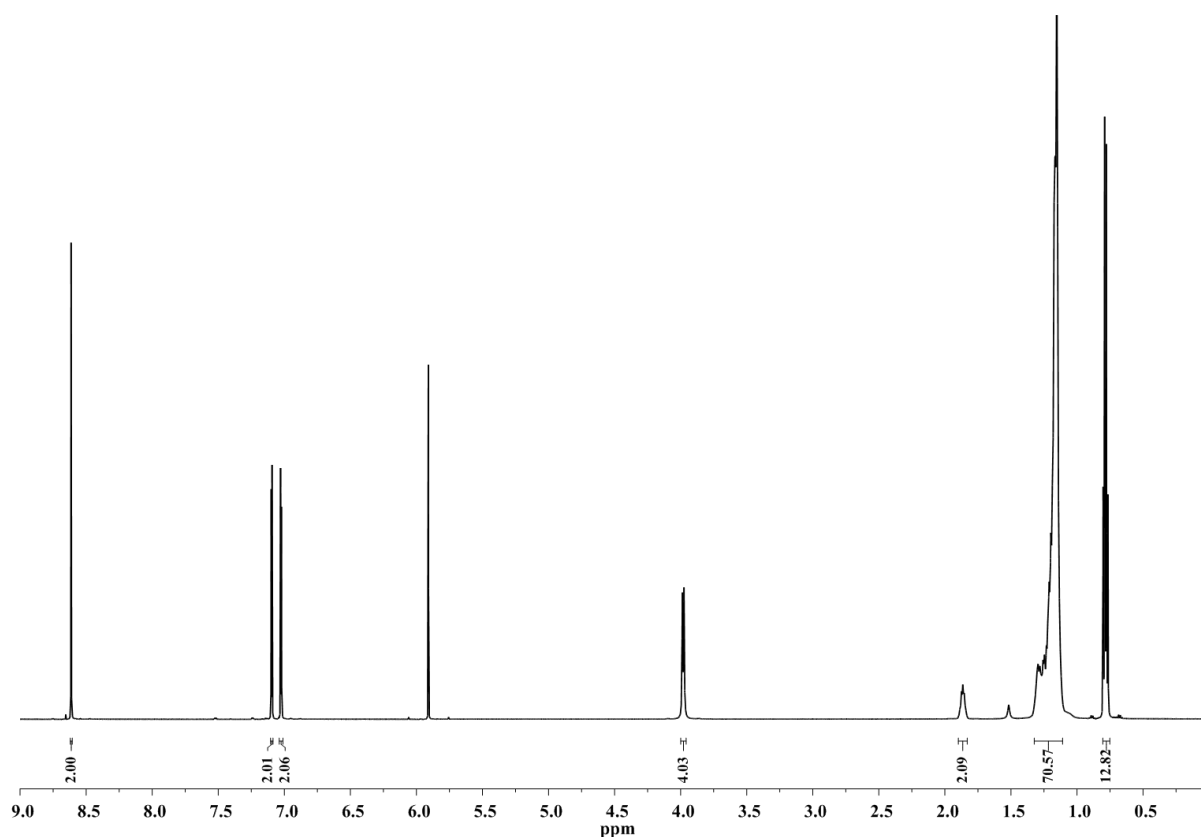


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum von Monomer A20 in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für die Carbonylkohlenstoffe bei $\delta = 164,4$ und $164,3$ ppm und neun Signale im Aromatenbereich für den Naphthalin-Kern und die Thiophen-Substituenten. Einen deutlichen Unterschied weist nur der mit $\delta = 117,1$ ppm deutlich zu höherem Feld hin verschobene Kohlenstoff auf, an den nun Brom gebunden ist, da dieser durch die Elektronen am Brom stärker abgeschirmt wird. Die Alkylkette zeigt ihr am weitesten tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 47,0$ ppm für den an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoff. Die restlichen Alkylkettensignale verteilen sich zwischen 38 und 16 ppm, wobei sich einige von ihnen überlagern, und so nicht die erwarteten 19 sondern nur 16 Signale im Spektrum gefunden werden können. Das IR-Spektrum zeigt zwei Banden für die Valenzschwingungen des Diimids bei $\nu = 1703$ und 1665 cm^{-1} . Im Massenspektrum kann der Molekülpeak mit einer Masse von $m/z = 1149$ Dalton gefunden werden.

Für Polymer **P(NDIT/NDITTCPDT)**, das statistisch verteilt zwei unterschiedlich ausgedehnte Akzeptor-Bausteine enthält (so dass eine unterschiedliche Anzahl an Thiophen-Einheiten zwischen Donor- und Akzeptor-Baustein vorliegen) werden die letzten beiden Reaktionsschritte erneut durchgeführt, um zu Monomer **A19** zu gelangen (Abbildung 21). Dabei gelingt die Stille-Kupplung an den beiden Thiophenringen von **A10** nur in sehr schlechter Ausbeute von bis zu 35 %. Die Produktfarbe verändert sich dabei durch das ausgedehntere π -konjugierte System von Rot nach Dunkelblau.

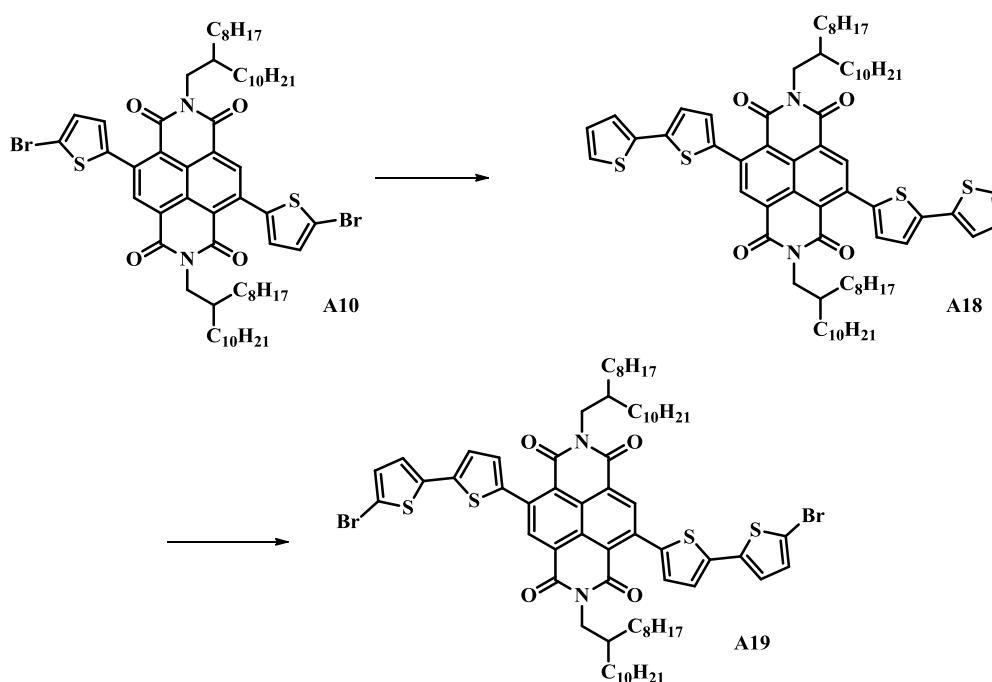


Abbildung 21: „Erweiterung“ des NDI-Monomers **A20** um zwei weitere Thiophen-Bausteine zu Copolymer **A14**

Das erhaltene Produkt **A18** zeigt im Aromatenbereich des ¹H-NMR-Spektrums neben dem Singulett für das NDI-Proton mehrere Multipletts zwischen $\delta = 7,0$ und $7,3$ ppm, da die Thiophen-gebundenen Protonen ebenfalls mit den benachbarten Thiophenringen koppeln. Im ¹³C-¹H-NMR-Spektrum sind im Aromatenbereich 13 Signale zu finden. Das IR-Spektrum zeigt keine nennenswerten Veränderungen und der Massepeak kann mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von $m/z = 1157$ Dalton bestimmt werden.

Der letzte Schritt ist die erneute Bromierung von **A18** zu **A19**. Diese gelingt bei RT in THF in nur moderaten Ausbeuten von 50 %. Das Produkt zeigt ein ähnliches ¹H-NMR-Spektrum wie das Edukt, allerdings erscheinen die Thiophen-Protonen nicht mehr als Multipletts sondern als zwei Paar Dubletts. Im ¹³C-¹H-NMR-Spektrum wird, wie schon bei Verbindung **A10**, durch die Abschirmung des Broms, ein Signal bei $\delta = 111,8$ ppm

deutlich Hochfeld-verschoben beobachtet. Auch das Massenspektrum bestätigt das Vorliegen von A19 mit einem Massenpeak bei $m/z = 1313$ Dalton.

1.2.3. *Synthese des PDI-Monomers*

Die Synthese des PDI-Monomers **A17** erfolgt im Wesentlichen über die gleichen Reaktionsschritte wie die Synthese der NDI-Monomere. Im ersten Schritt wird das Perylendianhydrid PDA (**A13**) zweifach bromiert. Wie schon in der Einleitung erwähnt, erfolgt die Bromierung selektiv in den *bay*-Positionen (je einfach pro Seite), aber nicht regioselektiv. Es entstehen das 1,6- und das 1,7-disubstituierte Perylen. Würthner *et al.* beschrieben, dass die beiden Regioisomere erstens aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und zweitens aufgrund ihrer sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften nicht voneinander getrennt werden können.^[46] Wegen der schlechten Löslichkeit konnte keine vollständige Analytik des Produktes durchgeführt werden. Die Löslichkeit in Chloroform ist allerdings ausreichend für ¹H-NMR-Spektroskopie. Dabei zeigen die benachbarten Protonen in den 5,6- bzw. 11,12-Positionen jeweils ein Dublett von Dubletts bei $\delta = 8,79$ und $9,60$ ppm, da sie neben der ³J-Kopplung untereinander eine Fernkopplung mit den Protonen in der 2- bzw. 8-Position eingehen. Diese erscheinen als Dublett bei $\delta = 9,01$ ppm. Die Signale des 1,6-Isomers sind dabei wie eine Schulter in den Signalen des 1,7-Isomers zu sehen. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt, wie schon das der vergleichbaren NDAs, zwei Banden für die Carbonylschwingungen bei $\nu = 1766$ und 1721 cm⁻¹. Im Massenspektrum ist ein Peak für ein Dimer mit der doppelten Molmasse von $m/z = 1102$ zu beobachten.

Im zweiten Schritt wird das Dianhydrid **A14** in das Diimid **A15** überführt. Als Amin wird, wie schon beim NDI-Monomer **A7** 2-Octyldodecylamin (**A12**) verwendet um eine ausreichende Löslichkeit der Polymere zu erreichen. Da die Gefahr von Substitutionen der aromatischen Bromsubstituenten durch das Amin gegeben ist, darf das Amin nicht im Überschuss eingesetzt werden. Dabei konnten in DMF die höchsten Ausbeuten bis zu 70 % erreicht und ein tiefroter Feststoff isoliert werden.

Da das Diimid **A15** eine deutlich höhere Löslichkeit als das Edukt **A14** besitzt, kann es vollständig charakterisiert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **A15** zeigt, wie schon für die Verbindung **A14** beschrieben, zwei Dubletts bei $\delta = 8,61$ und $9,41$ ppm für die beiden benachbarten Protonen und eine Singulett für das Proton neben dem Bromsubstituenten bei $\delta = 8,89$ ppm. Das Singulett für das 1,6-dibromierte Isomer ist

dabei fast basisliniengetrennt direkt daneben zu beobachten (Abbildung 22). So kann das Verhältnis der beiden Regioisomere durch Integration der ^1H -NMR-Signale bestimmt werden. Dabei ergibt sich ein Verhältnis von ca. 1 zu 5 des 1,6-Regioisomers zu dem 1,7-Regioisomer.

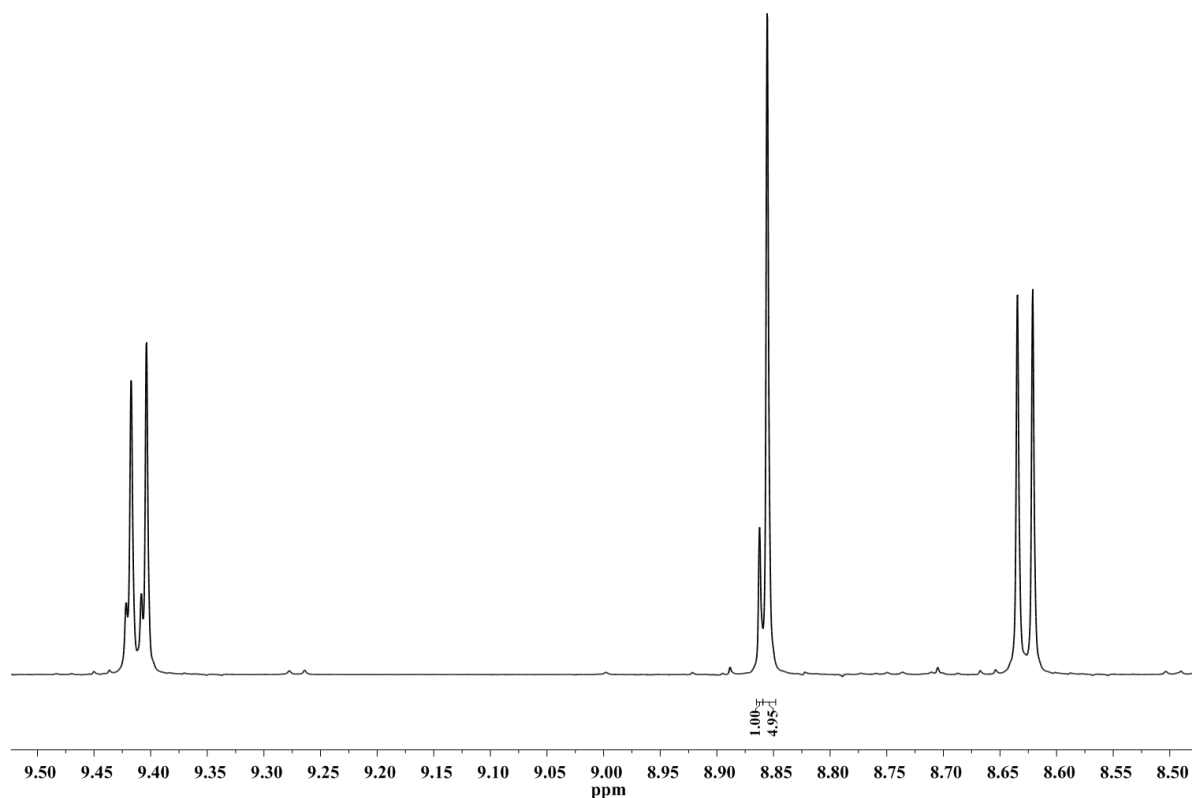


Abbildung 22: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung A25 in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ – die Signale der Regioisomere können getrennt integriert werden.

Der Aliphatenbereich zeigt die typische Aufspaltung der 2-Octyldodecylkette. Die Signale der beiden Regioisomere überlagern sich dabei größtenteils. Im ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale für die Carbonylkohlenstoffe bei $\delta = 162,6$ und $163,0$ ppm detektiert. Deutlich kleinere Signale daneben weisen auch hier auf das Regioisomer hin. Im Aromatenbereich sind, wie zu erwarten, zehn intensive Signale zu sehen, die weiteren zwölf für das andere Regioisomer können nicht vollständig aufgelöst werden. Außerdem werden die aliphatischen Signale der Alkylkette wie beschrieben beobachtet. Im IR-Spektrum lässt sich die Umwandlung vom Anhydrid zum Diimid wie beschrieben verfolgen. Die Carbonylbanden sind zu kleineren Wellenzahlen verschoben und werden bei $\nu = 1699$ und 1658 cm^{-1} gemessen. Im Massenspektrum ist der Molekülpeak bei $m/z = 1109$ Dalton zu sehen.

Im nächsten Schritt wurden am Perylen-Gerüst Thiophensubstituenten eingeführt. Dazu wurde wie beim NDI (**A9**) in einer Stille-Kupplung 2-Tributylstannylthiophen verwendet. Die Arylierung gelang nach Optimierung in sehr guten Ausbeuten von bis zu 95 %. Natürlich wurden bei dieser Reaktion ebenfalls beide Regioisomere erhalten, die sich auch auf dieser Stufe nicht voneinander trennen lassen.

Der Unterschied zwischen den beiden Regioisomeren wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutlich. So zeigen die Protonen am PDI direkt neben den Thiophenringen um ca. $\Delta\delta = 0,1$ ppm voneinander getrennte Signale. Auch die Thiophenprotonen-Signale der beiden Regioisomere sind deutlich voneinander getrennt. Diese erscheinen neben dem Singulett und den beiden Dubletts des Perylens als drei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7,21, 7,34$ und $7,50$ ppm. Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich 14 Signale für das 1,7-Regioisomer. Die Signale des 1,6-disubstituierten Isomers heben sich nicht für alle Kohlenstoffe ausreichend vom Grundrauschen ab. Das IR-Spektrum bestätigt das Produkt ebenso wie der Massenpeak bei $m/z = 1114$.

In der letzten Stufe wurde das Monomer **A16** durch eine Bromierung funktionalisiert und in Verbindung **A17** überführt. Dabei wird die Reaktion über Nacht bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ in THF mit NBS als Bromquelle durchgeführt. Mit Einführung der Bromsubstituenten werden die physikalischen Unterschiede zwischen den beiden Regioisomere deutlich erhöht und erlauben eine säulenchromatographische Trennung. Unterschieden werden die Regioisomere dabei anhand ihrer $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Während das spiegelsymmetrische 1,6-Regioisomer zwölf verschiedene aromatische Kohlenstoffatome besitzt, enthält das punktsymmetrische 1,7-Isomer nur zehn verschiedene Kohlenstoffatome. Im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurden für das 1,7-disubstituierte Produkt diese zehn Signale gefunden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird die Bromierung an den Signalen der Thiophenringe nachgewiesen. Es können nur noch zwei Dubletts bei $\delta = 7,09$ und $7,14$ ppm detektiert werden. Das Singulett und die beiden Dubletts für die Protonen des Perylens zeigen keine Schultern bzw. schwache „Nebensignale“ mehr und beweisen so die Regioisomerenreinheit des Produkts. Sowohl das IR-Spektrum, als auch das Massenspektrum zeigen die erwarteten Signale und Massenwerte.

1.2.4. *Synthese und Charakterisierung der alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymere*

Die Synthese der Copolymere erfolgt immer unter den gleichen Bedingungen. Dabei werden die Edukte zusammen mit einem Palladium(0)-Katalysator über mehrere Tage in Toluol auf 110 °C erwärmt. Das Polymer kann nach wässriger Aufarbeitung aus kaltem Methanol ausgefällt und mittels Soxhlet-Extraktion von niedermolekularen Bestandteilen und Oligomeren gereinigt werden. Dabei konnte stets mit Chloroform die Hauptproduktfraktion gewonnen werden. Im Folgenden werden deswegen nur die Chloroformfraktionen der Polymere besprochen. Die verwendeten reaktiven Donor-Komponenten[⌘] sind in Abbildung 23 dargestellt.

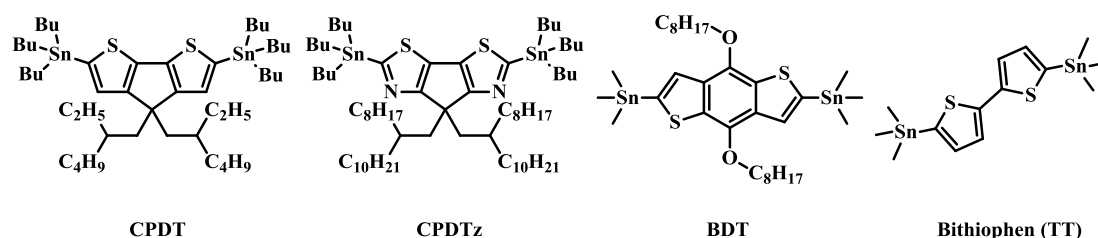


Abbildung 23: Strukturen der für die Polymersynthese verwendeten Donor-Komponenten

Die Ergebnisse der GPC-Messungen und Ausbeuten an Chloroformfraktion für die einzelnen Copolymere sind in Tabelle 1 dargestellt. Dabei sind die Copolymere nach den verwendeten Akzeptor-Komponenten sortiert. Die Tabelle zeigt, dass die Reaktivität der Trimethylstannylmonomere im Gegensatz zu den Tributylstannylmonomeren deutlich höher ist. So konnten für die BDT- und TT-basierten Copolymere deutlich größere Molmassen in sehr guten Ausbeuten erreicht werden. Dabei stieg aber auch die Polydispersität an und konnte durch eine Soxhlet-Extraktion nicht wieder reduziert werden. Das Polymer mit den geringsten Molmassen wurde aus PDI und CPDTz synthetisiert und hat eine mittlere Molmasse von 10 kDa. Dies entspricht nur ca. sechs Wiederholungseinheiten. Das Polymer mit der größten mittleren Molmasse von 65 kDa und damit im Mittel 42 Wiederholungseinheiten ist das aus NDI und BDT hergestellte.

[⌘] Die Synthese der Donor-Bausteine erfolgte nach literaturbekannten Verfahren. Das CPDT^[58] wurde durch Seyfullah Yilmaz und Anika Eckert, das CPDTz^[61] durch Christof Kudla, das Bithiophen (TT)^[59] durch Kristina Schottler und das BDT^[62,63] durch Jan-Moritz Koenen synthetisiert.

Tabelle 1: GPC-Ergebnisse der alternierenden Copolymere

| <i>Polymer</i> | <i>Akzeptor- komponente</i> | <i>Donor- komponente</i> | M_n (kDa) | M_w (kDa) | <i>PDI</i> | <i>Ausbeute</i> (%) |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|------------|------------------------|
| P(NDICPDT) | NDI | CPDT | 23 | 32 | 1,2 | 60 |
| P(NDIBDT) | | BDT | 60 | 396 | 6,6 | 83 |
| P(NDITCPDT) | NDIT | CPDT | 37 | 59 | 1,4 | 77 |
| P(NDITBDT) | | BDT | 65 | 190 | 2,9 | 93 |
| P(NDITT) | NDI | TT | 40 | 400 | 10 | 85 |
| P(PDITCPDT) | PDI | CPDT | 13 | 20 | 1,5 | 79 |
| P(PDITCPDTz) | | CPDTz | 10 | 16 | 1,6 | 85 |
| P(PDITBDT) | | BDT | 23 | 74 | 3,2 | 95 |

Die dargestellten Werte können von der Wirklichkeit abweichen, da die GPC-Anlage durch Styrol-Standards kalibriert wird, welches ein deutlich anderes Lösungs- und Elutionsverhalten zeigt, als die hier vorgestellten Copolymere. Die Ausbeuten der Chloroformfraktionen sind ebenfalls höher, wenn BDT eingesetzt wurde, was wieder auf eine höhere Reaktivität hindeutet. Die Ausbeuten an Copolymeren mit zusätzlichen Thiophen-Bausteinen (Thiophenspacern) sind etwas größer als die der Polymere ohne „Thiophenspacer“, was möglicherweise durch sterische Hinderung verursacht wird.

Tabelle 2: Thermische Eigenschaften der Copolymere

| <i>Polymer</i> | <i>Akzeptor- komponente</i> | <i>Donor- komponente</i> | <i>Zersetzungs- Temperatur [°C]</i> | <i>Glasübergang</i> [°C] |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------|---|-----------------------------|
| P(NDICPDT) | NDI | CPDT | 360 | 130 |
| P(NDIBDT) | | BDT | 350 | 120 |
| P(NDITCPDT) | NDIT | CPDT | 260 | - |
| P(NDITBDT) | | BDT | 280 | - |
| P(NDITT) | NDI | TT | 390 | - |
| P(PDITCPDT) | PDI | CPDT | 320 | 104 |
| P(PDITCPDTz) | | CPDTz | 360 | 78 |
| P(PDITBDT) | | BDT | 300 | 225 |

In Tabelle 2 werden die thermischen Eigenschaften der Polymere verglichen. Dabei fällt auf, dass der Einbau von „Thiophenspacern“ die Stabilität der Polymere verringert und

eine Zersetzung teilweise bereits unter 300 °C einsetzt. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass alle Polymere ausreichend thermisch stabil für den Einsatz in OSCs sind.

Zur Strukturuntersuchung der Polymere wurden NMR-Spektren aufgenommen. Da Polymere aus einer Vielzahl von Wiederholungseinheiten bestehen, bei denen durch die Stelle des Einbaus (Rand oder Mitte der Polymerkette) und Kopplungen leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen entstehen, sind die Signale in der Regel deutlich verbreitert. Dennoch kann der Einbau der beiden unterschiedlichen Monomer-Bausteine belegt werden. In Abbildung 24 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **P(PDITCPDT)** und **P(PDITCPDTz)** miteinander verglichen.

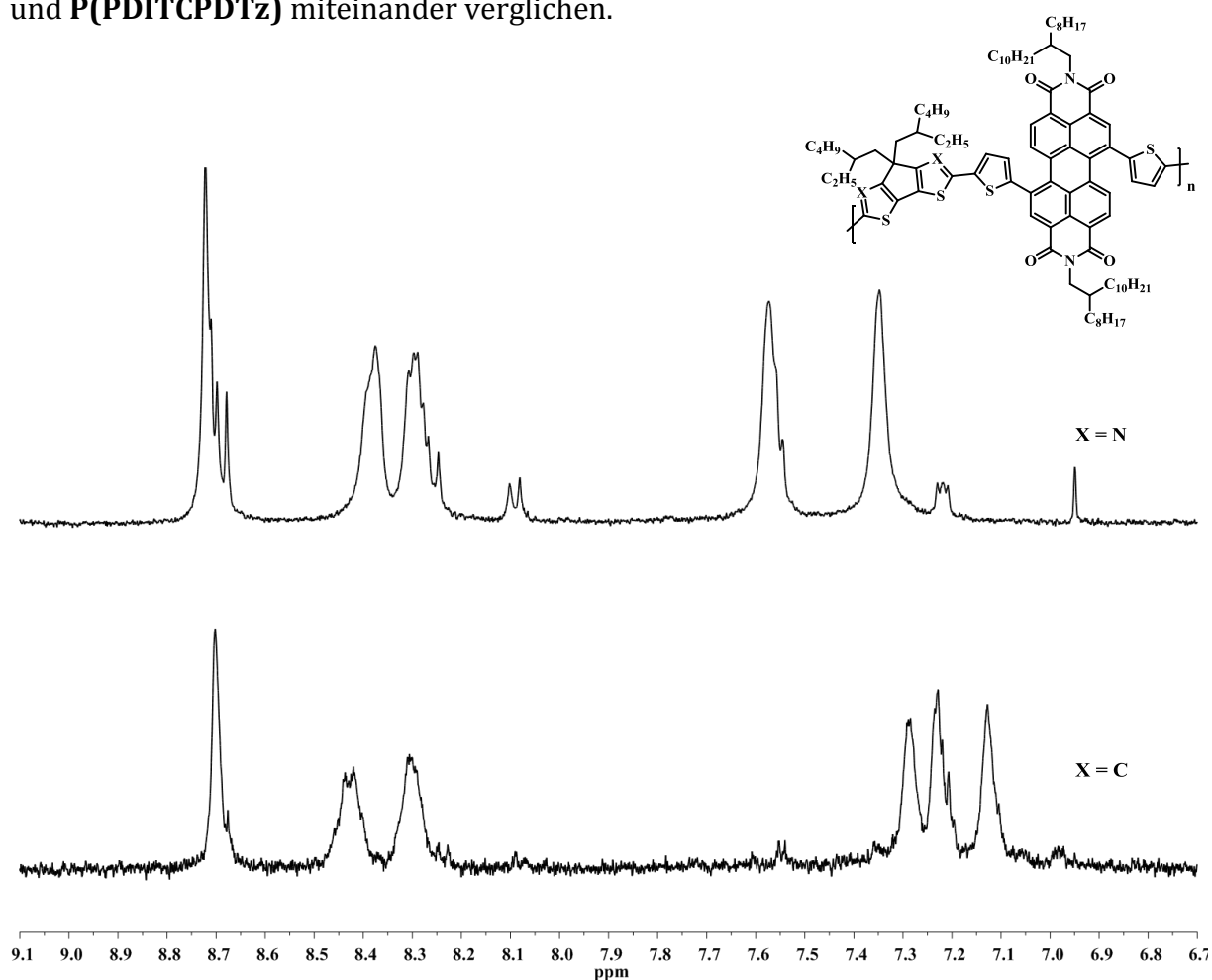


Abbildung 24: Vergleich des Aromatenbereichs im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P(PDITCPDT) (unten) und **P(PDITCPDTz)** (oben), aufgenommen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$**

Zwischen 8,0 und 8,8 ppm liegen, wie beim Monomer **A17** die Signale, der an das Perylen gebundenen Protonen. Daneben sind die Signale für die „Thiophenspacer“ zu finden. Beim CPDTz-Polymer erscheinen diese bei $\delta = 7,57$ und $7,37$ ppm, beim CPDT-Polymer bei $\delta = 7,13$ und $7,18$ ppm. Dabei zeigt der Unterschied in der chemischen Verschiebung, dass sich die unterschiedliche elektronische Umgebung bzw.

Konfiguration der Monomere die benachbarten Einheiten der Copolymere beeinflusst. Die CPDTz-Einheit ist deutlich elektronenärmer als die CPDT-Einheit und erzeugt im Copolymer eine stärkere Entschirmung der Protonen des benachbarten Thiophenrings. Im Spektrum des CPDT-Polymer ist zwischen den Thiopenringsignale bei $\delta = 7,23$ ppm das Signal für das an die CPDT-Einheit gebundene Proton zu beobachten.

1.2.5. *Synthese und Charakterisierung der Donor-Akzeptor Copolymere mit statistische verteilten Akzeptor-Bausteinen*

Wie in der Einleitung beschrieben, hat die Morphologie, die von der Polymermischung in der aktiven Schicht der Solarzelle ausgebildet wird, großen Einfluss auf die Effizienz, die die Solarzelle erreichen kann. Dabei kann sowohl die Erhöhung als auch die Verringerung von „Ordnung“ im Film zu besseren Ergebnissen führen, je nach Phasenseparation.^[53,66,67] Die Verringerung der „Ordnung“ soll mit den hier vorgestellten Donor-Akzeptor-Copolymeren durch statistischen Einbau zweier verschiedener Akzeptor-Bausteine erreicht werden. Durch ihre weniger definierte Struktur sollen sie eine partielle Kristallisation der NDI-Bausteine im Polymerfilm verhindern.

Die für diese Arbeit hergestellten Copolymere sind in einer Stille-Kreuzkupplung aus zwei dibromierten Akzeptorkomponenten und distannyliertem CPDT als Donormonomer hergestellt worden. Für das Polymer **P(NDITT/NDITCPDT)** wurde ein an beiden Seiten um eine Thiophen-Einheit verlängertes NDI-Monomer (**A19**) hergestellt, dass im Verhältnis 1:1 mit dem Monomer **A10** eingesetzt wurde. Von CDPT als Comonomer wurden 2 Äquivalente eingesetzt. Für das zweite Copolymer mit zufällig verteiltem Akzeptor **P(NDIT/DPPCPDT)** wird neben Monomer **A10** ein Diketopyrrolpyrrol-Derivat als zweites Akzeptormonomer eingesetzt. Dies soll neben der „Unordnung“ im Film auch zu einer Verbreiterung der Absorption führen. Die GPC-Daten und Ausbeuten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: GPC Ergebnisse der partiell alternierenden Copolymere

| | M_n (kDa) | M_w (kDa) | PDI | Ausbeute (%) |
|--------------------------|-------------|-------------|-----|--------------|
| P(NDITT/NDITCPDT) | 16 | 21 | 1,4 | 30 |
| P(NDIT/DPPCPDT) | 24 | 36 | 1,5 | 30 |

Die Copolymere sind in schlechten Ausbeuten entstanden, wobei die Molmassen deutlich über 10 kDa liegen. Aufgrund der schlechten Ausbeute muss überprüft werden, ob beide Akzeptorcomonomere wirklich in die Polymere eingebaut wurden. Durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **P(NDITT/NDITCPDT)** und **P(NDITCPDT)** kann dies kontrolliert werden. Das alternierende Copolymer **P(NDITCPDT)** mit einem „Thiophenspacer“ zeigt im Bereich der Thiophensignale zwei Signale für die Thiophene und ein Signal für die CPDT-Einheit. Für das alternierende Copolymer **(P(NDIT/NDITTCPDT)** zeigt das Spektrum deutlich mehr Signale. Diese können nicht mehr genau zugeordnet werden, die Integrale erlauben aber den Rückschluss, dass beide Monomer-Einheiten eingebaut wurden.

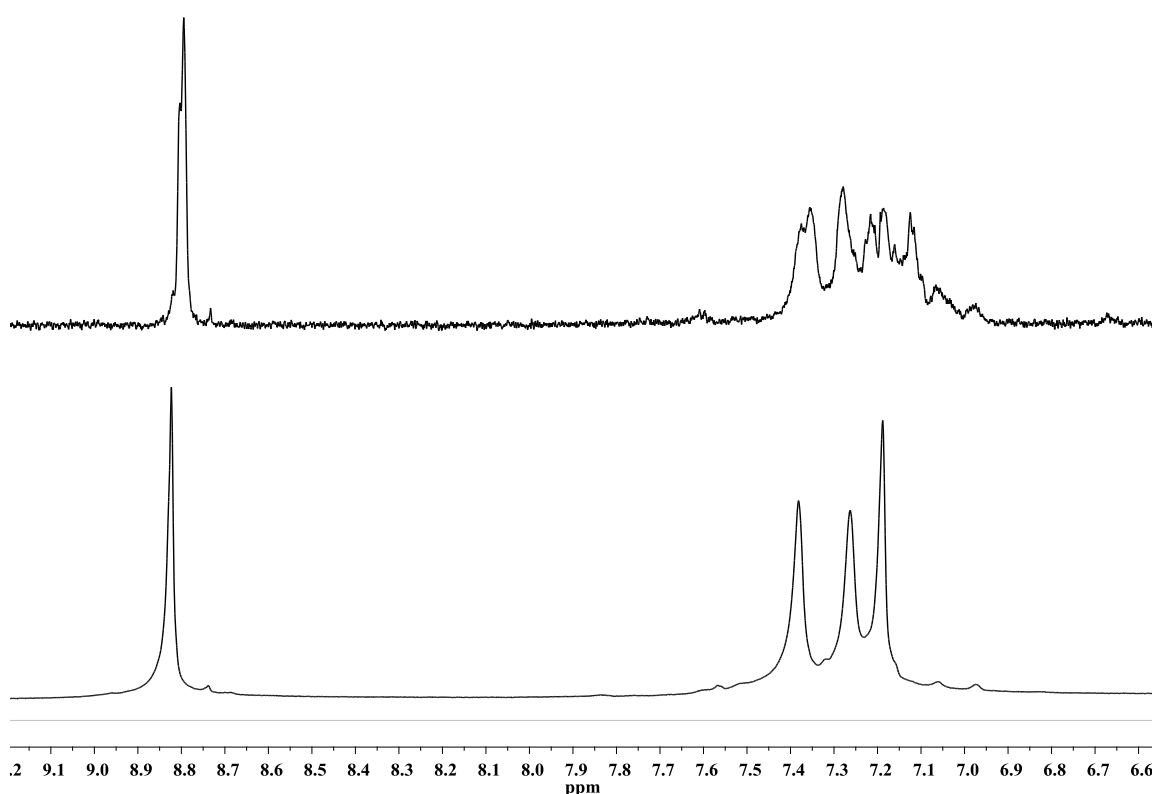


Abbildung 25: Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **P(NDITCPDT) und **P(NDIT/NDITTCPDT)** aufgenommen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$**

Für das zweite alternierende Copolymer **P(NDIT/DPPCPDT)** kann auf ähnliche Weise der Einbau beider Akzeptor-Einheiten bestätigt werden, allerdings kann auch bei diesem Polymer das Einbauverhältnis nicht genau bestimmt werden, da die Thiophensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht konkret zugeordnet werden können. Auch

durch Elementaranalyse kann das Verhältnis nicht bestimmt werden, da beide Akzeptoren über eine ähnliche atomare Zusammensetzung verfügen.

1.2.6. *Optische Eigenschaften der Copolymere*

Für die Anwendung in Solarzellen sind besonders die optischen Eigenschaften der Copolymere wichtig. Das Donor-Akzeptor-Polymer sollte eine möglichst kleine Bandlücke haben und damit eine bathochrom verschobene langwelligste Absorption zeigen, die im Bereich zwischen 700 - 1000 nm liegt. Zusammen mit dem Donor-Polymer kann dann in all-PSCs ein großer Bereich des Sonnenspektrums vom UV bis zum NIR abgedeckt werden. Zusätzlich ist der Unterschied zwischen den UV/Vis-Spektren des Polymers in Lösung und dem Filmspektrum interessant. Während in einem „guten“ Lösungsmittel die Ketten einzeln und frei vorliegen, sind sie im Film dicht gepackt und interagieren miteinander.

Bei einem Donor-Akzeptor-Polymer aus Fluoren- und Benzothiadiazol-Bausteinen konnten die zwei bei Donor-Akzeptor-Polymeren auftretenden Absorptionsbanden („camel-back“ absorption) genau zugeordnet werden.^[68] Die am weitesten bathochrom verschobene Absorptionsbande wurde einer charge-transfer-Anregung zugeschrieben, bei der das angeregte Elektron hauptsächlich am Akzeptor das Loch hauptsächlich am Donor lokalisiert ist. Die hypsochromere Bande wird dabei durch einen π - π^* -Übergang für ein frei bewegliches Exziton verursacht.

