

Konjugierte alternierende Copolymere aus kondensierten Ringsystemen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

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

von

Ines Maria Dumsch

aus Wuppertal

Wuppertal, 2013

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20130312-112320-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20130312-112320-7>]

Es gibt Berge,
über die man hinüber muss,
sonst geht der Weg nicht
weiter.

Ludwig Thoma

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2008 bis Juli 2012 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie des Fachbereichs C – Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Ullrich Scherf.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

2. Gutachter: Dr. habil. Michael Krüger

Eingereicht am 20.12.2012

Mündliche Prüfung am 20.02.2013

Abstract

There is a growing demand for “tailor-made“ new materials for special applications, in particular when the reservoir of the presently used raw materials is limited. Conjugated polymers, especially alternating copolymers meet these requirement and can be “tailor-made“ for particular application or processing issues. In this thesis, several conjugated, alternating copolymers with fused ring systems for optoelectronic applications are presented. The mostly used building blocks are benzothiadiazole, benzobis(thiadiazole), cyclopentadithiophene, and indoloindole.

Alternating copolymers based on cyclopentadithiophene and benzothiadiazole- or benzobis(thiadiazole)-moieties (with and without additional thiophene “spacers“) are described in *Chapter 2 and 3*, respectively. Due to the smaller HOMO/LUMO energy gap of benzobis(thiadiazole) compared to benzothiadiazole, the absorption maxima of the corresponding copolymers are bathochromically shifted to wavelengths above 1 000 nm. The benzothiadiazole-based copolymers were tested with different acceptor materials (fullerenes, nanoparticles) in bulk-heterojunction-type organic solar cells. The best power conversion efficiency of ca. 4.5 % was reached with poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophene)-*alt*-4,7-[2,1,3]-benzothiadiazole] and C₇₀-PCBM as acceptor in the active layer.

In *Chapter 4*, several indoloindole-based homo- and copolymers are presented. However, the properties of the polymers (regarding molecular weight, solubility, absorption, emission, HOMO/LUMO energy gap) vary considerably. Dual fluorescence, which is observed for the benzothiadiazole containing copolymers, and the oxidation behaviour of the indoloindole homopolymer are studied in detail.

Zusammenfassung

„Maßgeschneiderte“ Materialien für spezielle Anwendungen werden immer gefragter, besonders wenn die bisher verwendeten Rohstoffe nur begrenzt zur Verfügung stehen. Konjugierte Polymere und vor allem alternierende Copolymere können für spezielle Anwendungen oder bezüglich der Anforderungen an die Prozessierbarkeit maßgeschneidert werden. In dieser Arbeit werden verschiedene konjugierte alternierende Copolymere aus kondensierten Ringsystemen für optoelektronische Anwendungen vorgestellt. Dabei werden vor allem Benzothiadiazol-, Benzobis(thiadiazol)-, Cyclopentadithiophen- und Indoloindol-Monomere verwendet.

In *Kapitel 2 und 3* werden Polymere aus Cyclopentadithiophen- und Benzothiadiazol- bzw. Benzobis(thiadiazol)-Einheiten (mit und ohne zusätzliche „Thiophenspacer“) vorgestellt. Aufgrund der kleineren HOMO/LUMO-Bandlücke von Benzobis(thiadiazol) gegenüber Benzothiadiazol weisen die entsprechenden Copolymere deutlich bathochrom verschobene Absorptionsmaxima (auf bis $> 1\ 000\ \text{nm}$) auf. Die Benzothiadiazol-basierten Copolymere wurden mit verschiedenen Akzeptormaterialien (Fullerene, Nanopartikel) in Organischen Solarzellen getestet. Der beste Wirkungsgrad von 4,5 % wurde für Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,7-[2,1,3]-benzothiadiazol] und C₇₀-PCBM als Akzeptor in der aktiven Schicht erreicht.

In *Kapitel 4* werden Indoloindol-basierte Homopolymere und Copolymere vorgestellt. Die Eigenschaften der hergestellten Polymere variieren dabei (bezüglich Molekulargewicht, Löslichkeit, Absorption, Emission, HOMO/LUMO-Energielücke, usw.). Besonders interessante Effekte sind die duale Fluoreszenz, die in Copolymeren mit Benzothiadiazol-Einheiten beobachtet wird, und das Oxidationsverhalten des Indoloindol-Homopolymeren.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Allgemeine Einleitung	1
1.1 Konjugierte Polymere als Materialien für optoelektronische Anwendungen	1
1.2 Organische Solarzellen.....	1
1.2.1 Entwicklung organischer Solarzellen.....	2
1.2.2 Funktionsprinzip organischer Solarzellen	4
1.2.3 Wichtige Kenngrößen.....	6
1.2.4 Materialien für die aktive Schicht	9
1.2.5 Bandlücke E_g	11
1.2.6 Konzepte zur Verkleinerung der Bandlücke	12
1.3 Ziel der Arbeit	15
Kapitel 2 Benzothiadiazol-basierte Copolymere.....	17
2.1 Motivation und Zielsetzung	17
2.2 Synthese der Benzothiadiazol-basierten Monomere	23
2.3 Synthese und Charakterisierung der Benzothiadiazol-basierten Copolymere	27
2.4 Solarzellenergebnisse.....	32
2.4.1 Hybrid-Solarzellen mit Cadmiumselenid-Nanopartikeln.....	32
2.4.2 Solarzellen mit Fulleren-Akzeptoren	35
Kapitel 3 Benzobis(thiadiazol)-basierte Copolymere	41
3.1 Motivation und Zielsetzung	41
3.2 Synthese der Benzobis(thiadiazol)-basierten Monomere.....	44
3.3 Synthese und Charakterisierung der Benzobis(thiadiazol)-basierten Copolymere.....	50
3.4 Untersuchung der Polaron-Paar-Ausbeute	53
Kapitel 4 Indoloindol-basierte Copolymere	55
4.1 Motivation und Zielsetzung	55
4.2 Synthese der Indoloindol-Monomere.....	58

4.3	Synthese und Charakterisierung der Indoloindol-basierten Copolymere.....	67
4.3.1	Poly[5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol] (PInIn).....	69
4.3.2	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -dibenzosilol)] (PInInSiF) und Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren)] (PInInF)	72
4.3.3	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -4,7-[2,1,3]benzothiadiazol] (PInInBT) und Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -4,7-(bis(thiophen-2-yl)-[2,1,3]benzothiadiazol)] (PInInTBTT).....	75
4.3.4	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)] (PInInCPDT) und Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,6-(4,8-Di(octyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen)] (PInInBDT)	81
Kapitel 5	Zusammenfassung und Ausblick.....	85
Kapitel 6	Experimenteller Teil	88
6.1	Materialien	88
6.2	Geräteinformation	88
6.3	Synthesevorschriften	91
6.3.1	Synthese der Benzothiadiazol- und Benzobis(thiadiazol)-basierten Monomere ...	91
6.3.1.1	4,7-Dibrombenzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (13)	91
6.3.1.2	4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (14)	92
6.3.1.3	4,7-(Di(5-bromthiophen-2-yl))benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (15).....	93
6.3.1.4	4,7-(Di(5-iodthiophen-2-yl))benzo[<i>c</i>][1,2,5]thiadiazol (16).....	94
6.3.1.5	4,8-Dibrombenzo[1,2- <i>c</i> ;4-5- <i>c'</i>]bis[1,2,5]thiadiazol (33)	95
6.3.1.6	4,8-Di(2-thienyl)benzo[1,2- <i>c</i> ;4,5- <i>c'</i>]bis[1,2,5]thiadiazol (27).....	96
6.3.1.7	4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[1,2- <i>c</i> ;4,5- <i>c'</i>]bis[1,2,5]thiadiazol (38)	97
6.3.2	Synthesen der Benzothiadiazol- und Benzobis(thiadiazol)-basierten Copolymere	98
6.3.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Synthese alternierender Donor-Akzeptor-Copolymere	98
6.3.2.2	Allgemeine Vorschrift für konventionelle Stille-Kreuzkupplungsreaktionen	98

6.3.2.3 Allgemeine Vorschrift für mikrowellenunterstützte Stille-Kreuzkupplungsreaktionen	98
6.3.2.4 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-[2,1,3]benzothiadiazol] (PCPDTBT)	99
6.3.2.4.1 Fraktionierung mittels präparativer GPC	100
6.3.2.5 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(bis(thiophen-2-yl)-[2,1,3]benzothiadiazol)] (PCPDTTBTT)	101
6.3.2.5.1 Hochmolekulares PCPDTTBTT	102
6.3.2.6 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,8-(benzobis[1,2- <i>c</i> ;4,5- <i>c'</i>]thiadiazol)] (PCPDTBBT)	103
6.3.2.7 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,8-(bis(thiophen-2-yl)-benzobis[1,2- <i>c</i> ;4,5- <i>c'</i>]thiadiazol)] (PCPDTTBTT)	104
6.3.3 Synthese der Indoloindol-Monomere	105
6.3.3.1 2,2'-Dinitrotolan (46)	105
6.3.3.2 2,2'-Dinitrobenzil (47)	107
6.3.3.3 5,10-Dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol (40)	108
6.3.3.4 5,10-Didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol (49)	110
6.3.3.5 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol (50)	111
6.3.4 Synthese der Indoloindol-basierten Polymere	112
6.3.4.1 Allgemeine Vorschriften zu Indoloindol-basierten Polymeren	112
6.3.4.2 Allgemeine Vorschrift für mikrowellenunterstützte Yamamoto-Kupplungsreaktionen	112
6.3.4.3 Allgemeine Vorschrift für konventionelle Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen	113
6.3.4.4 Poly[5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol] (PInIn)	113
6.3.4.4.1 Spektroskopische Untersuchung zur Oxidation und Verdünnung	114
6.3.4.5 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -dibenzosilol)] (PInInSiF)	115
6.3.4.6 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren)] (PInInF)	116

6.3.4.7 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -4,7-[2,1,3]benzothiadiazol] (PIInBT).....	117
6.3.4.8 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -4,7-(bis(thiophen-2-yl)-[2,1,3]benzothiadiazol)] (PIInTBTT)	118
6.3.4.9 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)] (PIInCPDT)	119
6.3.4.10 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,6-(4,8-Di(octyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen)] (PIInBDT)	121
Kapitel 7 Anhang	123
7.1 Danksagung	123
7.2 Abkürzungsverzeichnis	125
7.3 Literaturverzeichnis.....	128

Kapitel 1

Allgemeine Einleitung

1.1 Konjugierte Polymere als Materialien für optoelektronische Anwendungen

Das stetig geringer werdende Vorkommen fossiler Energieträger und anderer Grundstoffe des modernen Lebens, wie beispielsweise von Seltenen Erden, lassen die Suche nach alternativen Materialkonzepten immer dringlicher werden. Dabei sind Materialien, deren Eigenschaften sich den jeweiligen Anforderungen anpassen lassen, von Vorteil. Eine vielversprechende Substanzklasse, z.B. für optoelektronische Anwendungen, sind konjugierte Polymere. Vor allem bei der Synthese von alternierenden Copolymeren können Eigenschaften wie Absorption, Emission und Lage der Energieniveaus durch Wahl geeigneter Monomere verändert und der jeweiligen Anwendung angepasst werden. In den nächsten Abschnitten wird als Beispiel der Bereich der organischen Photovoltaik genauer betrachtet.