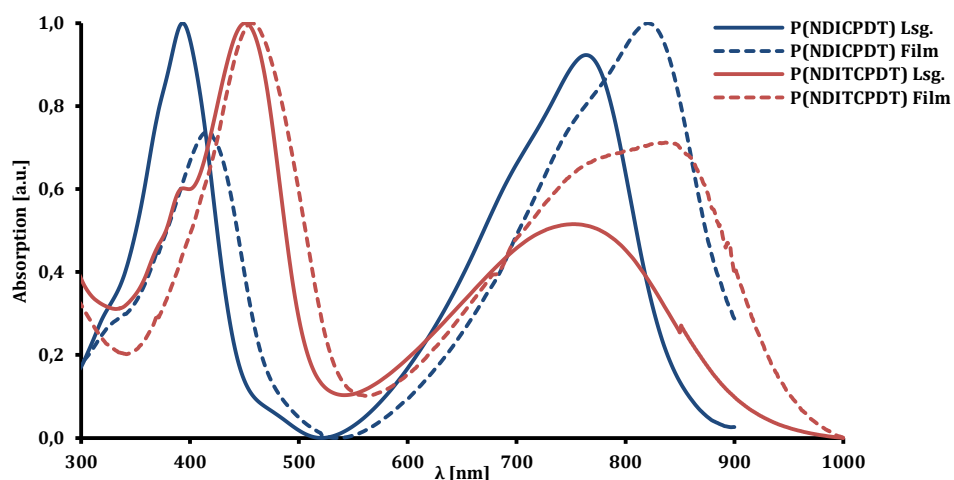


Abbildung 26: Lösungs- und Filmabsorptionsspektren der NDI-CPDT-Copolymere mit und ohne „Thiophenspacer“ (durchgezogenen Linie - CHCl_3 -Lösung, gestrichelte Linie - Filmspektrum)

In Abbildung 26 sind die Lösungs- und Filmspektren der Naphthalindiimid-Copolymere abgebildet, die mit CPDT copolykondensiert wurden. Die blaue Linie zeigt dabei das Spektrum des Polymers ohne „Thiophenspacer“, die rote Linie das Spektrum des Polymers mit „Thiophenspacern“. Vergleicht man die beiden Lösungsspektren fällt an der charge-transfer-Bande (langwelligstes Absorptionsmaximum) eine Verbreiterung für das Polymer mit „Thiophenspacern“ auf. Dies kann durch eine größere Beweglichkeit der Bausteine zueinander bzw. einer kleineren Rotationsbarriere zwischen den Einheiten verursacht werden. Bei allen Polymeren ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Lösungsspektren und den Filmspektren zu beobachten. Es kommt zu einer Verbreiterung der Absorption und einer bathochromen Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums. Im Fall von **P(NDITCPDT)** beträgt die Verschiebung $\Delta\lambda = 90$ nm und findet von $\lambda_{\max} = 760$ nm zu 850 nm statt. Verursacht wird dies wahrscheinlich durch Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und die daraus resultierende dichtere Packung im Film. Für reines **P(NDITT)** ist im Film bereits eine starke Kristallisationsneigung beschrieben, deren höhere Ordnung im Film zu einer bathochrom verschobenen CT-Bande führt.^[57]

Die UV/Vis-Spektren der NDI-BDT-Polymere sind Abbildung 27 dargestellt. Es fällt auf, dass die CT-Bande des Polymers ohne „Thiophenspacer“ deutlich schwächer ausfällt, als beim Polymer mit „Thiophenspacern“, zudem ist das Spektrum strukturierter.

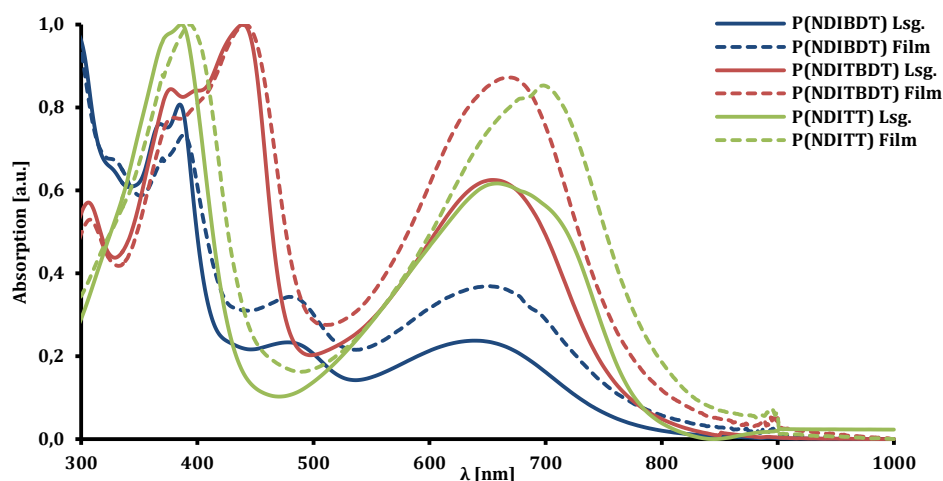


Abbildung 27: Lösungs- und Filmspektren der NDI-BDT-Copolymere mit und ohne „Thiophenspacer“ und des NDI-TT-Copolymers (durchgezogenen Linie - Lösungsspektrum, gestrichelte Linie - Filmspektrum)

Der gleiche Effekt tritt beim Übergang vom Lösungsspektrum zum Filmspektrum auf, da die Polymere im Film deutlich planarer angeordnet sind. **P(NDITT)** zeigt ein dem BDT-Polymer mit „Thiophenspacern“ sehr ähnliches Verhalten. Obwohl BDT ein starker Donor ist, hat er nicht zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande geführt.

Für die in Abbildung 28 dargestellten Absorptionsspektren der PDI-Polymere ist der Unterschied zwischen Lösungs- und Filmspektren deutlich schwächer ausgeprägt. Dies kann zwei Gründe haben. Entweder findet in Chloroform eine Voraggregation der Perylen-Einheiten statt, so dass in Lösung beinahe die gleiche Ordnung erreicht wird wie im Film, oder die Perylen-Einheiten können sich im Film durch die großen Substituenten in den *bay*-Positionen, die eine Verdrillung des Perylengrundgerüsts verursachen, nur sehr schlecht planar anordnen. Für die starke Verdrillung spricht auch die schwache charge-transfer-Bande, die vermuten lässt, dass ein hohes Maß an Planarität durch die Spannungen im *bay*-Bereich energetisch ungünstig ist.^[69]

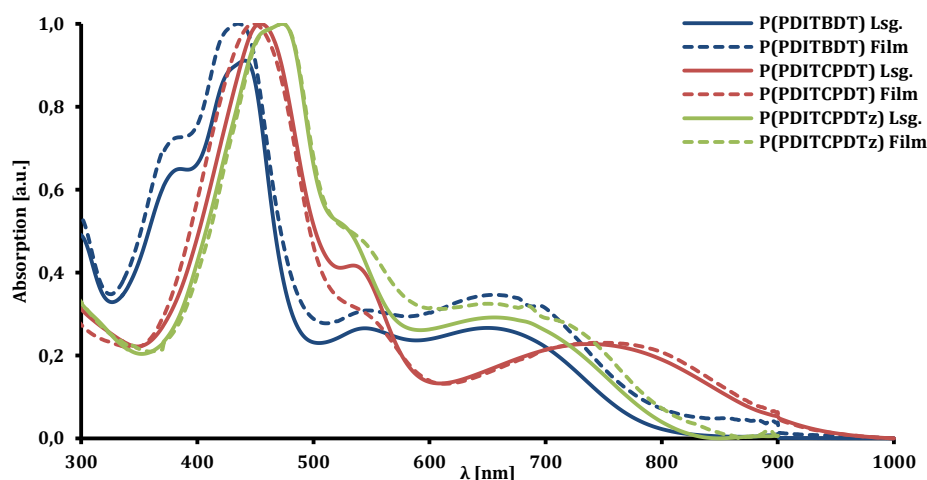


Abbildung 28: Lösungs- und Filmspektren der PDI-Polymere (durchgezogene Linie - Lösungsspektrum, gestrichelte Linie - Filmspektrum)

Die UV/Vis-Spektren der Copolymere mit zwei verschiedenen Akzeptoren sind in Abbildung 29 dargestellt. Das Polymer mit unterschiedlich langen Thiophenspacern zwischen NDI- und CPDT-Einheit zeigt ein optisches Verhalten, das dem alternierenden Copolymer mit nur einem Thiophenspacer sehr ähnlich ist. Die CT-Bande ist aber sowohl im Film (80 nm), als auch in Lösung (30 nm) hypsochrom verschoben.

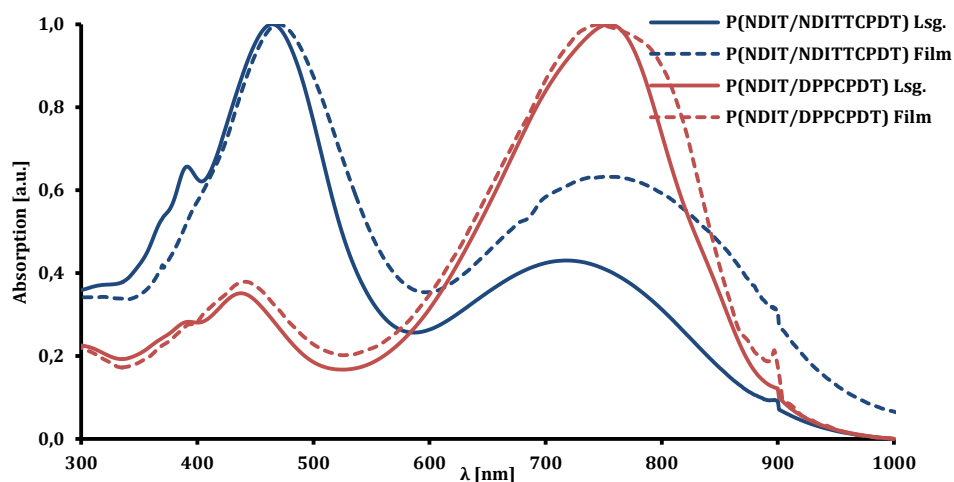


Abbildung 29: Lösungs- und Filmspektren der alternierenden Donor-Akzeptor-Copolymere aus zwei Akzeptor-Bausteinen (durchgezogene Linie - Lösungsspektrum, gestrichelte Linie - Filmspektrum)

Es könnte sein, dass der vergrößerte mittlere Abstand zwischen den elektronenreichen und elektronenarmen Bausteinen zu einer Schwächung der Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und so zu einer Blauverschiebung der CT-Bande führt.

Das NDIT-DPP-Copolymer zeigt hingegen eine starke langwellige Absorption bei $\lambda_{\max} = 760$ nm, im Bereich von 300 bis 500 nm absorbiert es kaum. Der geringe Unterschied zwischen Lösungs- und Filmspektrum lässt vermuten, dass durch die beiden unterschiedlichen Bausteine im Film keine höhere Ordnung erreicht wird, und damit, dass die Strategie, ein Copolymer mit zwei unterschiedlichen Akzeptor-Bausteinen zur Verminderung der Ordnung im Film aufzubauen, erfolgreich war.

1.2.7. Elektronische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Polymere

Um die Eignung der Copolymere für all-PSCs abzuschätzen, wurde die Lage der HOMO-Energieniveaus mittels UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) bestimmt. Durch Addition der optisch bestimmten Bandlücke[‡] (inklusive 0,3 eV für die Exzitonenbindungsenergie) wurden die LUMO-Niveaus abgeschätzt und alle Daten in Tabelle 4 zusammengefasst bzw. in Abbildung 30 grafisch dargestellt. Da P3HT ein möglicher Donor für all-Polymer-Solarzellen ist, wurden die Daten von P3HT auf die

[‡] $E_g = 1243,125/\lambda_{\text{Abs.-Kante}} + 0,3$

gleiche Weise bestimmt und in Abbildung 30 bzw. Tabelle 4 mit aufgenommen.^z Dabei zeigt der Abstand zwischen dem LUMO von P3HT und den LUMOs der Donor-Akzeptor Copolymere, dass eine effiziente Ladungsübertragung zwischen den Materialien möglich sein sollte. Der Abstand ist mit $\Delta E = 1,3$ bis $1,6$ eV deutlich größer, als die mindestens geforderten $0,3$ eV. Für einige Polymere, wie z.B. **P(NDICPDT)**, ist jedoch der Unterschied zwischen dem HOMO-Energieniveau von P3HT und dem LUMO-Energieniveau von **P(NDICPDT)** sehr gering und würde in einer Solarzelle zu einer kleinen Leerlaufspannung führen ($\Delta E = 0,7$ eV). Die Orbitale von **P(NDITCPDT)** liegen dafür etwas günstiger und ermöglichen eine höhere Leerlaufspannung. Im Vergleich der Donor-Akzeptor-Copolymere untereinander kann beobachtet werden, dass durch Einführen der „Thiophenspacer“ die Elektronendichte im Polymer ansteigt und sowohl HOMO- als auch LUMO-Level angehoben werden, wobei der Effekt bei den NDI-CPDT-Polymeren stärker ausfällt als bei den NDI-BDT-Polymeren.

Tabelle 4: Elektronische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Polymere

| | Eg [eV] | LUMO [eV] | HOMO [eV] |
|--------------------|---------|-----------|-----------|
| P3HT | 2,30 | -2,33 | -4,63 |
| P(NDICPDT) | 1,77 | -3,91 | -5,68 |
| P(NDITCPDT) | 1,66 | -3,61 | -5,27 |
| P(NDIBDT) | 1,96 | -3,73 | -5,69 |
| P(NDITBDT) | 1,97 | -3,63 | -5,60 |
| P(PDITCPDT) | 1,64 | -3,81 | -5,45 |
| P(PDICPDTz) | 1,83 | -3,86 | -5,69 |
| P(PDITBDT) | 1,87 | -3,74 | -5,61 |

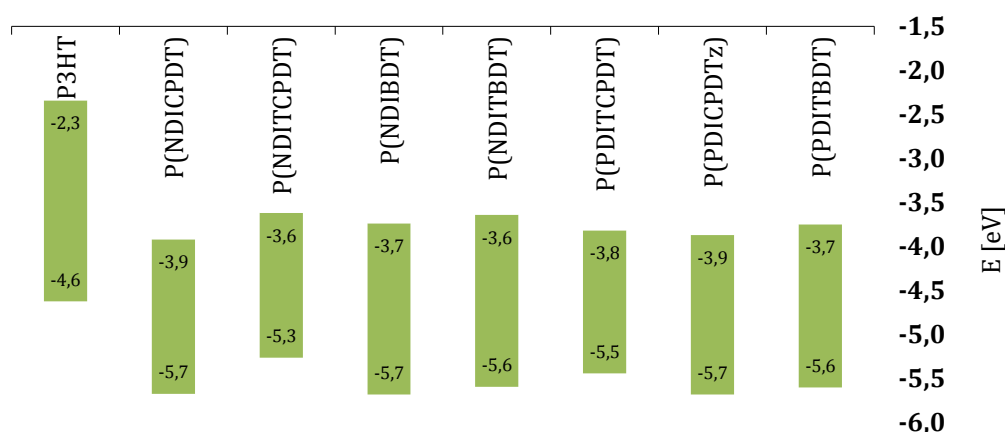


Abbildung 30: Elektronische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-Polymere

^z Das P3HT für die Messung wurde von Stefan Jung im AK Scherf synthetisiert

Bei den PDI-Polymeren kann man gut den Unterschied zwischen CPDT und CPDTz als Donor beobachten. Da CPDTz durch den Stickstoff in Grundgerüst etwas elektronenärmer ist als CPDT, senkt es das HOMO-Energieniveau des Polymers um ca. 0,2 eV im Vergleich zum CPDT-Polymer ab. Die Auswirkungen auf das LUMO sind dagegen geringer. Da das HOMO-Energieniveau aller Polymere unter -5,1 eV liegt, sind sie nach Reynolds et al. gegenüber einer Oxidation durch Sauerstoff unempfindlich.^[70]

1.2.8. Solarzellen-Ergebnisse

Von den hergestellten Copolymeren wurden **P(NDITCPDT)**, **P(NDIT/NDITTCPDT)** und **P(PDITCPDT)** in all-Polymer-OSCs als Akzeptormaterial zusammen mit P3HT als Donormaterial getestet. Dabei wurden besonders die Lösungsmiteleinflüsse auf die Filmbildung und den daraus resultierenden Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen untersucht.^[53] Die Optimierungsarbeiten wurden dabei durch Marcel Schubert unter Anleitung von Prof. Dieter Neher an der Universität Potsdam durchgeführt. Die jeweils besten Solarzellenkennlinien sind in Abbildung 31 dargestellt.

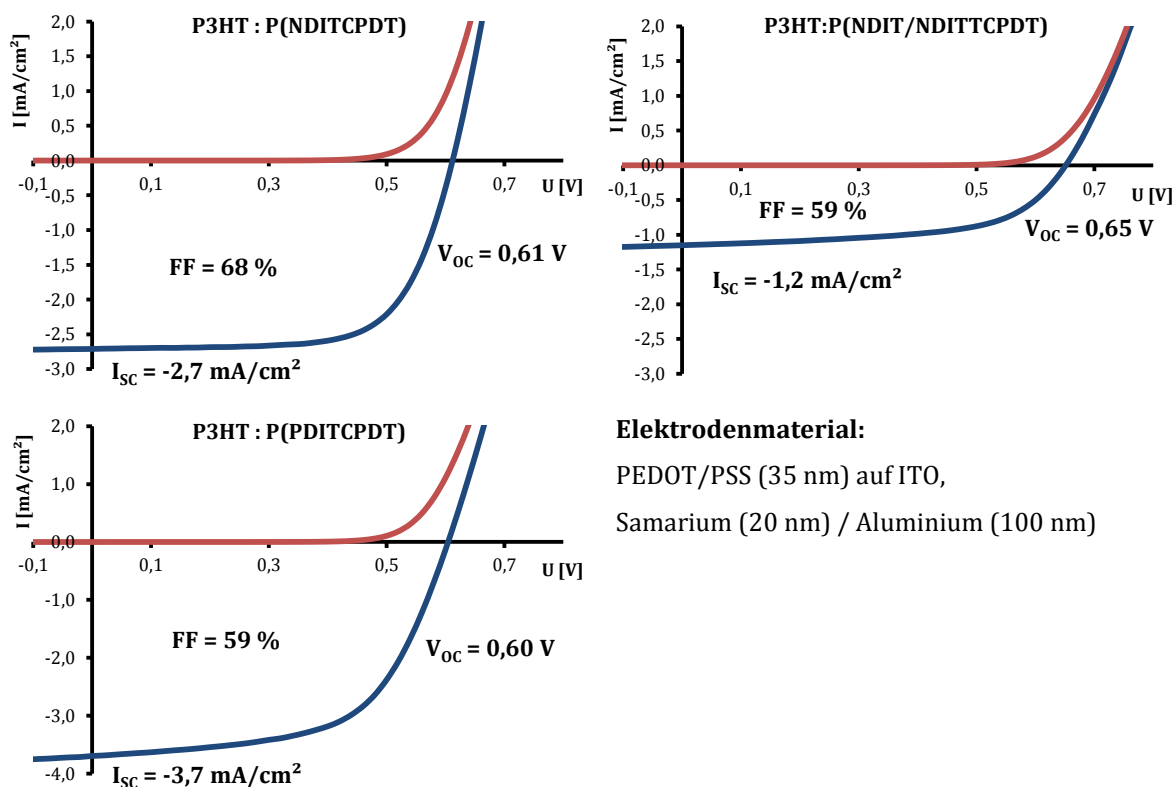


Abbildung 31: Strom-Spannungskennlinien der besten all-Polymer-OSCs mit den vorgestellten Donor-Akzeptor-Copolymeren (im Dunkeln und unter Beleuchtung)

Dabei konnte nach ausführlicher Optimierung der höchste Füllfaktor für **P(NDITCPDT)/P3HT** von 68 % erzielt werden. Der Solarzellenfilm wurde aus Tetralin hergestellt und bei 200 °C getempert, um die Morphologie weiter zu verbessern. Die so hergestellte Solarzelle erreichte eine Effizienz von $\eta = 1,2$ %. Zum Vergleich konnte mit den gleichen Materialien, aber mit *p*-Xylen als Lösungsmittel, nur eine Effizienz von $\eta = 0,6$ % erreicht werden. Der Versuch, durch das alternierende Copolymer mit einer unterschiedlichen Anzahl „Thiophenspacern“ (**P(NDIT/NDITTC PDT)**) eine verbesserte Morphologie mit verringerter NDI-Kristallisation zu erhalten, führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Aus der Kennlinie kann man entnehmen, dass in der Solarzelle weniger Strom generiert wird und daher nur eine Effizienz von $\eta = 0,5$ % erreicht wurde. Die bisher besten Ergebnisse wurden mit **P(PDITCPDT)** erzielt. Der Füllfaktor ist mit 59 % etwas schlechter als bei **P(NDITCPDT)/P3HT**-Zellen, dafür kann ein hoher Kurzschlussstrom von $I_{sc} = 3,7 \text{ mA cm}^{-2}$ erzeugt werden, der zu einer Effizienz von $\eta = 1,4$ % führt.

1.2.9. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten neue Donor-Akzeptor-Copolymere, bestehend aus einem Rylendiimid als Akzeptor und einem elektronenreichen Donor-Baustein beschrieben werden. Dazu wurde aus den kommerziell erhältlichen Anhydriden jeweils ein Naphthalin- und ein Perylendiimid hergestellt und mit Thiophenringen versehen. Die so hergestellten Monomere konnte dabei regioisomerenrein gewonnen werden. Für die Polykondensationen wurden sie mit verschiedenen, im Arbeitskreis von Prof. Ullrich Scherf verfügbaren, elektronenreichen Donor-Bausteinen umgesetzt. Dabei konnten hohe Molekulargewichte von 10 bis 400 kDa erreicht werden.

Die hergestellten Polymere besitzen kleine Bandlücken und niedrige HOMO- und LUMO-Energieniveaus, so dass sie sich als Material für all-Polymer-OSCs eignen. Gerade für **P(NDITT)** ist zudem eine hohe Elektronenmobilität berichtet worden, die die Eignung dieser Polymere für die Anwendung als Akzeptor bestätigt. Die UV/Vis-Spektren der Copolymere zeigen mit der langwelligsten Absorptionsbande zum Teil eine starke Absorption im NIR-Bereich und sind deshalb eine vielversprechende Komponente zur Kombination mit einem high-bandgap Donorpolymer (z.B. P3HT). Zusammen können sie in einem großen Bereich des Sonnenspektrums absorbieren (Abbildung 32).

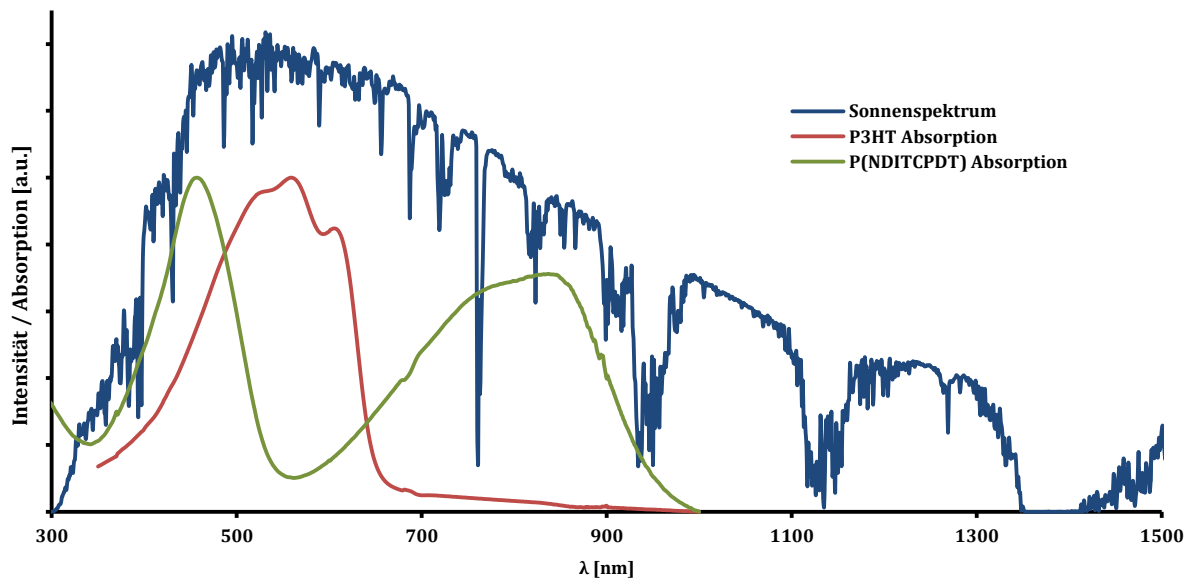
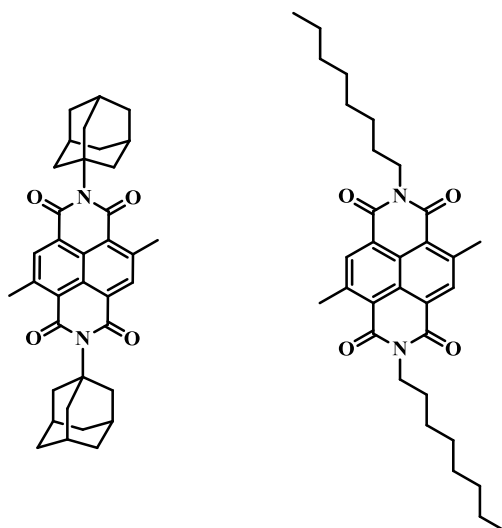


Abbildung 32: Terrestrisches Sonnenspektrum (AM 1,5 G) mit den Absorptionsspektren von P3HT und P(NDITCPDT)^[71]

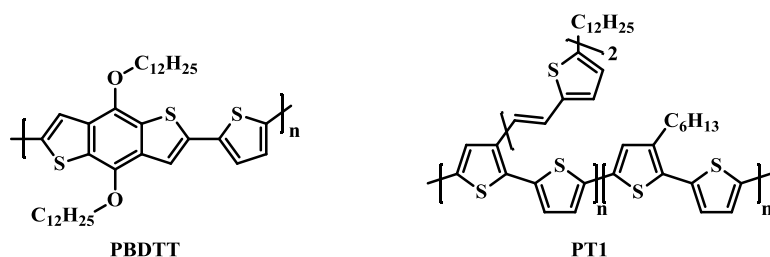
Die bis jetzt nach Optimierung der Solarzellen mit NDI-Polymeren erreichten Effizienzen liegen mit bis zu $\eta = 1,15\%$ in dem für all-Polymer-OSCs üblichen Bereich, allerdings mit einem für all-Polymer-OSCs sehr hohen Füllfaktor von $FF \approx 60\%$. Für **P(PDITCPDT)** konnte bereits mit wenig Optimierung eine hervorragende Effizienz von $\eta = 1,4\%$ erreicht werden.

1.2.10. Ausblick

Um die Effizienz der Solarzellen weiter zu verbessern, gibt es viele verschiedene Stellschrauben. Eine, die sich als äußerst entscheidend herausgestellt hat, ist die Morphologie der Filme. Diese kann z.B. durch Veränderung der Seitenketten der Monomer-Bausteine beeinflusst werden. Dazu wurden im Laufe der Arbeit versucht, zwei weitere, unterschiedlich alkylierte NDIs herzustellen (Abbildung 33). Dabei war sowohl das NDI mit der langen linearen Octylkette als auch das NDI mit der kurzen aber sehr sperrigen Adamantyl-Gruppe Ziel der Bemühungen. Da aber beide Bausteine eine sehr schlechte Löslichkeit zeigen, war es nicht möglich, diese sauber zu isolieren. Die Veränderung der Alkylkette könnte dennoch einen entscheidenden Beitrag zu Verbesserung der Solarzellenergebnisse leisten, es könnten dabei z.B. längere lineare Ketten wie Hexadecyl verwendet werden.


Abbildung 33: Mögliche andere Alkylketten für NDI-Monomere

Ein Problem der hier vorgestellten Polymere ist der große Energieunterschied zwischen den LUMO-Energieniveaus von Donor- und Akzeptorpolymer. Der Energieunterschied („LUMO-LUMO-Offset“) der entscheidend ist, um die gebildeten Exzitonen zu trennen, sollte bei mindestens 0,3 eV liegen (vgl. Einleitung). Bei den vorgestellten Kombinationen ist er allerdings deutlich größer (1 eV bei P3HT / P(NDITCPDT)). Um die Leerlaufspannung der Solarzellen zu erhöhen, könnten also HOMO- und LUMO-Level des Donorpolymers abgesenkt werden (oder das LUMO des Akzeptorpolymers angehoben). Da aber das LUMO eines DA-Polymer stark vom Akzeptor-Baustein in der Polymerkette abhängt, würde dies eine Änderung der Diimid-Bausteine bedeuten). Am günstigsten erscheint ein anderes Donorpolymer zu verwenden. Zwei geeignete literaturbekannte Donormaterialien als Ersatz für P3HT sind in Abbildung 34 dargestellt. Sowohl PBDTT als auch PT1 verfügen über eine Bandlücke um ca. 2 eV und ein HOMO-Level, das etwa bei -5 eV liegt.^[72] Damit würden sie hervorragend z.B. zu **P(NDITCPDT)** passen und zu einer höheren Leerlaufspannung in der Solarzelle und damit auch hoffentlich höheren Effizienz führen.


Abbildung 34: Mögliche neue Donorpolymere für all-Polymer-OSCs

Zudem könnte bei den Perylendiimidpolymeren versucht werden, die Planarität weiter zu erhöhen, indem in den *bay*-Positionen weniger sperrige Substituenten angebracht werden. Hashimoto *et al.* haben PDIs bereits über Vinylgruppen verbrückt, allerdings ohne einen weiteren elektronenreichen Donor-Baustein einzuzufügen. Es wäre gut möglich, den CPDT-Donor-Baustein mit Vinylgruppen zu versehen und über eine Heck-Polykondensation zu einem Copolymer mit sterisch weniger anspruchsvollen „Vinyl-“ an Stelle von „Thiophenspacern“ zu gelangen (Abbildung 35).^[73] Die Erhöhung der Planarität des Polymerrückgrats sollte sich positiv auf die Effizienz in einer all-Polymer-Solarzelle auswirken.

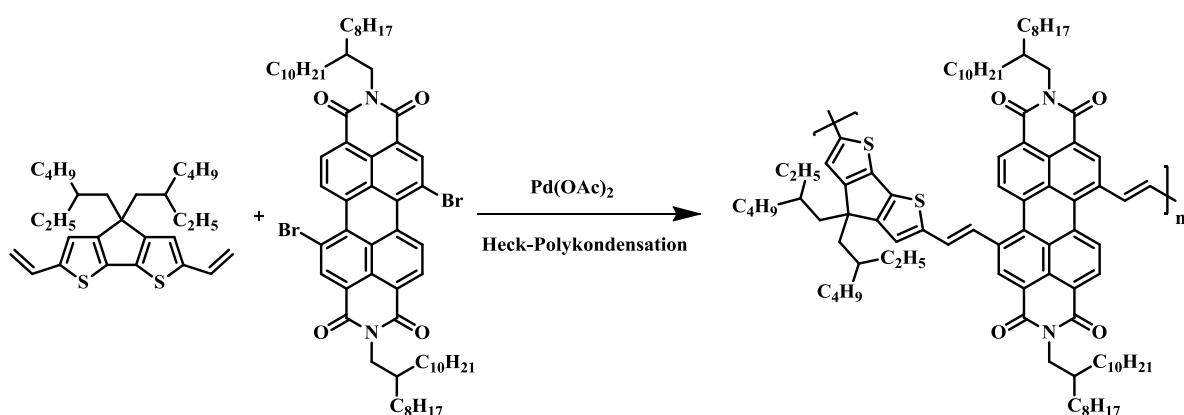


Abbildung 35: Vinylverbrücktes Donor-Akzeptor-Polymer zur Planarisierung des PDI-Rückgrates

2. Polyelektrolyte auf Perylenbasis

2.1. Einleitung zu Polyelektrolyten aus Perylen-Bausteinen

Polyelektrolyte (PEL) sind Polymere, die entweder im Polymerrückgrat oder in den Seitenketten Gruppen tragen, die in Ionen dissoziieren können. Dabei dissoziieren sie in einem entsprechenden Lösungsmittel in ein hoch geladenes Polymerrückgrat und freie Ionen, die sich als Gegenionen entlang der Polymerkette anordnen (Abbildung 36). Unterschieden werden dabei natürliche Polyelektrolyte wie z.B. DNA, modifizierte, natürliche wie z.B. Cellulose, und künstliche PEL wie Polystyrolsulfonat (PSS), Polyacrylsäure (PAA) oder Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) (Abbildung 37).^[74]

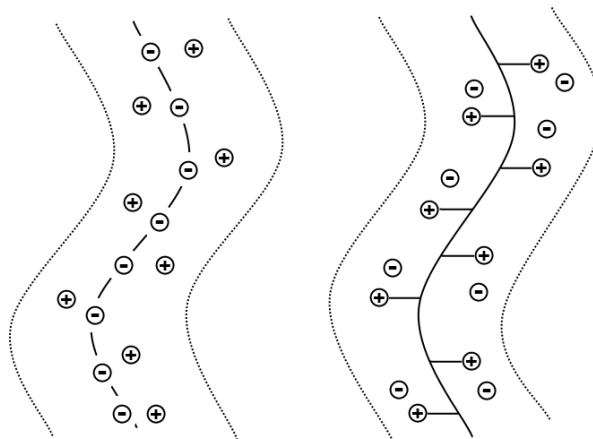


Abbildung 36: Polyelektrolyte in Lösung mit der Ladung im Polymerrückgrat (Hauptketten-PEL, links) bzw. mit ionischen Seitenketten (Seitenketten-PEL, rechts)

Polyelektrolyte tragen in annähernd jeder Wiederholungseinheit eine Ladung, was sie von den Ionomeren unterscheidet. Diese beinhalten nach einer alten Definition unter 15 % ionische Bausteine. Nach einer neuen Definition für Ionomere und Polyelektrolyte wird nicht mehr nach Zusammensetzung, sondern anhand von Eigenschaften unterschieden. Eisenberg und Rinaudo haben vorgeschlagen, dass es sich um ein Ionomer handelt, wenn in diskreten Regionen des Polymers ionische Wechselwirkungen bestimmend sind. Für Polyelektrolyte schlugen sie vor, dass es sich um Polymere handelt, deren Eigenschaften sich in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen auszeichnen, die in ihrer Reichweite deutlich über typische molekulare Dimensionen hinausgehen.^[75]

Einfacher formuliert sind Ionomere Makromoleküle, die zufällig über den Polymerstrang verteilte Ladungen beinhalten, die sich über ionische Wechselwirkungen anziehen und eine Art reversibles „crosslinking“ ausbilden. Diese zeigen oft elastomeres Verhalten. Da aber die ionischen Wechselwirkungen, z.B. durch Hitze gebrochen werden können, lassen sie sich meist wie Thermoplaste verarbeiten. Polyelektrolyte besitzen im Gegensatz dazu eine sehr viel größere Anzahl an Ladungen, die dazu führen, dass sich die Polymersegmente elektrostatisch abstoßen und der PEL weniger verknäuelte, sondern weitestgehend linear vorliegt oder supermolekulare Strukturen ausbildet.^[76]

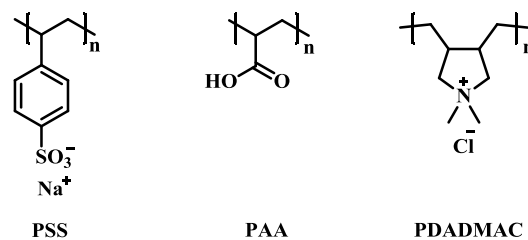


Abbildung 37: Verschiedene Polyelektrolyte, die kommerzielle Anwendung gefunden haben

Polyelektrolyte werden vor allem anhand ihrer Ladungen unterschieden. So spricht man von Polyanionen, wenn die Ladung des Polymer-Bausteins negativ ist, wie im Fall von PSS oder PAA. Von Polykationen spricht man dagegen, wenn die Ladung positiv ist, wie bei PDADMAC (Abbildung 37). Außerdem wird zwischen starken und schwachen Elektrolyten unterschieden. Es handelt sich um starke Polyelektrolyte, wenn die Dissoziation, besonders in Wasser, sehr hoch ist, wie bei PSS und PDADMAC. Schwache Elektrolyte liegen in Wasser nicht vollständig dissoziiert vor und ihre Eigenschaften werden stark z.B. durch den pH-Wert bestimmt, wie bei PAA oder Polyvinylamin.

Polyelektrolyte haben mittlerweile in weiten Bereichen des alltäglichen Lebens Anwendung gefunden, so werden sie in der Medizin, bei der Papierherstellung, in der Wasseraufbereitung, in Ionentauschern, in der Farb- und Lackindustrie, aber auch in Lebensmitteln eingesetzt, wobei die meisten Einsatzgebiete auf Koagulations- und Flokkulationseffekten beruhen.^[74,77] Das heißt, sie werden dafür eingesetzt, geladene und bereits gelöste Teilchen zusammen zu binden (Koagulation) und durch Ausgleich der Ladung auszufällen (Flokkulation).

2.1.1. Kationen im Polymerrückgrat

Wie in Abbildung 36 schematisch dargestellt, gibt es die Möglichkeiten, dass sich die Ladungen eines PEL an einer (z.B. löslichkeitsvermittelnden) Seitenkette befinden, aber auch die Möglichkeit, dass die Ladungen direkt in das Polymerrückgrat eingebaut sind. Auf dem Gebiet der Polykationen wurde von Engel und Cohen *et al.* eine Vielzahl an Polymeren untersucht, die entweder quaternäre Amine oder quaternäre Phosphane als Ionen in der Polymerkette tragen. Dabei benutzten sie für die PEL auf Aminbasis meist 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) (**B1**) als stickstoffhaltigen Baustein und setzten diesen mit verschiedenen Dihalogenalkanen um.^[78] So erstellten sie eine Bibliothek an linearen, aliphatischen, kationischen Polyelektrolyten **B2**, um Struktur-Wirkungsmechanismen besser untersuchen zu können.

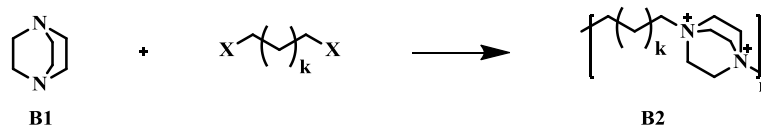


Abbildung 38: Polykationen nach Engel und Cohen *et al.* mit DABCO als Baustein

Daneben synthetisierten sie auch Dendrimere, Ringe und kammartige Strukturen, und untersuchten deren Eigenschaften.^[79,80] Neben den bereits bekannten Anwendungsmöglichkeiten, wie z.B. als Ionentauscherharz, konnten auch antihydrophobe Effekte (Substanzen, die die Löslichkeit von anderen hydrophoben Stoffen in Wasser erhöhen), eine antibakterielle Wirkung, ebenso wie Wechselwirkungen mit anionischen DNA-Strängen beobachtet werden. Dabei zeigte sich z.B., dass der Circular dichroismus eines DNA-Duplex-Komplexes durch Zugabe von Polykationen verstärkt werden konnte, was auf eine Versteifung der supramolekularen Struktur zurückgeführt wird.^[81] Die antibakterielle Wirkung der Polykationen kann durch Wechselwirkungen mit der negativ geladenen Zellwand der Bakterien erklärt werden, da diese durch die Koordination mit dem Polyelektrolyt zunächst für Kaliumionen durchlässig wird, diese die Zelle verlassen, woraufhin kurz danach auch andere Bestandteilen des Zytoplasmas aus der Zelle austreten.^[82]

Eine weitere Verbindungsklasse von Polykationen sind Polypyridiniumsalze. Diese wurden hauptsächlich von Bhowmik *et al.* untersucht.^[83] Zur Synthese setzen sie 4,4'-(1,4-Phenyl)bis(2,6-diphenylpyrylium)ditosylat (**B3**) als Monomer ein, welches mit einem aromatischen Diamin umgesetzt wird (Abbildung 39). Die so hergestellten

Polykationen **B4** zeigten je nach Zusammensetzung flüssigkristallines Verhalten^[84] und wurden in lichtemittierenden, elektrochemischen Zellen getestet.^[85]

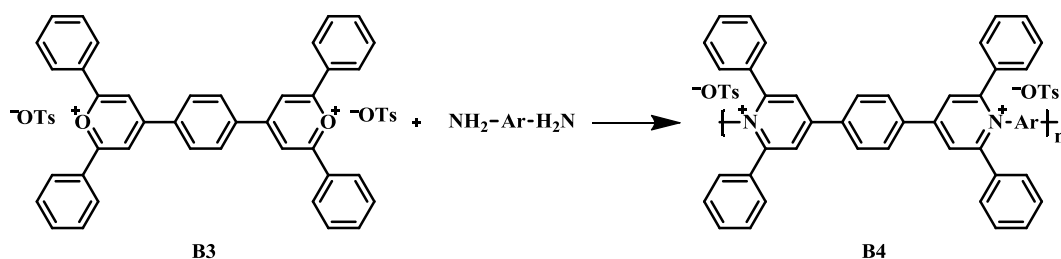


Abbildung 39: Polypyridiniumsalze nach Bhowmik *et al.*

2.1.2. Konjugierte Polyelektrolyte

Konjugierte Polymere und ihre zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten wurden im ersten Kapitel dieser Dissertation ausführlich beschrieben. Durch die Kombination von konjugierten Polymeren und Polyelektrolyten wird das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten noch einmal deutlich erweitert. Die Erforschung von konjugierten Polyelektrolyten (conjugated polyelectrolytes, CPEs) geht, wie schon die Anfänge der konjugierten Polymere selber, auf A. J. Heeger zurück.^[86] Schon 1987 stellte er Thiophen-Oligomere vor (**B5**), die am Ende ihrer löslichkeitsvermittelnden Gruppen eine Säurefunktion tragen. Diese können sowohl als Salz, als auch freie Säure vorliegen. Dabei bestand das Ziel, durch Oxidation (Dotierung) des Rückgrats leitfähige Oligomere / Polymere aufzubauen, die das entsprechende Gegenion kovalent an das Molekül gebunden haben.^[87] Für solche Makromoleküle wurde dabei die Bezeichnung selbstdotierte Polymere eingeführt.

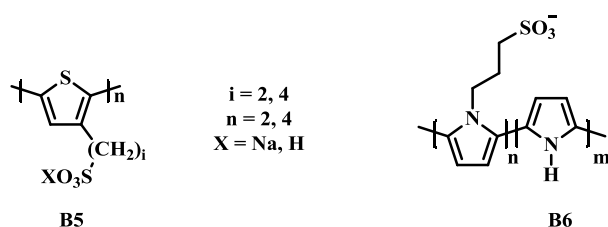


Abbildung 40: Die ersten konjugierten wasserlöslichen Oligomere nach Heeger *et al.* (**B5**) und selbstdotiertes Polypyrrol nach Reynolds *et al.* (**B6**)

Parallel dazu wurde von Reynolds *et al.* selbstdotiertes Polypyrrol **B6** hergestellt, für das ähnliche Eigenschaften in Bezug auf Leitfähigkeit und erleichterte Oxidation erwartet

wurden.^[88] Darauf aufbauend wurde auch Poly-*para*-phenylen (PPP) intensiv untersucht. Die ionischen Gruppen wurden in Form von Butylsulfonketten an jeden zweiten bis dritten Phenyl-Baustein angebracht.^[89] Mit Hilfe von einem zweiten Polymer, das im Gegensatz zum anionischen CPE kationische Gruppen besitzt, konnten auf ITO-Glas abwechselnd PEL-Schichten aufgetragen werden (layer by layer assembly, LbL), so dass ein Film mit definierter Schichtdicke entsteht. Dabei adsorbiert immer nur eine Schicht des geladenen Polymers auf der darunter liegenden entgegengesetzt geladenen Schicht. Als kationisches Polymer wurde zunächst Polyethylenimin (PEI) verwendet, später dann kationisches PPP, so dass der Volumenanteil an konjugiertem Polymer stark erhöht werden konnte. Auf Grund der starken Photolumineszenz von PPP konnten damit erfolgreich blau leuchtende OLEDs gebaut werden.^[90,91] Um diese Polymere herzustellen, wurde auf die unter anderem von Yoneda *et al.*^[92] entwickelte Synthese zurückgegriffen, wobei das Polymer zunächst als neutrales Polymer aufgebaut und charakterisiert wird. In einem weiteren Schritt wird es polymeranalog in ein ionisches Polymer überführt wird. Yoneda verwendete dazu Estergruppen an einem Nickel-katalysiert aufgebauten PPP, welche nachträglich gespalten wurden, um die freie Säure zu erhalten. Um kationisches PPP zu synthetisieren, wurde zunächst ein in organischen Lösungsmittel lösliches Polymer mit primären Alkylhalogeniden hergestellt, die dann nachträglich mit Trialkylaminen umgesetzt werden können, und damit ein quaternäres Ammoniumsalz bilden.^[93] Später wurde durch Reynolds *et al.*^[94] kationisches PPP hergestellt, indem das neutrale Vorgängerpolymer bereits tertiäre Amine am Ende der Alkylketten aufwies, die dann polymeranalog mit Ethylbromid zum entsprechenden Ammoniumbromid umgesetzt wurden.

Nach diesen Anfängen erhielt das Gebiet der CPEs in den letzten 10 Jahren ein großes Maß an Aufmerksamkeit, wobei der größte Teil der Anwendung auf dem Gebiet von Biosensoren liegt. Dafür werden die außergewöhnlichen Löslichkeitseigenschaften der Polymere und ihre Auswirkung auf die Fluoreszenzeigenschaften genutzt. Während sich vollständig gelöste CPEs in einem guten Lösungsmittel (je nach Polymer Methanol, THF oder Pyridin) in ihren optischen Eigenschaften kaum von ihren nicht geladenen Analoga unterscheiden, können schon kleine Veränderung der Lösungsumgebung, z.B. Wasserzugabe, starke Auswirkungen auf das PL-Spektrum haben.^[95] Schanze *et al.* beobachteten für das ionische Poly(phenylenethinylen) **B7** (Abbildung 41) eine Rotverschiebung der UV-Absorption bei Zugabe von Wasser zur methanolischen Polymerlösung.^[96]

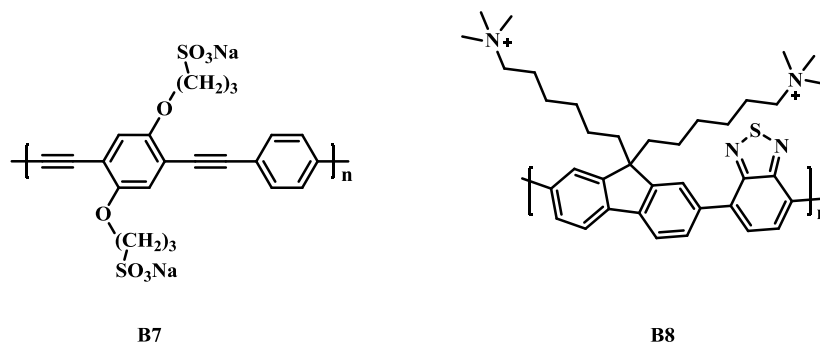


Abbildung 41: Ionisches Poly(phenylenethinylene) B7 nach Schanze *et al.* und Fluoren-Benzothiadiazol-Copolymer B8 nach Bazan *et al.*

Einen noch stärkeren Effekt konnten sie im Photolumineszenzverhalten der Lösung finden. Dabei wird die vorher scharfe Bande rotverschoben und stark verbreitert. Zusätzlich nimmt die Fluoreszenzintensität deutlich ab. Schanze *et al.* vermuten dabei, dass die Fluoreszenz von Excimeren stammt, die durch Wechselwirkungen zwischen den Ketten entstehen. Da im UV-Spektrum eine Rotverschiebung zusammen mit einer schmaler werdenden Bande zu beobachten ist, vermuten sie weiter, dass es zu einer größeren strukturellen Ordnung kommt. Diese könnte über eine parallele Ausrichtung der Ketten erfolgen, welche zu starken π - π -Wechselwirkungen führt. So könnten sich die hydrophoben Anteile aneinander lagern.

In der Arbeitsgruppe von Bazan *et al.* wurde ein kationisches Poly(fluoren-co-benzothiadiazol) **B8** hergestellt (Abbildung 41), an dem der Einfluss des Gegenions auf die optischen Eigenschaften des Polymers in Lösung und im Film untersucht wurde.^[97] Dabei wurde festgestellt, dass das Gegenion in guten Lösungsmitteln wie DMSO kaum Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften hat, während in schlechteren Lösungsmitteln wie Wasser (oder im Film), die Fluoreszenzintensität mit steigender Ionengröße zunimmt.

Diese Effekte machen CPEs, wie bereits erwähnt, interessant für Sensoren. Mit dem von Schanze beschriebenen Poly(phenylenethinylene) (Abbildung 41) kann z.B. Pyrophosphat nachgewiesen werden. Dazu werden der wässrigen Polymerlösung Kupfer(II)ionen hinzugefügt, woraufhin die Fluoreszenz des Polymers vollständig „gequencht“ wird. Wird nun Pyrophosphat hinzugefügt, kann die Fluoreszenz wieder detektiert werden, da Pyrophosphat eine deutlich stärkere Bindungen mit Kupfer eingeht als das Polyanion.^[98]

Das mit Hilfe von CPEs auch DNA detektiert werden kann, wurde durch die Arbeitsgruppe von Leclerc gezeigt.^[99]

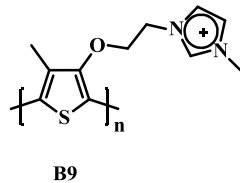


Abbildung 42: Polythiophen mit Imidazolium-Gruppen in der Seitenkette zum Nachweis von DNA

Dafür stellten sie ein Polythiophen **B9** her, welches am Ende der Alkylseitenketten ein Imidazoliumkation trägt.^[100] Wird dieses Polymer im Verhältnis von 1:1 bezogen auf den Monomer-Baustein zu einer Lösung von einsträngiger DNA gegeben, so färbt sich die Lösung von gelb nach rot. Leclerc *et al.* führen dies auf die Ausbildung einer Duplexstruktur zurück.^[101] Später konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei dem Farbumschlag um eine Planarisierung der CPE-Struktur in Lösung handelt, die zu einer Erhöhung der effektiven Konjugationslänge und damit einer bathochromen Verschiebung der Absorption führt.^[102]

Auf Grund der Wechselwirkungen mit ionischen Bioanalyten und der leicht detektierbaren Veränderungen in der CPE-Konformation werden CPEs im Bereich der organischen Sensoren häufig eingesetzt.^[99] CPEs gewinnen aber auch im Bereich der Optoelektronik^[103] und organischen Solarzellen^[104] zunehmend an Bedeutung.

2.1.3. Polyzwitterionen

Polyelektrolyte, die sowohl positive als auch negative Ladungen tragen, werden allgemein Polyampholyte genannt. Dabei kommt es nicht darauf an, ob die gleiche Anzahl beider Ladungen vorhanden ist oder wie sie über das Polymer verteilt sind.^[105] Polyzwitterionen sind dagegen die Unterklasse von Polyampholyten, bei denen sich die Ladungen zwingend ausgleichen, da sie in gleicher Anzahl vorhanden und gleichmäßig über das Polymer verteilt sind. Das heißt, jede Wiederholungseinheit muss beide Ladungen tragen. Deshalb sind Polyzwitterionen nach außen hin immer ungeladen und für gewöhnlich wasserunlöslich.^[106] Die Löslichkeit kann jedoch meist durch Salzzugabe erhöht werden. Dieses Verhalten wird Antipolyelektrolyt-Effekt genannt. Während sich bei Polyelektrolyten das geladene Polymer in wässriger Lösung möglichst linear ausstreckt, um die Coulomb-Abstoßung zu minimieren, kann das zwitterionische Polymere seine Ladung inter- oder intramolekular ausgleichen und zusammengeknäult

in wässriger Lösung vorliegen, wobei es nicht gelöst ist. Wenn Salz hinzugegeben wird, ändert sich die Ionenstärke der Lösung und damit auch die Reichweite der Coulomb-Abstoßung. Bei Polyelektrolyten kann das dazu führen, dass sie sich knäulen und ausfallen. Bei Polyzwitterionen führt es jedoch dazu, dass sich Ionen an die Polymerkette anlagern, das Polymer aufquillt und in Lösung geht.^[105]

Wenn Polyzwitterionen aus einem quaternären Amin bestehen, an das über eine Alkylkette eine Säurefunktion gebunden ist, spricht man von Betainen.^[107] Es kann zwischen Sulfo- **B10**, Carbo- **B11** und Phosphobetainen **B12** unterschieden werden, je nachdem, was für eine Säuregruppe an das Amin gebunden ist.

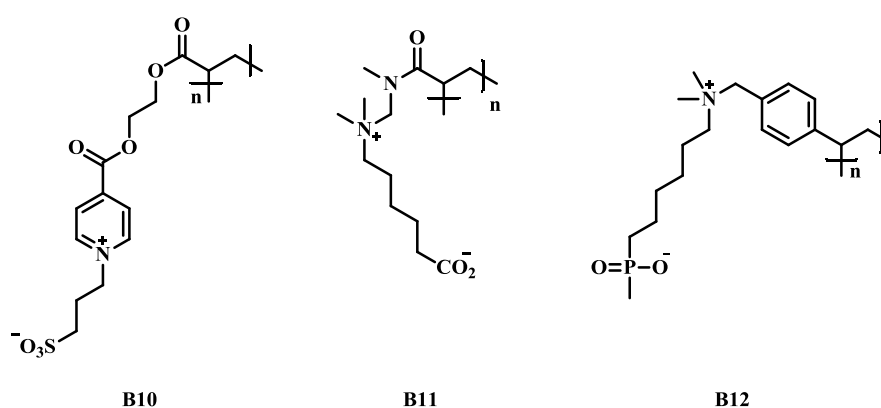


Abbildung 43: Literaturbekannte Betaine: Sulfobetain B10, Carbobetain B11, Phosphobetain B12

Aliphatische Polybetaine finden Anwendung z.B. in der Trinkwasseraufbereitung, um Metallspuren zu entfernen, in Haar-Conditionern oder in der Papierversteifung.^[108]

Aber auch konjugierte Polyzwitterionen wurden hergestellt und eröffnen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

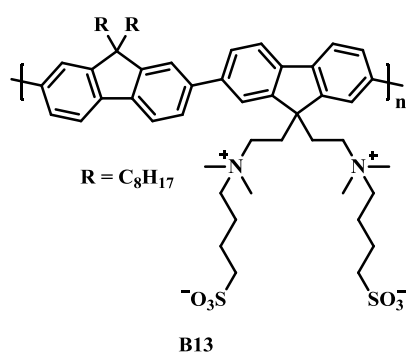


Abbildung 44: Zwitterionisches Polyfluoren B13 nach Huck und Friend *et al.*^[109]

2011 wurde von Huck und Friend *et al.* ein Polyfluoren **B13** vorgestellt, das an jedem zweiten Fluoren Sulfobetaine als Alkylketten trägt (Abbildung 44).^[109,110] Das zwitterionische Polyfluoren wurde in organischen Leuchtdioden (OLEDs) als Ladungstransportschicht eingesetzt und untersucht. Polyelektrolyte sind für OLEDs besonders interessant, weil sie sich bei der Ladungsinjektion und beim Ladungstransport als sehr effektiv erwiesen haben. Da die Gegenionen in Polyelektrolytfilmen beweglich sind, können sie im Leuchtdiodenbetrieb durch das angelegte Feld durch den Film diffundieren und damit zu unerwünschten Effekten führen, wie z.B. einem verändertem Einschaltverhalten. Durch den Einsatz von zwitterionischen Polymeren, die eben keine freibeweglichen Ionen beinhalten, kann die Ionen-Diffusion effektiv verhindert werden, wobei die positiven Auswirkungen, z.B. auf die Ladungsinjektion, erhalten bleiben, z.B. die Verdoppelung der Effizienz von OLEDs.^[109]

2.1.4. Aggregationseffekte des Perylens und seiner Derivate

Neben Polyelektrolyten gibt es auch andere Klassen von Materialien, die stark zur Bildung von Überstrukturen neigen. Besonders stark untersucht wurden π -konjugierte Systeme wie Triphenylene^[111], Porphyrine^[112], Phthalocyanine^[113], Hexabenzocoronene^[114] und Perylene^[115], wobei bei Perylenen besonders die Diimidderivate im Mittelpunkt der Forschung stehen. Für Perylen sind schon lange starke Aggregationseffekte bekannt^[116], die sich gut anhand von optischer Spektroskopie untersuchen lassen. Um die Stacking- bzw. Aggregationseffekte gezielt zu beeinflussen, wurden Perylendiimide (PDI) kovalent an Polymere gebunden^[117] oder direkt in das Rückgrat eingebaut.^[118] Schon 1977 wurde von G. Porter *et al.* verschiedene Konzentrationen Perylen in eine feste PMMA Matrix gebunden und die Unterschiede der optischen Spektren diskutiert.^[119] Besonders die Fluoreszenzlöschung wurde intensiv untersucht. Perylen zeigt mit steigender Konzentration in der Polymermatrix eine Abnahme der Monomerphotolumineszenz, wobei eine zweite rotverschobene Bande entsteht, deren Intensität mit steigender Konzentration zunimmt. Diese wird Perylenaggregaten zugeordnet, die sich bei höheren Konzentrationen bilden. Seitdem wurden viele Zusammenhänge zwischen Aggregationsverhalten und Photolumineszenz beobachtet. Auswirkungen von unterschiedlichen Alkylketten an den Imidstickstoffen des PDIs wurden von L. Zang *et al.* untersucht und die sich im Film

ausbildenden Strukturen mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie untersucht.^[120] Die PDIs bilden dabei „nanowire“-Strukturen aus, die umso dichter gepackt, je weniger sterisch anspruchsvoll die Alkylketten sind. Das bessere Packungsverhalten der PDIs mit linearen Alkylketten konnte ebenso anhand der UV/Vis- und PL-Spektren verfolgt werden. Dabei nahm das Ausmaß der PL-Löschung mit zunehmend sterischer Ausdehnung der Alkylketten ab, mit zunehmend schlechteren Lösungsmitteln zu und mit steigender Temperatur in Lösung ab. Würthner *et al.* berichteten von PDIs, die mit Trialkylphenylen am Imidstickstoff substituiert sind und dadurch sehr dicht packen können.^[121] Durch den hohen Grad an π -Orbitalüberlappung konnte er sogar „charge transfer“ (CT)-Exzitonen nachweisen. Umgekehrt konnten Langhals *et al.* durch Anbringen von sterisch besonders anspruchsvollen kurzen Alkylketten das π -Stacking weitestgehend verhindern und die starke Fluoreszenz auch im Film erhalten.^[122]

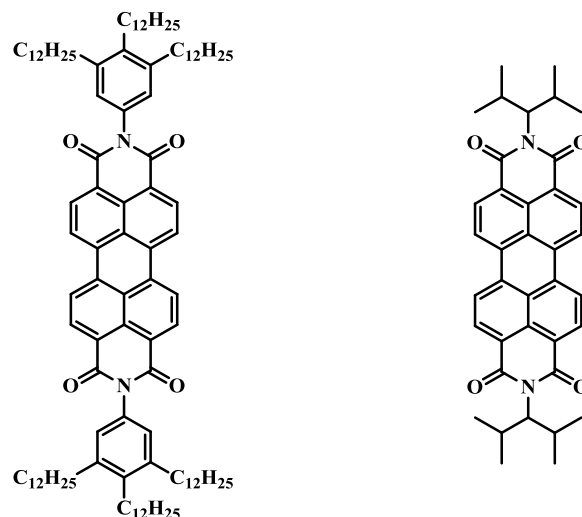


Abbildung 45: Dicht packendes PDI nach Würthner (links), schlecht packendes PDI nach Langhals (rechts)

Einen noch größeren Einfluss auf das optische Verhalten von PDIs kann durch Substitution des PDIs in den *bay*-Positionen hervorgerufen werden. Untersuchungen der Auswirkungen von verschiedenen Substituenten am PDI-Gerüst in einer festen PSS-Matrix wurden erst kürzlich veröffentlicht.^[123] Durch Substitution des Perylengrundgerüst in den *bay*-Positionen kommt es zu einer Verdrillung (twist) des Perylengrundgerüsts in der Achse der beiden, *peri*-gebundenen Naphthalin-Bausteine. Je nach Größe der Substituenten kann die Verdrehung eingestellt bzw. verändert werden.^[124] Für die Einführung von sperrigen Phenoxy-substituenten kann in PDIs ein

Winkel von $\theta = 25^\circ$ zwischen den beiden NaphthalinGrundgerüsten gemessen werden. Außerdem wird durch die Verdrillung im Grundgerüst die Spiegelachse zwischen den beiden Naphthalin-Bausteinen aufgehoben und damit vorher verbotene Übergänge erlaubt.^[125] Ebenso beeinflussen die *bay*-Substituenten das Aggregationsverhalten von PDIs. Dabei werden die π - π -Wechselwirkungen grundsätzlich geschwächt, da die Substituenten zum einen eine sterische Abschirmung des PDIs bewirken und zum anderen durch die Verdrillung die Konjugation im Molekül schwächen.^[123] Je nach Substituenten ändert sich auch die Art der ausgebildeten Aggregate. J-Aggregate, die aufgrund ihrer parallelen Dipole eine bathochrom verschobene Bande in der PL zeigen, können hauptsächlich bei PDIs mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten gefunden werden, während bei kleineren Substituenten eine cofaciale Anordnung bevorzugt wird, bei der die Dipole in ihrer Richtung rotatorisch wechseln und sowohl eine hypsochrom als auch eine bathochrom verschobene PL-Bande im Vergleich zur Bande des freien Farbstoffs zeigen. Es tritt also eine Aufspaltung der langwelligen PL-Bande auf.^[124]

2.1.5. Perylen-Bausteine ohne Anhydrid- oder Imidfunktionen

Perylene ohne Carboxyfunktionen in den *peri*-Positionen sind in der Literatur deutlich seltener beschrieben als ihre häufig als Dianhydrid (PDA), aber meist als Diimid (PDI) vorkommenden Analoga. Dabei findet auch unsubstituiertes Perylen wegen seiner starken Fluoreszenz zwischen 350 und 450 nm auch Anwendung z.B. in Farbstofflasern^[126] oder Leuchtdioden.^[127,128]

Müllen *et al.* veröffentlichten 2003 eine Arbeit, in der sie Perylene in der Mitte eines großen Polyphenyl Dendrimers eingesetzt haben, wobei das Perylen über die *peri*-Positionen mit den Polyphenylen-Armen verbunden wurde.^[128] Dabei konnten sie anhand der UV/Vis- und PL-Spektren nachweisen, dass der Einbau in die dendritischen Strukturen die Aggregation des Perylen verhindert und bei Photoanregung eine Energieübertragung von den Phenylen auf das Perylen stattfindet. So konnte, dank einer effektiven Energieübertragung von den Phenylgruppen auf das Perylen, die starke grünliche Fluoreszenz des PerylenGrundgerüst in Lösung beobachtet werden. Bereits 1996 wurde ein reines Perylenpolymer beschrieben. Dieses wurde aus einem *bay*-substituierten Perylen hergestellt, das in den *peri*-Positionen bromiert und anschließend in einer Kupplungsreaktion nach Yamamoto zu Polyperylen (**B14**) umgesetzt wurde.^[129]

Der Versuch der polymeranalogen cyclisierung zu Poly(*peri*-naphthalin) als Folgeschritt gelang nicht bzw. unvollständig.

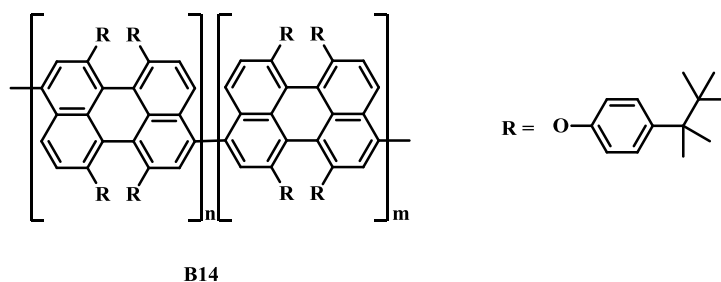


Abbildung 46: Polyperylen nach Müllen *et al.*^[129]

Perylen wurde auch in ausgedehntere aromatische Bausteine eingebaut. Würthner *et al.* synthetisierten ausgehend von PDI zunächst ein Diazadibenzoperylen (B15), welches über die freien Elektronenpaare des Stickstoffs in ein Koordinationspolymer B16 eingebaut wurde.^[130] Dabei setzte er zum Koordinieren z.B. Isophthalsäure ein, die den Stickstoff über Wasserstoffbrückenbindungen binden kann.^[131]

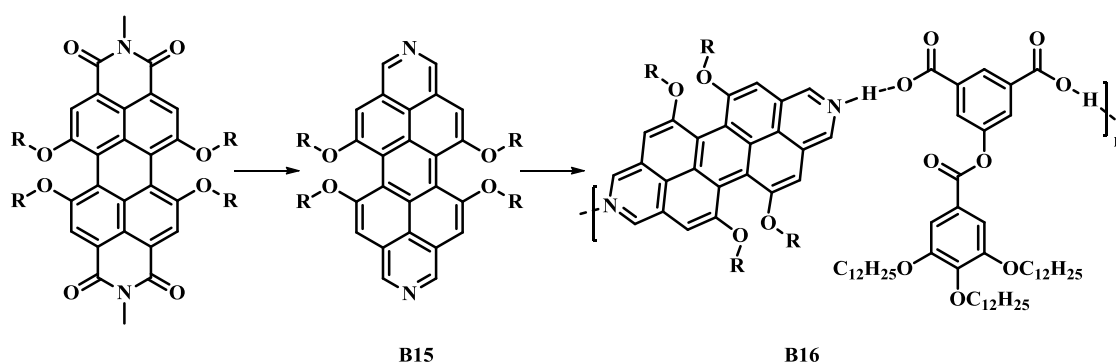


Abbildung 47: Koordinationspolymer B16 aus Diazadibenzoperylen (B15) und Isophthalsäure nach Würthner *et al.*

Die Koordination gelang aber nicht nur über Wasserstoffbrückenbindungen an Säuren, sondern auch als Metallkomplex. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich das Diazadibenzoperylen mit Palladium(II)- und Platin(II)phosphanen zu supramolekularen Strukturen zusammenschließt. Dabei bilden sich selbstorganisierend große molekulare Dreiecke und Vierecke aus, die jeweils ein Metall in den Ecken tragen.^[132]

In den *bay*-Positionen unsubstituierte und damit meist schlecht lösliche Perylenderivate wurden von Takahashi *et al.* synthetisiert. Sie entwickelten dafür eine neue Syntheseroute, um Diazabenzoperylenderivate herzustellen, die trotz der schlechten

Löslichkeit des Perylengrundgerüsts durchgeführt werden konnte. Dabei synthetisierten sie zunächst 3,4,9,10-Tetrachlormethylperylene (**B17**), das in einem weiteren Schritt mit einem Amin umgesetzt wurde.^[133] Die so synthetisierten Triaden **B18** (Abbildung 48) wurden in Toluol gelöst und die Aminofunktionen durch Zugabe von wässriger Schwefelsäure protoniert. Dabei bilden sich in der organischen Lösung inverse Mizellen aus, welche die Wassertropfen einschließen und nach außen durch die Dialkylanthracengruppen in Lösung gehalten werden.^[134] Aufgrund der selbstorganisierenden Struktur und des effektiven Anregungs-Energietransfers vom Anthracen- zum Perylen-Baustein in den inversen Mizellen, schlugen die Autoren vor, die hergestellten supramolekularen Strukturen als Sonnenlichtkollektoren einzusetzen.^[135]

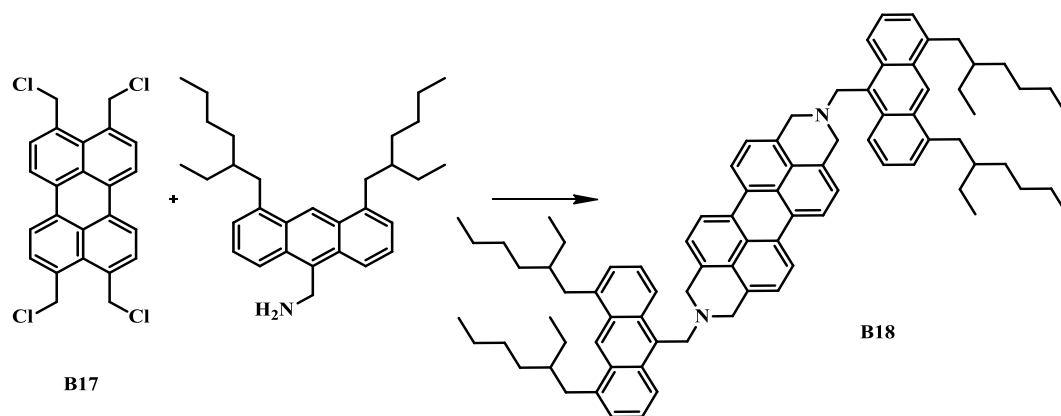


Abbildung 48: Anthracen-Perylen-Triade nach Takahashi *et al.*

2.2. Zielsetzung

Aliphatische Polyelektrolyte finden bereits aufgrund von Eigenschaften wie Koagulation, antibakterieller Wirkung und Antihydrophobie Anwendung. Konjugierte Polyelektrolyte sind außerdem für den Bereich der Biosensorik, aber auch als Komponente von Halbleiterbauelementen interessant. Polyelektrolyte auf Basis von Farbstoffen können die Eigenschaften kombinieren. In diesem Teil der Arbeit sollen Polymere vorgestellt werden, die Perylen-Einheiten als Bausteine der Hauptkette enthalten. Dabei werden die Perylen-Bausteine über aliphatische Diamine miteinander verbunden. Als Monomer wird ein 3,4,9,10-Tetrabrommethylperylene-Derivat **B19** hergestellt und zusammen mit Diaminen polykondensiert. Mit einem primären Amin entsteht zunächst ein ungeladenes Precursorpolymer, das nachträglich (polymeranalog) quaternisiert wird, mit sekundären Aminen direkt ionische Polymere, also Polyelektrolyte.

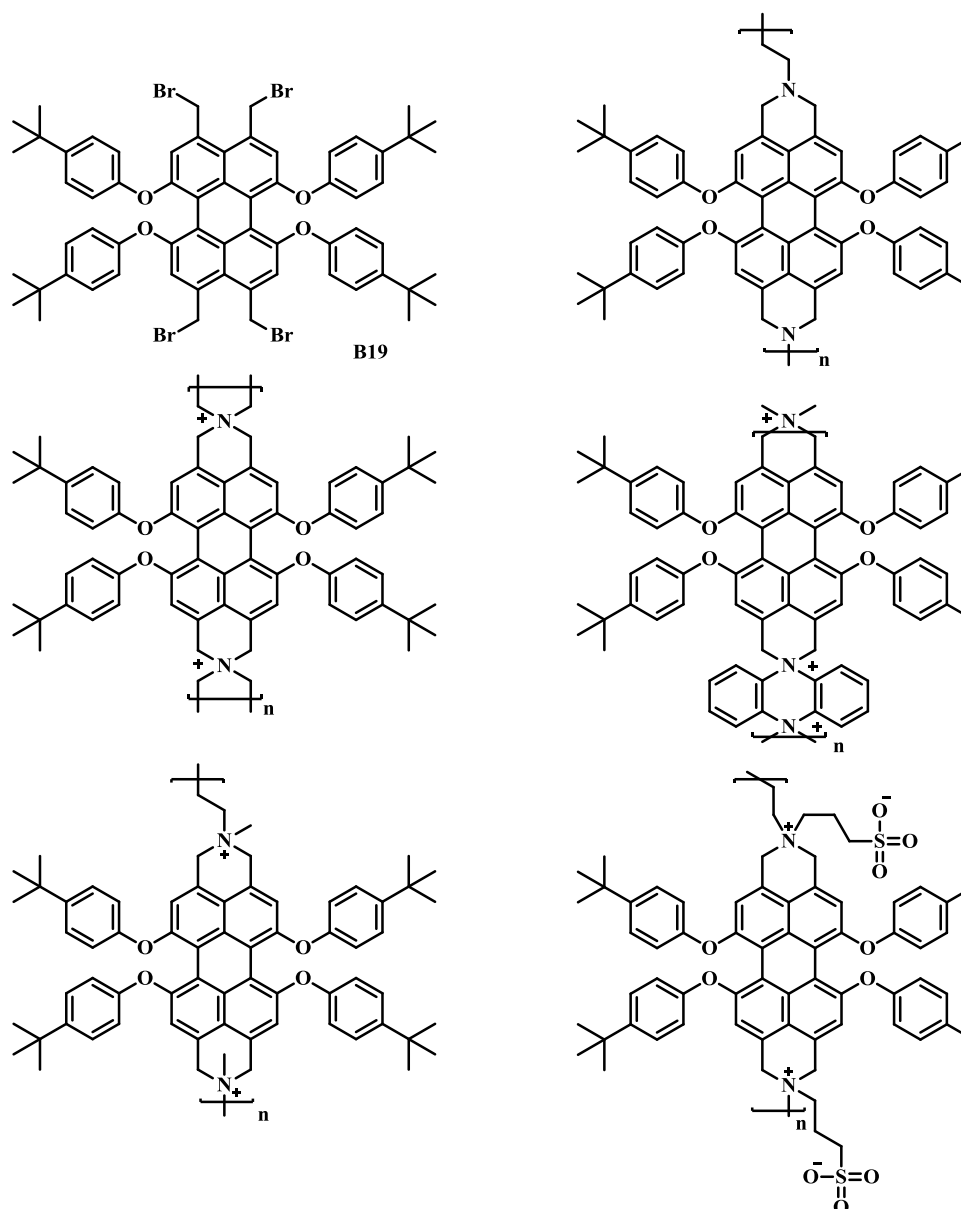


Abbildung 49: Ziel dieser Arbeit ist es, ausgehend von Monomer B19 Polyamine herzustellen, die nachträglich zu Polyelektrolyten bzw. Polyzwitterion quaternisiert werden oder direkt Polyammoniumverbindungen zu synthetisieren

Die Eigenschaften der Polymere, die zum einen durch die Ladungen im Polymerrückrat und zum anderen durch die starke Aggregationsneigung des Perylens bestimmt werden, sollen anschließend untersucht werden. Da das Aggregations- und Packungsverhalten von Perylen, wie in der Einleitung gezeigt, starke Auswirkungen auf dessen optische Eigenschaften hat, lassen sich über Absorptions- und Photolumineszenzuntersuchungen der Makromoleküle Rückschlüsse auf deren Aggregation in unterschiedlichen Lösungsmitteln (bzw. im Film) ziehen.

2.3. Allgemeiner Teil zu Polyelektrolyten auf Perylenbasis

2.3.1. Synthesekonzept

Das für die Synthese der Polymere vorgesehene Perylen Monomer **B19** soll über sieben Stufen ausgehend von 3,4,9,10-Tetracarboxyperylen dianhydrid (**B20**) hergestellt werden (Abbildung 50).