1.2 Organische Solarzellen

Zu den Forschungsbereichen, in denen seit einigen Jahren mit besonderem Nachdruck geforscht wird, gehören organische Solarzellen. Dabei werden, je nach Konzept, Polymere oder kleine Moleküle, z.B. Oligomere, verwendet.^[1] Der Wirkungsgrad von Silizium-basierten Solarzellen liegt mit 25 % bei Silizium-Einkristall-Solarzellen und 10 % bei Solarzellen aus amorphem Silizium^[2] zwar noch höher als der der organischen Vertreter, dafür sind Material- und Produktionskosten der anorganischen Solarzellen potentiell höher. Der Vorteil der organischen Solarzellen liegt vor allem in der Verarbeitung. Organische Solarzellenmaterialien können einfach und kostengünstig prozessiert werden, beispielsweise über Sublimation oder Drucktechniken,^[3] und es können großflächige, flexible, sogar semi-transparente^[4] Module realisiert werden. Die Bandbreite der Anwendungsbereiche wird dadurch stark vergrößert, organische Solarzellen können auch auf gewölbten Dächern und Carports eingesetzt werden oder im mobilen Bereich zur Stromversorgung dienen, etwa beim

Zelten. Dass dies keine Zukunftsvision mehr ist, zeigte die Firma Konarka Technologies u.a. auf den gewölbten Dächern der Bushaltestellen in San Francisco.^[5]

1.2.1 Entwicklung organischer Solarzellen

In den letzten Jahren wurde der Rekord-Wirkungsgrad organischer Solarzellen immer wieder erhöht. Theoretische Überlegungen, welcher Wirkungsgrad mit einem aktiven Material maximal erzielt werden kann, wurden schon 1961 von W. Shockley und H. J. Queisser angestellt, damals für Silizium-Solarzellen (Shockley-Queisser-Limit, 30 %).^[6] Diese Größenordnung ist auch für organische Solarzellmaterialien anzunehmen.^[7]

Der Anfang der organischen Photovoltaik liegt 1958 in der Beobachtung des photovoltaischen Effekts, also der Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie, bei organischen Verbindungen.^[8] Darauf aufbauend wurde die erste organische Solarzelle von C. W. Tang *et al.* als Einschichtsolarzelle 1975 mit einem Wirkungsgrad in der Größenordnung von 0,001 % veröffentlicht.^[9] Bei diesem Aufbau wird die aktive Schicht von den beiden Elektroden in einer Sandwich-Struktur umgeben. Ungefähr zehn Jahre später wurde ebenfalls von C. W. Tang eine Doppelschichtsolarzelle mit einem verbesserten Wirkungsgrad von etwa 1 % vorgestellt.^[10] Zwischen den Elektroden, mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichtetem Glas und Silber, wurden zwei dünne Schichten aufgebracht, Kupfer-Phthalocyanin (**CuPc**, Schichtdicke 30 nm) als Elektronendonator und ein Perylentetracarbonsäurederivat (**PV**, 50 nm) als Elektronenakzeptor (s. Abb. 1).

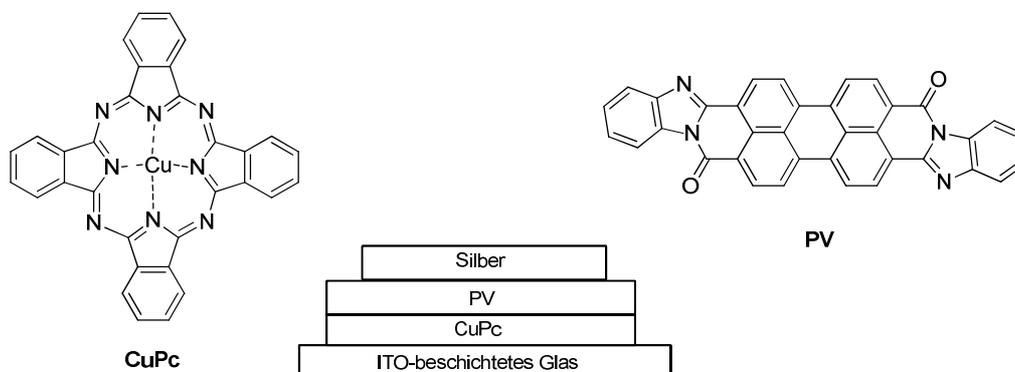


Abb. 1: Aufbau der ersten Doppelschichtsolarzelle von C. W. Tang^[10]

Die Grenzschicht zwischen Elektronendonator und -akzeptor ist dabei für die Generierung des Photostroms besonders wichtig. Nur die bei Anregung durch Strahlung entstehenden Elektron-Loch-Paare, die sog. Excitonen, die in der Nähe der Grenzschicht (10-20 nm) erzeugt werden, können zum Photostrom beitragen.^[3] Bei der Weiterentwicklung der Doppelschichtsolarzelle, der sog. Bulk-Heterojunction-Solarzelle („Misch-Solarzelle“), wird die aktive Schicht (Elektronendonator und -akzeptor) als Blend aus Lösung aufgebracht. Dabei entsteht durch Phasenseparation ein interpenetrierendes Netzwerk mit einer im Vergleich zur Doppelschichtsolarzelle stark vergrößerten Oberfläche der Grenzschicht. Der Aufbau einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle ist in Abb. 2 gezeigt.^[3]

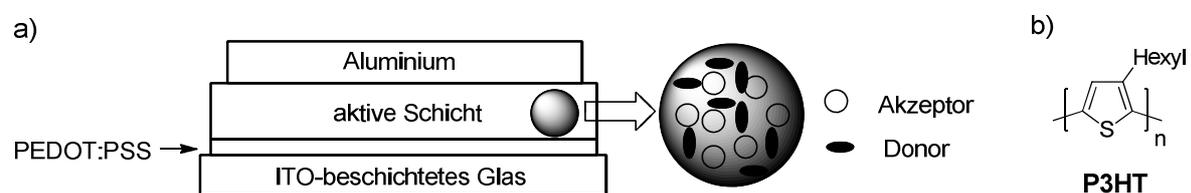


Abb. 2: Schematischer Aufbau einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle (a)^[3] und Struktur von P3HT (b)

Etwa 20 Jahre nach C. W. Tang's erster Doppelschichtsolarzelle wurden mit Bulk-Heterojunction-Solarzellen Wirkungsgrade von etwa 5 % erreicht. Dabei hat sich Poly(3-hexylthiophen) (**P3HT**) als besonders gutes Donormaterial erwiesen (s. Abb. 2)^[1,11-15]

In den letzten Jahren konnte der Wirkungsgrad von Bulk-Heterojunction-Solarzellen durch die Wahl der verwendeten Polymere deutlich auf Werte von bis 10 % verbessert werden.^[16-19] Durch Kombination zweier Bulk-Heterojunction-Solarzellen in Reihenschaltung zu sog. Tandem-Solarzellen (Aufbau s. Abb. 3) kann der Wirkungsgrad nochmals gesteigert werden.

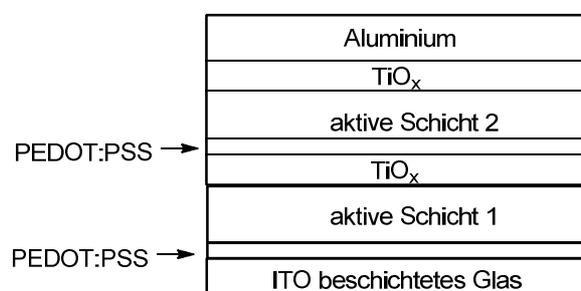


Abb. 3: Schematischer Aufbau einer Tandem-Solarzelle^[20]

Dabei dient die transparente Titanoxid-Schicht zwischen den beiden Zellen als Elektronentransport und -sammelschicht für die erste Solarzelle und als Substrat für die zweite Solarzelle. In den aktiven Schichten der beiden Zellen kann ein einziges Donormaterial oder zwei unterschiedliche Materialien verwendet werden. K. Leo *et al.* haben 2005 mit einer Tandemsolarzelle mit einem einzigen Donormaterial einen Wirkungsgrad von 3,8 % publiziert, während die einfache Bulk-Heterojunction-Solarzelle einen Wirkungsgrad von 2,1 % erreichte. Bei zwei Donormaterialien mit unterschiedlichen Absorptionsmaxima wird der Bereich der absorbierten Photonen vergrößert und so der Wirkungsgrad erhöht. Dabei wird in der Regel das Polymer mit der größeren Bandlücke in der ersten Solarzelle verwendet und das Polymer mit der kleineren Bandlücke in der zweiten Zelle.^[20,21] Die höchsten Wirkungsgrade von Tandem-Solarzellen wurden 2012 von Sumitomo Chemicals, Japan, in Zusammenarbeit mit Y. Yang *et al.* von der UCLA (University of California, Los Angeles) mit 10,6 %^[22] (Polymer als Donormaterial) und von Heliatek, Dresden, mit 10,7 %^[23] (Oligomer als Donormaterial) publiziert.