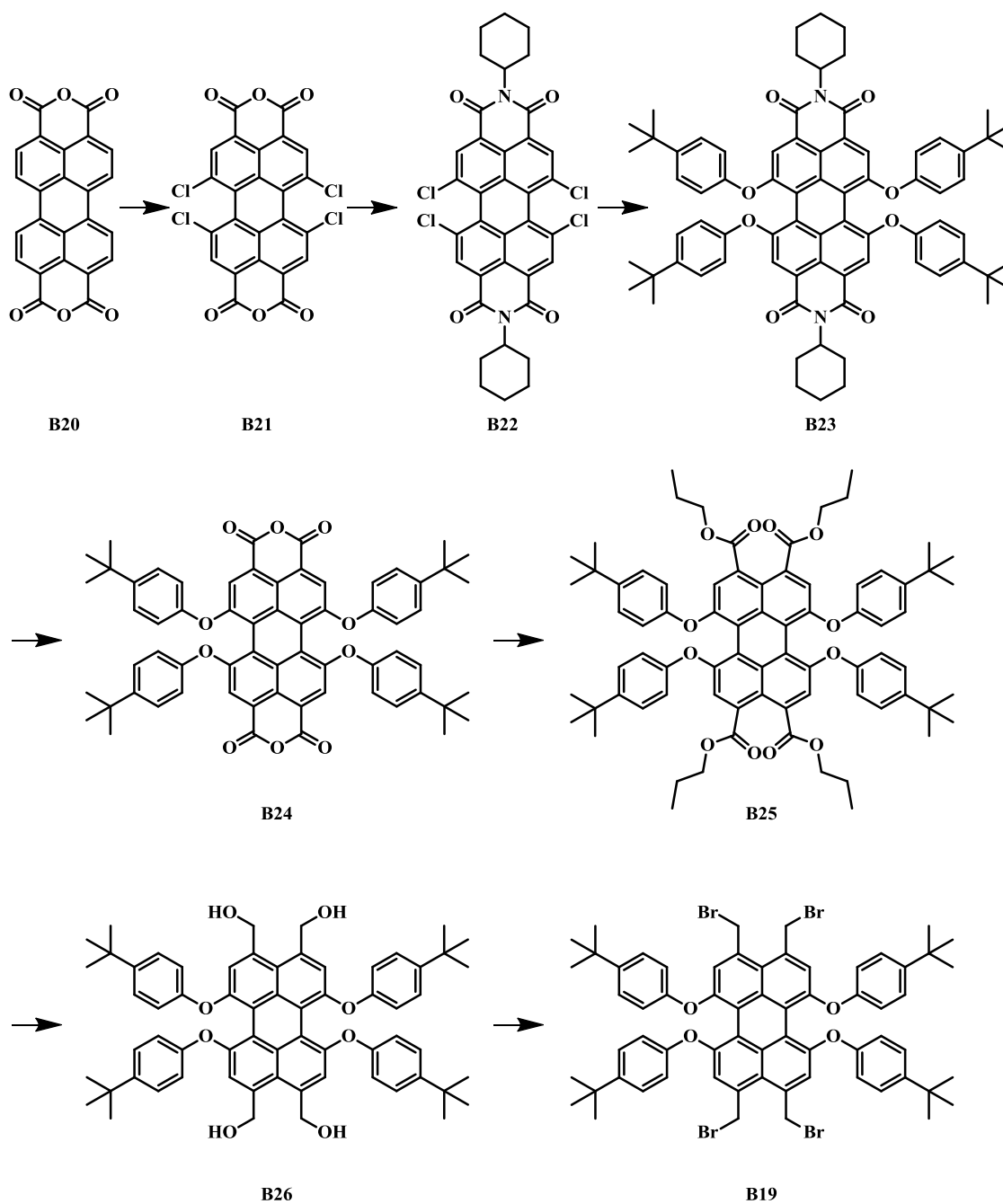


Abbildung 50: Syntheseroute zur Herstellung des Perylenmonomers B19

Dabei werden im ersten Schritt die *bay*-Positionen des Perylens tetrachloriert. Im nächsten Schritt wird die Dianhydridverbindung **B21** in das weniger reaktive Diimid **B22** überführt, woraufhin die vier Phenoxysubstituenten eingeführt werden können. Durch basische Verseifung der Diimidfunktionen wird das Dianhydrid **B24** gewonnen. In einer vierfachen Veresterung wird Verbindung **B25** hergestellt, die durch Reduktion der Esterfunktionen den Tetraalkohol **B26** ergibt. Nach Substitution der Hydroxygruppen durch Brom gelangt man zum Monomer **B19**.

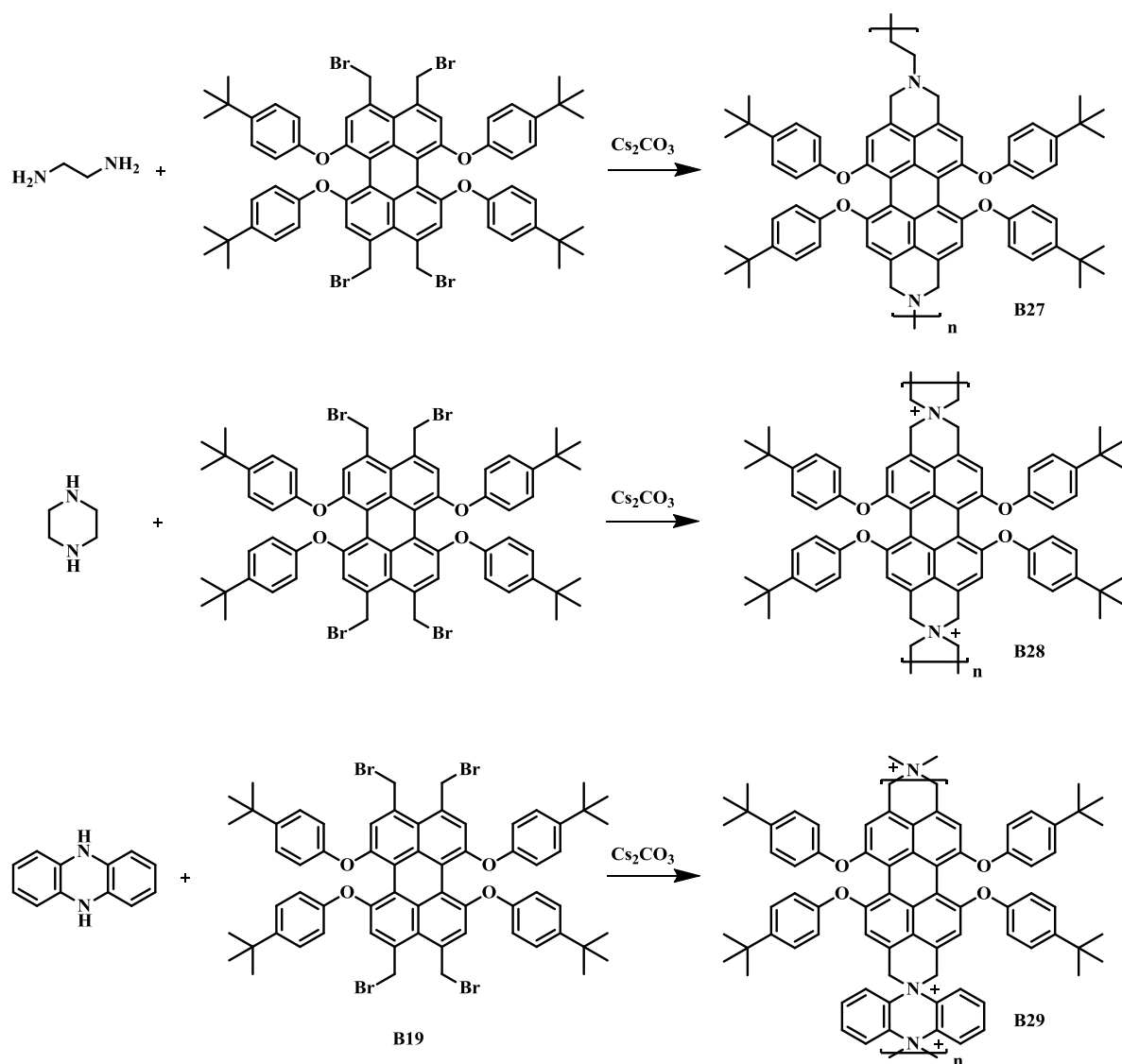


Abbildung 51: Polymersynthesen, ausgehend von Monomer B19 durch Reaktion mit verschiedenen Aminen

Monomer **B19** wird mit verschiedenen Aminen zu den Polymeren **B27**, **B28** und **B29** polykondensiert (Abbildung 51). Dabei entstehen im Fall von **B28** und **B29** direkt ionische Polymere und im Fall von **B27** ein nicht ionisches Polyamin. Dieses wird

polymeranalog mit Methyljodid zum Polyelektrolyt **B30** quaternisiert bzw. mit 1,4-Butansulfon zum Polyzwitterion **B31** (Abbildung 52).

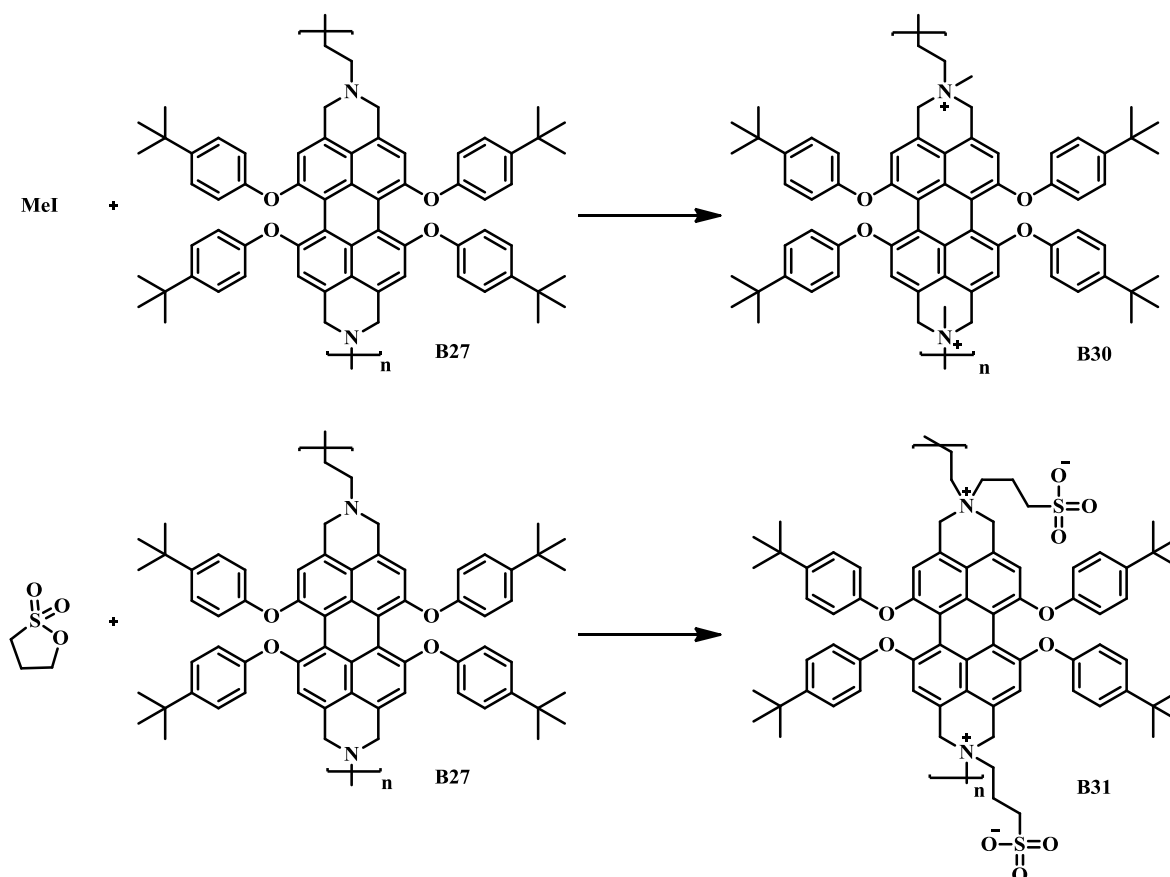


Abbildung 52: Polymeranaloge Synthese von B30 und B31 aus B27

2.3.2. Synthese des Monomers **B19**

Wie im Synthesekonzept beschrieben, beginnt die Darstellung des Monomers mit einer vierfachen Chlorierung von 3,4,9,10-Tetracarboxyperylen dianhydrid (**B20**). Dabei reagieren selektiv ausschließlich die *bay*-Positionen des PDA's zum 3,4,9,10-Tetracarboxy-1,6,7,12-tetrachlorperylen dianhydrid (**B21**). Eine Funktionalisierung der *ortho*-Positionen wurde übrigens erst 2009 realisiert. Diese 2,5,8,11-Positionen können dabei nur mit Hilfe eines Rutheniumkatalysators selektiv substituiert werden.^[136] Für die Chlorierung in den *bay*-Positionen bedeutet dies, dass auch äußerst harsche Bedingungen angewendet werden können. Als Chlorquelle wurde Chlorschwefelsäure verwendet, die gleichzeitig als Lösungsmittel dient. Daneben wurde Iod als Katalysator zugegeben und das Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute (95 %) erhalten. Aufgrund der stark sauren Bedingungen bei der Synthese wird ein Teil des

Anhydrids hydrolysiert kann jedoch durch Erhitzen auf 100 °C im Hochvakuum in das Anhydrid zurücküberführt werden. Die Farbe des PDAs wird durch die Verdrillung des Perylen-Grundgerüsts bei der Substitution etwas heller, bleibt aber ähnlich intensiv wie die des als Rotpigment bekannten Eduktes.

Das Produkt ist, im Gegensatz zum Edukt, das in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, im geringen Maß in Aceton und Dichlormethan löslich, was u.a. auf die Verdrillung des Perylen-Gerüsts zurückzuführen ist. Für **B21** wurde ein Verdrillungswinkel von 37° beschrieben.^[125] Auf Grund der schlechten Löslichkeit ist eine Charakterisierung der Verbindung nur eingeschränkt möglich. So war es nicht möglich, eine ausreichende Konzentration für die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums in Lösung zu erreichen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist bei $\delta = 8,65$ ppm ein Singulett für die vier äquivalenten aromatischen Protonen zu finden. Außerdem können im Infrarot-Spektrum, wie für Anhydride üblich,^[137] zwei starke C=O-Valenzschwingungen bei $\nu = 1742$ und 1765 cm^{-1} beobachtet werden.

Der folgende Schritt wurde nach einer Vorschrift von Müllen *et al.* durchgeführt. Dabei wird das Dianhydrid **B21** mit Cyclohexylamin in das Diimid **B22** überführt.^[138] Bei dieser Reaktion spielt die Wahl des Lösungsmittel eine entscheidende Rolle. In der Literatur sind die meist verwendeten Lösungsmittel zur Bildung von Diimiden aus Verbindung **B21** Wasser oder organische Säuren, wie Eisessig oder Propansäure, aber auch Chinolin zusammen mit Zinkacetat als Katalysator wurde eingesetzt.^[139,140] Der Einsatz von Wasser führt dabei binnen weniger Stunden zum gewünschten Produkt, aber relativ leicht auch zu einer Folgereaktion, wie schon für vergleichbare Moleküle im Kapitel über Donor-Akzeptor Polymere beschrieben (siehe S. 19), im Sinne einer nukleophilen aromatischen Substitution der Chlorsubstituenten in den *bay*-Positionen durch das Amin. So entstehen arylierte Amine, die im Fall von **B21** mit den am gleichen Aromaten befindlichen Carboxylgruppen ein Push-Pull-System ergeben, was zu einer intensiven Färbung der entstehenden Nebenprodukte führt. Auch die Verwendung von Chinolin / Zinkacetat führt schnell zu diesen Nebenprodukten, allerdings kann so die Reaktionszeit auf 2 h verkürzt werden. Diese Reaktionsführung eignet sich daher hauptsächlich für unreaktive Amine. Die Verwendung von Säuren dämpft hingegen die Reaktivität der Amine. So konnten unter Verwendung von Eisessig im Laufe dieser Arbeit die besten Ausbeuten (bis zu 85 %) erreicht werden. Dazu wurde die Reaktionslösung über 3 d erhitzt und nur ein kleiner Überschuss Amin verwendet. Die Aufreinigung des Produktes gestaltet sich bei dieser Zwischenstufe als besonders

schwierig. Eine langwierige säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel mit Toluol als Eluent ist möglich, führt aber gleichzeitig zu hohen Verlusten.^[138] Zur Vermeidung von schwer trennbaren Gemischen beim nächsten Reaktionsschritt muss daher auf eine hohe Reinheit der Verbindung **B21** geachtet werden.

Charakterisiert wurde die Verbindung mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Dabei lässt sich im ¹H-NMR-Spektrum das Singulett für die vier äquivalenten aromatischen Protonen am Perylen-Gerüst bei $\delta = 8,55$ ppm finden, die damit im Vergleich zum Edukt nur leicht hochfeldverschoben sind. Außerdem sind im Aliphatenbereich des Spektrums mehrere Multiplettsignale für den Cyclohexylrest zu sehen. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt, wie zu erwarten, ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 162,9$ ppm für die vier chemisch äquivalenten Carbonylkohlenstoffe. Im Aromatenbereich sind sechs Signale für das Perylen-Gerüst zu sehen. Durch die punktsymmetrische Struktur der Verbindung sind jeweils vier Kohlenstoffatome vierfach vorhanden. Die Kohlenstoffatome auf der Längsachse sind nur doppelt vorhanden, so dass insgesamt sechs Signale zu erwarten sind. Dabei ist das tieffeldverschobenste Signal bei $\delta = 135,9$ ppm ebenfalls im 135DEPT-NMR-Spektrum zu sehen und damit eindeutig den vier gleichen tertiären Kohlenstoffen zuzuordnen. Der Aliphatenbereich weist ebenfalls sechs Signale auf, die von der Cyclohexylkette stammen. Die Carbonylschwingungen sind im Vergleich zum Edukt **B21** um $\Delta\nu \approx 60$ cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der eingeführte Imidstickstoff den Carbonylkohlenstoff stabilisiert und damit die C=O-Bindung weniger stark polarisiert ist. Als Folge sind die Valenzschwingungen energieärmer. Das Molekül zeigt einen Massenpeak bei $m/z = 692$ Dalton mit dem für vier Chloratome zu erwartenden Isotopenmuster. Die Farbe des Moleküls ändert sich von leuchtend rot nach braun, wobei in Lösung eine orange Farbe mit einer intensiven grünlichen Fluoreszenz zu beobachten ist.

Durch das Anbringen von vier *tert*-Butylphenoxygruppen im folgenden Reaktionsschritt wird die Löslichkeit des Moleküls stark erhöht. Dazu wurde das Edukt **B22** zusammen mit einem Überschuss von 4-*tert*-Butylphenol in NMP über mehrere Tage erhitzt. Als Base zur Deprotonierung des Phenols wurde Kaliumcarbonat verwendet. Wegen starker Aggregation lässt sich das Produkt trotz löslichkeitsvermittelnder Gruppen kaum säulenchromatographisch reinigen. Die elektronenschiebenden Phenoxysubstituenten am elektronenarmen PDI-Grundgerüst färben das Produkt **B23** in Lösung intensiv

dunkelrot, was durch den kleineren Verdrillungswinkel ($\Theta = 27^\circ$ ohne *tert*-Butylgruppen an den Phenolen)^[125] im Vergleich zu **B22** verstärkt wird.

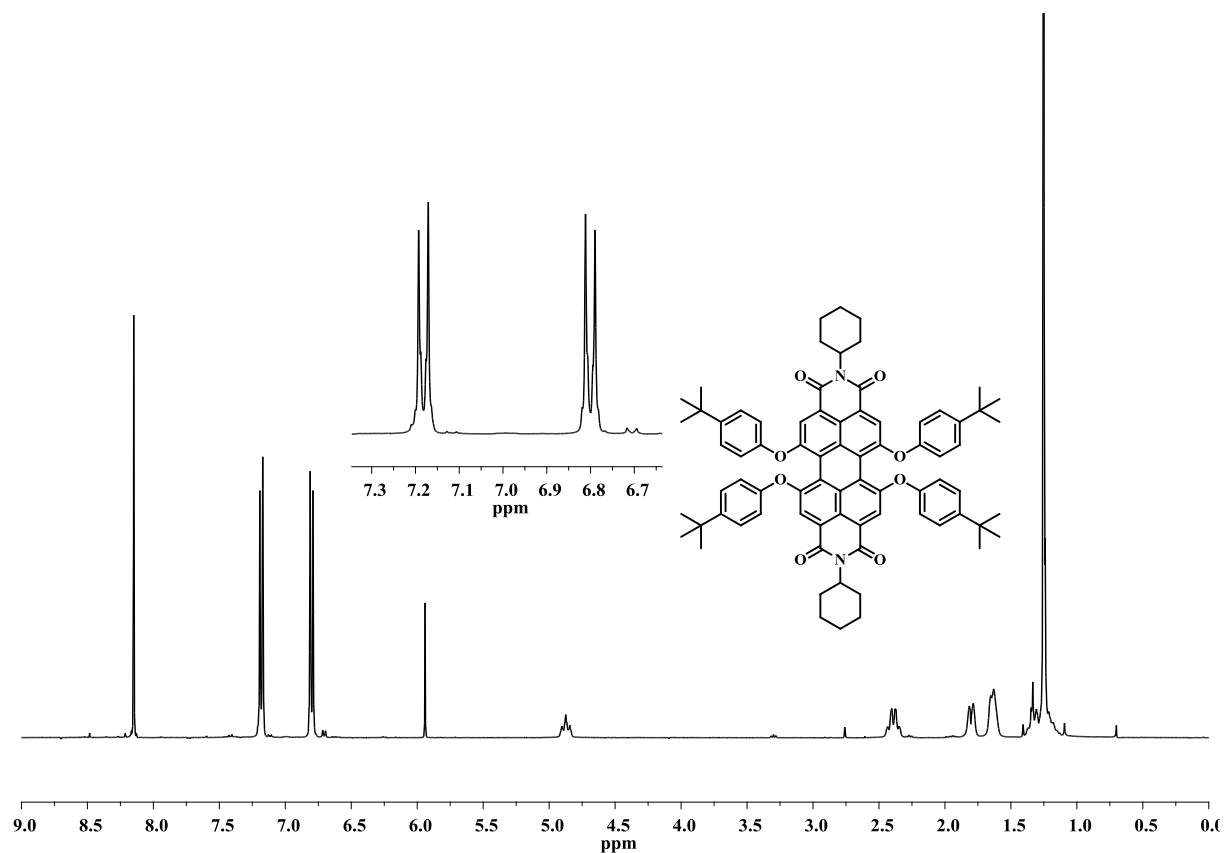


Abbildung 53: ^1H -NMR-Spektrum von PDI **B23** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 53) von Verbindung **B23** ist durch die Punktsymmetrie des Moleküls im Verhältnis zur Zahl der Atome signalarm. Bei $\delta = 8,15$ ppm und damit durch die von den Phenoxygruppen erhöhte Elektronendichte im Vergleich zum Edukt **B22**, hochfeldverschoben erscheinen die vier äquivalenten aromatischen Protonen des Perylen-Gerüsts als scharfes Singulett. Die vier Phenoxy-Gruppen zeigen zwei dublettartige Strukturen bei $\delta = 7,17$ und $6,18$ ppm, die aber auf Grund der magnetisch inäquivalenten Protonen als $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem beobachtet werden. Das Aufspaltungsmuster der Cyclohexylgruppe wird hingegen durch die Konformation des Rings bestimmt und wird in ihrer Komplexität nicht näher beschrieben. Neu hinzugekommen ist das starke Singulett bei $\delta = 1,23$ ppm für die vier *tert*-Butylgruppen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt zehn Signale im Aromatenbereich, ein Signal bei $\delta = 163,4$ ppm für die Carbonylkohlenstoffe und im

Aliphatenbereich acht Signale. Es konnte ein Massenpeak bei $m/z = 1147$ Dalton gemessen werden.

Die im zweiten Schritt zum Schützen der Anhydridfunktionen eingeführten Imidgruppen wurden als nächstes wieder abgespalten und das Molekül **B23** in das Dianhydrid **B24** überführt. Dafür wurde als Lösungsmittel ein sterisch anspruchsvoller Alkohol (*tert*-Butanol) eingesetzt, der sowohl mit Wasser mischbar ist, KOH löst und das Edukt ausreichend in Lösung bringt. Durch das Erhitzen in stark basischem Milieu liegt die Verbindung gelöst als deprotonierte Säure vor, die die Lösung intensiv dunkel grün färbt. Erst durch Ausfällen bei Säurezugabe nimmt die Verbindung wieder ihre tiefrote Farbe an. Da die Reaktion durch die Stabilität der Imidfunktion erschwert wird, musste sie mehrfach durchgeführt werden, um einen nahezu quantitativen Umsatz zu erzielen. Die nach der Reaktion als freie Säure vorliegenden Carboxygruppen wurden wie im ersten Schritt durch Erhitzen auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum zum Anhydrid zyklisiert.

Charakterisiert wird die Verbindung **B24** durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und IR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie. Dabei zeigt das ^1H -NMR-Spektrum die gleichen Signale wie für **B23**, allerdings ohne die Cyclohexyl-Protonen im Aliphatenbereich. Das Singulett für die vier Perylenprotonen erscheint bei $\delta = 8,14$ ppm und hat seine Lage damit kaum verändert. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hat sich die Lage des Carbonylkohlenstoffs zu $\delta = 160,2$ ppm hochfeldverschoben, die Lage der restlichen Signale hat sich nur leicht verändert. Dabei sind die beiden charakteristischen Signale für die *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 34,4$ und $31,4$ ppm zu finden. Das IR-Spektrum zeigt Carbonylschwingungsbanden bei $\nu = 1772$ und 1733 cm^{-1} , die damit wieder zu größeren Wellenzahlen und damit höherer Schwingungsenergie verschoben sind, was auf die Stabilisierung durch den Anhydrid-Sauerstoff zurückzuführen ist. Im Massenspektrum kann der Molekülpeak bei $m/z = 984,3$ Dalton gefunden werden.

Die folgende Reaktion ist die vierfache Veresterung vom Dianhydrid **B24** zum Tetraester **B25**. Da es nicht möglich ist vom Dianhydrid **B24** direkt zum Tetraalkohol **B26** zu reduzieren, da dabei Oxanstrukturen entstehen, müssen zunächst die Anhydride geöffnet werden.^[141] Verschiedene Versuche zur vierfachen Veresterung von Perylenanhydrid ohne *bay*-Substituenten wurden schon beschrieben. Takahashi *et al.* wandelte die Anhydridfunktionen zunächst in die freien Säuren um und gelangte dann durch Deprotonierung und Benzylierung zum Vierfachester.^[133] Diese Methode funktionierte bei dem *bay*-substituierten Perylen **B24** nicht, da bereits das Isolieren der vierfachen freien Säure nicht möglich war. Sie wurde aber durch die von Bock *et al.*

verwendete Route, die in einer Eintopfsynthese zunächst das Anhydrid mit einem Alkoholat öffnet und anschließend das Carboxylat mit einem Alkylbromid abfängt, ersetzt.^[142] Das Produkt **B25** zeigt dabei nicht mehr die intensiv rote Farbe, sondern ist hell orange, da die vier Estergruppen deutlich weniger elektronenziehend sind, als die zuvor gebundenen Anhydridfunktionen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Carbonylgruppen nun frei drehbar sind und nicht mehr zwingend in der Ebene des Perylengrundgerüst liegen und damit Mesomerieeffekte weniger in Erscheinung treten. Auf dieser Stufe der Synthese konnte das Produkt säulenchromatographisch gereinigt werden, so dass verbliebene Verunreinigungen von den letzten Stufen mit abgetrennt werden konnten.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **B25** zeigt im Aromatenbereich die gleiche Aufspaltung, wie schon die Spektren zuvor, allerdings sind die Perylenprotonen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7,69$ ppm deutlich zu höherem Feld verschoben, da, wie schon beschrieben, die Estergruppen weniger elektronenziehend sind und damit die Protonen weniger entschirmt werden. Im Aliphatenbereich sind die Signale der Propylestergruppe als „Dublett vom Dublett“ für die an den Estersauerstoff gebundene CH₂-Gruppe zu sehen, sowie ein Multiplett für die mittlere CH₂-Gruppe und ein Triplet für die endständige CH₃-Gruppe. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zeigt durch die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffs, der mit $\delta = 168,3$ ppm deutlich tieffeldverschobener ist als im Anhydrid, dass die Mesomeriestabilisierung durch das Perylen-Gerüst geschwächt ist. Neu hinzugekommen sind die Signale für die Propylgruppen der Ester bei $\delta = 67,3$; 22,1 und 10,7 ppm. Die Carbonylschwingungen sind im IR-Spektrum bei $\nu = 1726$ und 1708 cm⁻¹ zu sehen und das Massenspektrum zeigt das erwartete Isotopenmuster $m/z = 1188,60$; $1189,60$; $1190,69$ Dalton.

Die Reduktion des Tetraesters **B25** zum vierfachen Alkohol **B26** erfolgte mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) als Reduktionsreagenz in Dioxan. Die für den analog aufgebauten Vierfachester ohne Phenoxysubstituenten in den *bay*-Positionen veröffentlichte Vorschrift nach Takahashi *et al.*, welche eine Reduktion mit DIBAL-H in Dichlormethan vorsieht, führte dabei nur zu schlechten Ausbeuten. Die Reaktion wurde daraufhin in THF, Hexan und Dioxan getestet, wobei sich Dioxan als bestes Lösungsmittel herausstellte, da es (wie auch Hexan) zu einer quantitativen Ausbeute führte, aber im Gegensatz zu Hexan eine deutlich leichtere Aufarbeitung (Ausfällen durch Zugabe von 2 N wässriger HCl-Lsg.) ermöglichte.^[143] In Lösung erscheint das Produkt leuchtend gelb mit leicht grünlicher Fluoreszenz, was auf die Änderung der

elektronischen Struktur der Verbindung hindeutet. Eine säulenchromatographische Reinigung oder andere Reinigungsverfahren blieben erfolglos, da die Verbindung recht instabil ist und leicht oxidiert wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **B26** (Ausschnitt in Abbildung 54) zeigt ein erneut deutlich zu hohem Feld verschobenes Signal für die vier Perylenprotonen (im Vergleich zum Spektrum von Edukt **B25**). Das Signal erscheint bei $\delta = 7,28$ ppm, da keine elektronenziehenden Substituenten mehr an das Perylen gebunden sind. Neu hinzugekommen sind ein Triplet bei $\delta = 5,32$ ppm und ein Dublett bei $\delta = 4,87$ ppm. Das Triplet ist auf das Proton der Alkoholgruppen zurückzuführen und kann in polar aprotischen Lösungsmitteln (hier d_6 -DMSO) mit Feinaufspaltung detektiert werden. Es koppelt mit den beiden Protonen der Methylengruppen am Perylen. Diese spalten zu einem Dublett auf.

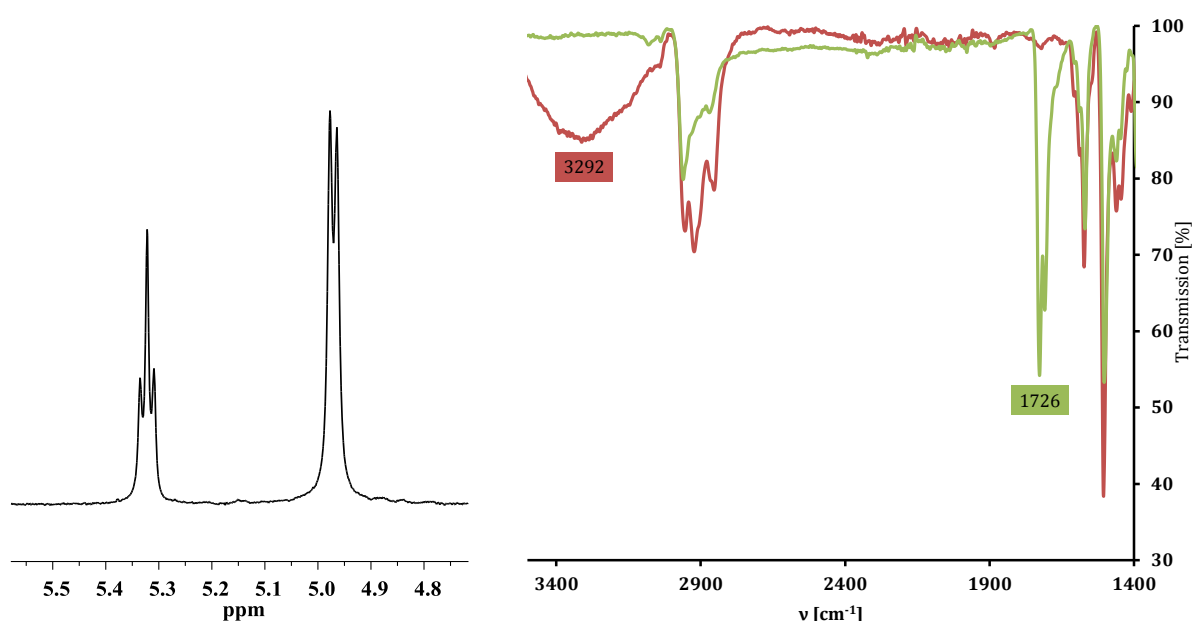


Abbildung 54: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (in d_6 -DMSO) von Verbindung B26 (links) und Vergleich der IR-Spektren von Verbindung B25 und B26 (rechts)

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt kein Carbonylkohlenstoffsignal mehr, dafür ist ein neues Signal bei $\delta = 62,7$ ppm hinzugekommen, das der neuen Methylengruppe zugeordnet werden kann. Ein Vergleich der IR-Spektren des vierfachen Alkohols **B26** und dem Edukt, dem vierfachen Ester **B25**, ist in Abbildung 54 (rechts) zu sehen. Während beim Ester noch die charakteristischen Carbonylbanden bei $\nu = 1726$ und 1708 cm^{-1} zu sehen sind, weist der Alkohol in dieser Region keine Schwingungen auf,

dafür ist die große und breite Bande für O-H-Valenzschwingung bei $\nu \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 964,8$ Dalton und bestätigt die Entstehung des gewünschten Produkts.

Die letzte Stufe in der Synthese des Monomers **B19** ist die Überführung der Hydroxymethylgruppen von Verbindung **B26** in Brommethylsubstituenten. Dazu wird in Anlehnung an Kamada *et al.* Phosphortribromid in Dioxan verwendet.^[144] Das Produkt kann dabei ausreichend rein aus der Reaktionslösung durch Wasserzugabe ausgefällt werden.

Die Verbindung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zum Alkohol **B26** kaum Veränderungen. Das Dublett und Triplett der Hydroxymethylgruppen ist nicht mehr vorhanden, die Brommethylgruppe zeigt dafür eine Quartett-Aufspaltung bei $\delta = 5,17 \text{ ppm}$. Möglich ist dies, wenn die beiden Protonen der Methylengruppe nicht äquivalent sind. Dies wird wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, dass das Brom auf Grund seiner Größe eine freie Rotation verhindert und so zu einer starren Konformation der Brommethyl-Gruppen führt. Damit ist das Quartett eigentlich ein ψ -Quartett, welches durch zwei Dubletts eines AB-Spinsystems gebildet wird. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **B26** hat im Vergleich zum Spektrum des Edukts das Signal für die Methylengruppe nicht mehr bei $\delta = 62,7 \text{ ppm}$ sondern bei $\delta = 36,6 \text{ ppm}$, was mit der schwächeren Elektronegativität von Brom und der daraus resultierenden geringeren Entschirmung der Methylengruppe zu erklären ist. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt ebenfalls die erfolgreiche Umsetzung des Alkohols, da keine Bande für die OH-Schwingung detektiert wird. Auch das Massenspektrum mit dem Isotopenmusters der vier Bromsubstituenten und einem Signal bei $m/z = 1216$ Dalton belegt das Vorliegen von Produkt **B19**.

2.3.3. *Polymersynthesen*

Das Tetrabrommethylperylen **B19** dient als Monomer und wurde mit den Diaminen Ethylendiamin, Piperazin und Dihydrophenazin polykondensiert.

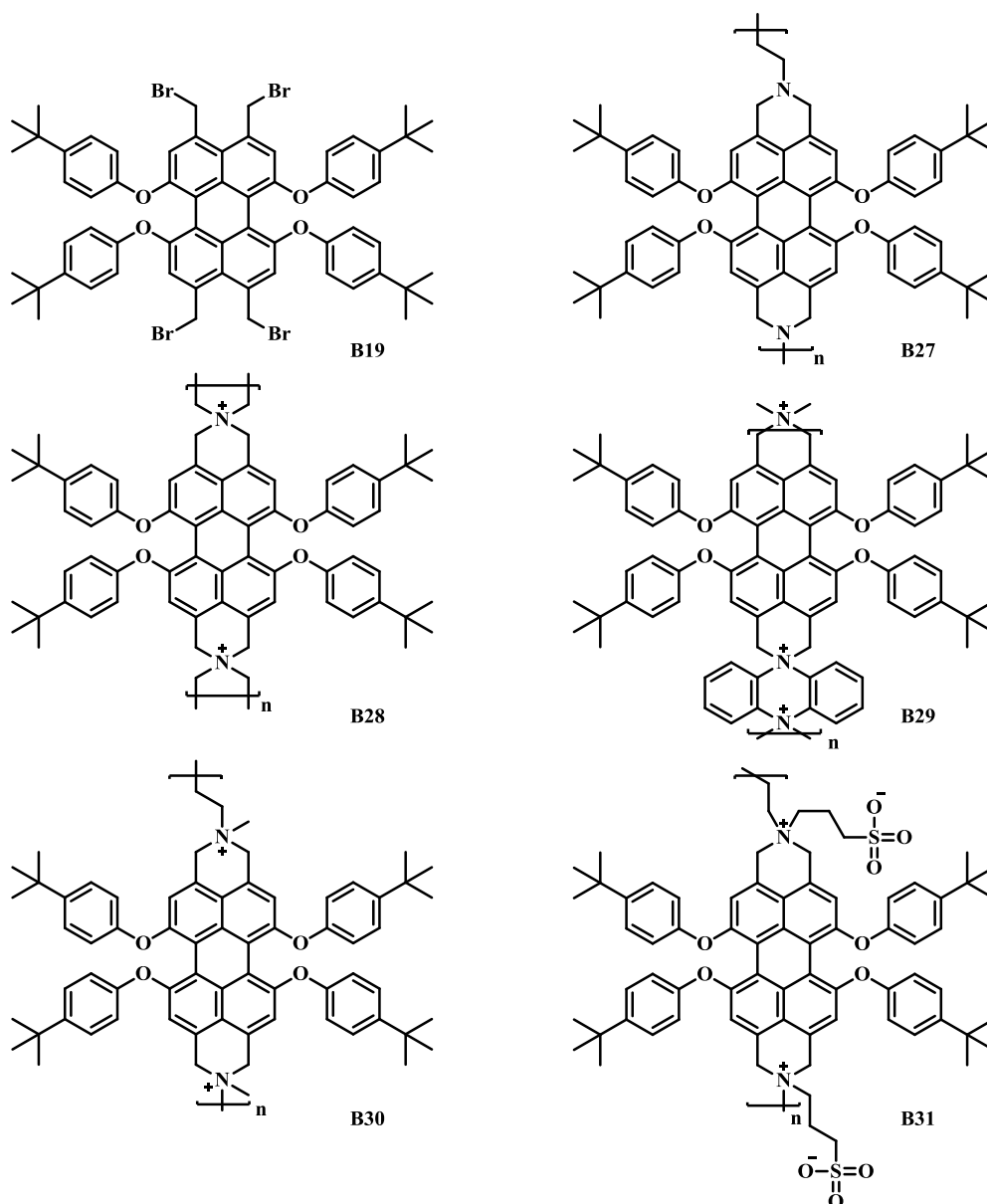


Abbildung 55: Übersicht über die hergestellten Polymere B27 - B31

Ethylendiamin wird dabei zunächst als Comonomer verwendet, um zur Verbindung **B27** zu gelangen. Dazu wird **B19** zusammen mit Cäsiumcarbonat in THF vorgelegt. Cäsiumcarbonat dient zum Abfangen des als Nebenprodukt entstehenden Bromwasserstoffs, um die Protonierung des entstehenden Amins zu verhindern. Zu der dunkel gelben Suspension aus ungelöstem Salz und gelöstem Monomer wird exakt ein Äquivalent Ethylendiamin getropft und die Mischung über 3 Tage gerührt, wobei nach 12 h auf 70 °C erhitzt wurde. Um Quervernetzungen zu vermeiden, wurde in hoch

verdünnter Lösung gearbeitet. Nach beendeter Reaktion färbte sich die Reaktionslösung braun und ein dunkler Niederschlag fiel aus. Nach Aufkonzentration wurde die warme Polymerlösung zum Ausfällen des Polymers in kaltes Methanol gegeben. Der entstandene Rückstand wurde in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und schließlich Chloroform extrahiert. Die Hauptfraktion wurde mit Chloroform extrahiert und konnte erneut in kaltes Methanol gefällt werden. Löslich ist das entstehende Polyamin in Chloroform, THF, Toluol und Pyridin, schlecht löslich dagegen in DMSO und DMF und unlöslich in Methanol. In Chloroform konnten GPC-Messungen des Polymers wegen starker Aggregation nicht durchgeführt werden, weswegen sie bei 70°C in NMP durchgeführt wurden. Die Messung ergibt eine Gaußverteilung der Molekulargewichte mit einem Zahlenmittel der Molmassen von $M_n = 9500$ g/mol und $M_w = 21600$ g/mol bei einer Polydispersität von $PDI = 2,3$. Das GPC-Elugramm von Polyamin **B27** ist in Abbildung 56 abgebildet.