1.2.2 Funktionsprinzip organischer Solarzellen

Um den Wirkungsgrad zu verbessern und die verwendeten Materialien zu optimieren, muss deren physikalische Wirkungsweise genauer betrachtet werden. Als Substrat für die Bulk-Heterojunction-Solarzelle dient eine transparente, leitfähige Elektrode (Anode), wie ITO-beschichtete Glas- oder Plastik-Substrate (vgl. Abb. 3). Darauf wird **PEDOT:PSS**, mit Poly(styrolsulfonat) dotiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (s. Abb. 4), aus einer wässrigen Lösung aufgebracht. Diese Schicht gleicht die Unebenheiten der Elektrodenoberfläche aus, um die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen zu reduzieren, und erleichtert die Loch-Injektion/Extraktion. Die aktive Schicht mit der Elektronenakzeptor/-donor-Mischung wird häufig aus Lösung aufgebracht. Über Zusätze kann auf die Morphologie des Films und damit auch auf den Wirkungsgrad der Solarzelle Einfluss genommen werden. Die Topelektrode, ein Metall mit einer im Vergleich zu ITO geringeren Austrittsarbeit, z.B. Aluminium, wird zum Schluss aufgedampft.^[3,11]

1.2.3 Wichtige Kenngrößen

Um die Leistung der Solarzellen zu charakterisieren gibt es einige wichtige Kenndaten wie den Wirkungsgrad η , die Leerlaufspannung V_{OC} , den Kurzschlussstrom I_{SC} , den Füllfaktor FF und die externe Quantenausbeute EQE. Die meisten dieser Kenngrößen werden durch die Aufnahme von sog. Strom-Spannungskennlinien (I-U-Kennlinien, im Englischen I-V) erhalten. In Abb. 6 ist eine solche Strom-Spannungskennlinie schematisch gezeigt.^[3,24]

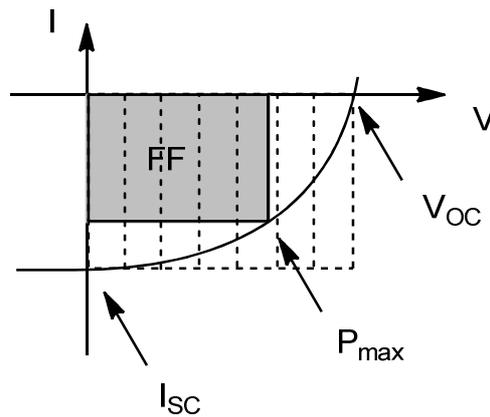


Abb. 6: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungskennlinie (beleuchtet)

Der **Wirkungsgrad** η einer Solarzelle, auch als Power Conversion Efficiency (PCE) bezeichnet, ist das Verhältnis der produzierten Leistung P_{out} im Vergleich zu der Energiedichte des einfallenden Lichts P_{in} (s. Formel 1).

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}}$$

Formel 1: Definition des Wirkungsgrads der Solarzelle^[3,24]

Die Dichte des einfallenden Lichts wird standardisiert mit $1\,000\text{ W/m}^2$ angenommen, mit einer Intensitätsverteilung, die der Sonneneinstrahlung auf die Erdoberfläche mit einem Einfallswinkel von $48,2^\circ$ entspricht (AM 1,5). Die produzierte Leistung wird von der Leerlaufspannung V_{OC} , dem Kurzschlussstrom I_{SC} und dem Füllfaktor FF bestimmt. Damit der Wirkungsgrad der Solarzelle hoch ist, müssen diese Werte ebenfalls möglichst groß sein.^[3,24]

Die **Leerlaufspannung** V_{OC} (open circuit voltage) ist die Spannung, die an einer Spannungsquelle ohne angeschlossenen Verbraucher gemessen wird. Für organische Solarzellen wurde ein linearer Zusammenhang der Höhe der Leerlaufspannung von der Energiedifferenz zwischen dem LUMO-Energieniveau des Akzeptors und dem HOMO-Energieniveau des Donors gefunden (je größer der Betrag, desto höher die Leerlaufspannung).^[25,26] Um die für ein System mögliche Leerlaufspannung zu beschreiben, wurde von M. C. Scharber *et al.* folgende empirische Gleichung aufgestellt:^[26]

$$V_{OC} = \frac{1}{e} \cdot (|E_{HOMO}^{Donor} - E_{LUMO}^{Akzeptor}|) - 0,3.$$

Formel 2: Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Lage der Energieniveaus^[24,26]

Dabei ist e die Elementarladung und 0,3 ein empirisch bestimmter Korrekturterm, der die Columb'sche Anziehungskraft zwischen Elektronen und Löchern berücksichtigt. Sowohl die Morphologie der aktiven Schicht als auch die Extraktion der Ladungsträger an den Elektroden können die Leerlaufspannung verringern. Die Leerlaufspannung ist damit eine Größe, die gegenüber der Lage der Energieniveaus der verwendeten Materialien und der erzeugten Grenzflächen sehr empfindlich ist.^[3,24]

Bei Tandemsolarzellen sind zwei BHJ-Solarzellen in Reihe geschaltet. Die gemessene Leerlaufspannung ergibt sich dann theoretisch aus der Summe der Leerlaufspannungen beider Single-Bulk-Heterojunction-Solarzellen. Dadurch wird der Wirkungsgrad erhöht.^[20]

Ein elektrischer Kurzschluss ist eine nahezu widerstandsfreie Verbindung zweier Schaltpunkte mit verschiedenen Spannungen, die Potentialdifferenz beträgt dabei Null. Der **Kurzschlussstrom** I_{SC} (short circuit current intensity) ist daher in der Strom-Spannungskennlinie der Achsenschnittpunkt der Stromachse bei 0 V. Bei idealen, verlustfreien Kontakten wird der Kurzschlussstrom als Produkt der photoinduzierten Ladungsträgerdichte n und der Ladungsträgermobilität im organischen Halbleiter μ definiert (s. Formel 3).

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

Formel 3: Definition des Kurzschlussstroms (E: elektrisches Feld)^[3]

Unter der Annahme, dass alle Photonen zur Ladungserzeugung genutzt werden, ist n die Anzahl der absorbierten Photonen pro Volumeneinheit. Die Ladungsträgermobilität im Bauteil bestimmt dabei maßgeblich die Höhe des Kurzschlussstroms. Sie wird u.a. durch die Morphologie des Films beeinflusst.

Der in Abb. 6 eingezeichnete Punkt \mathbf{P}_{\max} bezeichnet den Punkt auf der Strom-Spannungskennlinie, bei dem die maximale Leistung, als Produkt aus Strom und Spannung, erreicht ist. Der **Füllfaktor FF** ist das Verhältnis der Leistung an \mathbf{P}_{\max} und dem Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom (s. Formel 4).

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

Formel 4: Definition des Füllfaktors^[3,24]

In Abb. 6 ist der Füllfaktor als Verhältnis der Fläche des grauen Rechtecks zu der des schraffierten Rechtecks veranschaulicht. Der Füllfaktor wird stark von der Ladungsträgerbeweglichkeit, der Morphologie des Films und von Ladungsträgerrekombinationsprozessen beeinflusst.

Die **externe Quantenausbeute EQE** (external quantum efficiency) ist das Verhältnis der erzeugten Ladungsträger im Vergleich zu der Zahl der einfallenden Photonen (s. Formel 5). Die Quantenausbeute wird über den gesamten Spektralbereich bestimmt und liefert damit weitere wichtige Informationen über die Effizienz der Solarzelle.^[3,24]

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

Formel 5: Definition der externen Quantenausbeute

1.2.4 Materialien für die aktive Schicht

In der aktiven Schicht werden, wie bereits erwähnt, ein Blend aus einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor verwendet. Generell können Materialien mit einem delokalisierten π -Elektronensystem Licht absorbieren, lichtinduzierte Ladungsträger generieren und diese transportieren. Viele organische Materialien besitzen einen hohen Absorptionskoeffizienten, so dass schon geringe Schichtdicken einen Großteil der Photonen absorbieren können. Dünne Schichtdicken sind auch wegen der geringen Diffusionslängen der Excitonen von Vorteil.^[3] Aus zahlreichen Experimenten wurden weitere Erkenntnisse über die Eigenschaften eines idealen Donor-Akzeptor-Paars gewonnen:

Der ideale Akzeptor besitzt ein energetisch tief liegendes LUMO-Energieniveau, so dass eine hohe Elektronenaffinität vorliegt, und eine hohe Elektronenmobilität.

Der Donor muss nach der Anregung Elektronen zum Akzeptor transferieren können. Dabei muss die Excitonenbindungsenergie, die Coulomb'sche Anziehungskraft zwischen dem gebundenen Elektronen-Loch-Paar, überwunden werden. Daher muss die Energiedifferenz zwischen den LUMO-Energieniveaus des Donors und des Akzeptors, dem sog. LUMO offset, größer als 0,3 eV sein.^[11]

Für die ideale Lage des HOMO-Energieniveaus des Donors muss neben der Bandlücke (und damit der Lichtabsorption) auch die Leerlaufspannung berücksichtigt werden. Je niedriger dessen HOMO-Energieniveau ist, desto höher ist die maximal erreichbare Leerlaufspannung; aber: je größer die Bandlücke ist, desto schlechter ist die Überlappung des Absorptionsmaximums mit dem Sonnenspektrum und somit auch der Kurzschlussstrom. Daher muss ein Kompromiss gefunden werden, um den besten Wirkungsgrad zu erreichen.^[3,11,27]

Als Akzeptor werden bei vielen Solarzellenanwendungen Fullerenderivate verwendet. Das Buckminster-Fulleren C_{60} (s. Abb. 7) besitzt eine hohe Elektronenaffinität und kann bei elektrochemischer Reduktion bis zu sechs Elektronen stabilisieren. Da C_{60} nicht löslich ist, wurden verschiedene lösliche Derivate hergestellt. C_{60} -PCBM ([6,6]-Phenyl- C_{61} -butylsäuremethylester) und C_{70} -PCBM ([6,6]-Phenyl- C_{71} -butylsäuremethylester) werden besonders häufig verwendet.^[3,11,28]

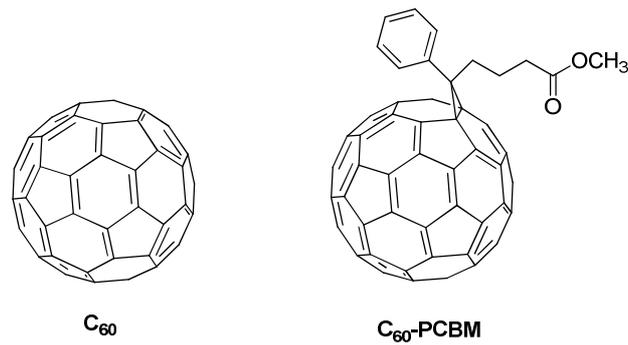


Abb. 7: Chemische Strukturen von C_{60} und C_{60} -PCBM

Ausgehend vom Akzeptormaterial und seinen Energieniveaus können geeignete Donormaterialien gesucht werden. In Abb. 8 sind einige Donorpolymere, die in Bulk-Heterojunction-Solarzellen verwendet werden, aufgeführt.^[26]