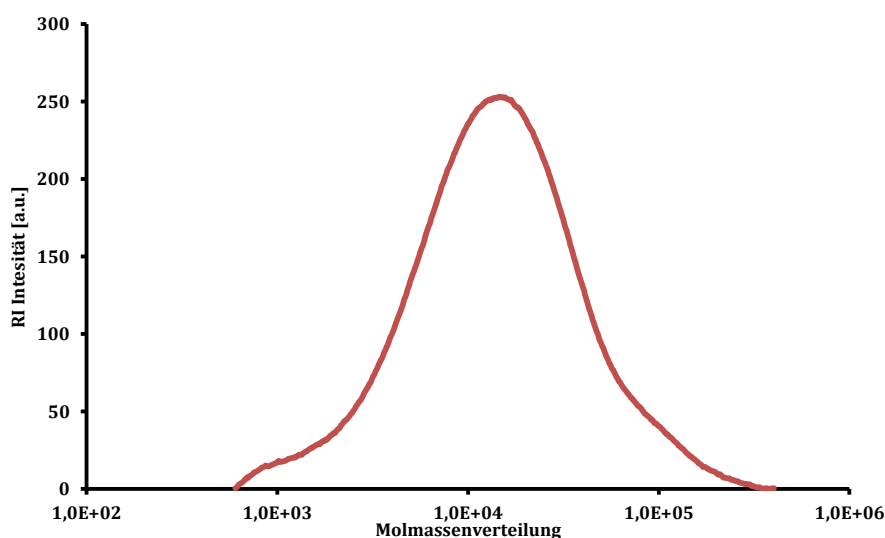


Abbildung 56: GPC-Messung von Polymer P27

Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) zeigen, dass das Polymer bis 250 °C stabil ist. Differentialkalorimetrie (DSC) zeigt einen Glasübergang bei $T_g = 80$ °C.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 57) des Polymers **B27** zeigt im Aromatenbereich, wie auch das Monomer **B19**, zwei Dubletts für die Phenoxysubstituenten am Perylen bei $\delta = 7,05$ und $6,63$ ppm. Das Signal für die vier äquivalenten Protonen am Perylen ist bei $\delta = 6,78$ ppm zu finden. Neben dem Signal der *tert*-Butylgruppen bei $\delta = 1,18$ ppm sind noch zwei breite Singulets bei $\delta = 3,79$ und $3,37$ ppm zu sehen. Dabei kann das scharfe Singulett bei $3,37$ ppm den acht Methylenprotonen der CH_2 -Gruppen am Perylen-Gerüst

zugeordnet werden. Das Signal bei $\delta = 3,79$ ppm stammt von den zwei Methylengruppen des Ethylendiamin-Bausteins. Ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung konnte nicht aufgenommen werden.

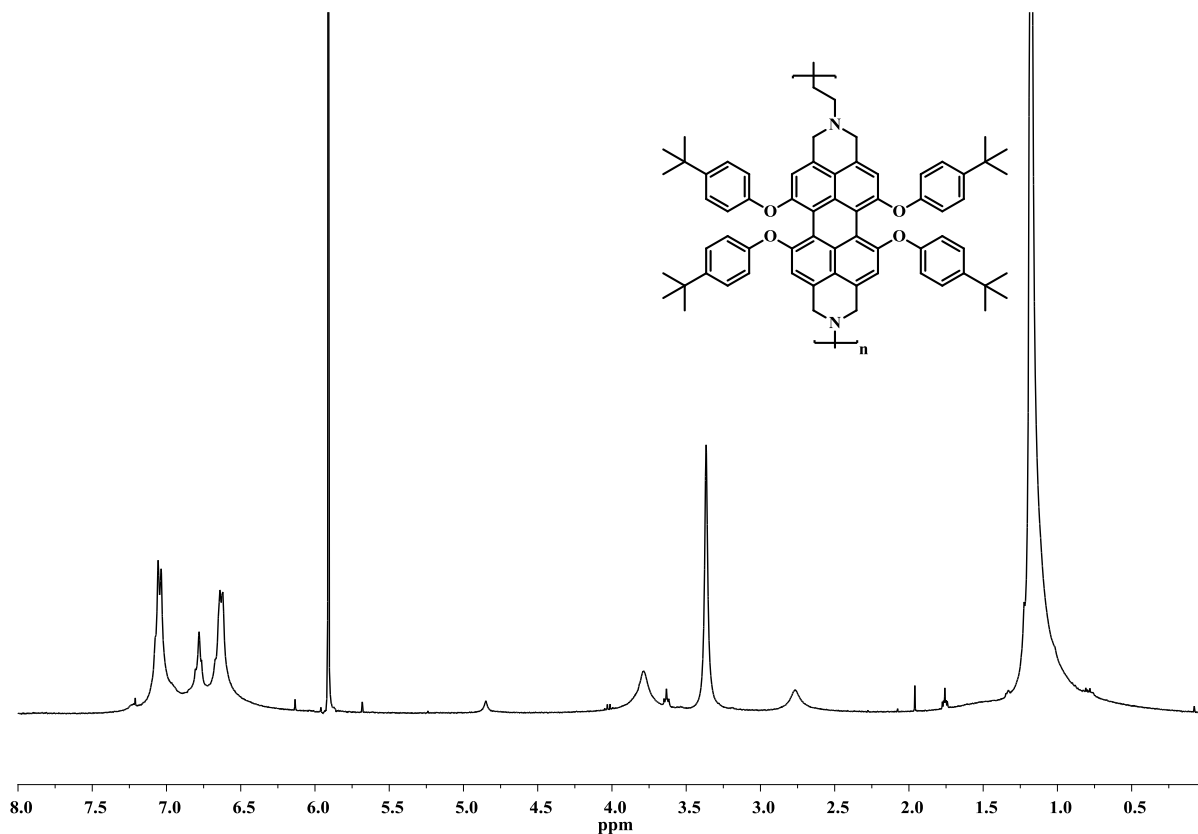


Abbildung 57: ^1H -NMR-Spektrum von Polymer **B27** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Die Polykondensationen, die direkt zu den Polyelektrolyten **B28** und **B29** führen sollen, wurden analog zu Polymer **B27** durchgeführt. Dabei wurde für Polymer **B28** das Monomer **B19** zusammen mit Piperazin polykondensiert. Für Polymer **B29** wurde 5,10-Dihydrophenazin, das durch Reduktion von Phenazin hergestellt wurde, als Comonomer eingesetzt. Die Reaktionsmischungen wurden zur Aufarbeitung konzentriert und die Polymere durch Methanol-Zugabe gelöst. Sie konnten aus kaltem Diethylether als bräunliches Pulver ausgefällt werden. Die Reinigung der Polymere erfolgte durch Dialyse (cutoff-Limit der Dialysemembranen 6000 - 8000 g/mol) mit THF/Methanol in verschiedenen Verhältnissen als Lösungsmittelgemisch. Beide Polymere sind in THF/Methanol-Mischungen, sowie in DMSO, DMF und NMP gut löslich. In Wasser bleiben sie unlöslich.

Die so entstandenen Polyelektrolyte wurden ebenfalls durch GPC-Messungen auf ihr Molekulargewicht untersucht und ergaben deutlich kleinere Molmassen als **B27**. Sowohl

für Polymer **B28** als auch für Polymer **B29** wurden Molekulargewichte von $M_n = 2000$ g/mol und $M_w = 3800$ g/mol gemessen. Die kleinen Molmassen können zum einen auf eine zu schlechte Löslichkeit der Polymere in THF und damit ein frühzeitiges Ausfallen der Polymere aus der Reaktionslösung zurückgeführt werden, zum anderen auf deutlich stärkere Wechselwirkungen der Polyelektrolyte mit den verwendeten PSS-GRAM GPC-Säulen, die dazu führt, dass die Polymere langsamer eluiert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyelektrolyt **B28** zeigt sehr breite Signale. Dabei können die aromatischen Signale, die die bereits beschriebene Struktur in etwas verbreiteter Form zeigen, weiterhin zugeordnet werden, für den aliphatischen Bereich sind aber sehr breite Signale zu sehen, die nicht mehr zugeordnet werden können. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Polyelektrolyt **B29** konnte aufgrund der sehr breiten Signale nicht mehr ausgewertet werden.

2.3.4. Polymeranaloge Quaternisierung

Zur polymeranalogen Quaternisierung wird Polymer **B27** zusammen mit Methyljodid in Methanol 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Polymer **B30** kann aus der Reaktionslösung in kaltem Diethylether als braunes Pulver ausgefällt werden. Das Polykation ist ebenso wie **B27** wasserunlöslich, ist aber auch unlöslich in Chloroform. Gut löslich ist es in THF/Methanol-Mischungen, DMF, DMSO und NMP. DSC-Messungen zeigen keine thermischen Übergänge bis 180 °C und die GPC-Analyse bei 70 °C in NMP ergibt etwa halb so große Molmassen, verglichen mit denen des Precursorpolymers, was wahrscheinlich auf Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial zurückzuführen ist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das Signal für die Perylenprotonen tieffeldverschoben bei $\delta = 7,24$ ppm (im Vergleich zum neutralen Vorläufer **B27**, bei dem das Signal bei $\delta = 6,68$ ppm detektiert wird). Dies ist auf die stärker elektronenziehende Wirkung der quaternären Ammoniumgruppen zurückzuführen. Der Aliphatenbereich zeigt sehr breite Signale und kann nicht mehr im Detail zugeordnet werden.

Die Quaternisierung mit 1,4-Butansulton wird nach einer Vorschrift von Friend *et al.* durchgeführt.^[109] Dazu wurde das Polymer **B27** in Methanol/THF 1:4 suspendiert und mit dem Sulton 3 d auf 70 °C erhitzt. Das entstandene zwitterionische Polymer **B31** konnte aus kaltem Diethylether ausgefällt werden. Wie für viele zwitterionische Polymere berichtet, ist auch **B31** wasserunlöslich.^[107] Auch die Zugabe von Salz (LiCl) kann die Wasserlöslichkeit nicht erhöhen. Wie schon bei Polyelektrolyt **B30** beobachtet

kann auch für **B31** kein thermischer Übergang in der DSC detektiert werden. Die GPC-Messungen ergeben trotz des gleichen Precursorpolymers deutlich höhere Werte, sie liegen mit $M_n = 6500$ g/mol und $M_w = 14000$ g/mol deutlich näher an denen des Vorläufers **B27**. Dies spricht dafür, dass das zwitterionische Polymer, in dem die Gesamtladung ausgeglichen ist, deutlich weniger mit den GPC-Säulen wechselwirkt und bei vermutlich ähnlichem hydrodynamischen Radius schneller eluiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden im Aliphatenbereich zwei neue Singulets bei $\delta = 1,60$ und $1,70$ ppm detektiert, die den CH_2 -Gruppen der neu eingebrachten Alkylsulfonatketten zugeordnet werden können. Das Signal der Perylenprotonen ist mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7,15$ ppm ähnlich tieffeldverschoben wie bei dem Polyelektrolyt **B30** (im Vergleich zum neutralen Vorläufer **B27**)

2.3.5. Optische Eigenschaften der Monomere

Um die optischen Eigenschaften der Polymere und deren Aggregationsverhalten zu diskutieren, werden zunächst die optischen Eigenschaften des Monomers **B19** untersucht und mit Literaturdaten verglichen. Die UV/Vis-Spektren von **B19** in Chloroform bei verschiedenen Konzentrationen ist in Abbildung 58 (links) abgebildet.

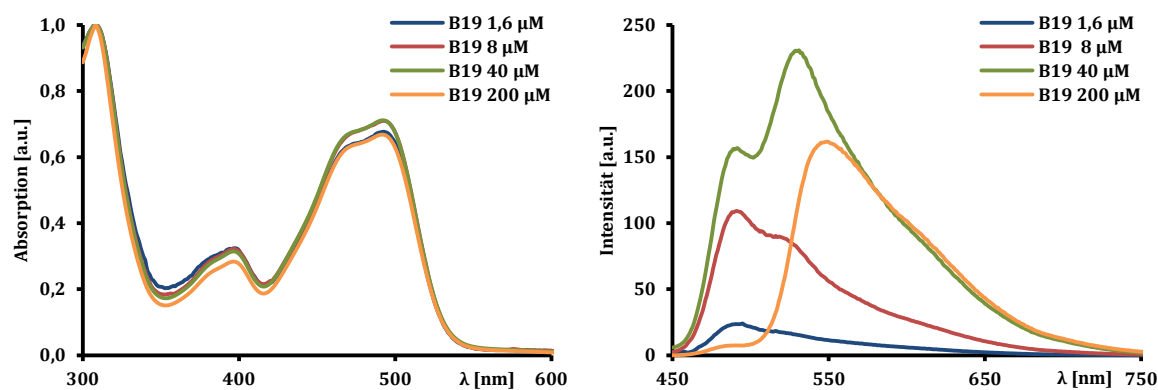


Abbildung 58: UV/Vis- (links) und PL- (rechts) Spektren von Monomer **B19** in Chloroform bei verschiedenen Konzentrationen ($\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm)

Das UV/Vis Spektrum ist strukturiert und zeigt kaum Veränderungen mit Variation der Konzentration. Die langwelligste Absorption des Monomers wird bei $\lambda_{\text{max}} = 497$ nm detektiert. Diese Bande kann dem $\pi\text{-}\pi^*$ ($S_0\text{-}S_1$) Übergang zugeordnet werden.^[145] Die erste vibronische Progression $0 \rightarrow 1$ zeigt sich bei $\lambda_{\text{max}} = 474$ nm und geht in den $0 \rightarrow 0$ Übergang über.^[124] Dies wird durch die bereits erwähnte (Kapitel 2.1.4) Verdrillung des

Perylengrundgerüst und den damit einhergehenden Symmetrieverlust hervorgerufen.^[130] Bei in den *bay*-Positionen unsubstituierten PDIs wird eine klarere vibronische Struktur des Spektrums gefunden.^[146] Außerdem kann bei $\lambda_{\max} = 400$ nm eine schwache Bande gemessen werden, die dem $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang zugeordnet wird.^[145] Dieser Übergang ist ohne Verdrillung verboten und wird in planaren PDIs nicht beobachtet.

Die PL-Spektren der Verbindung zeigen im Gegensatz zu den UV/Vis-Spektren eine starke Konzentrationsabhängigkeit (Abbildung 58 rechts). Dabei steigt die Fluoreszenz mit zunehmender Konzentration zunächst an, bis eine bestimmte Konzentration erreicht ist und fällt daraufhin wieder ab. Dies ist ein starker Hinweis für eine Aggregation des Farbstoffs, durch die es zu einer Fluoreszenzlöschung kommt. Die Bande für das molekular gelöste Perylen wird bei $\lambda_{\max} = 489$ nm, die für die Aggregate bei $\lambda_{\max} = 546$ nm beobachtet. Dabei dominiert bei einer niedrigen Konzentration von $8 \mu\text{M}$ wie erwartet die Emission isolierter Farbstoffmoleküle, ab einer höheren Konzentration von $40 \mu\text{M}$ wird das PL-Spektrum von der Aggregatbande dominiert. Bei $200 \mu\text{M}$ hat die PL-Intensität wieder abgenommen und stammt fast ausschließlich von Aggregaten. Die Größe der Aggregate für *bay*-substituierte PDIs wurde von Würthner *et al.* mittels Dampfdruckosmose gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass die zugrunde liegenden Aggregate vor allem Dimeren sind. Bei PDIs ohne Substituenten in den *bay*-Positionen wurden Aggregate mit Aggregationszahlen $N > 5$ bestimmt.^[124, 147]

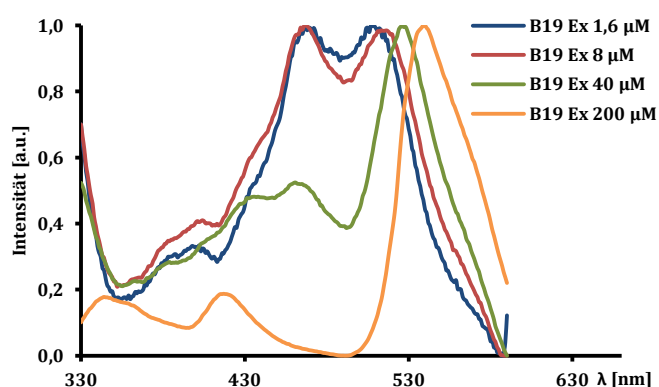


Abbildung 59: PL-Anregungsspektren von Monomer **B19** bei verschiedenen Konzentrationen in Chloroform (Detektion bei $\lambda_{\text{em}} = 600$ nm)

PL-Anregungsspektren (Abbildung 59) des Monomers **B19** wurden in Chloroform bei den gleichen Konzentrationen aufgenommen, wie bei den Messungen der UV/Vis-Absorptions- und PL-Spektren. An den Anregungsspektren kann man ebenso wie an den

PL-Spektren die Konzentrationsabhängigkeit der Aggregation beobachten. Detektiert wurde dabei die Emission bei 600 nm, also in der langwelligen Flanke der Aggregatbande. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Konzentration die PL-Anregungsspektren immer mehr rotverschoben sind, wobei die Intensität der Bande bei ca. 470 nm stetig abnimmt. Daraus kann abgeleitet werden, dass die der Aggregatbande zugehörige Absorption (Anregung) in der langwelligen Flanke des Absorptionsspektrums angesiedelt ist.

2.3.6. *Optische Eigenschaften der Polymere*

Das Absorptionsspektrum von Polymer **B27** wurde in NMP bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 6 μM und 100 μM , bezogen auf Monomer-Einheiten, aufgenommen und ist in Abbildung 60 dargestellt. Das Spektrum zeigt die langwelligste Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$, die wie beim Monomer der $\pi\text{-}\pi^*$ -Absorption zugeordnet werden kann. Sie ist im Vergleich zum Monomer leicht hypsochrom verschoben ($\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$). Die erste vibronische Progression ist bei $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$ zu finden, aber im Vergleich zum Monomer deutlich schwächer ausgeprägt. Zusätzlich zu den für das Monomer beschriebenen Banden bildet sich eine rotverschobene Schulter bei $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$ aus. Ihre Intensität ist kaum konzentrationsabhängig und auch durch Erwärmen auf 100 $^{\circ}\text{C}$ kaum beeinflussbar. Dennoch ist sie sehr wahrscheinlich auf Aggregate zurückzuführen (siehe die Übereinstimmung der Bandenlage mit der langwelligen Bandes des PL-Anregungsspektrums von Monomer **B19** (Abbildung 59))

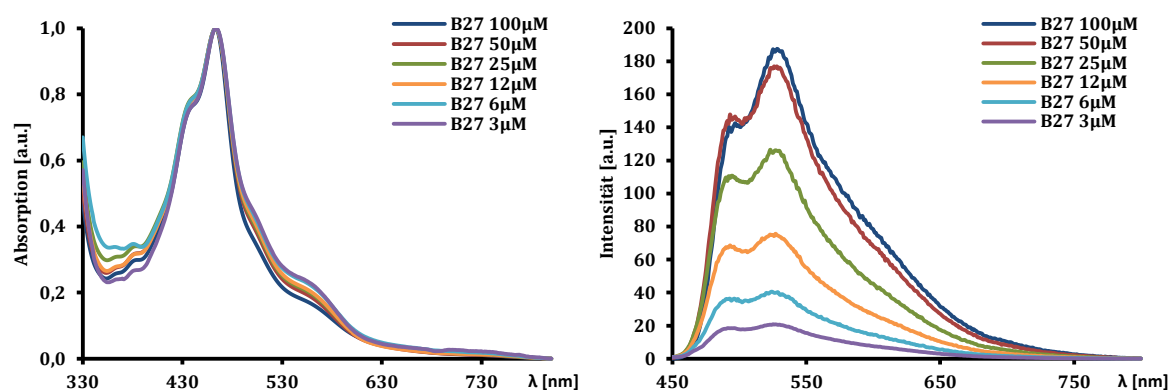


Abbildung 60: UV/Vis- (links) und PL- (rechts) Spektren von Polymer B27 in NMP bei verschiedenen Konzentrationen ($\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$)

Auch das PL-Spektrum von Polymer **B27** zeigt, wie für Monomer **B19** beobachtet, zwei Banden. Die Bande, die nicht-aggregierten Perylen-Einheiten zugeordnet wird, zeigt ein Maximum bei $\lambda_{\max} = 492$ nm und damit einen Stokes-Shift von $\Delta\lambda = 22$ nm. Eine zweite Bande wird bei 524 nm beobachtet und auf Aggregate zurückgeführt. Wie schon für die UV/Vis-Spektren diskutiert, ist das Aggregationsverhalten von der Polymerkonzentration kaum beeinflusst. Bei hohen Konzentrationen nimmt der Anteil der Aggregatfluoreszenz leicht zu. Bei niedrigen Konzentrationen lösen sich die Aggregate jedoch nicht vollständig auf. Das Bandenverhältnis wird daher nur zu Gunsten des unaggregierten Farbstoffs verschoben. Dies deutet darauf hin, dass NMP kein ausreichend gutes Lösungsmittel für **B27** ist, um die Aggregate vollständig aufzulösen. Die UV/Vis- und PL-Spektren der Polymere **B28** und **B29** werden auf Grund der niedrigen Zahl an Wiederholungseinheiten nicht näher beschrieben, zeigen aber vergleichbare optische Eigenschaften.

Für den kationischen Polyelektrolyten **B30** sind in den UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Konzentrationen ebenfalls kaum Änderungen in der Absorption festzustellen, jedoch unterscheiden sich die UV/Vis-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln stark. Dafür wurden NMP und DMSO als „gute“ und Dioxan und Methanol als „schlechte“ Lösungsmittel verwendet (Abbildung 61 links). NMP und DMSO ergeben vergleichbare Absorptionsspektren mit einem Maximum bei 475 nm und einer schwachen Schulter bei 570 nm. Mit zunehmend schlechteren Lösungsmitteln wird das Maximum leicht bathochrom verschoben, in Methanol liegt es bei 485 nm. Die Intensität der Absorptionsbande nimmt zu schlechteren Lösungsmitteln hin ab, wobei die rotverschobene Aggregatbande (Schulter) bei 550 nm jedoch deutlich zunimmt.

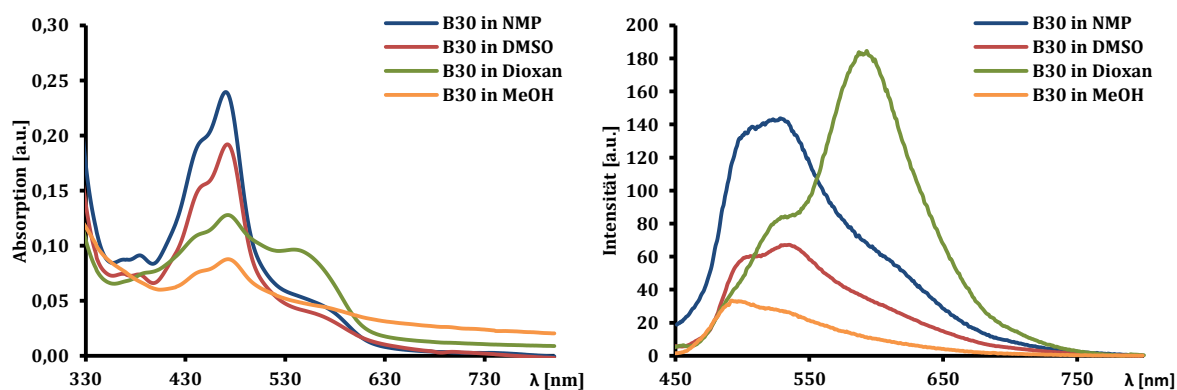


Abbildung 61: UV/Vis- (links) und PL- (rechts) Spektren von Polyelektrolyt B30 in verschiedenen Lösungsmitteln (alle Lösungen $c = 1 \times 10^{-5}$ M)

Die entsprechenden PL-Spektren des Polymers **B30** in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigen ein Verhalten, das aufgrund der Absorptionsspektren zu erwarten ist. Dabei ist die PL in NMP und DMSO breit und zeigt zwei Banden. Die erste PL-Bande bei 500 nm hat einen Stokes-Shift von 25 nm. Die zweite Bande wird bei 530 nm beobachtet und liegt im Bereich der Aggregatbande des Precursorpolymers **B27**. In Dioxan ist eine weitere PL-Bande bei 587 nm zu beobachten. Diese intensive Bande ist deutlich stärker bathochrom verschoben als die zuvor diskutierten Aggregatbanden. Es scheint wahrscheinlich, dass diese Bande auf Excimere zurückzuführen ist, die sich in den Aggregaten ausbilden. Um die Annahme zu bestätigen, müssten Messungen der Lebensdauer der angeregten Zustände durchgeführt werden.^[148,149]

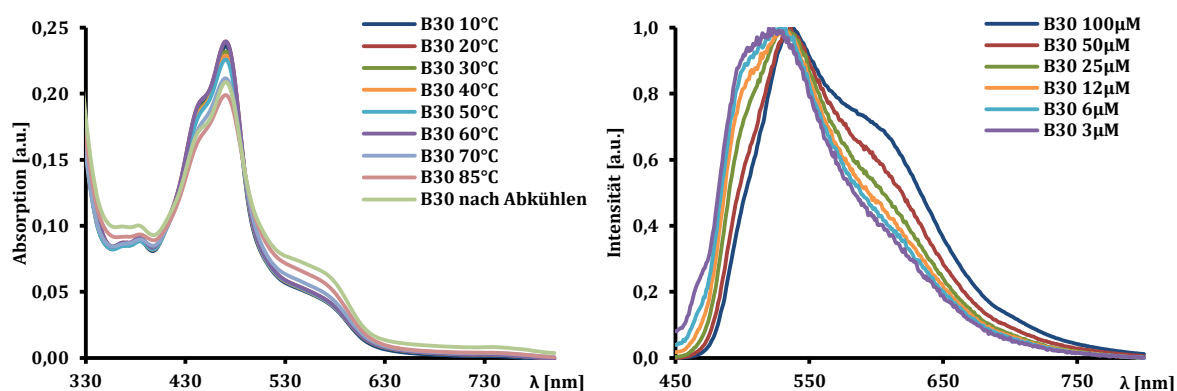


Abbildung 62: UV/Vis-Spektren von B30 in NMP bei verschiedenen Temperaturen ($c = 1 \times 10^{-5}$ M) (rechts), PL-Spektren von B30 in NMP bei verschiedenen Konzentrationen ($\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm)

In NMP-Lösung wurde versucht, die Aggregate durch Erwärmen zu brechen. Dafür wurde eine NMP-Lösung von Polyelektrolyt **B30** mit einer Konzentration von $c = 5 \times 10^{-5}$ M schrittweise bis 85 °C erwärmt (Abbildung 62 links), während UV/Vis-Spektren aufgenommen wurden. Es zeigt sich dabei, dass die Aggregatbande bei 550 nm mit steigender Temperatur zunächst kaum Veränderungen ausweist, ihre Intensität ab ca. 70 °C jedoch zunimmt. Das nach Abkühlung gemessene Spektrum zeigt dabei die stärkste Aggregatbande. Dies spricht dafür, dass die Aggregatbildung nicht thermodynamisch, sondern kinetisch kontrolliert verläuft und durch Erwärmen die Aggregatbildung erleichtert wird. In DMSO wurde das gleiche Experiment durchgeführt, wobei die Aggregationsbande ebenfalls zunimmt, wenn auch nicht so stark wie in NMP. In NMP wurde außerdem versucht, durch Verdünnung der Lösung die Aggregatbildung zu beeinflussen. In Abbildung 62 (rechts) sind die PL-Spektren von **B30** bei verschiedenen Konzentrationen zu sehen. Durch die Erhöhung der Konzentration wird

das PL-Maximum von 515 nach 535 nm zunehmend bathochrom verschoben, was auf zunehmende Aggregation hindeutet. Außerdem bildet sich eine PL-Schulter bei 597 nm aus, die aber in dem gemessenen Konzentrationsbereich nicht dominant wurde. Die PL-Schulter könnte in einer Excimerbildung begründet sein, siehe Abbildung 61 (rechts). Es wurde weiterhin versucht, die Aggregation in NMP durch Zugabe sowohl eines neutralen Tensids (Dodecylpenatyglykol (C12E5)) in verschiedenen Konzentrationen, als auch durch Zugabe eines anionischen Tensids (Natriumlaurylsulfat (SDS)) zu beeinflussen. Dies blieb genauso wie eine Erhöhung der Ionenstärke durch LiCl-Zugabe ohne Folgen für die Aggregation.

Das zwitterionische Polymer **B31** zeigt ein vergleichbares Verhalten wie der Polyelektrolyt **B30**. Das Absorptionsverhalten ist hier weniger vom gewählten Lösungsmittel abhängig, in allen Lösungsmitteln erscheint eine ausgeprägte Aggregatbande. Jedoch sind die PL-Spektren stark verschieden (Abbildung 63 rechts). In Dioxan wird eine Aggregationsbande bei 518 nm beobachtet, es dominiert jedoch die längerwellige, schon bei Polymer **B30** beobachtete, wahrscheinlich einer Excimerbildung zuzuschreibende Bande bei 590 nm. Die Photolumineszenz des unaggregierten Polymers bei 484 nm ist in Dioxan nur als Schulter zu erkennen. In NMP überwiegt dagegen die Fluoreszenz des unaggregierten Farbstoffs, wobei sich bei der gewählten Konzentration von $c = 1 \times 10^{-5}$ M auch die Bande bei 590 nm als Schulter ausbildet.

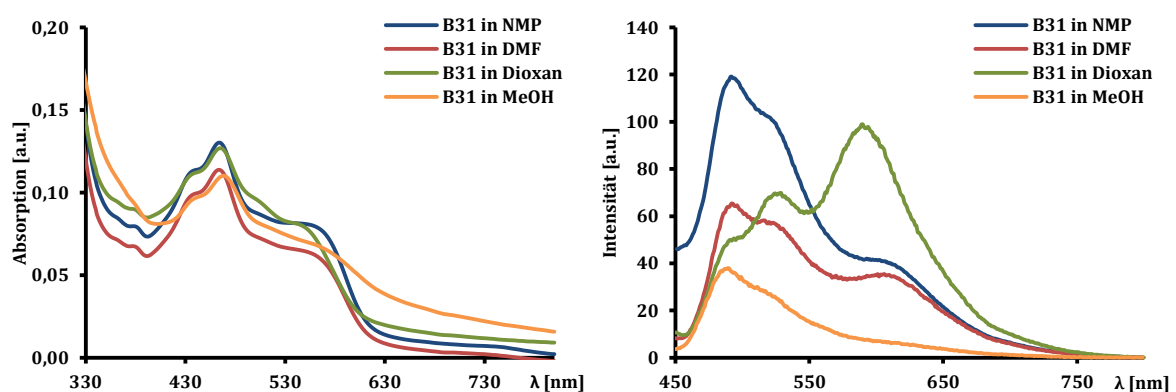


Abbildung 63: UV/Vis- (links) und PL- (rechts) Spektren von Polyzwitterion B31 in verschiedenen Lösungsmitteln (alle Lösungen $c = 1 \times 10^{-5}$ M)

Das bei diesem Polymer gut beeinflussbare Photolumineszenzverhalten wurde deswegen auch in einer Konzentrationsreihe und in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht (beides in NMP). Erst ab einer Konzentration von 50 μ M kommt es im

„guten“ Lösungsmittel NMP zu einer Änderung im Fluoreszenzverhalten. Dabei zeigt sich, dass ab einer Konzentration von 100 bzw. 250 μM die Banden bei 520 nm und 590 nm zunehmen und bei 500 μM letztere Bande dominiert. In Abbildung 64 (links) sind die normierten PL-Spektren in NMP abgebildet. Die absolute Fluoreszenz steigt zunächst bis zu einer Konzentration von 50 μM an, nimmt dann aber mit steigender Konzentration ab („Konzentrationsquenching“). Die Bande bei 590 nm in der 500 μM Lösung zeigt dabei nur noch $\approx 10\%$ der Intensität der stärksten Bande bei 487 nm der 50 μM -Lösung. Die Temperaturabhängigkeit der PL ist in Abbildung 64 (rechts) gezeigt. Dabei nimmt die Intensität der PL-Bande isolierter Ketten bei 490 nm mit steigender Temperatur etwas ab, was, wie schon für **B30** beschrieben, auf eine kinetisch gesteuerte Aggregation hindeutet.

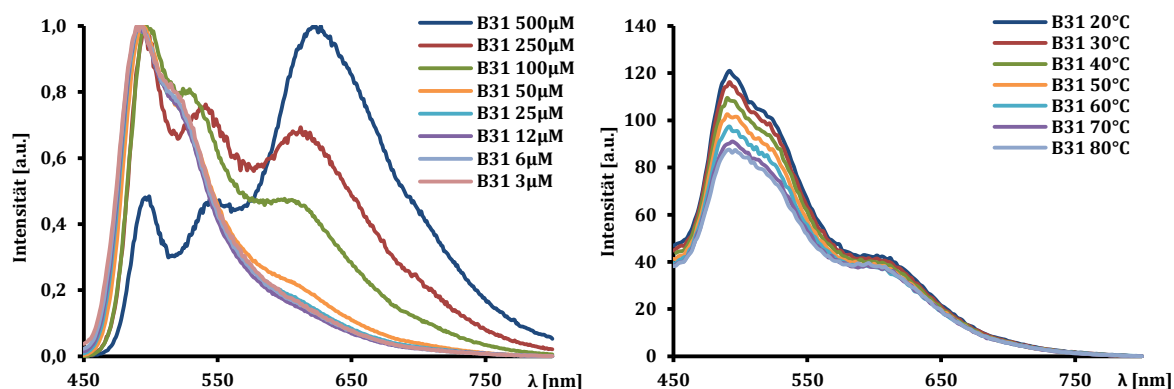


Abbildung 64: PL-Spektren von Polymer B31 in NMP bei verschiedenen Konzentrationen (links) und verschiedenen Temperaturen (rechts) ($\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$)

Ähnlich wie für den Polyelektrolyt **B30** beschrieben, lässt sich die Aggregation vom Polyzwitterion **B31** nicht durch Zugabe von Tensiden verändern.

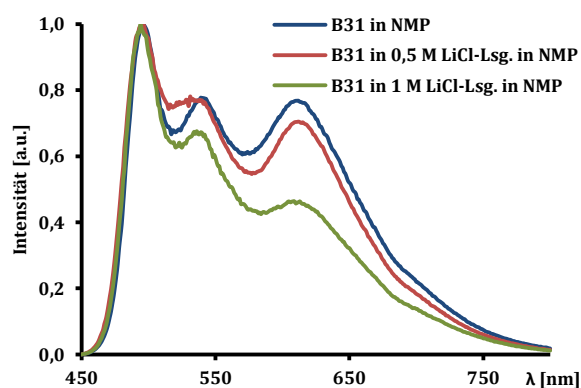


Abbildung 65: PL-Spektren des polyzwitterionischen Polymers B31 in NMP bei LiCl-Zugabe

Jedoch zeigt das zwitterionische Polymer wie erwartet Antipolyelektrolyt-Verhalten, die Aggregatbanden lassen sich durch Zugabe eines Salzes (LiCl) (Abbildung 65) in ihrer Intensität abschwächen. Das heißt, dass durch Erhöhung der Ionenstärke der Lösung die Wechselwirkungen zwischen den an das Polymer gebundenen Ionen abgeschwächt und die Löslichkeit erhöht werden kann.

2.4. Zusammenfassung und Ausblick zu Polyelektrolyten

2.4.1. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Synthese und Charakterisierung des neuen Perylenmonomers 1,6,7,12-Tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)-3,4,9,10-tetra(hydroxymethyl)perylene (**B19**) und daraus hergestellter Polymere beschrieben. Dazu wurde das Monomer mit einem primären und zwei sekundären Diaminen kondensiert. Bei der Polykondensation mit dem primären Diamin Ethylendiamin wurde ein neutrales Polymer **B27**, mit den sekundären Aminen Piperazin und 5,10-Dihydrophenazin wurden die kationischen Polyelektrolyte **B28** und **B29** erhalten. Das neutrale Polyamin **B27** wurde polymeranalog mit Methyljodid umgesetzt, um einen Polyelektrolyt **B30**, und mit 1,4-Butansulton, um ein zwitterionisches Polymer **B31** zu erhalten.

Die physikalischen und optischen Eigenschaften der Polymere wurden diskutiert und mit denen des Monomers verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Polykondensation von Monomer **B19** mit Ethylendiamin laut GPC-Messungen zu Polyaminen mit höherem Molekulargewicht im Vergleich zu den Umsetzungen mit Piperazin und 5,10-Dihydrophenazin führt. Nach Quaternisierung des neutralen Polyamins **B27** mit Methyljodid wurde beobachtet, dass die GPC-Analyse der ionischen Polymere deutlich kleinere Molmassen im Vergleich zum neutralen Polyamin Vorläufer liefert.

Bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften konnte eine starke Aggregationsneigung der Perylen-Bausteine, sowohl im Monomer, als auch in den Polymeren beobachtet werden. Das Aggregationsverhalten wurde auf Lösungsmittel-, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten untersucht, sowie auf dessen Beeinflussbarkeit durch Tensid- und Salzzugabe. Dabei wurde festgestellt, dass vor allem durch das Lösungsmittel und die Konzentration die Aggregation beeinflusst werden kann, während Temperaturänderungen und oberflächenaktive Substanzen kaum Einfluss auf die optischen Spektren zeigten. Beim zwitterionischen Polymer konnte durch Salzzugabe die Aggregationstendenz im Sinne eines Antipolyelektrolyt-Verhaltens abgeschwächt werden.

2.4.2. Ausblick

Für eine konkrete Anwendung der vorgestellten Polyelektrolyte, z.B. in DNA-Sensoren, müsste die Wasserlöslichkeit der Polymere erhöht werden. Dazu können, wenn auf die die *tert*-Butylgruppen verzichtet wird, Sulfonsäuregruppen an die Phenoxysubstituenten angebracht werden. Möglich ist dies entweder durch eine Anpassung der Monomersynthese oder durch eine nachträgliche, polymeranaloge Reaktion. Müllen *et al.* haben gezeigt, dass eine Sulfonierung der löslichkeitsvermittelnden Aryle auf der Stufe des Perylendiimids möglich ist, und dass die so entstehende Tetrasulfonsäure wasserlöslich ist.^[129]

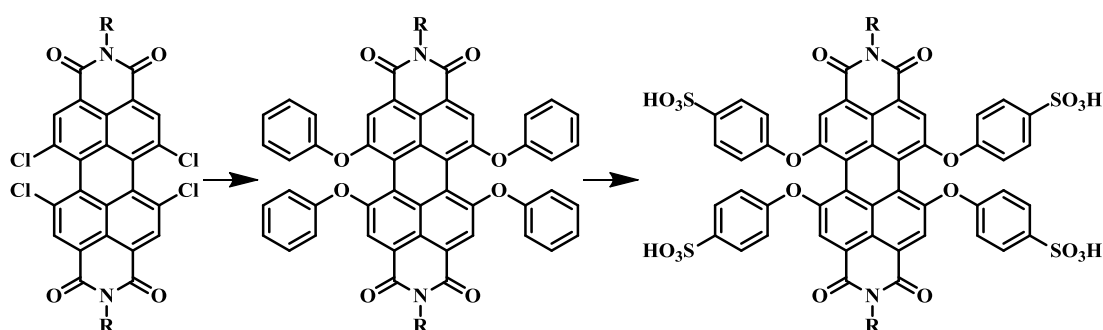


Abbildung 66: Synthese von wasserlöslichem PDI-Derivaten nach Müllen *et al.*

Gezeigt haben sie weiterhin, dass die Sulfonierung auch polymeranalog erfolgen kann und zu wasserlöslichen Polymeren führt, wobei der Sulfonierungsgrad nachträglich nicht mehr bestimmt werden konnte.

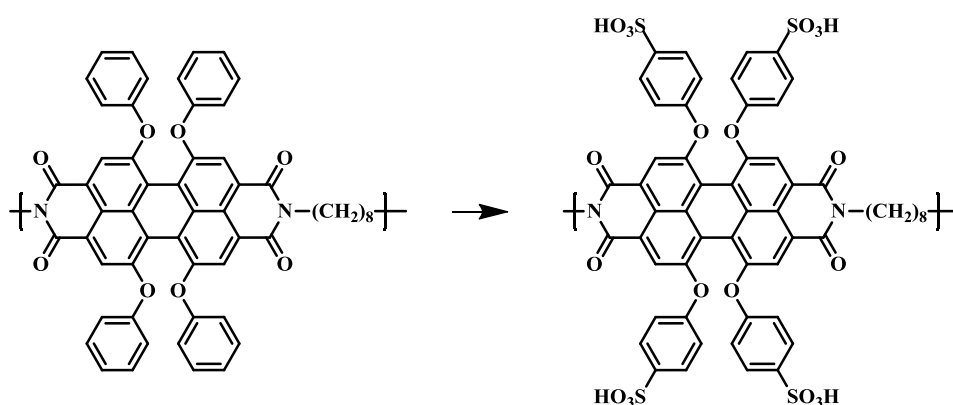


Abbildung 67: Polymeranaloge Sulfonierung der Phenoxygruppen von PDI-haltigen Polymeren

Für die in diesem Kapitel vorgestellte Monomersynthese muss vor allem der richtige Syntheseschritt für eine mögliche Sulfonierung bedacht werden. Es ist möglich die Sulfonierung auf der Stufe des Tetraesters **B25** durchzuführen. Danach würde man die

Sulfonsäuregruppen durch Veresterung schützen und erst später polymeranalog wieder entschützen. Krishnamurthy *et al.* haben bereits 1980 eine selektive Reduktion von Carbonsäureestern neben Sulfonsäureestern vorgestellt, wobei Lithiumtriethylborhydrid in THF bei 0 °C als Reduktionsmittel eingesetzt wurde.^[150] Nach dieser Vorschrift wäre es möglich zum Tetraalkohol **B26** mit vier Sulfonsäureestergruppen zu gelangen (Abbildung 68). Nach der Substitution der Hydroxygruppen durch Brom und Polykondensation, entweder direkt zu einem Polyelektrolyten oder zu einem ungeladenen Polyamin, können polymeranalog die Sulfonsäureestergruppen gespalten werden. Das entstandene Polymer sollte mit hoher Wahrscheinlichkeit wasserlöslich sein, ggf. nach Einstellen eines geeigneten pH-Wertes.

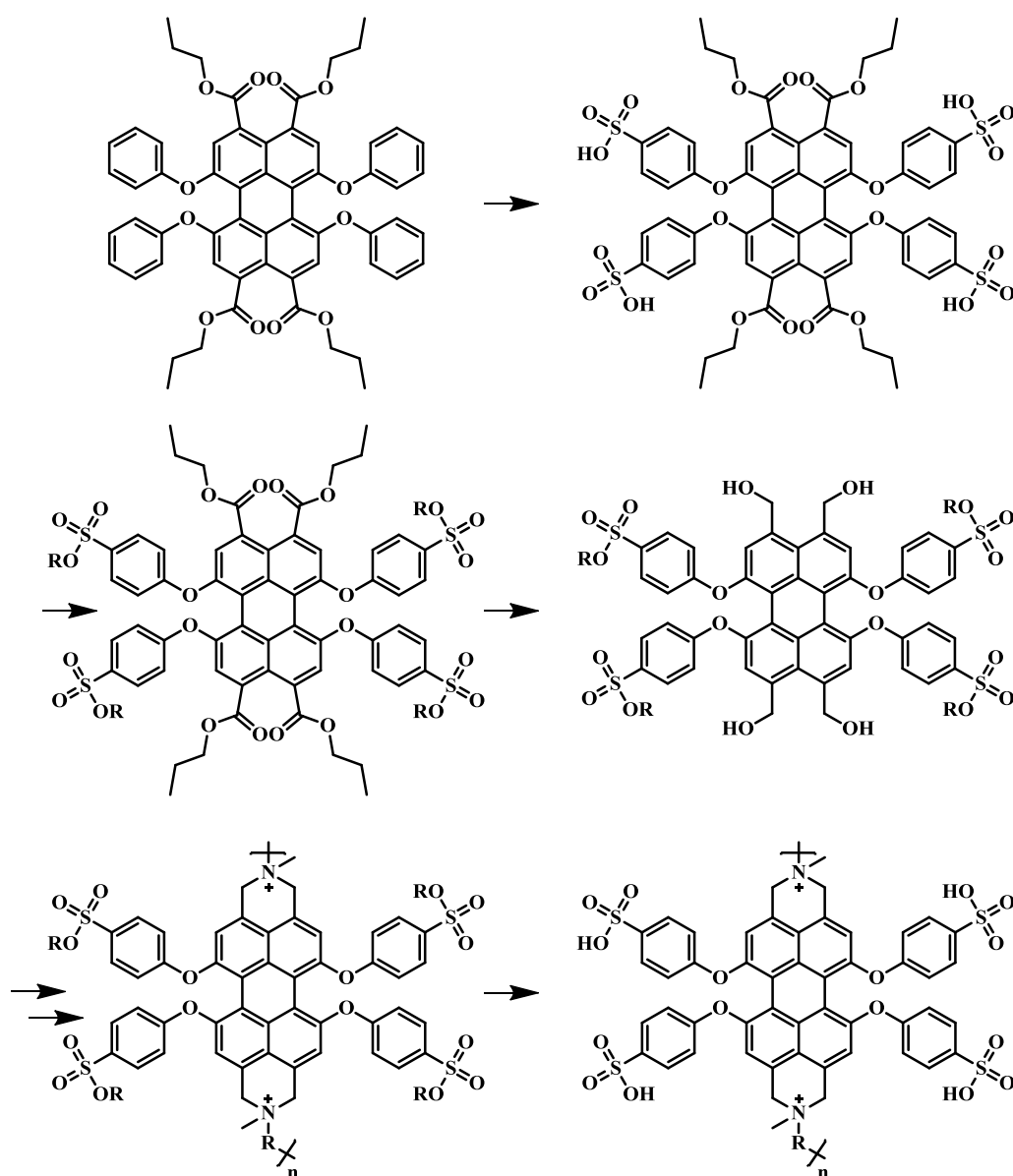


Abbildung 68: Mögliche Route zu einem wasserlöslichen, Perylen-basierten Polyelektrolyten

Die Variante, die Sulfonsäuregruppen schon in der Monomersynthese einzuführen, sollte vor dem Versuch, die Sulfonierung polymeranalog durchzuführen, Vorrang haben, da die Amin- bzw. Ammoniumgruppen der Polymere unter Sulfonierungsbedingungen oxidationsempfindlich sind. Um eine Wasserlöslichkeit auch vollkommen pH-unabhängig zu erreichen, könnte auch versucht werden, an Stelle von 4-*tert*-Butylphenol ein 4-Oligoethylenoxid-funktionalisiertes Phenol zur Substitution des Perylen-Grundkörpers zu verwenden, wie in Abbildung 69 gezeigt. So würde der zusätzliche Sulfonierungsschritt entfallen und die Synthese möglicherweise weniger Nebenreaktionen verursachen.

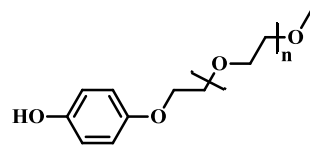


Abbildung 69: Phenol-Monomer mit 4-Oligoethylenoxid-Seitengruppen

3. Experimenteller Teil

3.1. Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie:

Avance 400 und Avance III 600 Kernresonanz-Spektrometer der Firma Bruker
Die Signale werden relativ zu den Lösungsmittelsignalen detektiert.

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 Bremen 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 (MPI für Polymerforschung, Mainz).

IR-Spektroskopie:

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

Elementaranalyse:

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

Dünnschichtchromatographie:

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

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.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Anlage für CHCl₃: Isokratische Pumpe G1310A , RI-Detektor G1362A, Autosampler G1329A und UV-Detektor G1314B der Firma Agilent.

Als Säule wird von MZ - linear 5 μ , 30*0,8 cm mit Vorsäule MZ 5*0,8 cm eingesetzt.

Anlage für HT-GPC: Waters Alliance 2000 mit RI-Detektor, 135 °C, Laufmittel Trichlorbenzol, Injektvolumen: 200 μ l, Säulen: PLgel Guard (Vorsäule) und PLgel MIXED-B im MPI Mainz.

Anlage für NMP: Apparatur von: "Thermo Separation Products" bestehend aus : Pumpe-P-100 (Fluß: 0,8 mL/min), Autosampler- AS-100, Säulenofen Temperatur: 70°C, Detektor-UV-1000, Wellenlänge : 270 nm, Detektor-Shodex RI-71, Eluent : NMP mit 0,05 Mol/l LiBr + BSME (Benzoessäuremethylester) als interner Standard

Schutzgas:

Alle Reaktionen wurden, sofern notwendig, unter Argon 5.0 -Schutzgas durchgeführt.

Chemikalien:

Die verwendeten Chemikalien wurden mit 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 absoluter Form erhältlich waren.

Präparative Säulenchromatographie:

Kieselgel (C 60; 0,06-200 μm) der Firma Roth GmbH.

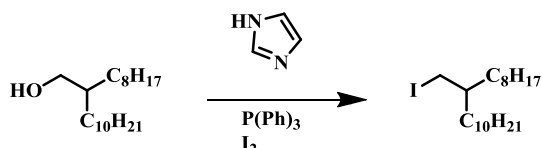
Dialyse Membran:

Spectrumlabs Spectra/Por 1 – MWCO 6 – 8- kDa

3.2. Synthesevorschriften

3.2.1. Donor-Akzeptor Polymere mit NDI und PDI als Akzeptor

3.2.1.1. 1-Iod-2-octyl-dodecan (**A21**)^[151]



Durchführung:

82 g Iod (323 mmol) werden portionsweise bei 0 °C zu einer Lösung bestehend aus 100 mL 2-Octyldodecan-1-ol (281 mmol), 45,9 ml Imidazol (337 mmol) und 88 g Triphenylphosphin (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 ges. wässriger NaCl-Lösung extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Das Rohprodukt wird in Hexan aufgeschlämmt und säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan als Eluent gereinigt.

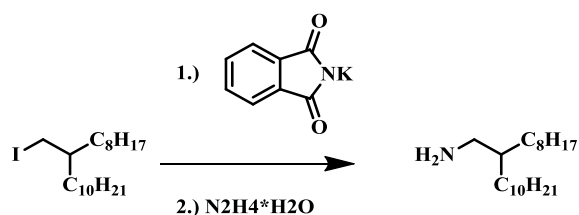
Analytik:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 305 K): δ [ppm] = 3,27 (d, 2 H, CH₂, ³J = 4,6 Hz); 1,27 (m, 32 H, CH₂); 1,12 (s, 1 H, CH); 0,89 (t, 6 H, CH₃; ³J = 6,6 Hz).

¹³C-¹H-NMR (101 MHz, CDCl₃, 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): m/z = 281 [M-HI]⁺.

3.2.1.2. 2-Octyldodecan-1-amin (**A22**)^[151]



Durchführung:

50 g **A21** (122 mmol) werden zusammen mit 91 g Kaliumphthalimid (490 mmol) in 120 mL DMF 5 d bei 35 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird in 400 mL Pentan aufgenommen, viermal mit Wasser und einmal mit ges. wässriger NaCl-Lsg. extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein farbloser Feststoff zurück.

Um Verunreinigungen abzutrennen wird über Kieselgel filtriert. Nach Vorspülen mit 2 L Hexan wird das saubere Zwischenprodukt mit einer 1:1 Mischung aus CHCl_3 und Hexan eluiert.

Das Zwischenprodukt wird in 500 mL Ethanol aufgenommen mit 20 mL Hydrazinhydrat versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der Rückstand wird abfiltriert und mit viel Ethanol gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand in Hexan aufgenommen und 3 mal mit Wasser extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleiben 36 g (99 %) eines Öls zurück.

Analytik:

2-Octyldodecan-1-phthalimid:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): 7,86 (m, 2H, H_{arom}); 7,72 (m, 2H, H_{arom}); 3,59 (d, 2H, CH_2); 1,90 (m, 1H, CH), 1,17-1,47 (m, 32H); 0,90 (m, 6H, CH_3).

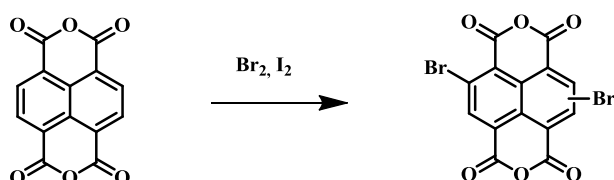
2-Octyldodecan-1-amin:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K) : δ [ppm] = 8,21 (m, 2H, NH_2); 2,84 (d, 2H, CH_2); 1,73 (m, 1H, CH), 1,13-1,44 (m, 32H); 0,85 (m, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 43,2; 36,6; 32,2; 32,2; 31,2; 30,1; 30,0; 30,0; 29,9; 29,7; 29,6; 26,5; 23,0; 14,5.

MS (FD): $[M^+]$ $m/z = 297$.

3.2.1.3. Dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydianhydrid (**A17**)^[152]



Durchführung:

Zu einer Suspension bestehend aus 10 g Naphthalindianhydrid (**A16**) (37,3 mmol) und 25 mg Iod (0,097 mmol) in 200 mL Oleum (65 % SO_3) werden unter Lichtausschluss langsam 2,0 mL Brom (39,2 mmol) zugetropft und die Mischung über Nacht bei 30 °C gerührt.

Die Mischung wird auf Eis gegeben und mit Wasser weiter verdünnt. Es wird abfiltriert und mit viel Wasser, MeOH, und Dichlormethan gewaschen.

Bei dem Produkt handelt es sich um eine Mischung aus dem 2,6-Dibrom- und 2,7-Dibromnaphthalindianhydrid. Die weitere Reinigung wird auf Grund der schlechten Löslichkeit erst auf der nächsten Stufe durchgeführt. Die NMR-Daten der Mischung sind angegeben!

Analytik:

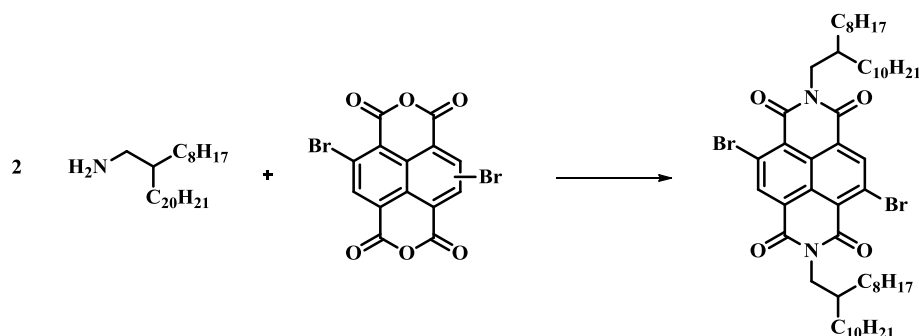
1H -NMR (600 MHz, d_6 -DMSO, 298 K) δ [ppm] = 8,80 (s); 8,72 (s).

^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR (150 MHz, d_6 -DMSO) δ [ppm] = 159,4; 157,8, 156,4; 155,6; 137,5; 134,5; (2x) 131,7; 129,4; 128,4; 127,4; 125,0; 124,7; 124,6; 124,2; 123,4.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3084 w (C-H); 1778 s, 1743 s (C=O).

MS (FD): $[M^+]$ $m/z = 425$.

3.2.1.4. *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-2,6-dibromnaphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydimid (**A18**)



Durchführung:

19,2 g **A17** (45,1 mmol) werden zusammen mit 38,5 g (2-Octyl)dodecylamin (**A22**) (95 mmol) unter Argon in 500 mL Eisessig über Nacht unter Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung bis auf ca. 50 mL eingengt mit Wasser versetzt und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. wässriger NaHCO₃-Lsg. und ges. wässriger NaCl-Lsg. extrahiert und das Lösungsmittel entfernt. Es wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol/Hexan 1:1 als Eluent gereinigt. Nach Umkristallisation aus i-Propanol konnten 20 g (45 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

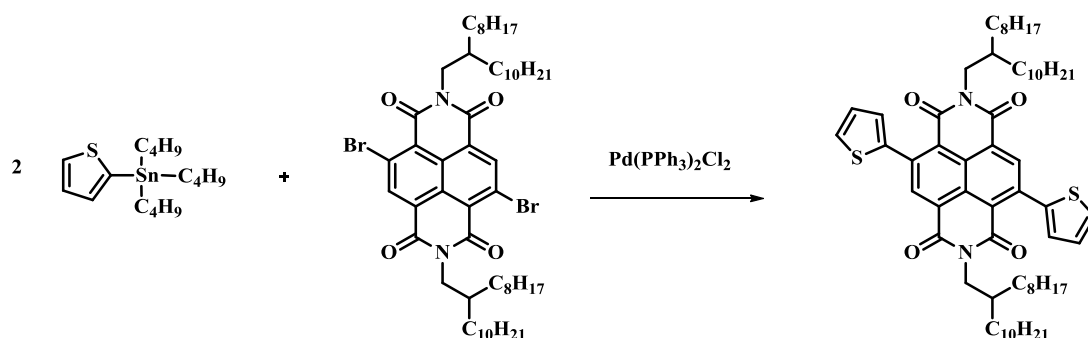
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K) : δ [ppm] = 8,99 (s, 2H, H_{Naph}); 4,16 (d, 4H, CH₂, ³J = 7,39 Hz); 2,01 (m, 2H, CH); 1,40-1,20 (m, 64H); 0,88 (m, 12H, CH₃).

¹³C-¹H-NMR: (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 161,1; 161,0; 139,1; 128,3; 127,7; 125,3; 124,1; 45,4; 36,5; (2x) 31,9; 31,6; 30,0; (3x) 29,6; 29,5; (2x) 29,3; 26,3; (2x) 22,7; 14,1.

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3050, 2920, 2849 (C-H), 1707, 1652 (C=O).

MS (FD): [M⁺] m/z = 984.

3.2.1.5. *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-2,6-di(thien-2-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydiimid (**A19**)



Durchführung:

Unter Argon werden Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (0,031 g, 0,044 mmol) zusammen mit 1,9 g **A18** (1,93 mmol) in 40 mL trockenem, entgastem THF suspendiert und mit 1,728 g Tributylstannylthiophen (4,63 mmol) versetzt. Es wird über Nacht bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wird mit 2N wässriger HCl-Lsg. gestoppt und die Lösung mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. wässriger NaHCO₃- und ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen und nach Trocknung über MgSO₄ eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel zunächst mit reinem Hexan gespült und dann mit 10 % EE in Hexan eluiert. Nach Umkristallisation aus Ethanol können 1,8 g (94 %) des Produkts gewonnen werden.

Analytik:

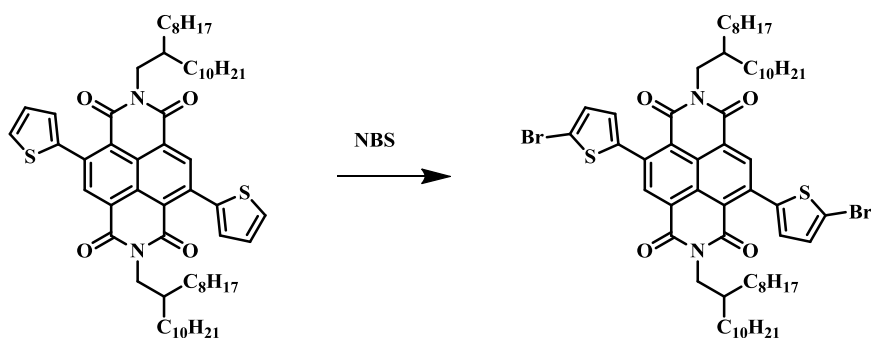
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 8,78 (s, 2H, H_{Naph}); 7,58 (dd, 2H, ³J = 5,0 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, H_{Thiophen}); 7,32 (dd, 2H, ³J = 3,6 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, H_{Thiophen}); 7,22 (dd, 2H, ³J = 3,6 Hz, ³J = 5,0 Hz, H_{Thiophen}); 4,09 (d, 4H, N-CH₂, ³J = 7,3 Hz); 1,97 (m, 2H, CH); 1,20-1,40 (m, 64H); 0,88 (m, 12H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR: (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 162,6; 162,4; 140,8; 140,2; 136,6; 128,2; 128,0; 127,5; 127,4; 125,4; 123,4; 44,9; 36,5; (2x) 31,9; (2x) 31,6; 30,1; 29,7; (3x) 29,6; (2x) 29,3; 26,4; (2x) 22,7; 14,1.

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 2919 m, 2850 m (C-H); 1702 s, 1666 s (C=O).

MS (FD-MS): $[M^+]$ $m/z = 991$.

3.2.1.6. *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-2,6-di(5-bromthien-2-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydimid (**A20**)



Durchführung:

3,5 g **A19** (3,53 mmol) wird zusammen mit 1,89 g NBS (10,59 mmol) in 140 mL trockenem THF 15 h bei 50 °C unter Lichtausschluss gerührt. Es wird so lange NBS hinzugefügt, bis kein Edukt mehr per Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden kann (4 x 300 mg). Das Reaktionsgemisch wird mit Hexan verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Chloroform/Hexan 1:1 gereinigt und die Produktfraktionen nach dem Einengen aus *i*-Propanol umkristallisiert. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 96 % (3,9 g) isoliert.

Analytik:

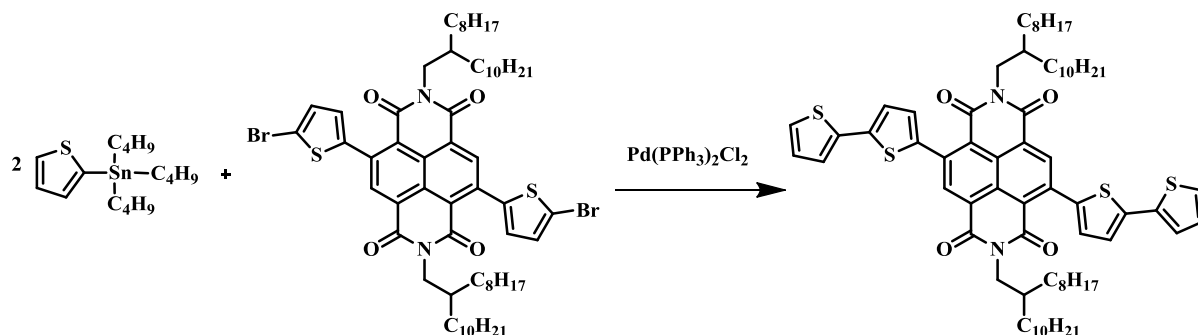
1H -NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K) : δ [ppm] = 8,61 (s, 2H, H_{Naph}); 7,09 (d, 2H, $H_{Thiophen}$, $^3J = 3,8$ Hz); 7,03 (d, 2H, $H_{Thiophen}$, $^3J = 3,8$ Hz); 3,98 (d, 4H, H, N- CH_2 , $^3J = 7,3$); 1,86 (m, 2H, CH); 1,35 - 1,10 (m, 64H, CH_2); 0,79 (m, 12H, CH_3).

^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR: (101 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 298 K): δ [ppm] = 164,3; 144,3; 140,9; 138,4; 132,4; 131,1; 129,6; 127,7; 125,1; 117,6; 47,0; 38,6; 34,0; 33,7; 33,6; 32,2; (2x) 31,8; (2x) 31,7; 31,4; 28,4; 24,8; 16,3.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2921 m, 2851 m (C-H), 1703 s, 1665 s (C=O).

MS (FD): $[M^+]$ $m/z = 1149$.

3.2.1.7. *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-2,6-di([2,2'-bithien]-2-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydimid (**A28**)



Durchführung:

In einem Schlenkrohr werden unter Argon 500 mg **A27** (0,435 mmol) zusammen mit 30 mg Bistriphenylphosphinpalladium(II)-chlorid (0,044 mmol) in 15 mL trockenem THF suspendiert und mit 357 mg 2-Tributylstannylthiophen (0,957 mmol) versetzt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 N wässriger HCl-Lsg. gestoppt und die Lösung mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. wässriger NaHCO_3 - und ges. wässriger NaCl-Lsg. gewaschen und nach Trocken über MgSO_4 eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch zunächst mit reinem Hexan gespült und dann mit 70 % CHCl_3 in Hexan eluiert. Das Produkt kann als blauer Feststoff (175 mg, 35 %) isoliert werden.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 8,22 (s, 2H, H_{Naph}); 7,21 (m, 8H, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 7,09 (dd, 2H, $J = 5,1$ Hz, $J = 3,6$ Hz); 4,09 (d, 4H, $J = 7,2$ Hz, CH_2); 1,98 (m, 2H, CH); 1,29 (m, 32H, CH_2); 0,86 (m, 12H, CH_3).

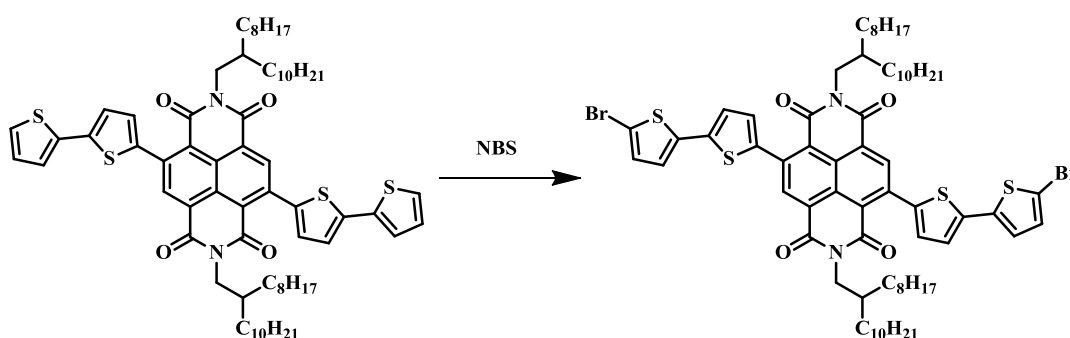
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = (2x) 162,8; 140,9; 139,7; 139,5; 136,9; 136,7; 130,3; 128,5; 127,8; 125,8; 125,7; 124,9; 124,4; 122,9; 45,3; 36,9; 32,2; 31,9; 30,4; 30,0; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 26,7; 23,0; 23,0; 14,5.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2920 s, 2851 s (C-H), 1661 s (C=O).

MS (FD): $[M^+]$ $m/z = 1157$.

$E_{\text{HOMO}} = -5,84 \text{ eV}$

3.2.1.8. *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-2,6-di(5'-bromo-[2,2'-bithien]-2-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydimid (**A29**)



Durchführung:

235 mg **A28** (0,203 mmol) werden zusammen mit 80 mg NBS (0,447 mmol) in trockenem THF unter Lichtausschluss über Nacht gerührt.

Das Gemisch wird auf Wasser gegeben und der entstandene Rückstand abfiltriert. Es wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Hexan/EE-Gradienten gereinigt. Das Produkt kann in einer Ausbeute von 140 mg (52 %) isoliert werden.

Analytik:

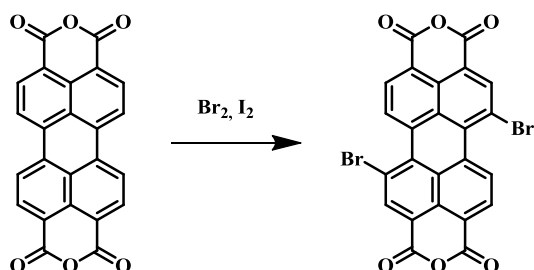
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 8,12 (s, 2H, H_{Naph}); 6,66 (d, 2H, $^3J = 3,8 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 6,58 (d, 2H, $^3J = 3,8 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 6,42 (d, 2H, $^3J = 3,9 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$), 6,40 (d, 2H, $^3J = 3,9 \text{ Hz}$, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 3,44 (d, 4H, $^3J = 7,3 \text{ Hz}$, N- CH_2); 1,33 (m, 2H, C-H); 1,29 (m, 32H, CH_2); 0,86 (m, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K) δ [ppm] = 162,2; 162,1; 139,7; 139,6; 138,8; 137,9; 136,1; 130,8; 129,7; 127,3; 125,2; 124,4; 124,0; 122,5; 111,8; 44,7; 36,3; 31,7; 31,4; 29,9; (2x) 29,5; (2x) 29,4; (2x) 29,1; 26,2; (2x) 22,5; 14,0.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2919 s, 2851 m (C-H), 1702 m, 1655 s (C=O).

MS (FD): $[M^+]$ $m/z = 1315$.

3.2.1.9. 1,7-Dibrom-3,4,9,10-perylendianhydrid (**A24**)^[46]



Durchführung:

In einem 500 mL Zweihalskolben werden 25 g 3,4,9,10-Perylentetracarboxydianhydrid (**A24**) (63,7 mmol) in 200 mL Schwefelsäure 12 h bei RT gerührt. Es werden 650 mg Iod (2,55 mmol) hinzugefügt, auf 85 °C erwärmt und über mehrere Stunden Brom (7,09 mL, 138 mmol) hinzugetropft. Nach weiteren 10 h bei 85 °C wird das Gemisch abgekühlt und mit einem gelinden Argonstrom überschüssiges Brom entfernt. Es wird langsam mit 80 mL Wasser verdünnt und über eine G4 Glasfilterfritte filtriert. Der Filterkuchen wird mit 200 mL 85 % Schwefelsäure und mit viel Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 100 °C wird das Produkt als roter Feststoff erhalten (35 g, 100 %).

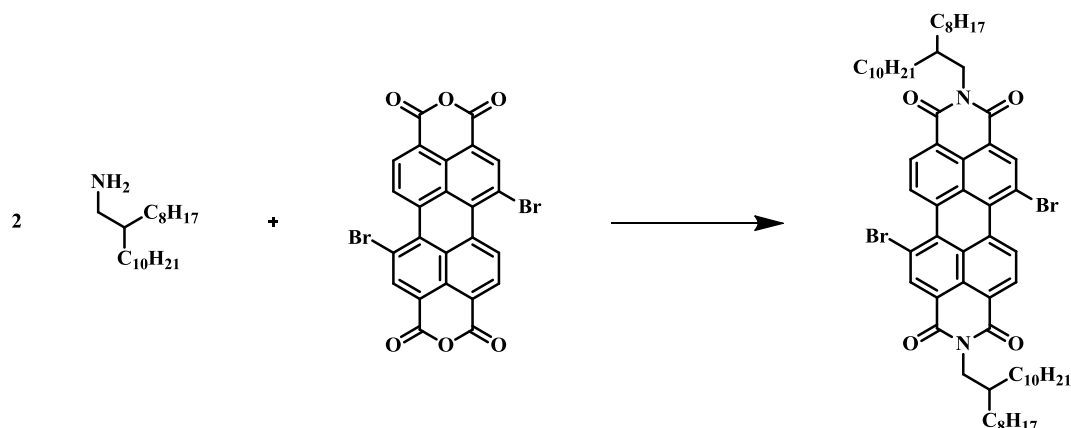
Analytik:

Da das Produkt in allen gängigen NMR-Lösungsmitteln eine sehr schlechte Löslichkeit zeigt, konnte nur ein Minimum an Analytik betrieben werden. Außerdem handelt es sich bei dem Produkt um eine Mischung aus 1,7-dibromierten- und dem 1,6-dibromierten Perylendianhydrid.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 9,62 (m); 9,01 (m); 8,80 (m).

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 1766 (s), 1739 (s), 1721 (s) (C=O).

3.2.1.10. *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-1,7-dibromperylen-3,4,9,10-tetracarboxydiimid
(**A25**)^[153]



Durchführung:

1,0 g **A24** (1,818 mmol) wird zusammen mit 2,7 g Octyldodecylamin (**A22**) (9,09 mmol) in 20 mL trockenem DMF für 12 h auf 70 °C erhitzt. Das Gemisch wird auf Wasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Die über MgSO₄ getrocknete organische Phase wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit Hexan/CHCl₃ 1:1 als Eluent gereinigt.

Analytik:

Es handelt sich um eine Mischung aus 1,7- und 1,6-dibromierten PDI in einem Verhältnis von 4,4 zu 1. Dies kann anhand der Integration des Singulettts der 2,8 bzw. 2,5 ständigen Protonen am Naphthalin im ¹H-NMR- Spektrum erkannt werden. Die Signale liegen bei δ = 8,862 ppm und δ = 8,855 ppm. Das Dublett bei δ = 9,41 ppm zeigt ebenfalls zwei Signale.

NMR-Daten für das Hauptprodukt:

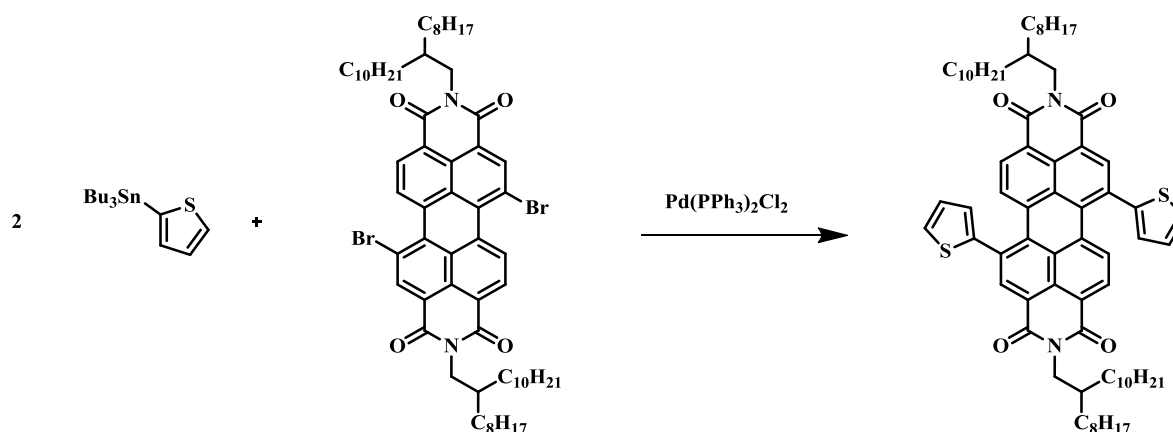
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 9,41 (d, 2H, H_{Per}, ³J = 8,1 Hz); 8,86 (s, 2H, H_{Per}); 8,63 (d, 2H, H_{Per}, ³J = 8,1 Hz); 4,15 (m, 4H, CH₂); 2,02 (m, 2H, CH); 1,46-1,25 (m, 64H, CH₂); 0,89 (m, 12H, CH₃).

¹³C-¹H-NMR: (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 163,1; 162,6; 138,0; 132,7; 132,6; 129,9; 129,1; 128,3; 126,8; 123,1; 122,7; 120,8; 44,9; 36,7; (2x) 31,9; 31,7; 30,0; (2x) 29,6; 29,6; (2x) 29,3; 26,5; 22,7; 14,1.

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 2955 m, 2920 s, 2851 s (C-H); 1699 s, 1658 s (C=O).

MS (FD): $[M^+]$ $m/z = 1109$.

3.2.1.11. *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-1,7-di(thien-2-yl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**A26**)



Durchführung:

In einem Schlenkrohr werden unter Argon 1 g **A25** (0,902 mmol) zusammen mit 15 mg Bistriphenylphosphinpalladium(II)-chlorid (0,022 mmol) vorgelegt und mit 20 mL trockenem THF versetzt. Unter Rühren werden 807 mg 2-Tributylstannylthiophen (2,164 mmol) hinzugegeben und das Gemisch über Nacht auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wird mit 2 N wässriger HCl-Lsg. gestoppt und das Gemisch mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. wässriger NaHCO_3 - und ges. wässriger NaCl-Lösung gewaschen und die organische Phase nach Trocken über MgSO_4 vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel zunächst mit reinem Hexan gewaschen und dann mit 10 % EE in Hexan eluiert.