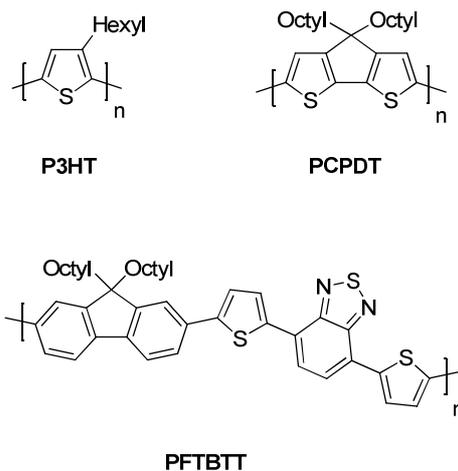


Abb. 8: Auswahl einiger Polymere (Donormaterialien) für organische Solarzellen^[26]

Die Energieniveaus von C_{60} -PCBM liegen bei -4,2 eV (LUMO) bzw. -6,0 eV (HOMO). Das LUMO-Energieniveau des idealen Donormaterials ist um 0,3 eV größer als das des Akzeptors und die ideale optische Bandlücke beträgt 1,5 eV. Damit liegt das LUMO-Energieniveau des idealen Donors bei ca. -3,9 eV, das HOMO-Energieniveau bei ca. -5,4 eV.^[11]

1.2.5 Bandlücke E_g

Den Zusammenhang zwischen dem maximalen Wirkungsgrad einer Solarzelle mit C_{60} -PCBM, der Lage der Energieniveaus und der Größe der Bandlücke des verwendeten Donors haben M. C. Scharber *et al.* untersucht.^[26] Um hohe Wirkungsgrade zu erreichen, muss die Bandlücke des Donormaterials möglichst unter 2 eV liegen („low-bandgap“ Polymer) und passende Energieniveaus besitzen. Wie bereits erwähnt, werden durch die Bandlücke auch die Absorptionseigenschaften des Materials bestimmt. Dabei kann die Bandlücke aus dem Filmabsorptionsspektrum abgeschätzt werden, genauer gesagt aus dem Schnittpunkt einer Tangente, die an die langwellige Absorptionskante angelegt wird, mit der Basislinie (Wellenlänge λ_g , s. Abb. 9). Die so bestimmte Bandlücke wird als optische Bandlücke bezeichnet (E_g^{opt}), um den Unterschied zu der über Cyclovoltametrie bestimmten Bandlücke kenntlich zu machen. Sie gibt die Energie an, die für die Anregung mindestens benötigt wird. Mit der empirischen Formel 6 kann λ_g (in nm) die Bandlücke abgeschätzt werden.

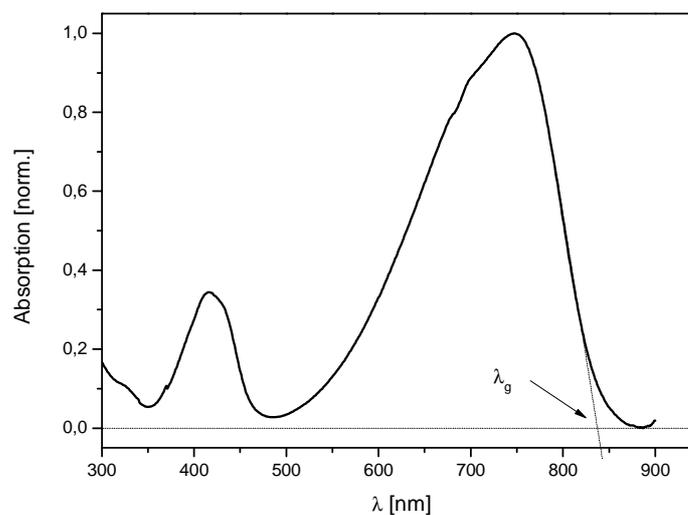


Abb. 9: Bestimmung der optischen Bandlücke aus dem Absorptionsspektrum

Der erste Teil dieser Formel berechnet die Energie der Photonen bei der Wellenlänge λ_g ($E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda_g$) mit dem Planck'schen Wirkungsquantum h ($4,1356 \cdot 10^{-15}$ eVs) und der Lichtgeschwindigkeit c (300 000 000 m/s). Der Faktor 0,3 berücksichtigt die Exzitonenbindungsenergie.^[29]

$$E_g^{opt} = \frac{1243,125 \text{ eV nm}}{\lambda_g} + 0,3 \text{ eV}$$

Formel 6: Bestimmung der optischen Bandlücke

1.2.6 Konzepte zur Verkleinerung der Bandlücke

Zur Verkleinerung der Bandlücke können verschiedene Ansätze verfolgt werden. Bekannt ist, dass durch die **Einführung von elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Substituenten** das HOMO-Energieniveau von konjugierten Polymeren erhöht bzw. das LUMO-Energieniveau abgesenkt wird und so auch die Bandlücke beeinflusst werden kann.^[30] Durch den Austausch einer Alkylkette durch eine Alkoxygruppe kann beispielsweise die Bandlücke verkleinert werden.^[31]

Ein weiterer Faktor, der die Bandlücke beeinflusst, ist die sog. **effektive Konjugationslänge**. Die effektive Konjugationslänge ist dabei abhängig von dem Torsionswinkel zwischen den Wiederholungseinheiten entlang der Polymerhauptkette und damit von der Anwesenheit sterisch anspruchsvoller Substituenten oder Seitenketten.^[32] Bei planaren Strukturen ist die Überlappung der p-Orbitale am besten. Dementsprechend kann beobachtet werden, dass planare Systeme innerhalb einer Polymerklasse gegenüber verdrehten Molekülen oft eine kleinere Bandlücke aufweisen.^[30]

Chinoide mesomere Grenzstrukturen führen in den meisten Fällen ebenfalls zu einer Verkleinerung der Bandlücke.^[30] Die chinoide Form ist gegenüber der aromatischen energetisch weniger stabil, da die Stabilisierung durch die Aromatisierung nicht mehr gegeben ist. Durch die fehlende Stabilisierung ist die Bandlücke geringer als bei der aromatischen Struktur. Die aromatischen und chinoiden Anteile an einer Struktur lassen sich beispielsweise an den Bindungslängen ablesen.^[12,30,33]

In Abb. 10 ist ein Ausschnitt der aromatischen und der chinoiden Struktur von Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,7-[2,1,3]benzothiadiazol], **PCPDTBT**, gezeigt. Dabei liegen bei der chinoiden Struktur beide Monomere durch die verknüpfenden Doppelbindungen in einer Ebene, während bei der aromatischen Struktur die Monomereinheiten gegeneinander verdreht werden können.

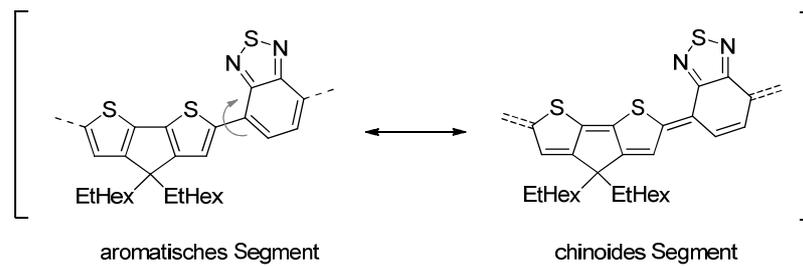


Abb. 10: Aromatische und chinoide Struktur von PCPDTBT (Ausschnitt)

Bei **PCPDTBT**, das erfolgreich in Solarzellen eingesetzt wurde (s. *Kapitel 2*), wird ein weiteres Konzept zur Verkleinerung der Bandlücke umgesetzt. Durch die alternierende Anordnung von Donor- und Akzeptorbausteinen in der Polymerhauptkette (**Donor-Akzeptor-Copolymere**) entstehen über die gesamte Polymerkette sog. „push-pull“-Systeme, welche die Delokalisation der π -Elektronen und die Bildung von chinoiden Strukturen begünstigen. Die Molekülorbitale der Donor- und Akzeptoreinheiten treten dabei in Wechselwirkung. Höher liegende HOMO-Energieniveaus und tiefer liegende LUMO-Energieniveaus führen zu einer Verkleinerung der Bandlücke des Donor-Akzeptor-Copolymers (s. Abb. 11). Durch dieses Konzept können Polymere mit Bandlücken von bis zu 0,5 eV hergestellt werden.^[12]

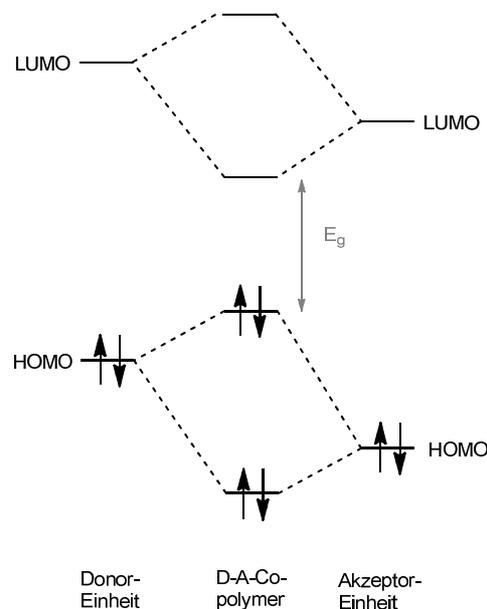
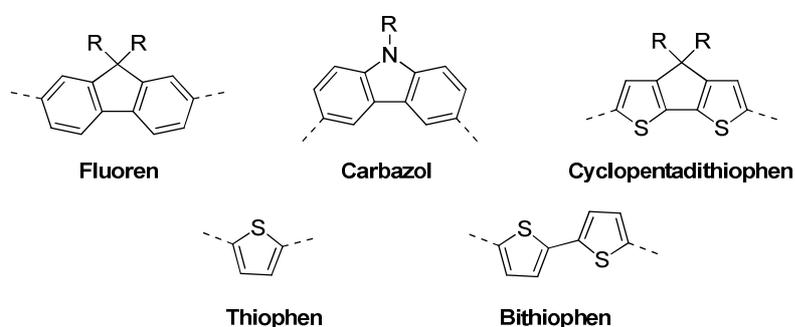


Abb. 11: Verkleinerung der Bandlücke bei Donor-Akzeptor-Copolymeren

Einige Beispiele für Donor- und Akzeptoreinheiten sind in Abb. 12 gezeigt. Als elektronenreiche Donorbausteine werden häufig Fluoren-, Carbazol- und Thiophen-Derivate wie das planare Cyclopentadithiophen (**CPDT**) verwendet, das einem verbrückten Bithiophen entspricht. Die Akzeptoreinheiten sind oft elektronenarme Bausteine wie Benzothiadiazol (**BT**), Benzobis(thiadiazol) (**BBT**), Chinoxalin- oder Benzodithiophen- (**BDT**) Derivate.^[12,27,34-40] Benzothiadiazol wird besonders häufig zur Herstellung von „low-bandgap“-Materialien verwendet.^[41] Die gemessenen Bindungslängen entsprechender Copolymere weisen auf einen hohen chinoiden Charakter der Hauptkette hin.^[42]

Donorbausteine



Akzeptorbausteine

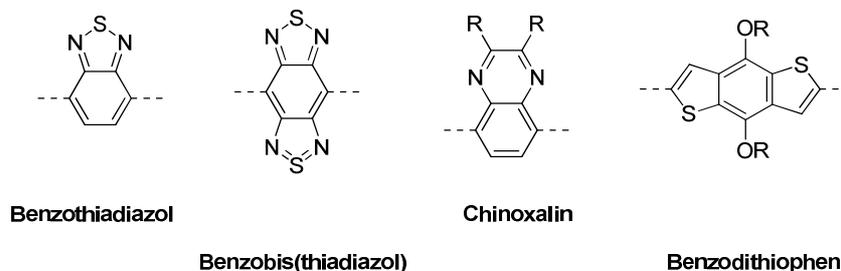


Abb. 12: Beispiele für Donor- und Akzeptorbausteine

Zur Synthese von alternierenden Copolymeren eignen sich Übergangsmetall-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen mit difunktionalisierten Monomeren. Bei der Stille-Kreuzkupplungsreaktion wird ein dibromiertes Monomer mit einem distannylierten Monomer verknüpft, bei der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion werden ein dibromiertes Monomer und eine Diboronsäure oder ein Diboronsäureester verwendet. Durch den Mechanismus der Kupplungsreaktion ist die alternierende Verknüpfung der Monomere gewährleistet.^[43]

1.3 Ziel der Arbeit

In den vorhergehenden Abschnitten wurde am Beispiel von organischen Solarzellen dargelegt, wie wichtig „maßgeschneiderte“ Materialien für erfolgreiche und effiziente Anwendungen sind. Die vorgestellten Methoden zur Modifikation der Materialien können auch für Materialien in anderen Anwendungsgebieten, z.B. in Organischen Leuchtdioden (OLEDs) oder Organischen Feldeffekt-Transistoren (OFETs), verwendet werden.^[35,44,45]

Im Bereich der Solarzellen hat sich Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,7-[2,1,3]benzothiadiazol], **PCPDTBT** (s. Abb. 13), als besonders geeignet erwiesen. Es besitzt gute Ladungstransfereigenschaften, zu PCBM passende Energieniveaus und eine bessere Überlappung mit dem solaren Spektrum im Vergleich zu P3HT.^[46]

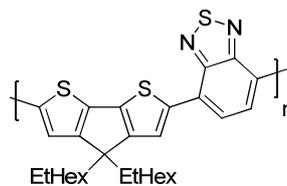


Abb. 13: PCPDTBT

Die Anwendungsmöglichkeiten dieses Copolymers beschränken sich nicht auf organische Solarzellen, ähnliche Copolymere werden auch in OLED-Materialien verwendet.^[47-50]

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese konjugierter Polymere, vor allem Copolymere, mit verschiedenen Monomerbausteinen (vor allem **CPDT**, **BT**, **BBT** und Indoloindol (**InIn**), s. Abb. 14), und deren Charakterisierung. In *Kapitel 2* wird die Herstellung von Polymeren aus CPDT- und BT-Einheiten (mit und ohne „Thiophenspacer“) für die Anwendung in Solarzellen mit unterschiedlichen Akzeptormaterialien beschrieben. Bei den in *Kapitel 3* synthetisierten Polymeren wurde die Benzothiadiazol-Einheit durch Benzobis(thiadiazol) ersetzt. Der Grundbaustein der Polymere, die in *Kapitel 4* vorgestellt werden, Indoloindol, wurde bisher als Homopolymer in OLEDs getestet.^[51] Durch Copolymerisation mit verschiedenen Comonomeren sollen die optischen und elektronischen Eigenschaften verändert werden.

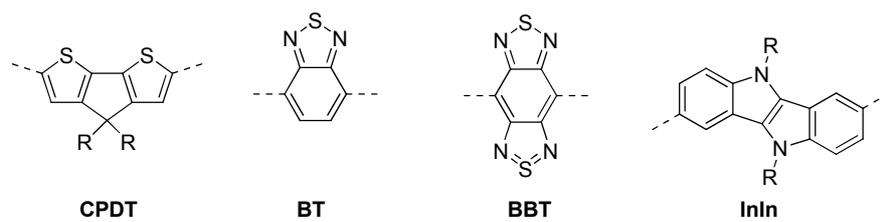


Abb. 14: Chemische Strukturen der bei dieser Arbeit verwendeten Monomere

Kapitel 2

Benzothiadiazol-basierte Copolymere

2.1 Motivation und Zielsetzung

Die Möglichkeit, mit Benzothiadiazol-Einheiten (BT) konjugierte Copolymere mit kleinen Bandlücken („low-bandgap“ Polymere) herzustellen, wurde in *Kapitel 1* bereits vorgestellt. Diese Einheit wurde in vielen Donor-Akzeptor-Polymeren verwendet^[38,44] und auch mit verschiedenen Thiophen-Bausteinen copolymerisiert^[34,52] (s. Abb. 15).

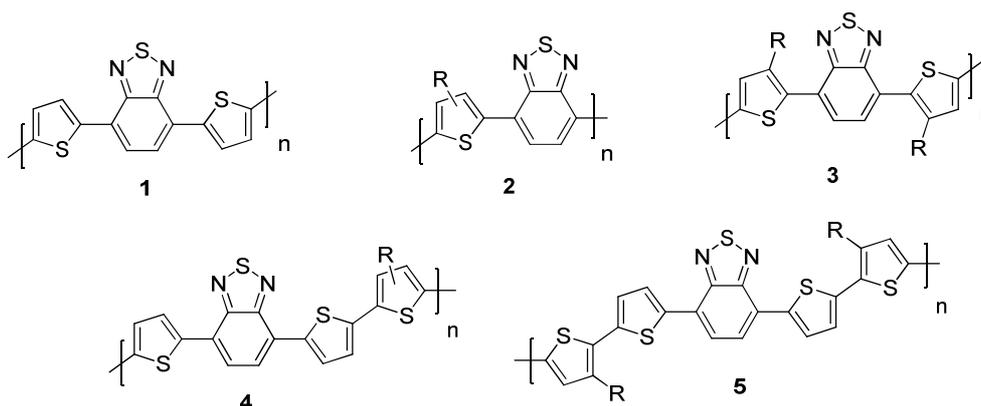


Abb. 15: Beispiele für Benzothiadiazol-Thiophen-Copolymere^[34,52]

Die Polymere **2**, **3**, **4**, **5** wurden von F. C. Krebs *et al.* mit 3,7,11-Trimethyldodecyl-Seitenketten über Stille-Kreuzkupplungsreaktionen hergestellt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) liegt im Bereich von unter 2 000 g/mol (**4**) bis 7 000 g/mol (**5**). Das M_n der Polymere **2** und **3** ist mit 4 000 g/mol bzw. 5 000 g/mol etwas geringer als das von **5**, obwohl verhältnismäßig gleich viele oder mehr löslichkeitsvermittelnde Alkylketten vorhanden sind. Die optische Bandlücke (berechnet nach Formel 6) dieser Polymere liegt zwischen 1,95 eV (**5**) und 2,40 eV (**2**, **3**). Polymer **1** und Polymer **5** mit EthylHexyl-Seitenketten wurden elektrochemisch hergestellt. Dabei erreichte Copolymer **5** (mit

EthylHexyl-Seitenketten) ein M_n von 43 000 g/mol und besitzt eine optische Bandlücke von 2,03 eV.^[34,52]

Die Definition von „low-bandgap“ Polymeren, eine Bandlücke unter 2 eV^[3], wird von den meisten dieser Polymere nicht erfüllt. Mit Cyclopentadithiophen (**CPDT**), einem Methylenverbrückten Dithiophen, als Donor-Baustein anstelle von Thiophen können mit Benzothiadiazol als Comonomer geringere Bandlücken erreicht werden.^[27] Wie bereits in *Kapitel 1* erwähnt, ist **PCPDTBT** ein vielversprechendes Copolymer für die Anwendung in organischen Solarzellen. Die Vorteile bei der Verwendung von **PCPDTBT** anstelle von **P3HT** in einer organischen Solarzelle liegen in dem verbesserten Ladungstransport (OFET-Mobilität), der guten Prozessierbarkeit und der passenden Lage der Energieniveaus (s. Abb. 16).^[46] Das LUMO-Energieniveau von **PCPDTBT** liegt signifikant höher als das LUMO-Energieniveau von **C₆₀-PCBM**, so dass der Elektronentransfer von **PCPDTBT** zu **C₆₀-PCBM** begünstigt ist.^[53]

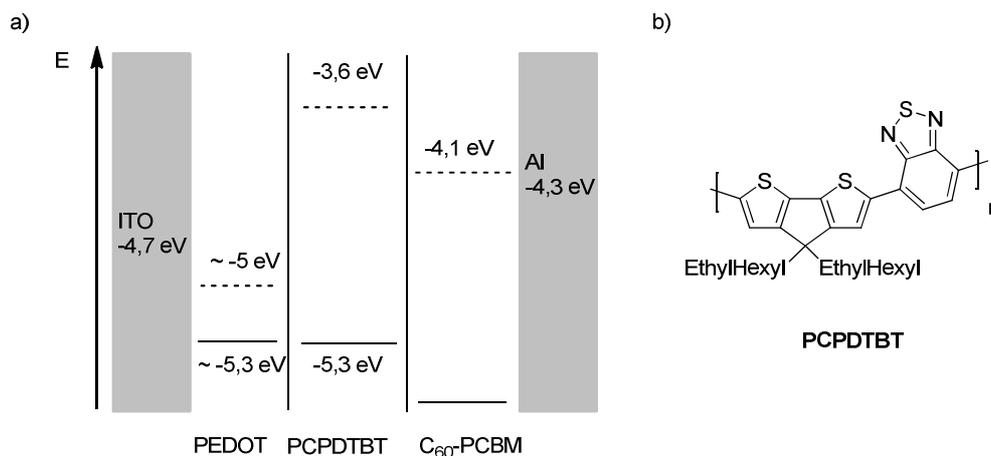


Abb. 16: Energiediagramm für eine PCPDTBT/C₆₀-PCBM-Solarzelle^[46] (a) und Struktur von PCPDTBT (b)

C. J. Brabec *et al.* veröffentlichten 2006 eine Solarzelle mit **PCPDTBT** als Donor- und **C₇₀-PCBM** als Akzeptormaterial mit einem Wirkungsgrad von 3,2 %.^[46] Dabei wurde statt **C₆₀-PCBM** **C₇₀-PCBM** verwendet, weil es durch die erhöhte Absorption im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums die Absorption der Solarzelle erhöht.^[54] Das eingesetzte **PCPDTBT** wurde zuvor über präparative Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) fraktioniert und besitzt ein relativ hohes Molekulargewicht ($M_n = 35\,000$ g/mol, $M_w = 47\,000$ g/mol, elektrochemische Bandlücke = 1,73 eV).