Analytik:

Es handelt sich zu 80% um das gewünschte Regioisomer, 20 % sind das 1,6-Regioisomer. Die hier beschriebene Analytik bezieht sich (soweit unterscheidbar) auf das Hauptprodukt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 8,65 (s, 2H, H_{Per}); 8,26 (d, 2H, $^3J = 8,2$ Hz, H_{Per}); 8,06 (d, 2H, $^3J = 8,2$ Hz, H_{Per}); 7,52 (dd, 2H, $^3J = 5,2$ Hz, $^3J = 1,2$ Hz, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 7,35 (dd, 2H, $^3J = 3,5$ Hz, $^3J = 1,2$ Hz, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 7,21 (dd, 2H, $^3J = 5,2$ Hz, $^3J = 3,5$ Hz, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$);

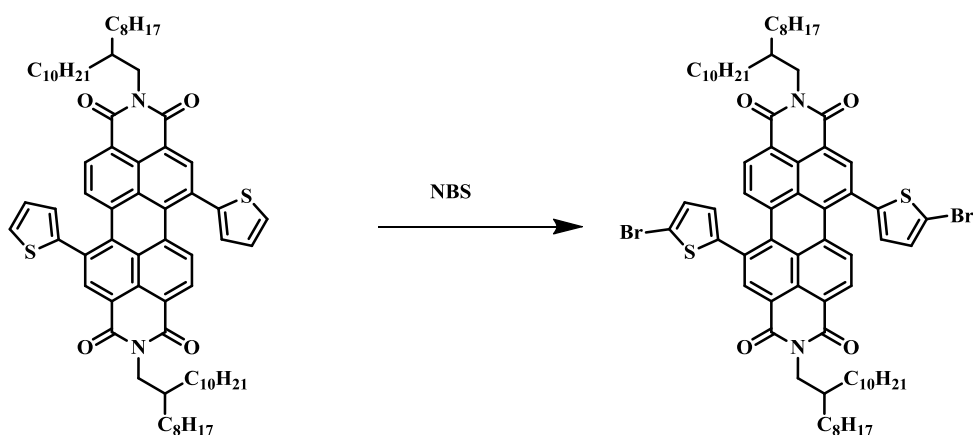
4,14 (d, 4H, N-CH₂, ³J = 7,22 Hz, H_{Thiophen}), 2,01 (m, 2H, CH); 1,46-1,17 (m, 64H, CH₂); 0,87 (m, 12H, CH₃).

¹³C-¹H-NMR: (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 163,5; 163,4; 143,6; 135,6; 134,3; 133,1; (2x) 129,6; (2x) 128,9; 128,6; 127,7; 127,5; 122,2; 122,0; 44,7; 36,6; (2x) 31,9; 31,7; 30,0; (3x) 29,6; (2x) 29,3; 26,5; 22,7; 22,6; 14,1.

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 2920 s, 2850 s (C-H), 1695 s, 1653 s (C=O).

MS (FD): [M⁺] m/z = 1114.

3.2.1.12. *N,N'*-Bis(2-octyldodecyl)-1,7-di(5-bromthien-2-yl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid (**A27**)



Durchführung:

Unter Lichtausschluss werden 100 mg **A26** (0,090 mmol) zusammen mit 64 mg NBS (0,359 mmol) in 5 mL trockenem THF 15 h bei 50 °C gerührt. Es wird mit Hexan verdünnt und mehrfach mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es wird säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem EE / Hexan Gradienten gereinigt. Es können 60 mg (53 %) des sauberen Produkts gewonnen werden.

Analytik:

Auf dieser Stufe können die Regioisomere getrennt werden und es wird das saubere 1,7-verknüpfte Produkt erhalten.

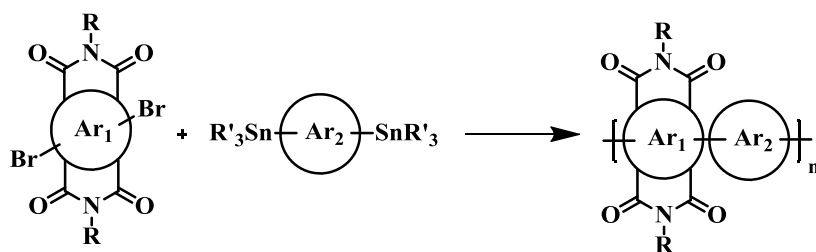
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) : δ [ppm] = 8,60 (s, 2H, H_{Per}); 8,35 (d, 2H, $^3J = 8,2$ Hz, H_{Per}); 8,20 (d, 2H, $^3J = 8,2$ Hz, H_{Per}); 7,18 (d, 2H, $^3J = 3,8$ Hz, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 7,14 (d, 2H, $^3J = 3,8$ Hz, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 4,14 (d, 4H, $^3J = 7,3$ Hz, N- CH_2); 2,01 (m, 2H, CH); 1,46-1,19 (m, 64H, CH_2); 0,87 (m, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: (101 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 163,5; 163,4; 145,1; 135,4; 134,2; 133,1; 132,1; 131,6; 130,0; 129,8; 129,0; (2x) 128,0; 122,5; 122,4; 115,1; 44,8; 36,6; (2x) 31,9; 31,7; 30,0; (3x) 29,6; (2x) 29,3; 26,5; (2x) 22,7; 14,1.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2920 s, 2850 s (C-H), 1697 s, 1654 s (C=O).

MS (FD): $[\text{M}^+]$ $m/z = 1270$.

3.2.1.13. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für Copolymersynthesen*



Durchführung:

In einem Schlenkrohr wird 1 Äquivalent des dibromierten Diimid zusammen mit 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und, wenn die Distannyl-Verbindung ein Feststoff ist, 1 Äquivalent der Distannyl-Verbindung vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und mehrmals evakuiert und mit Argon belüftet.

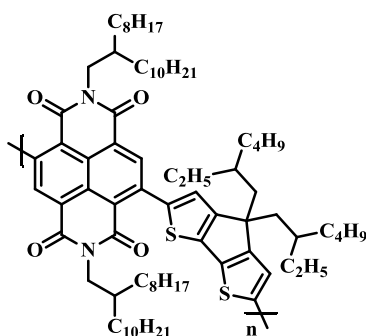
Unter Lichtausschluss werden 15 mL Toluol, 3 mL DMF und bei flüssigen Distannyl-Verbindungen die Distannyl-Verbindung mit einer Spritze hinzugegeben und das Gemisch für 3 d auf 110 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 N wässriger HCl-Lsg.

gestoppt und mit Chloroform verdünnt. Die organische Phase wird jeweils dreimal mit wässriger 2 N HCl-Lsg., ges. wässriger NaHCO₃-Lsg. und ges. wässriger EDTA-Lsg. gewaschen und durch extrahieren mit ges. wässriger NaCl-Lsg. getrocknet. Die Polymerlösung wird stark aufkonzentriert und in kaltes Methanol ausgefällt.

In einer Soxhlet-Apparatur wird das Polymer mit Methanol, Aceton und Ethylacetat von niedermolekularen Beiprodukten und Oligomeren befreit. Durch Extraktion mit Chloroform wird die eigentliche Polymerfraktion gewonnen. Nach Aufkonzentration der Polymerlösung wird erneut in kaltes Methanol ausgefällt.

3.2.1.14. *Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydiimid-2,6-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl]*

P(NDICPDT)



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 813 mg **A18** (0,826 mmol) und 810 mg distannliertes CPDT (0,826 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 630 mg (60 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

EE-Fraktion: 270 mg

GPC (CHCl₃): M_n = 8000 g/mol M_w = 11300 g/mol D = 1,40

Chloroform-Fraktion: 630 mg

GPC (CHCl₃): M_n = 23100 g/mol M_w = 32200 g/mol D = 1,39

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 8,86 (s, H_{Naph}); 7,41 (m, H_{CPDT}); 4,14 (s, CH₂); 2,05 (s, CH); 1,5 – 0,7 (m, CH_x).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 162,6; 159,2; 141,7; 140,9; 139,9; 136,3; 132,1; 127,8; 125,5; 122,1; 54,8; 45,4; 44,1; 36,8; 35,9; 35,8; 35,7; 34,7; 34,6; 34,4; 32,3; 32,2; 32,1; 31,9; 31,8; 30,3; 30,2; 30,1; 29,9; 29,8; (3x) 29,7; (2x) 29,6; (2x) 29,5; (2x) 29,3; 29,2; 29,0; 28,9; 28,8; 27,8; 27,7; 27,6; 27,5; 26,9; 26,7; 26,6; 23,1; 23,0; 22,9; (2x) 22,8; 22,7; 22,5; (2x) 14,3; 14,2; (2x) 14,1; 14,0; 13,9; (2x) 11,0; 10,9; 10,8; 10,7; 10,6.

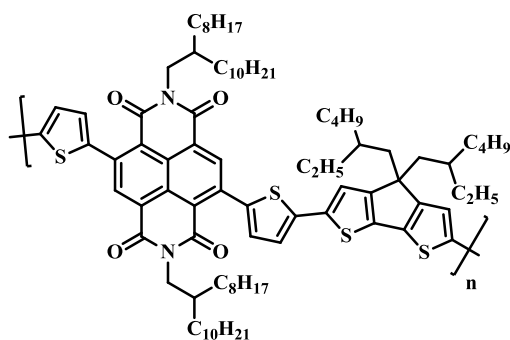
UV/Vis: λ_{max} [nm] = 393, 764 (CHCl_3); 415, 824 (Film)

PL: λ_{max} [nm] = 820 (sehr schwach)

TGA: $T_{\text{decomp.}}$ = 340 °C

E_{HOMO} = -5,68 eV E_{LUMO} = -4,03 eV E_{gap} = 1,65 eV

3.2.1.15. *Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-2,6-bis(thien-2-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydiimid-5',5''-diyl]-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl] P(NDITCPDT)*



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 949 mg **A20** (0,826 mmol) und 810 mg distannyliertes CPDT (0,826 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 900 mg (77 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

EE: 100 mg

GPC (CHCl₃): M_n = 7800 g/mol M_w = 10900 g/mol D = 1,39

Chloroform: 900 mg

GPC (CHCl₃): M_n = 36600 g/mol M_w = 59300 g/mol D = 1,62

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K) : δ [ppm] = 8,82 (s, H_{Naph}); 7,32 (d, H_{Thiophen}); 7,19 (s, H_{CPDT}); 4,13 (m, CH₂); 2,04 (m, CH); 1,67 - 0,67 (m, CH_x).

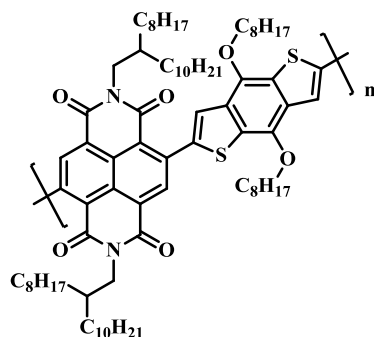
¹³C-¹H-NMR: (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 162,9; 162,8; 159,4; 142,3; 139,4; 139,2; 137,3; 136,6; 131,0; 127,9; 125,8; 123,5; 122,6; 120,1; 54,6; 45,5; 43,9; 37,0; 36,0; 34,6; 32,3; 32,2; 32,1; 30,3; 29,9; (2x) 29,8; 29,7; (2x) 29,5; 29,2; 27,8; 26,8; 23,1; 22,8; 14,2; 10,9.

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 451, 751 (CHCl₃); 457, 837 (Film)

TGA: T_{decomp.} = 350 °C

E_{HOMO} = -5,27 eV E_{LUMO} = -3,67 eV E_{gap} = 1,60 eV

3.2.1.16. Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydiimid-2,6-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl] **P(NDIBDT)**



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 800 mg **A18** (0,812 mmol) und 627 mg distanniertes BDT (0,812 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 876 mg (83 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

Chloroform: 876 mg

GPC (CHCl₃): M_n = 60100 g/mol M_w = 395700 g/mol D = 6,58

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 8,96 (s, H_{Naph}); 7,72 (s, H_{BDT}); 4,46 (s, CH₂); 4,13 (s, CH₂); 2,05 (s, CH); 1,97 (s, CH₂); 1,70 - 0,65 (m, CH_x).

¹³C-¹H-NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 162,7; 162,2; 145,1; 141,4; 140,5; 136,4; 132,5; 131,1; 128,0; 126,0; 124,4; 121,8; 120,6; 32,3; 32,1; 32,0; 31,0; 30,3; 30,2; 29,8; (2x) 29,7; (2x) 29,4; 26,9; 26,3; 22,8; 14,2.

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 292, 385, 481, 641 (CHCl₃); 292, 388, 482, 652 (Film)

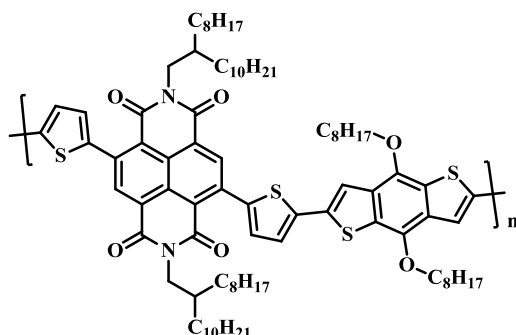
TGA: T_{decomp} = 260 °C

E_{HOMO} = -5,69 eV

E_{LUMO} = -3,83 eV

E_{gap} = 1,86 eV

3.2.1.17. *Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-2,6-bis(thien-2-yl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydiimid-5',5''-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl]*
P(NDITBDT)



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 800 mg **A20** (0,696 mmol) und 538 mg distanniertes BDT (0,696 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 952 mg (93 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

Chloroform: 952 mg

GPC (CHCl₃): M_n = 65000 g/mol M_w = 190000 g/mol D = 2,91.

¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 298K): δ [ppm] = 8,49 (s, H_{Naph}); 7,75 - 7,09 (m, H_{Thiophen}, H_{BDT}); 4,36 (s, CH₂); 4,16 (s, CH₂); 2,16 - 0,81 (m, Alk-H).

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 442, 667 (CHCl₃); 439, 654 (Film).

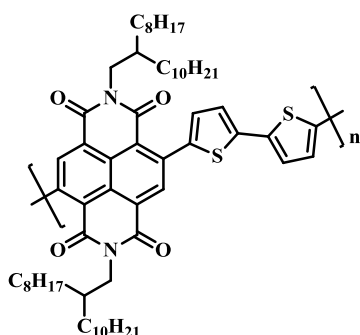
TGA: T_{decomp} = 260 °C.

E_{HOMO} = -5,60 eV

E_{LUMO} = -3,71 eV

E_{gap} = 1,89 eV

3.2.1.18. *Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalin-1,4,5,8-tetracarboxydiimid-2,6-diyl]-alt-[2,2'-bithiophen-5,5'-diyl] P(NDITT)*



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 1 g **A18** (1,015 mmol) und 499 mg 5,5'-Bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophen (1,015 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 876 mg (85 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

Chloroform: 876 mg

GPC (CHCl₃): M_n = 40400 g/mol M_w = 400000 g/mol D = 9,96.

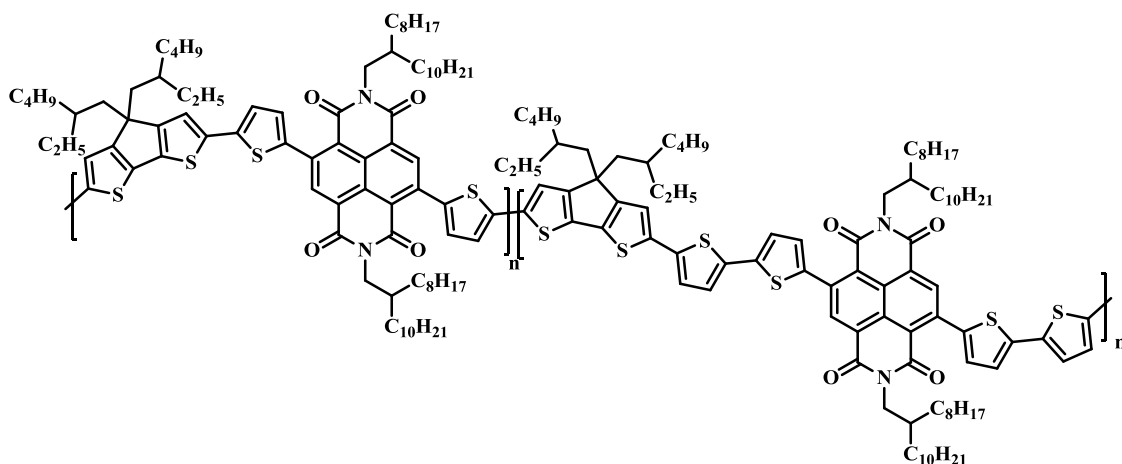
¹H-NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K) : δ [ppm] = 8,83 (s, H_{Naph}); 7,37 (m, H_{Thiophen}); 4,12 (m, CH₂); 2,01 (m, CH); 1,26 (m, CH₂); 0,85 (m, CH₃).

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 385, 678 (CHCl₃); 393, 678, 698 (Film)

TGA: T_{decomp} = 390 °C

E_{gap} = 1,85 eV

3.2.1.19. *Copolymer P(NDIT/NDITTCPDT)*



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 90 mg **A20** (0,078 mmol), 103 mg **A29** (0,078 mmol) und 143 mg distannyliertes CPDT (0,157 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 140 mg (30 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

Chloroform: 140 mg

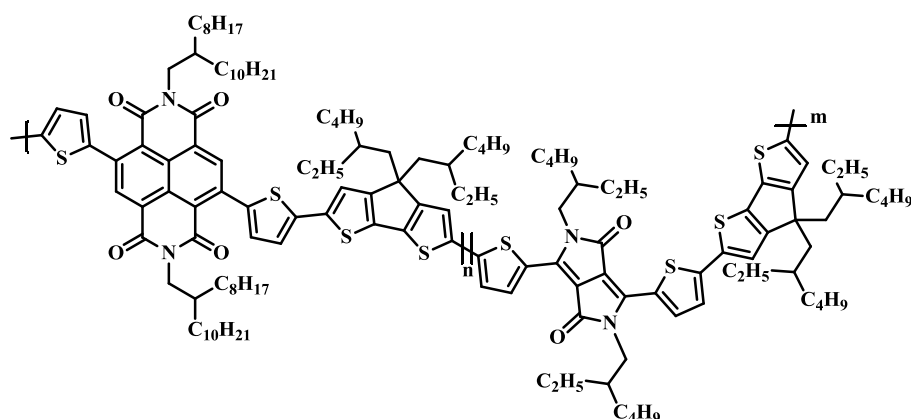
GPC (CHCl₃): M_n = 16000 g/mol M_w = 21000 g/mol D = 1,4.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K) : δ [ppm] = 8,79 (s, H_{Naph}); 7,36 – 7,12 (m, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 4,11 (m, CH_2); 1,99 (m, CH); 1,27 (m, CH_2); 0,90 - 0,70 (m, CH_3).

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 392, 717 (CHCl_3); 465, 754 (Film)

$E_{\text{gap}} = 1,65$ eV.

3.2.1.20. Copolymer *P*(NDIT/DPPCPDT)



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 357 mg **A20** (0,182 mmol), 124 mg 3,6-Bis(5-bromthiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion (0,182 mmol) und 143 mg distannliertes CPDT (0,364 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 135 mg (32 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

Chloroform: 135 mg

GPC (CHCl_3): $M_n = 24000$ g/mol

$M_w = 36000$ g/mol

$D = 1,48$

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K) : δ [ppm] = 8,80 (m, H_{Naph}); 7,40 – 7,16 (m, $\text{H}_{\text{Thiophen}}$); 4,10 (m, CH_2); 1,95 (m, CH); 1,24 (m, CH_2); 0,86 (m, CH_3).

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 438, 755 (CHCl_3)

Elementaranalyse:

| Element | Messung 1 | Messung 2 | berechnet |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| %C: | 73,31 | 73,25 | 73,8 |
| %H: | 9,10 | 8,98 | 8,77 |
| %N: | 2,41 | 2,42 | 2,39 |
| %S: | 10,97 | 10,91 | 10,95 |

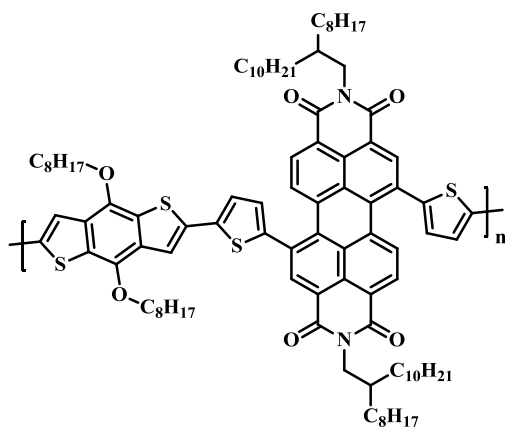
TGA: $T_{\text{decomp}} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$E_{\text{HOMO}} = -5,03 \text{ eV}$

$E_{\text{LUMO}} = -3,33 \text{ eV}$

$E_{\text{gap}} = 1,70 \text{ eV}$

3.2.1.21. *Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,7-(bis(2-thienyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxy-diimid-5',5''-diyl]-alt-[4,8-bis(octyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2,6-diyl] P(PDITBDT)*



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 500 mg **A27** (0,393 mmol) und 399 mg distannyliertes BDT (0,393 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 594 mg (95 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

Chloroform: 594 mg

GPC (CHCl_3): $M_n = 23000 \text{ g/mol}$

$M_w = 74000 \text{ g/mol}$

PDI = 3,2.

Experimenteller Teil

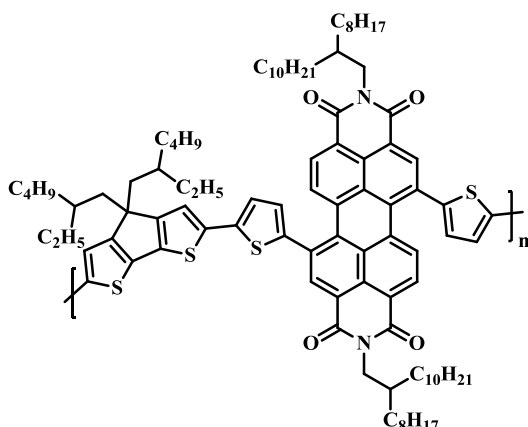
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K) : δ [ppm] = 8,73 (m, H_{Per}); 8,34 (m, H_{Per}); 7,57 – 7,21 (m, $\text{H}_{\text{Thiophen HBDT}}$); 4,30 (m, CH_2); 4,10 (m, CH_2); 2,00 – 1,26 (m, CH_2), 0,85 (m, CH_3).

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 440, 655 (CHCl_3); 435, 658 (Film).

TGA: T_{decomp} = 320 °C DSC: T_g = 225 °C.

E_{HOMO} = -5,61 eV E_{LUMO} = -3,74 eV E_{gap} = 1,87 eV.

3.2.1.22. *Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,7-(bis(2-thienyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxy-diimid-5',5''-diyl)-alt-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2,6-diyl] P(PDITCPDT)*



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 800 mg **A27** (0,393 mmol) und 385 mg distannyliertes CPDT (0,393 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 478 mg (79 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

Chloroform: 478 mg

GPC (CHCl_3): M_n = 13000 g/mol

M_w = 20000 g/mol

PDI = 1,5.

Experimenteller Teil

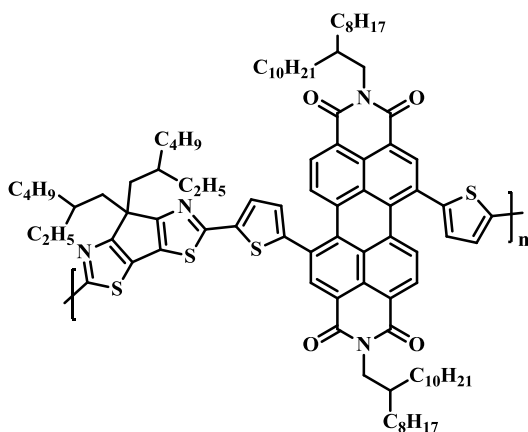
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K) : δ [ppm] = 8,71 (m, $\text{H}_{\text{Perylen}}$); 8,42 (m, $\text{H}_{\text{Perylen}}$); 8,31 (m, $\text{H}_{\text{Perylen}}$); 7,28; 7,23; 7,13 (m, H_{Thioph} , H_{CPDT}); 4,10 (m, CH_2); 2,00 (m, CH_2); 1,89 (m, CH); 1,26; 1,06; 0,76; 0,69 (m, CH_2), 0,85 (m, CH_3).

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 455, 739 (CHCl_3); 448, 750 (Film).

TGA: $T_{\text{Decomp}} = 300\text{ }^\circ\text{C}$ DSC: $T_g = 104\text{ }^\circ\text{C}$.

$E_{\text{HOMO}} = -5,45\text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -3,81\text{ eV}$ $E_{\text{gap}} = 1,64\text{ eV}$.

3.2.1.23. *Poly[N,N'-bis(2-octyldodecyl)-1,7-(bis(2-thienyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxy-diimid-5',5''-diyl)-alt-[7,7-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta[1,2-d:4,3-d']dithiazole-2,5-diyl-] P(PDITCPDTz)*



Durchführung:

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymersynthese (4.2.1.13). Es wurden dabei 400 mg **A27** (0,314 mmol) und 414 mg distannyliertes CPDTz (0,314 mmol) eingesetzt. Nach Extraktion konnten 500 mg (85 %) Produkt gewonnen werden.

Analytik:

Chloroform: 500 mg

GPC (CHCl_3): $M_n = 10300\text{ g/mol}$

$M_w = 16200\text{ g/mol}$

PDI = 1,58.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K) : δ [ppm] = 8,72 (m, $\text{H}_{\text{Perylen}}$); 8,38 (m, $\text{H}_{\text{Perylen}}$); 8,29 (m, $\text{H}_{\text{Perylen}}$); 7,57; 7,35 (m, H_{Thioph}); 4,11 (m, CH_2); 2,10 (m, CH_2); 2,00 (m, CH); 1,23, 1,11 (m, CH_2); 0,85; 0,75 (m, CH_3).

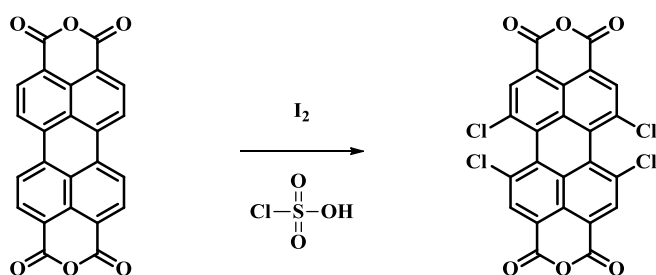
UV/Vis: λ_{max} [nm] = 473, 658 (CHCl_3); 474, 657 (Film).

TGA: $T_{\text{decomp}} = 330\text{ }^\circ\text{C}$ DSC: $T_g = 78\text{ }^\circ\text{C}$.

$E_{\text{HOMO}} = -5,69\text{ eV}$ $E_{\text{LUMO}} = -3,86\text{ eV}$ $E_{\text{gap}} = 1,83\text{ eV}$.

3.2.2. Experimenteller Teil zu den Perylenbasierten Polyelektrolyten

3.2.2.1. 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4,9,10-tetracarboxydianhydrid (**B21**)^[154]



Durchführung:

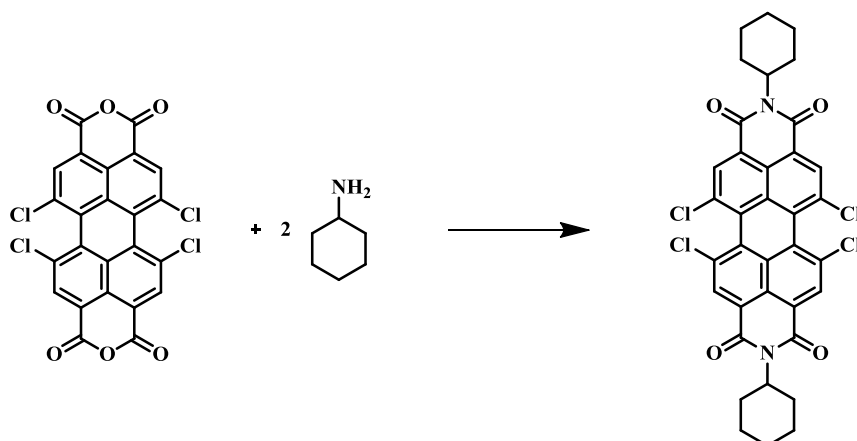
28 g (71,4 mmol) 3,4,9,10-Tetracarboxyperylenedianhydrid (**B20**) werden zusammen mit 4,89 g (19,27 mmol) Iod in 170 mL Chlorschwefelsäure für 48 h auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Gemisch wird auf viel Eis gegeben weiter mit Wasser verdünnt. Um überschüssiges Iod zu reduzieren wird Natriumbisulfid hinzugeben und 1 h gerührt. Anschließend wird der Rückstand abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das im Hochvakuum bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknete Produkt wird 7 d mit Dichlormethan extrahiert. Es können 34 g (90 %) eines roten Feststoffs isoliert werden.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 8,65 (s, 4H)

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3064, 3043 (H-C_{arom}), 1765, 1742 (C=O)

3.2.2.2. *N,N'*-Dicyclohexyl-1,6,7,12-tetrachlor-3,4,9,10-tetracarboxylperylendiimid
(**B22**)^[138]



Durchführung:

20 g (37,7 mmol) 1,6,7,12-Tetrachlor-3,4,9,10-perylendianhydrid (**B21**) wird zusammen mit 95 mL Cyclohexylamin (830 mmol) unter Argon in 1 L Eisessig für 7 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das entstandene Produkt abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Der Rückstand wird über Nacht im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet. Es werden 21 g (80 %) Rohprodukt erhalten. Das Rohprodukt ist für den nächsten Reaktionsschritt ausreichend rein. Für die folgende Analytik wird **B22** säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol als Eluent gereinigt.

Analytik:

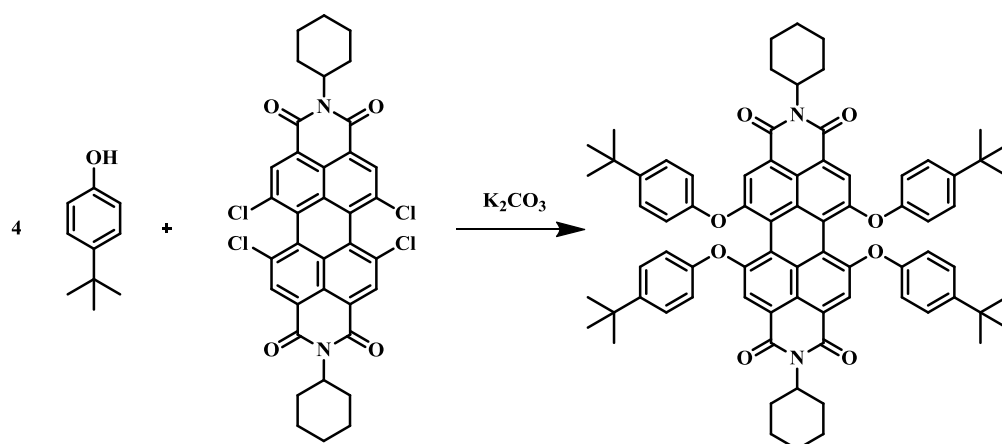
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 8,55 (s, 4H, H_{arom}); 4,91 (m, 2H, NCH); 2,43 (m, 4H, CH₂); 1,82 (m, 4H, CH₂); 1,66 (m, 4H, CH₂); 1,42 - 1,17 (m, 8H, CH₂).

¹³C-¹H-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 162,9; 135,6, 133,2, 131,6; 128,6; 123,9; 123,6; 54,8; 29,3; 26,8; 25,7.

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 2912 m, 2851 w (C-H), 1698 s, 1656 s (C=O).

MS (FD): [M⁺] m/z = 693.

3.2.2.3. *N,N'*-Dicyclohexyl-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)-3,4,9,10-perylendicarboxydiimid (**B23**)^[139]



Durchführung:

Unter Argon werden 10,0 g (14,4 mmol) **B22** zusammen mit 21,7 g (144 mmol) 4-*tert*-Butylphenol und 22 g Kaliumcarbonat (159 mmol) in 300 mL trockenem NMP 48 h auf 120 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 100 mL 2 N wässrige HCl-Lösung gegeben und nach 4 h Rühren bei RT filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser gewaschen und nach kurzem Trocknen in 100 mL Ethanol suspendiert. Nach 72 h wird erneut filtriert, mit Ethanol gewaschen und das Produkt bei (100 °C) im Hochvakuum über Nacht getrocknet. Es können 8,6 g (50 %) eines ausreichend reinen violetten Feststoffs gewonnen werden.

Analytik:

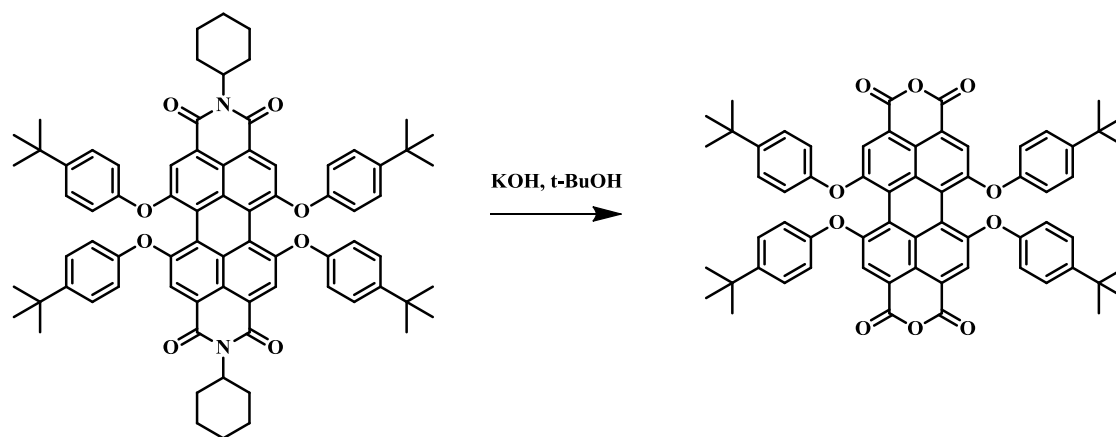
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 8,11 (s, 4H, H_{Perylen}) 7,14 (d, 8H, H_{Phenol}, ³J = 8,8 Hz); 6,76 (d, 8H, H_{Phenol}, ³J = 8,8 Hz); 4,84 (m, 2H, NCH); 2,34 (m, 4H, CH₂); 1,76 (m, 4H, CH₂); 1,60 (m, 4H, CH₂); 1,30 (m, 2H, CH₂); 1,22 (s, 36H, CH₃-*tert*-butyl); 1,22-1,17 (m, 6H, CH₂).

¹³C-¹H-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 164,2; 156,2; 153,1; 147,5; 133,1; 126,9; 123,1; 120,7; 120,1; 119,7; 119,6; 49,5; 34,1; 33,8; 31,4; 31,3; 30,7; 29,7; 17,5.

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 2954, 2923, 2852 (C-H), 1693, 1656 (C=O).

MS (FD): $[M^+]$ $m/z = 1147$.

3.2.2.4. 1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-3,4,9,10-perylendianhydrid (**B24**)^[138]



Durchführung:

8,6 g (7,49 mmol) **B23** werden zu einer Mischung aus 63 g Kaliumhydroxid (1,12 mol) in 500 mL t-BuOH und 25 mL Wasser gegeben und das Gemisch für 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die organische Phase abgetrennt und mit 2 N wässriger HCl-Lsg. auf das doppelte Volumen verdünnt. Das Gemisch wird für 2 h gerührt, der Rückstand abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen.

Es wird in 5% ethanolischer NaOH-Lsg. aufgenommen und mit 2 M wässriger HCl-Lsg. wieder ausgefällt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in einer Soxhlet-Apparatur 4 h mit Hexan extrahiert und im Anschluss mit Chloroform aus der Hülse extrahiert. Das Produkt kann als tiefroter Feststoff (5 g, 67 %) gewonnen werden.

Analytik:

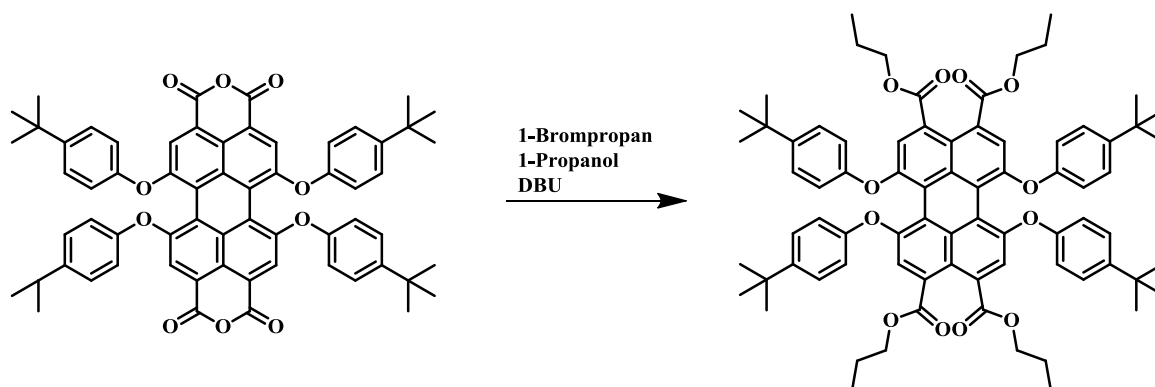
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 8,14 (s, 4H, $\text{H}_{\text{Perylen}}$); 7,19 (d, 8H, $\text{H}_{\text{Phenoxy}}$, $^3J = 8,8$ Hz); 6,78 (d, 8H, $\text{H}_{\text{Phenoxy}}$, $^3J = 8,8$ Hz); 1,22 (s, 36H, $\text{H}_{\text{tert-Butyl}}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 298 K): δ [ppm] = 160,2; 156,7; 152,5; 148,3; 133,7; 127,2; 121,8; 121,7; 119,6; 119,6; 118,7; 34,6; 31,7.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2979, 2969 (C-H), 1772, 1733, 1691 (C=O).

MS (APLI): $[M^+]$ $m/z = 984,3$.