Die Kenngrößen dieser Solarzelle sind vielversprechend ($I_{SC} = 10-11 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 650-700 \text{ mV}$, $FF = 0,47$, $EQE (400 \text{ bis } 800 \text{ nm}) > 25 \%$ (Maximum (38 %) bei etwa 700 nm)), allerdings limitiert der relativ geringe Füllfaktor den Wirkungsgrad auf die erreichten 3,2 %. Durch Optimierung des Systems, vor allem bezüglich der Morphologie der Polymer/Fulleren-Filme, sahen die Autoren ein Potential für Wirkungsgrade über 7 %.^[46]

Auf die Morphologie der Filme haben viele Faktoren Einfluss. Zum einen spielt das Lösungsmittel, aus dem der Film erzeugt wird, eine große Rolle, da sich die Polymerketten während der Dauer des Trocknungsprozesses bewegen und anordnen, zum anderen das Polymer/Fulleren-Verhältnis und die Konzentration der Lösung, aus der die Filme prozessiert werden. Weitere Faktoren sind die chemische Struktur der verwendeten Materialien und die Kontrolle von Phasentrennung und Kristallisationsgrad, etwa induziert durch Tempern. Bei der Verwendung von Fullerenen kann es beim Tempern jedoch zur Ausbildung von großen PCBM-Kristalliten kommen, die die Ordnung des Blends zerstören und den Wirkungsgrad verringern.^[55] Bei PCPDTBT/C₇₀-PCBM-Solarzellen konnte durch Tempern keine Verbesserung der Solarzeleigenschaften erreicht werden, stattdessen konnten A. J. Heeger und G. C. Bazan *et al.* 2007 durch den Einsatz von Additiven fast eine Verdopplung des Wirkungsgrades auf 5,5 % erzielen, mit einem auf 0,55 erhöhten Füllfaktor ($I_{SC} = 16,2 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 620 \text{ mV}$).^[54] Bei Experimenten mit Alkanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln für organische Solarzellen mit **P3HT** beobachteten sie den Einfluss des Alkanthiols auf die Morphologie der P3HT/C₆₀-PCBM-Phase. Bei der Übertragung dieser Beobachtung auf PCPDTBT/C₇₀-PCBM-Solarzellen mit 1,3-Propandithiol, 1,4-Butandithiol, 1,6-Hexandithiol und 1,8-Octandithiol als Additive wurde mit 1,8-Octandithiol das beste Ergebnis erzielt. Das Absorptionsspektrum dieses Films zeigt eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums um 41 nm gegenüber dem Absorptionsmaximum des Films ohne Additivzusatz. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Ordnung der Polymerketten im Film mit einem solchen Additivzusatz größer ist. In der Solarzelle selbst ist 1,8-Octandithiol nicht mehr vorhanden, nach der Trocknung der Filme (10 min Vakuum, Raumtemperatur) konnte kein Additiv mehr nachgewiesen werden.^[54,56]

Zur weiteren Optimierung der PCPDTBT-Solarzellen gibt es verschiedene Ansatzpunkte, die teilweise bereits von einigen Arbeitsgruppen verfolgt werden. Beispielsweise kann die Struktur des Polymers durch den Austausch der EthylHexyl-Seitenketten der CPDT-Einheit gegen andere Ketten (linear oder verzweigt) modifiziert werden. Das analoge Copolymer mit

linearen Octyl-Seitenketten ist in allen Lösungsmitteln nur geringfügig löslich.^[27] Natürlich können auch längere Alkylketten eingebaut werden, wie OctylDodecyl-Seitenketten bei dem in Abb. 17 gezeigten, strukturell leicht abgewandelten Copolymer **6**.^[57]

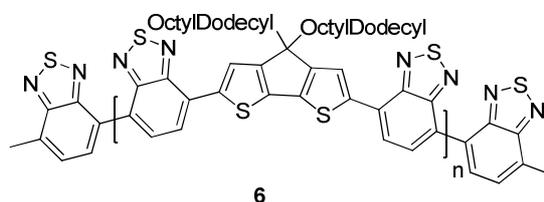
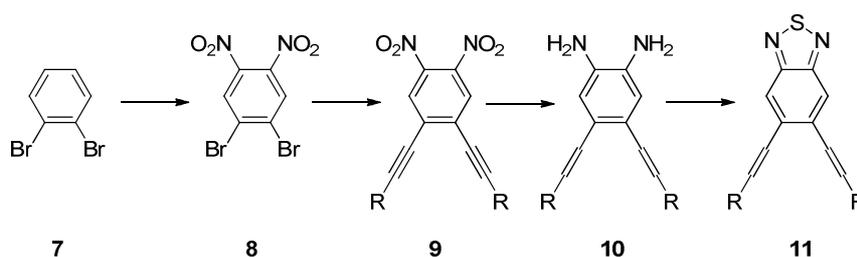


Abb. 17: Verwendung einer CPDT-Einheit mit OctylDodecyl-Ketten^[57]

Ein PCPDTBT-Polymer mit linearen Dodecyl-Ketten am CPDT-Grundgerüst wurde von G. C. Bazan *et al.* synthetisiert.^[58] Nach Soxhlet-Extraktion wurde ein Polymer mit einem relativ hohen Molekulargewicht ($M_n = 44\,000$ g/mol) erhalten, der Wirkungsgrad der BHJ-Solarzelle betrug allerdings nur 2,6 %. Das auf die gleiche Weise hergestellte Polymer mit EthylHexyl-Ketten erreichte dagegen bei identischem Aufbau der Solarzelle einen Wirkungsgrad von 5,0 % ($M_n = 34\,000$ g/mol). Neben dem Austausch der Alkylseitenketten der CPDT-Einheit besteht die Möglichkeit, zusätzliche Alkylketten in die Benzothiadiazol-Einheit einzuführen (s. Schema 1).^[59] Dazu wird die Benzothiadiazol-Einheit ausgehend von 1,2-Dibrombenzol (**7**) über vier Schritte aufgebaut (Nitrierung, Sonogashira-Kupplung, Reduktion, Ringschluss mit Thionylchlorid).



Schema 1: Herstellung von alkyliertem Benzothiadiazol^[59]

Weitere Modifikationen können durch Einführung von Heteroatomen vorgenommen werden. So wurde beispielsweise das Schwefelatom der Benzothiadiazol-Einheit gegen Selen ausgetauscht^[56] oder am Brückenkopf des CPDTs Kohlenstoff durch Silizium ersetzt.^[58] Bei beiden Copolymeren kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des langwelligen

Absorptionsmaximums, mit Copolymeren aus der Sila-CPDT-Einheit wurde ein Wirkungsgrad von 5,9 % erreicht (mit Dodecyl-Seitenketten, $M_n = 22\,000$ g/mol).^[56,58]

Ein anderer Ansatzpunkt sind die verwendeten Elektroden und der Aufbau der Solarzelle. Ein Wirkungsgrad von 6,5 % wurde von A. J. Heeger *et al.* mit einer invertierten Tandem-Solarzelle mit **PCPDTBT** und **P3HT** publiziert ($I_{SC} = 7,8$ mA/cm², $V_{OC} = 1240$ mV, FF = 0,67).^[20] Durch die Kombination von Polymeren mit unterschiedlich großen Bandlücken in einer Tandemsolarzelle können Photonen über einen größeren Wellenlängenbereich absorbiert werden. Da sich bei den Single-Bulk-Heterojunction-Solarzellen gezeigt hat, dass bei PCPDTBT/C₆₀-PCBM-Solarzellen eine Schichtdicke größer als 130 nm negative Auswirkungen auf Kurzschlussstrom, Füllfaktor und damit den Wirkungsgrad hat, bei P3HT/C₇₀-PCBM-Solarzellen der Wirkungsgrad aber bis zu einer Schichtdicke von etwa 200 nm ansteigt, wurde der invertierte Aufbau gewählt. Dabei wird das Polymer mit der kleineren Bandlücke in der vorderen Solarzelle verwendet, deren aktive Schicht dünner ist als die der hinteren Schicht. Das Energieschema des verwendeten Aufbaus ist in Abb. 18 gezeigt.

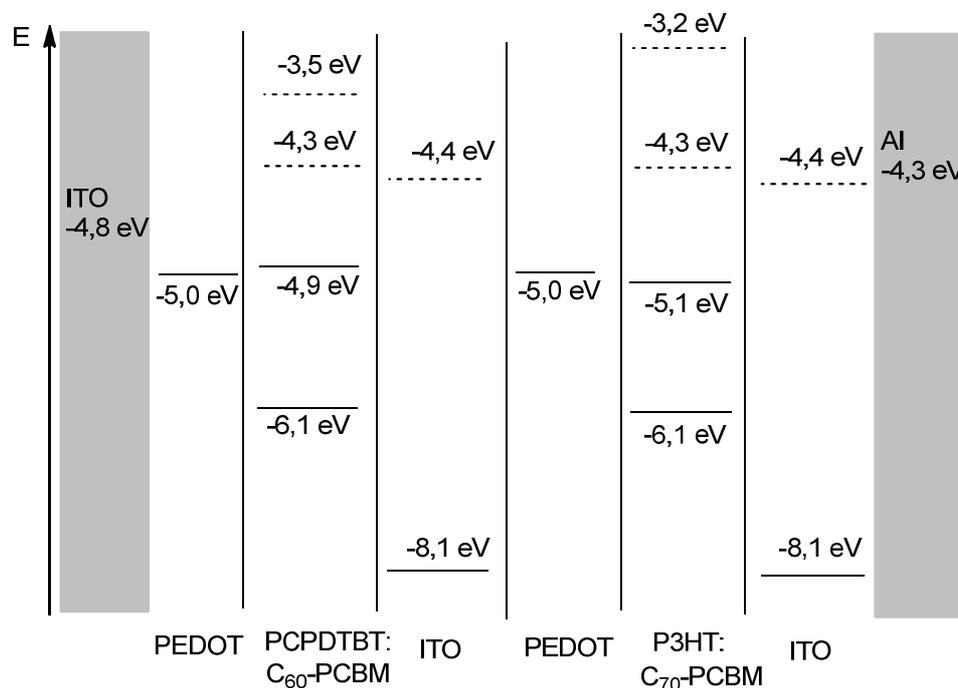


Abb. 18: Energiediagramm der PCPDTBT/P3HT-Tandem-Solarzelle^[20]

Neben dem verwendeten Polymer, dem Aufbau der Solarzelle und den Elektrodenmaterialien kann auch das Akzeptor-Material in der aktiven Schicht der Solarzelle verändert werden. Statt

Fullerene wie **C₆₀-PCBM** und **C₇₀-PCBM** können Nanopartikel verwendet werden. Hybrid-Solarzellen mit **P3HT** und Cadmiumselenid-Nanorods (CdSe-NR, $\eta = 2,6\%$)^[60], Antimonsulfid (Sb₂S₃, $\eta = 5,1\%$)^[61] und Eisendisulfid (FeS₂, $\eta = 0,2\%$)^[62] wurden bereits veröffentlicht. Kupferindiumsulfid-Nanopartikel (CuInS₂, CIS) wurden ebenfalls in Solarzellen verwendet.^[63] **PCPDTBT** wurde mit CdSe-Tetrapods als Akzeptor-Material verwendet und erreichte dabei einen Wirkungsgrad von 3,1 % ($J_{SC} = 10,1 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 678 \text{ mV}$, $FF = 0,51$).^[64]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde **PCPDTBT** für die Optimierung von Solarzellen mit Nanopartikeln und Fullerenen als Donormaterialien hergestellt. Außerdem wurde das Polymer mit zusätzlichen „Thiophenspacern“ synthetisiert (**PCPDTTBTT**, Abb. 19).

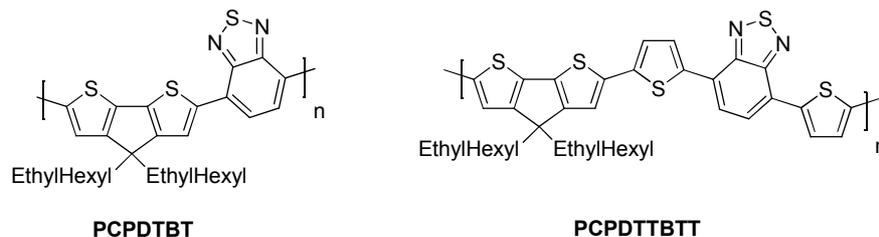
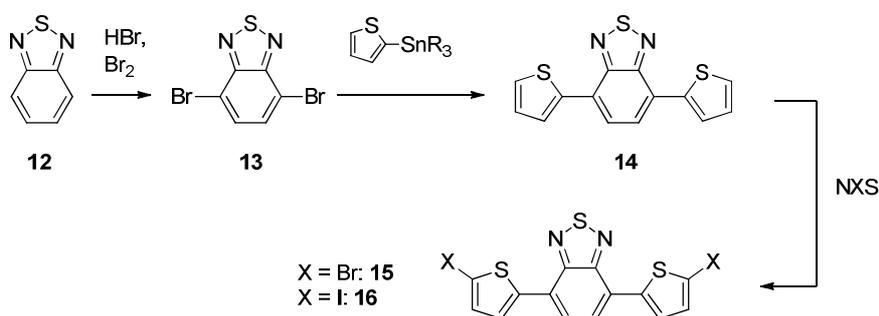


Abb. 19: Strukturen der Zielpolymere PCPDTBT und PCPDTTBTT

Die Einführung der „Thiophenspacer“ zwischen der Donor- (CPDT) und der Akzeptor- (BT) Einheit soll das delokalisierte π -Elektronensystem erweitern und evtl. auftretende sterische Hinderungen minimieren. Außerdem erhofft man sich dadurch eine bathochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums und eine Verkleinerung der Bandlücke.^[35,38,65] **PCPDTTBTT** wurde bereits mit einem Molekulargewicht von $M_n = 13\,000 \text{ g/mol}$ in BHJ-Solarzellen mit C₆₀-PCBM von A. Moulé *et al.* getestet. Dabei wurden Wirkungsgrade bis 2,1 % erreicht.^[66]

2.2 Synthese der Benzothiadiazol-basierten Monomere

Zur Herstellung der Benzothiadiazol-basierten Monomere wurde Benzothiadiazol (**12**) zunächst in 4- und 7-Position dibromiert (**13**, s. Schema 2).^[41] Damit wurde ein erstes Monomer bereits erhalten. Um die „Thiophenspacer“ einzuführen, wurde eine doppelte Kreuzkupplungsreaktion nach Stille mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen durchgeführt.^[32,36,67,68] Zur weiteren Funktionalisierung für Kupplungsreaktionen wurde **14** mit N-Bromsuccinimid (NBS) bzw. N-Iodsuccinimid (NIS) dibromiert bzw. diiodiert (**15** bzw. **16**).



Schema 2: Synthese der Benzothiadiazol-basierten Monomere **13**, **15** und **16**

Für die Bromierung wurde Benzothiadiazol (**12**) in Bromwasserstoff gelöst und elementares Brom bei 60°C zugetropft.^[41] Der beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstandene Niederschlag wurde nacheinander aus viel Methanol und Ethanol umkristallisiert. 4,7-Dibrombenzothiadiazol (**13**) wurde als gelbe Nadeln mit einer Ausbeute von 88 % erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum von 4,7-Dibrombenzothiadiazol (**13**) ist in Abb. 22 zusammen mit dem ¹H-NMR-Spektrum von Benzothiadiazol (**12**) gezeigt. Aufgrund der C₂-Symmetrie sind für die vier Protonen des Benzothiadiazols zwei Signale bei 7,55 und 7,94 ppm zu beobachten, für die verbleibenden zwei Protonen des 4,7-Dibrombenzothiadiazols ein Singulett bei 7,70 ppm. In der massenspektrometrischen Untersuchung (ESI) von 4,7-Dibrombenzothiadiazol (**13**) wurde das Silber-Addukt bei m/z = 402,8 gefunden. Das UV/Vis-Spektrum zeigt ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 356 nm und das Fluoreszenzspektrum ein Emissionsmaximum bei 430 nm (Anregungswellenlänge 300 nm).

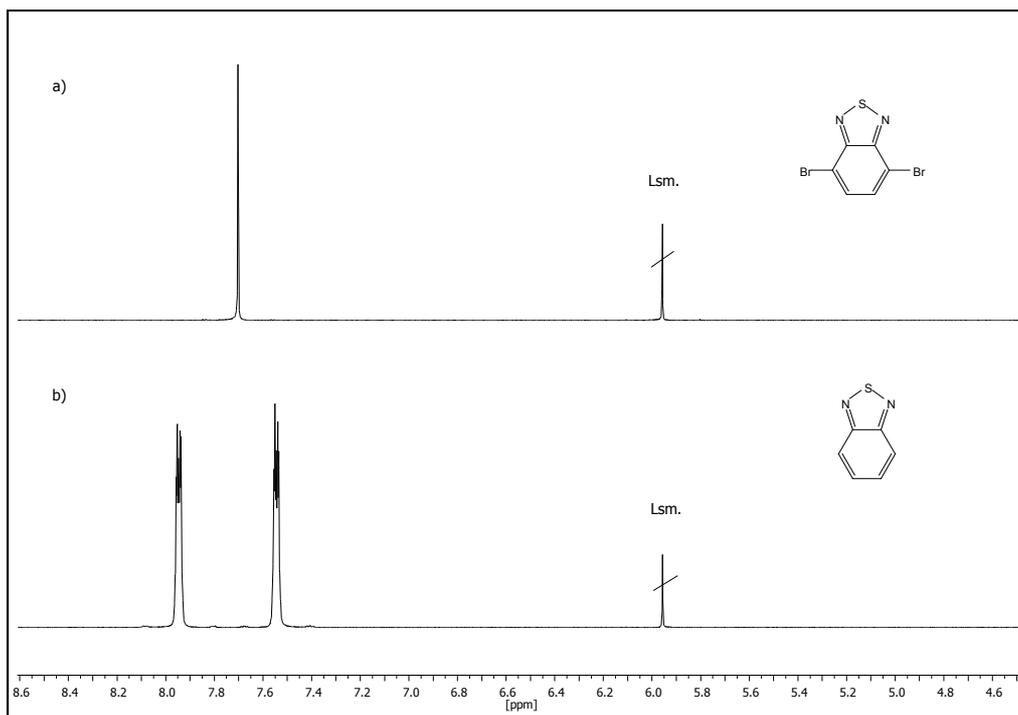


Abb. 20: ^1H -NMR-Spektrum von **13** (a) und **12** (b) in d_2 -Tetrachlorethan

Für die Einführung der „Thiophenspacer“ wurde eine Stille-Kreuzkupplungsreaktion von **13** mit 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator in Tetrahydrofuran durchgeführt.^[32,36] Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Chloroform) und anschließender Umkristallisation aus Hexan wurde 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**14**) als roter Feststoff in einer Ausbeute von 63 % erhalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum (s. Abb. 21) von **14** sind neben dem Singulett der Benzothiadiazol-Protonen bei 7,88 ppm die drei Signale der Thiophen-Protonen (7,23, 7,48 und 8,13 ppm) zu beobachten. Dabei werden diese Signale durch benachbarte Protonen in Dubletts von Dubletts aufgespalten. Das Signal bei 7,23 ppm ist dabei den mittleren Thiophen-Protonen zuzuordnen, da zwei $^3J_{\text{HH}}$ -Kupplungen (5,08 und 3,73 Hz) zu den benachbarten Protonen auftreten. Durch die annähernd gleich großen Kopplungskonstanten ähnelt die Signalstruktur einem Triplett. Bei den beiden anderen Dubletts von Dubletts sind jeweils eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kupplung (5,10 bzw. 3,73 Hz) und eine kleinere $^4J_{\text{HH}}$ -Kupplung (1,05 Hz) zu beobachten.

Die Vergrößerung des π -Elektronensystems durch die Einführung der „Thiophenspacer“ wirkt sich auf die Lage der Absorptions- und Emissionsmaxima aus (s. Abb. 22). Das langwellige Absorptionsmaximum von **14** ist im Vergleich zu **13** um 93 nm bathochrom auf 449 nm

verschoben, beim Fluoreszenzmaximum beträgt die Verschiebung 136 nm ($\lambda_{em,max} = 566$ nm, Anregungswellenlänge 300 nm).