3.2.2.5. *Tetrapropyl-1,6,7,12-tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylat (B25)*^[142]



Durchführung:

0,77 g (0,78 mmol) **B24** werden unter Argon in einer Mischung aus 1 mL 1-Propanol (13,29 mmol) und 1,2 mL DBU (7,82 mmol) in 15 mL trockenem Acetonitril gelöst. Das Gemisch wird 30 min. unter Rückfluss erhitzt und mit 1,07 mL (11,72 mmol) 1-Brompropan versetzt. Es wird weitere 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion ist ein oranger Rückstand entstanden. Durch Zugabe von Methanol wird das Ausfällen vervollständigt, der Rückstand abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum konnten 680 mg (73 %) eines orangen Feststoffs gewonnen werden.

Analytik:

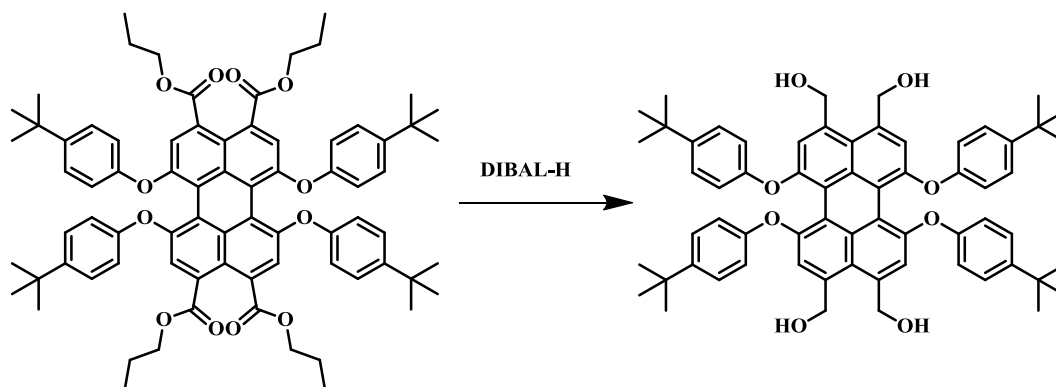
¹H-NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 7,55 (s, 4H, CH-*Perylen*); 7,74 (d, 8H, CH-*Phenoxy*, ³J = 8,8 Hz); 6,75 (d, 8H, CH-*Phenoxy*, ³J = 8,8 Hz); 4,02 (Ψ q, 8H, CH₂-O, ³J = 6,4 Hz); 1,58 (m, 8H, CH₂); 1,19 (s, 36H, CH₃ *t*-Butyl); 0,77 (t, 3H, CH₃-Prop, ³J = 7,4 Hz).

¹³C-¹H-NMR: (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 168,4; 154,0; 153,1; 147,2; 135,9; 129,9; 126,7; 120,6; 119,5; 119,0; 118,2; 67,3; 34,5; 31,8; 22,1; 10,8.

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 2960, 2870 (C-H), 1726, 1708 (C=O).

MS [APLI]: $[M^+]$ $m/z = 1188,60; 1189,60; 1190,69$.

3.2.2.6. 1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-3,4,9,10-tetra(hydroxymethyl)perylene
(B26)



Durchführung:

Zu einer Lösung von 1,2 g (1,01 mmol) **B25** in 70 mL trockenem Hexan werden unter Argon langsam 16,8 mL (20,18 mmol) DIBAL-H-Lösung 1,2 M in Toluol hinzugefügt, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur der Lösung nicht über 30 °C steigt. Die gelbe klare Lösung wird über Nacht gerührt. Unter Kühlung wird mit 10 mL Methanol überschüssiges Hydrid vernichtet und 2 N wässrige HCl-Lösung sowie Chloroform hinzugefügt. Die organische Phase wird mit 2 N wässriger HCl und ges. wässriger NaCl-Lsg. gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Das entstandene leuchtend gelbe Rohprodukt (924 mg, 95 %) ist ausreichend rein.

Analytik:

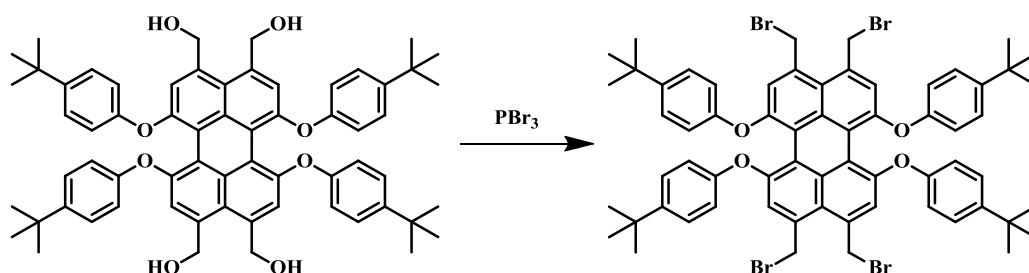
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 298 K): δ [ppm] = 7,29 (s, 4H, CH-Perylen); 7,25 (d, 8H, CH-Phenoxy , $^3J = 8,7$ Hz); 6,71 (d, 8H, CH-Phenoxy , $^3J = 8,7$ Hz); 5,33 (m, 4H, OH); 4,08 (m, 8H, CH_2); 1,26 (s, 36H, $\text{H}_{\text{t-Butyl}}$).

$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (150 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 298 K): δ [ppm] = 153,7; 151,7; 145,0; 139,7; 136,6; 126,0; 121,4; 118,1; 117,6; 115,1; 62,7; 33,9; 31,2.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3312 bs (O-H), 2954 m, 2922 m, 2854 m (C-H).

MS (FD): $[\text{M}^+]$ $m/z = 964,8$.

3.2.2.7. 1,6,7,12-Tetrakis(4-tert-butylphenoxy)-3,4,9,10-tetra(hydroxymethyl)perylene
(**B19**) [144]



Durchführung:

Zu einer Suspension aus 920 mg (0,95 mmol) **B26** in trockenem Dioxan (90 mL) werden unter Kühlung in einem Wasserbad 0,89 mL (9,53 mmol) Phosphortribromid langsam hinzugefügt und die Mischung bei RT gerührt. Nach einer Stunde wird erneut Phosphortribromid (0,894 mL, 9,53 mmol) hinzugefügt und die Mischung über Nacht bei RT gerührt. Unter Eiskühlung wird das Gemisch mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und weitere 30 min gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert und mit wenig Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt entsteht als gelber Feststoff (1,05 g, 91 %).

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7,25 (s, 4H, $\text{CH}_{\text{-Perylen}}$); 7,25 (d, 8H, $\text{CH}_{\text{-Phenoxy}}$, $^3J = 8,8$ Hz); 6,81 (d, 8H, $\text{CH}_{\text{-Phenoxy}}$, $^3J = 8,8$ Hz); 5,19 (d, 4H, $\text{CH}_{\text{b-Br}}$, $^3J = 11,2$ Hz); 5,15 (d, 4H, $\text{CH}_{\text{a-Br}}$, $^3J = 11,2$ Hz); 1,34 (s, 36H, $\text{H}_{\text{tert-Butyl}}$).

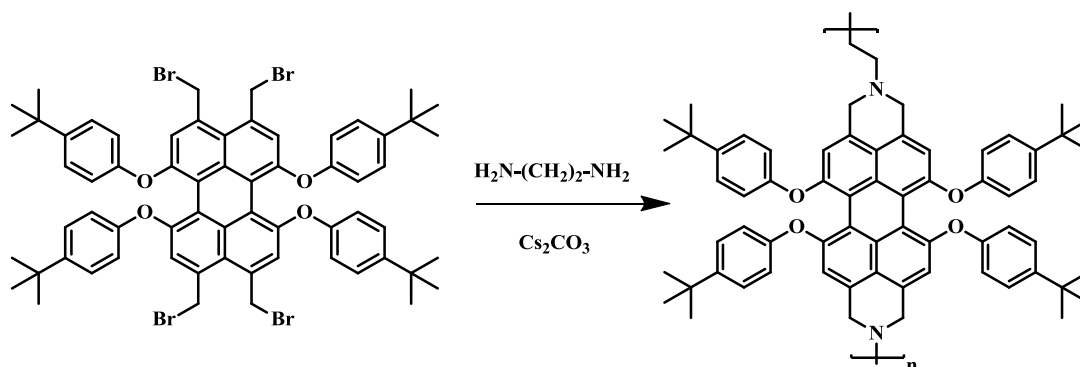
$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR: (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 153,6; 153,0; 146,3; 137,5; 133,5; 126,3; 123,0; 120,7; 118,9; 117,9; 36,6; 34,3; 31,5.

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 2954 m, 2924 m, 2854 m (C-H), 1215 s ($\text{CH}_2\text{-Br}$).

MS (FD): $[\text{M}^+]$ m/z = 1216.

$E_{\text{HOMO}} = -5,37$ eV.

3.2.2.8. Synthese von Polymamin **B27**



Durchführung:

Unter Argon-Atmosphäre wird zu einer Lösung von 1,6,7,12-Tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)-3,4,9,10-tetra(hydroxymethyl)perylene (**B19**) (500 mg, 0,41 mmol) und 536 mg Cäsiumcarbonat (4 eq, 1,64 mmol) in 20 mL trockenem entgastem THF langsam unter Rühren eine 0,1 M Lösung Ethylendiamin in THF (4,1 mL, 0,41 mmol) hinzugefügt. Das Gemisch wird zunächst 12 h bei RT und danach für 2 d bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird bis auf wenige mL eingeeengt und aus kaltem Methanol (300 mL) ausgefällt. Der entstandene Rückstand wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol, Aceton, Ethylacetat und Chloroform extrahiert. Die Chloroformfraktion wird aus kaltem Methanol ausgefällt und ergibt 170 mg (42 %) eines braungelben Feststoffs.

Analytik:

GPC (NMP, 70 °C): $M_n = 9500$ g/mol $M_w = 21000$ g/mol PDI = 2,3.

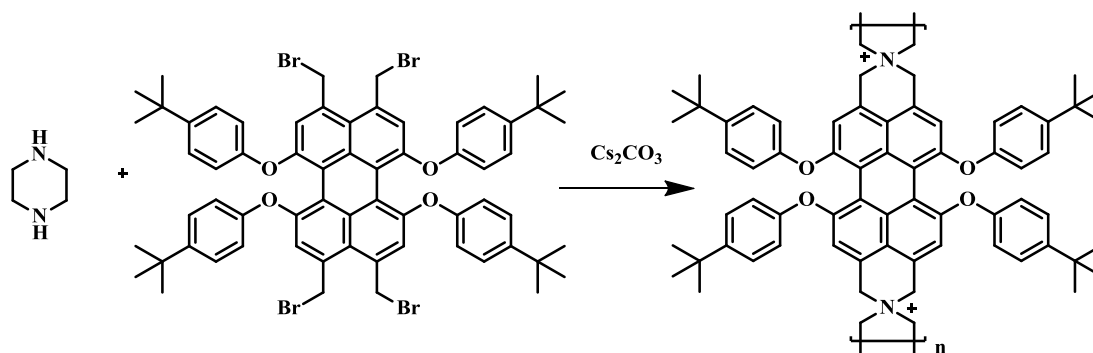
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7,06 (d, 8H, H_{Phenoxy} , $^3J = 8,5$ Hz); 6,78 (s, 4H, H_{Perylen}); 6,63 (d, 8H, H_{Phenoxy} , $^3J = 8,5$ Hz); 3,79 (s, 4H, CH_2); 3,37 (s, 8H, CH_2); 1,18 (s, 36H, $H_{\text{tert-Butyl}}$).

UV/Vis (NMP, $c = 1^{-5}$ M, $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm): λ_{max} [nm] = 445, 468.

PL (NMP, $c = 1^{-5}$ M, $\lambda_{\text{ex}} = 410$ nm): λ_{max} [nm] = 489.

TGA: $T_{\text{Decomp}} = >250^\circ\text{C}$ DSC: $T_g = 80^\circ\text{C}$.

3.2.2.9. Synthese von Polyelektrolyt **B28**



Durchführung:

Unter Argon-Atmosphäre wird zu einer Lösung aus 500 mg **B19** (0,41 mmol) und 536 mg Cäsiumcarbonat (4 eq, 1,64 mmol) in 20 mL trockenem entgastem THF langsam unter Rühren eine 0,1-M Lösung VON Piperazin in THF (4,1 mL, 0,41 mmol) hinzugefügt. Das Gemisch wird 72 h bei 70°C gerührt. Die Reaktionslösung wird in eine Dialysemembran überführt (cutoff-Limit. 6000 - 8000 g/mol) und jeweils 12 h mit MeOH, THF/MeOH (2:1, 1:1, 1:2) und THF gespült. Die Lösung aus der Dialysemembran wird eingengt, in wenig DMSO aufgenommen und aus Diethylether ausgefällt. Es können 250 mg (59 %) eines braunen, pulvrigen Feststoffs isoliert werden.

Analytik:

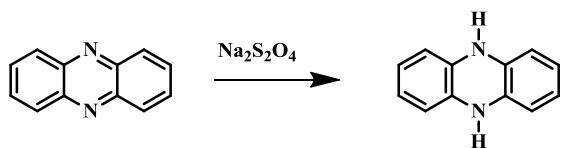
GPC (NMP, 70 °C): $M_n = 2300$ g/mol $M_w = 3900$ g/mol PDI = 1,7.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_8 -THF, 298K): δ [ppm] = 7,19 (m, 12H), 6,72 (m, 8H), 5,7 - 3,0 (m, 16H, CH₂), 1,23 (s, 36H, H_{tert-Butyl}).

UV/Vis (THF/MeOH 1:1, $c = 1^{-5}$ M): λ_{max} [nm] = 470, 390.

TGA: $T_{\text{decomp}} = >250^\circ\text{C}$.

3.2.2.10. 5,10-Dihydrophenazin^[155]



Durchführung:

2 g Phenazin (11,1 mmol) werden unter Argon in 60 mL Ethanol gelöst. Unter Rückfluss wird über 1 h eine Lösung aus 3,86 g (22,2 mmol) Natriumdithionit in 50 mL Wasser hinzuge tropft. Es wird über Nacht bei RT gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit viel Wasser gewaschen. Das Produkt wird als farbloser Feststoff (1,65 g, 82 %) isoliert.

Analytik:

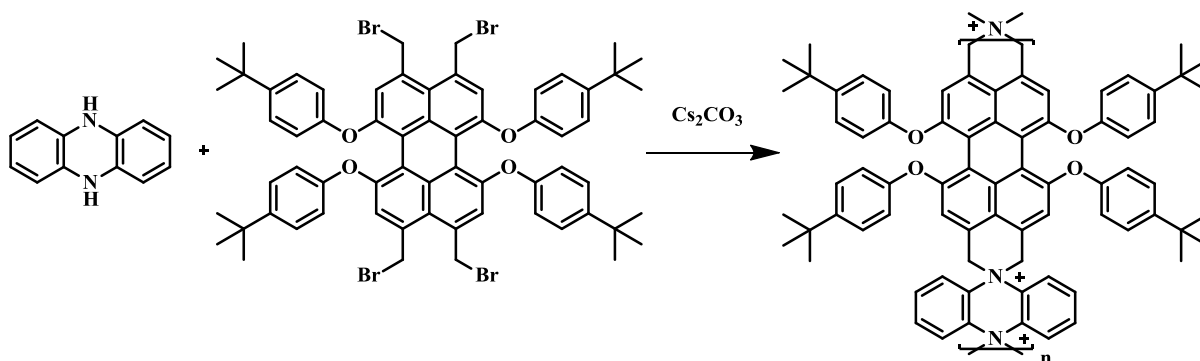
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7,25 (s, 2H, NH); 6,27 (m, 4H, CH); 6,02 (m, 4H, CH).

¹³C-¹H-NMR (101 MHz, C₂D₂Cl₄, 298 K): δ [ppm] = 133,6; 120,2; 111,3.

IR (ATR): ν [cm⁻¹] = 3378 s (N-H).

MS (GC-MS): 7,67 min 100 %, [M⁺] m/z = 182.

3.2.2.11. *Synthese von Polyelektrolyt B29*



Durchführung:

Unter Argon-Atmosphäre wird zu einer Lösung aus 500 mg **B19** (0,41 mmol) und 536 mg Cäsium carbonat (4 eq, 1,64 mmol) in 20 mL trockenem, entgastem THF langsam und unter Rühren 4,1 mL einer 0,1 M-Lösung von 5,10-Dihydrophenazin (74,9 mg, 0,41 mmol) in THF hinzugefügt. Das Gemisch wird für 72 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird in eine Dialysemembran überführt (cuttoff-Limit; 6000 – 8000 g/mol) und jeweils 12 h mit MeOH, THF/MeOH (2:1, 1:1, 1:2) und THF gespült. Die Lösung aus der Dialysemembran wird eingengt in wenig DMSO aufgenommen und aus Diethylether ausgefällt. Es können 370 mg (78 %) eines braunen, pulverigen Feststoffs isoliert werden.

Analytik:

GPC (NMP, 70 °C): $M_n = 2500$ g/mol $M_w = 4900$ g/mol PDI = 2,0.

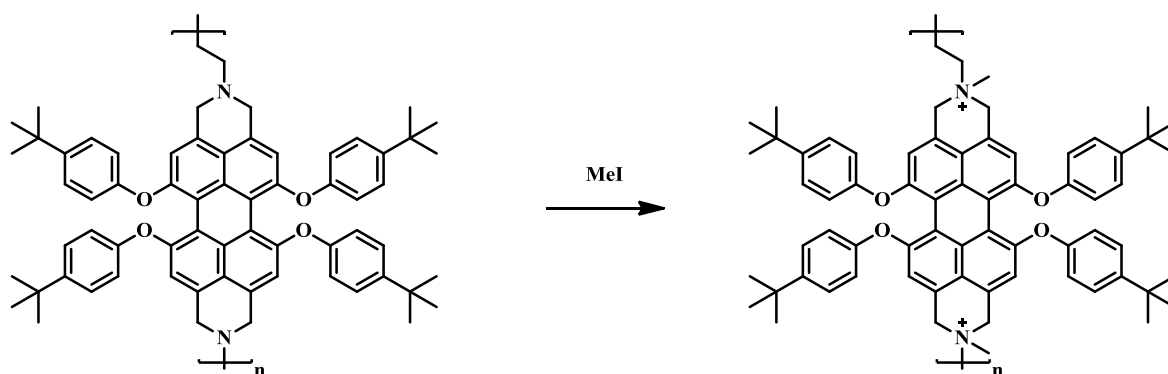
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, 298K): δ [ppm] = 8,0 (m, 8H); 7,23 (m, 12H); 6,71 (m, 8H); 1,25 (s, 36H, $H_{\text{tert-Butyl}}$).

(weitere Signale sind wahrscheinlich durch das Lösungsmittel verdeckt)

UV/Vis (THF/MeOH 1:1, $c = 1^{-5}$ M): λ_{max} [nm] = 464, 382.

TGA: $T_{\text{decomp}} = >250^\circ\text{C}$.

3.2.2.12. *Quaternisierung von B27 mit Methyljodid (B30)*



Durchführung:

Unter Argon wird **B27** (25 mg) in 4 mL trockenem Methanol suspendiert. Langsam werden 3 mL (48 mmol) Methyljodid hinzuge tropft und die Mischung zunächst über Nacht bei RT und anschließend für 2 d bei 70°C gerührt. Die Reaktionslösung wird eingengt und das Polymer aus kaltem Diethylether ausgefällt. Das Produkt entsteht als fein pulveriger, brauner Feststoff (28 mg, 85 %).

Analytik:

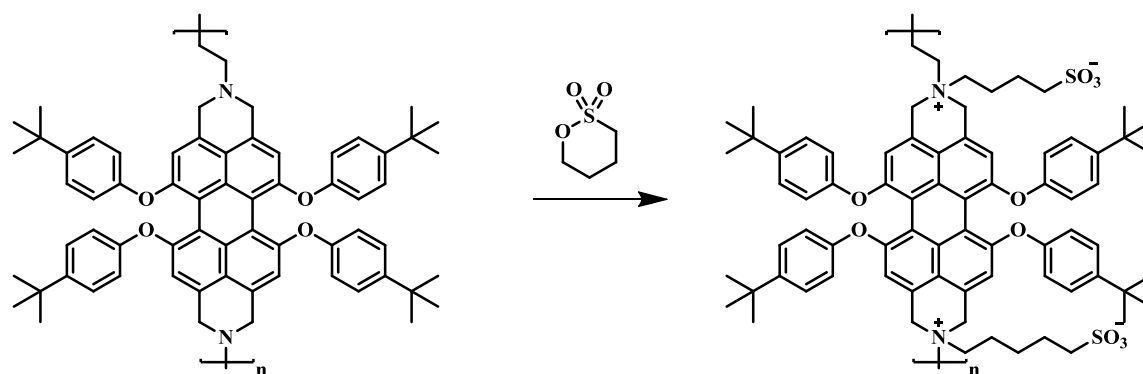
GPC (NMP, 70 °C): $M_n = 5000 \text{ g/mol}$ $M_w = 8000 \text{ g/mol}$ PDI = 1,6.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d8-THF, 298K): δ [ppm] = 7,24 (m, 12H); 6,81 (m, 8H); 5,4 – 4,5 (m, 8H); 3,5 (m, 4H); 1,27 (m, 36H).

UV/Vis (NMP, $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$): λ_{max} [nm] = 450, 475.

PL (NMP, $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$): λ_{max} [nm] = 486, 524.

3.2.2.13. Quaternisierung von **B27** mit 1,4-Butansulton (**B31**)^[109]



Durchführung:

Polymer **B27** (100 mg) wird unter Argon in 10 mL einer Mischung aus THF/Methanol (1:4) suspendiert. Langsam werden 0,2 mL (2 mmol) 1,4-Butansulton hinzugefügt und die Mischung für 3 d auf 70 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird aufkonzentriert und das Produkt aus kaltem Diethylether ausgefällt. Der zwitterionische Polyelektrolyt ist ein feines, braunes Pulver (51 mg, 40 %).

Analytik:

GPC (NMP, 70 °C): $M_n = 6500 \text{ g/mol}$ $M_w = 14000 \text{ g/mol}$ PDI = 2,2.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_8 -THF, 298K): δ [ppm] = 7,24 (m, 8H); 7,15 (m, 4H); 6,78 (m, 8H); 4,86 (m, 4H); 3,23 (m, 12H); 1,77 (m, 8H); 1,60 (m, 8H); 1,27 (m, 36H).

UV/Vis: λ_{max} [nm] = 442, 468 (NMP, $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$).

PL (NMP, $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$): λ_{max} [nm] = 487, 520.

4. Literatur

- [1] Gesetz zur Neuregelung des Rechtsrahmens für die Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien (EEG), **2011**.
- [2] R. Schueppel, K. Schmidt, C. Uhrich, K. Schulze, D. Wynands, J. L. Brédas, E. Brier, E. Reinold, H.-B. Bu, P. Baeuerle, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 85311.
- [3] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911.
- [4] B. A. Gregg, M. C. Hanna, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3605.
- [5] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [6] P. M. Beaujuge, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009.
- [7] B. A. Gregg, J. Sprague, M. W. Peterson, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5362.
- [8] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3781.
- [9] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789.
- [10] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* **1995**, *376*, 498.
- [11] C. Winder, N. S., Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077.
- [12] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nature Photonics* **2012**, *6*, 153.
- [13] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
- [14] J. L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1691.
- [15] R. D. Pensack, J. B. Asbury, *J. Phys Chem Lett.* **2010**, *1*, 2255.
- [16] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4097.
- [17] D. Veldman, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1939.
- [18] G. Zhao, Y. He, Y. Li, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4355.
- [19] P. M. Allemond, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050.
- [20] T. B. Singh, N. Marjanovic', G. J. Matt, S. Günes, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwödiauer, S. Bauer, *Org. Electron.* **2005**, *6*, 105.
- [21] I. Riedel, E. von Hauff, J. Parisi, N. Martin, F. Giacalone, V. Dyakonov, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1979.
- [22] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeg, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532.

- [23] Z. Li, Y. Zhang, S. W. Tsang, X. Du, J. Zhou, Y. Tao, J. Ding, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18002.
- [24] J. W. Arbogast, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8886.
- [25] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. 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.
- [26] L. Dou, J. You, J. Yang, C. Chun-Chao, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, *Nature Photonics* **2012**, *6*, 180.
- [27] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510.
- [28] T. W. Holcombe, C. H. Woo, D. F. J. Kavulak, B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14160.
- [29] T. W. Holcombe, J. E. Norton, J. Rivnay, C. H. Woo, L. Goris, C. Piliago, G. Griffini, A. Sellinger, J. L. Brédas, A. Salleo, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12106.
- [30] E. Zhou, J. Cong, Q. Wei, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *Angew. Chem.* **2003**, *123*, 2851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2799.
- [31] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- [32] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- [33] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.
- [34] J. Kniepert, M. Schubert, J.C. Blakesley, *Chem. Mat.* **2005**, *17*, 6532.
- [35] M. Schubert, C. Yin, M. Castellani, S. Bange, T. L. Tam, A. Sellinger, H. H. Hörhold, T. Kietzke, D. Neher, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 94703.
- [36] Z. Li, F. Gao, N.C. Greenham, C.R. McNeill, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1419.
- [37] X. He, F. Gao, G. Tu, D. Hasko, S. Hüttner, U. Steiner, N. C. Greenham, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1302.
- [38] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [39] P. G. Nicholson, F. A. Castro, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 492001.
- [40] Y. J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- [41] C. L. Chochos, S.A. Choulis, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1326.
- [42] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119.

- [43] R. J. Chesterfield, J. C. McKeen, C. R. Newman, C. D. Frisbie, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 6396.
- [44] Z. An, J. Yu, S. C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, B. Kippelen, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2580.
- [45] 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.
- [46] F. Würthner, V. Stepanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7933.
- [47] 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.
- [48] E. Zhou, K. Tajima, C. Yang, K. Hashimoto, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2362.
- [49] Z. Chen, Y. Zhan, H. Yan, A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8.
- [50] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, *457*, 679.
- [51] A. Facchetti, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733.
- [52] S. Fabiano, Z. Chen, S. Vahedi, A. Facchetti, B. Pignataro, M. A. Loi, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5891.
- [53] 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.
- [54] X. Guo, M.D. Watson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333.
- [55] Y. Wei, Q. Zhang, Y. Jiang, J. Yu, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 769.
- [56] P. Piyakulawat, A. Keawprajak, A. Chindaduang, M. Hanusch, U. Asawapirom, *Synth. Metals* **2009**, *159*, 167.
- [57] J. Rivnay, M. F. Toney, Y. Zheng, I. V. Kauvar, Z. Chen, V. Wagner, A. Facchetti, A. Salleo, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4359.
- [58] U. Asawapirom, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2003**.
- [59] A. Tsami, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2008**.
- [60] G. Y. Chen, C. M. Chiang, D. Kekuda, S. C. Lan, C. W. Chu, K. H. Wei, *J. Pol. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1669.
- [61] C. J. Kudla, D. Dolfen, K. J. Schottler, J. M. Koenen, D. Breusov, S. Allard, U. Scherf, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7864.

- [62] J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6012.
- [63] Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56.
- [64] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupre, B. R. Aich, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5330.
- [65] H. Krüger, S. Janietz, D. Sainova, D. Dobрева, N. Koch, A. Vollmer, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3715.
- [66] Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1783.
- [67] S. T. Turner, P. Pingel, R. Steyrlleuthner, E. J. W. Crossland, S. Ludwigs, D. Neher, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4640.
- [68] K. G. Jespersen, W. J. D. Beenken, Y. Zaushitsyn, A. Yartsev, M. Andersson, T. Pullerits, V. Sundström, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12613.
- [69] P. M. Oberhumer, Y.-S. Huang, S. Massip, D. T. James, G. Tu, S. Albert-Seifried, D. Beljonne, J. Cornil, J.-S. Kim, W. T. S. Huck, N. C. Greenham, J. M. Hodgkiss, R. H. Friend, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 114901.
- [70] B. C. Thompson, Y.-G. Kim, J.R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5359.
- [71] ASTM G173-03 (**2008**), Standard Tables for Reference Solar Spectra Irradiances AM 1,5 G
- [72] J. Chen, Y. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1709.
- [73] N. C. Yang, D. H. Suh, *Polym Bull.* **2001**, *46*, 29.
- [74] J. Koetz, S. Kosmella, "Polyelectrolytes and Nanoparticles", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [75] A. Eisenberg, M. Rinaudo, *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 671.
- [76] M. R. Tant, K. A. Mauritz, G. L. Wilkes, „Ionomers – Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Blackie Academic & Professional, London, **1997**.
- [77] D. A. Mortimer, *Polym. Int.* **1991**, *25*, 29.
- [78] J. L. I. Cohen, L. Traficante, P. Waters, R. Engel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8617.
- [79] R. Engel, J. L. I. Cohen, *Curr. Org. Chem.* **2002**, *6*, 1453.
- [80] R. Engel, J. L. I. Cohen, *Trends in Org. Chem.* **1998**, *7*, 151.
- [81] T. C. Streckas, R. Engel, K. Locknauth, J. L. I. Cohen, J. Fabian, *Arch. Biochem. Biophys.* **1999**, *364*, 129.

- [82] T. Ikeda, H. Yamaguchi, S. Tazuke, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1026*, 105.
- [83] A. K. Nedeltchev, H. Han, P. K. Bhowmik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4611.
- [84] P. K. Bhowmik, H. Han, J. J. Cebe, I. K. Nedeltchev, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2688.
- [85] A. K. Nedeltchev, H. Han, P. K. Bhowmik, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 908.
- [86] H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4300.
- [87] A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1858.
- [88] N. S. Sundaresan, S. Basak, M. Pomerantz, J. R. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 621.
- [89] R. Rulken, M. Schulze, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 669.
- [90] J. W. Baur, S. Kim, P. B. Balanda, J. R. Reynolds, M. F. Rubner, *Adv. Mater* **1998**, *10*, 1452.
- [91] S. Kim, J. Jackiw, E. Robinson, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **1998**, *31*, 964.
- [92] M. Ueda, M. Yoneda, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 469.
- [93] G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehahn, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6962.
- [94] B. S. Harrison, M. B. Ramey, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8561.
- [95] M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Synthesis* **2002**, 1293.
- [96] C. Tan, M.R. Pinto, K.S. Schanze, *Chem. Commun.* **2002**, 446.
- [97] R. Yang, A. Garcia, D. Korystov, A. Mikhailovsky, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16532.
- [98] X. Zhao, Y. Liu, K. S. Schanze, *Chem. Commun.* **2007**, 2914.
- [99] S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.
- [100] S. Bernier, S. Garreau, M. Béra-Abérem, C. Gravel, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12463.
- [101] H.-A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Doré, D. Boudreau, M. Leclerc, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1618; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1548.
- [102] H.-A. Ho, A. Najari, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 168.
- [103] C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3793.

- [104] 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.
- [105] P. Mary, D. D. Bendejacq, M.-P. Labeau, P. Dupuis, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7767.
- [106] M. Skouri, J. P. Munch, S. J. Candau, S. Neyret, F. Candau, *Macromolecules* **1994**, *27*, 69.
- [107] R. Kumar, G. H. Fredrickson, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 104901.
- [108] A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4177.
- [109] J. Fang, B. H. Wallikewitz, F. Gao, G. Tu, C. Müller, G. Pace, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 683.
- [110] U. Scherf, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5016.
- [111] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445.
- [112] J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477
- [113] A. Altieri, F. G. Gatti, E.R. Kay, D.A. Leigh, D. Martel, F. Paolucci, A. M. Z. Slawin, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8644.
- [114] J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845.
- [115] A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124.
- [116] J. A. Ferreira, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 340.
- [117] A. S. Lang, M. Thelakkat, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2213.
- [118] E. Fron, A. Deres, S. Rocha, G. Zhou, K. Müllen, F. C. De Schryver, M. Sliwa, H. Uji-i, J. Hofkens, T. Vosch, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1277.
- [119] J. A. Ferreira, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1977**, *73*, 340.
- [120] K. Balkrishnan, A. Datar, T. Naddo, J. Huang, R. Oitker, M. Yen, J. Zhao, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7390.
- [121] F. Würthner, Z. Chen, V. Dehm, V. Stepanenko, *Chem. Commun.* **2006**, 1188.
- [122] H. Langhals, O. Krotz, K. Polborn, P. Mayer, *Angew. Chem* **2005**, *117*, 2479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2427.
- [123] A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaite, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, J. V. Grazulevicius, S. Jursenas, *Dyes and Pigments* **2012**, *92*, 1285.

- [124] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 450.
- [125] F. Würthner, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2341.
- [126] V. G. Kozlov, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, S. R. Forrest, Y. You, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 144.
- [127] C. H. Kim, J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2201.
- [128] J. Qu, D. Liu, S. De Feyter, J. Zhang, F. C. De Schryver, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9802.
- [129] H. Quante, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4029.
- [130] F. Würthner, A. Sautter, J. Schilling, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3037.
- [131] A. Sautter, C. Thalacker, B. Heise, F. Würthner, *PNAS* **2002**, *99*, 4993.
- [132] A. Sautter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5424.
- [133] M. Tahahashi, Y. Suzuki, Y. Ichihashi, M. Yamashita, H. Kawai, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 357.
- [134] M. Takahashi, Y. Ichihashi, N. Nishizawa, S. Ohno, N. Fujit, M. Yamashita, T. Sengoku, H. Yoda, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2009**, *203*, 56.
- [135] M. Takahashi, N. Nishizawa, S. Ohno, M. Kakita, N. Fujita, M. Yamashita, T. Sengoku, H. Yoda, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2669.
- [136] S. Nakazono, Y. Imazaki, H. Yoo, J. Yang, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Cédric, H. Kageyama, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7530.
- [137] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 7. Auflage, Thieme, Stuttgart, New York, **2005**.
- [138] D. Dotcheva, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1905.
- [139] C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKenzie, C. Silva, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437.
- [140] J. Baggerman, D. C. Jagesar, R. A. L. Vallée, J. Hofkens, F. C. De Schryver, F. Schelhase, F. Vögtle, A. M. Brouwer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* 1291.
- [141] C. Hackmann, P. Guenther, A. Dotter, P. Blaschka, *PCT Int. Appl.*, WO0168650 (A1), **2001**.
- [142] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem Eur. J.* **2007**, *13*, 1746.

- [143] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum* 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- [144] T. Kamada, N. Wasada, *Synthesis* **1990**, 967.
- [145] R. Gvishi, R. Reisfeld, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 338.
- [146] K. Balakrishnan, A. Datar, T. Naddo, J. Huang, R. Oitker, M. Yen, J. Zhao, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7390.
- [147] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 436.
- [148] H. Yoo, J. Yang, A. Yousef, M. R. Wasielewski, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3939.
- [149] M. J. Ahrens, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, W. Liu, B.A. Jones, J. M. Giaimo, A. V. Gusev, A. J. Goshe, D. M. Tiede, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8284.
- [150] H. C. Brown, S. C. Kim, S. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1.
- [151] J. A. Letizia, M. R. Salata, C. M. Tribout, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9679.
- [152] P. Piyakulawat, A. Keawprajak, A. Chindaduang, M. Hanusch, U. Asawapirom, *Synth. Met.* **2009**, 159, 467.
- [153] J. Hou, S. Zhang, T. Chen and Y. Yang, *Chem Comm.* **2008**, 6034.
- [154] J. Baggermann, D. C. Jagesar, R. A. L. Valleé, J. Hofkens, F. C. De Schryver, F. Schnellhase, F. Vögtle, A. M. Brouwer, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1291.
- [155] H. Gilman, J. J. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 6178.

5. Danksagung

Die Fertigstellung dieser Dissertation gelang mir nicht zuletzt durch die Hilfe vieler direkter und indirekter Unterstützer. Daher geht mein Dank an alle, die mir in irgendeiner Weise geholfen haben diese Arbeit zu schreiben.

Als aller erstes möchte ich Prof. Dr. Ullrich Scherf danken, dafür dass er mich in seinen Arbeitskreis aufgenommen und mit einem spannenden Thema betraut hat. Außerdem möchte ich Ihm dafür danken, dass er ein sehr angenehmes und produktives Arbeitsklima ermöglichte, mir immer Freiraum für selbstständig Forschung, sowie die Chance zu zahlreichen Konferenzenbesuchen, Projekttreffen und Forschungsaustauschen gab.

Dr. Sybille Allard und Dr. Michael Forster möchte ich dafür danken, dass sie mich in die Arbeit an Forschungsprojekten integriert haben und immer bereit waren meine Texte, Präsentationen und Poster zu kontrollieren und korrigieren. Besonders sei Michael auch dafür gedankt, dass er diese Arbeit Korrektur gelesen hat und für gute Unterhaltungen, nicht zuletzt wegen der gemeinsamen Vorliebe für schottische Delikatessen. Dankend hervorheben möchte ich auch Anke Helfer, die nicht nur die gute Seele des Arbeitskreises, ohne die kaum etwas funktionieren würde, sondern auch sehr humorvoll und eine persönliche Bereicherung ist.

Der originalen Besetzung des schwarzen Labors - Eddie, Andrea und Dietrich - möchte ich für die großartige Zusammenarbeit danken, die stets vorherrschende gute Laune auch in schweren Phasen und natürlich den Einsatz, mit dem wir das Labor definitiv zum Besten des Arbeitskreises gemacht haben. Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Jan-Moritz Koenen für zahlreiche sinnpendende Diskussionen sowohl fachlicher als auch privater Natur, die immer eine Bereicherung mindestens für die Laune waren. Außerdem danke ich der gesamten Besetzung des Männerbüros (Nils, Stefan, Widdi, Jan-Moritz) mit seiner ganz eigenen Atmosphäre.

Ich möchte auch allen Kooperationspartnern, die Ergebnisse zu dieser Arbeit beigetragen haben, danken. Besonders hervorheben möchte ich dabei Marcel Schubert und Prof. Dieter Neher von der Universität Potsdam für die zahlreichen Solarzellen-Messungen an den von mir hergestellten Polymeren, den fachlichen Austausch sowie die Möglichkeit im Rahmen eines Forschungsbesuchs selber Messungen durchzuführen.

Danksagung

Danken möchte ich auch Kim-Julia Kass, die im Rahmen ihrer WHF-Tätigkeit im Arbeitskreis einige Synthesen für mich durchgeführt hat.

Ich möchte außerdem allen Freunden und meiner Familie danken, die mich auch außerhalb der Uni unterstützt haben - ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Gesondert hervorheben möchte ich dabei Tina, die mich über die Jahre hinweg immer sowohl fachlich als auch privat unterstützt hat und diese Arbeit ebenfalls Korrektur gelesen hat.