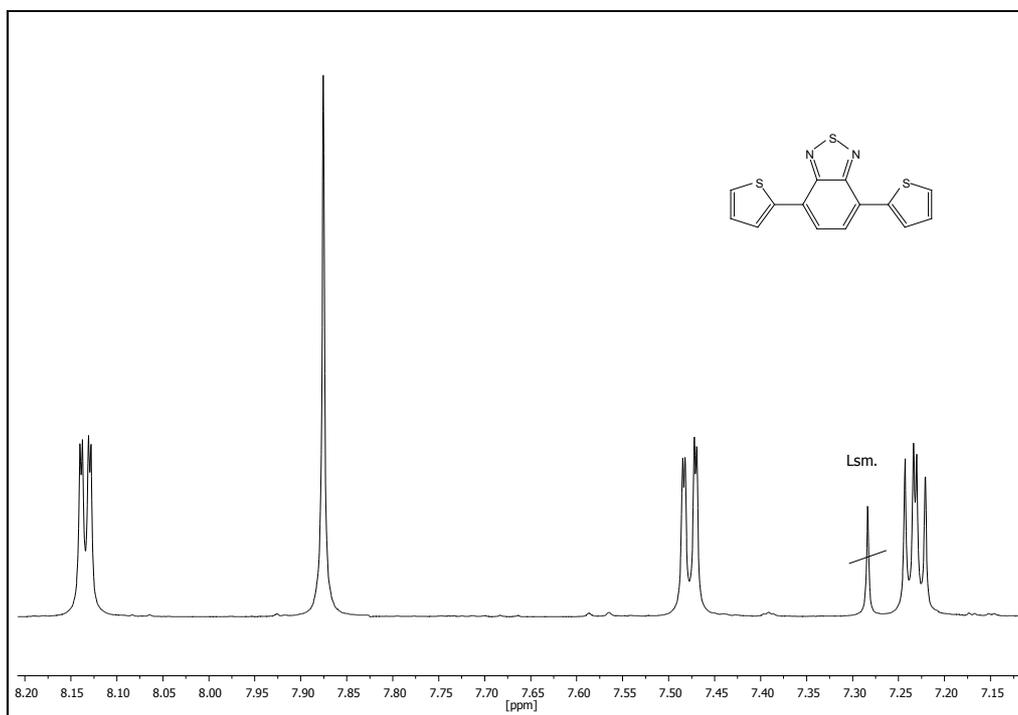


Abb. 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 14 in $d\text{-Cl}_2$

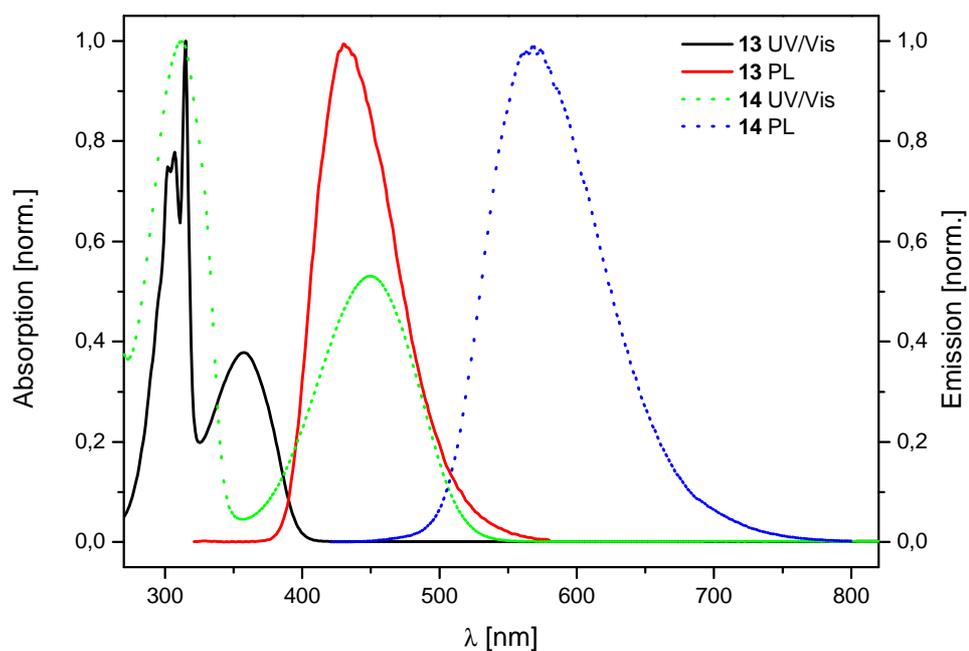


Abb. 22: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren (angeregt bei 300 nm) von 13 und 14 in Chloroform

Die Funktionalisierung für die anschließende Stille-Kreuzkupplungsreaktion zu **PCPDTTBTT** kann durch eine Dibromierung oder Diiodierung erfolgen. Die Halogenierung wurde dabei mit N-Bromsuccinimid bzw. N-Iodsuccinimid durchgeführt. Für die Halogenierungen werden in der Literatur viele verschiedene Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel genannt. In dieser Arbeit wurde N-Bromsuccinimid bei -78°C zu einer Lösung von **14** in Tetrahydrofuran zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt^[69] während die Iodierung in Chloroform mit wenig Essigsäure über Nacht bei 75°C durchgeführt wurde.^[70] Nach Aufarbeitung und Umkristallisation wurde jeweils ein dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 53 % (4,7-Di(5-bromthiophen-2-yl))benzo[c][1,2,5]thiadiazol, **15**) bzw. 95 % (4,7-Di(5-iodthiophen-2-yl))benzo[c][1,2,5]thiadiazol, **16**) erhalten.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt sich der Einfluss der Brom- und Iod-Substituenten auf die Lage der Signale (s. Abb. 23). Bei beiden Verbindungen werden für die Thiophen-Protonen wie erwartet zwei Dubletts beobachtet, die nahezu identische Kopplungskonstanten aufweisen (4,00 Hz (**15**) bzw. 3,91 Hz (**16**)). Die Lage der beiden Dubletts unterscheidet sich jedoch deutlich, sie liegen bei 7,82 und 7,20 ppm bei der dibromierten Verbindung und bei 7,70 und 7,38 ppm bei der diiodierten Verbindung. Die Protonen der Benzothiadiazol-Einheit treten bei beiden Verbindungen bei 7,81 ppm auf.

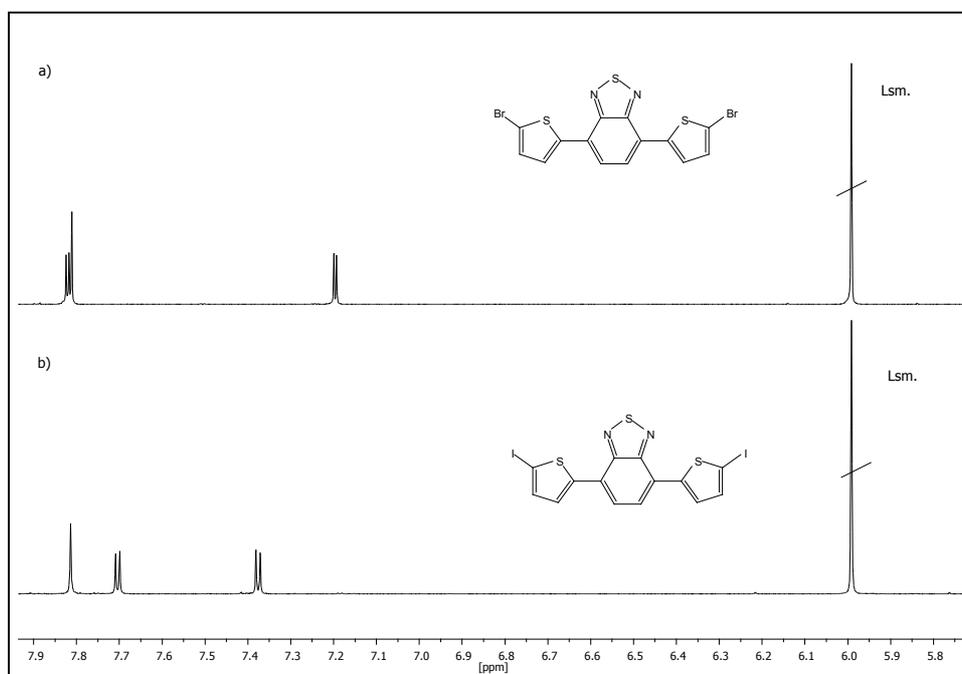
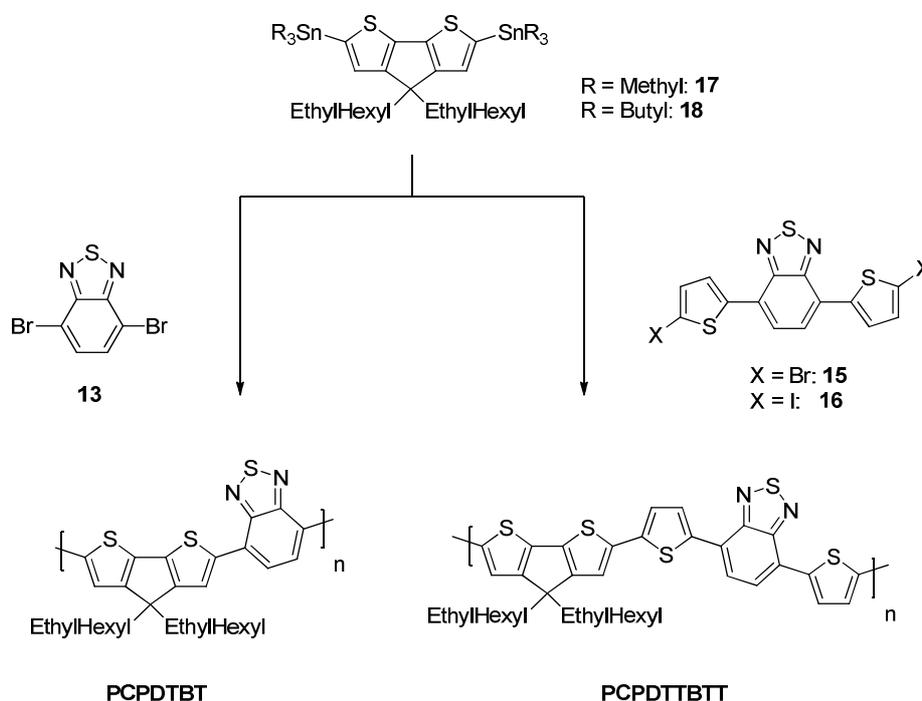


Abb. 23: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **15** (a) und **16** (b) in d_2 -Tetrachlorethan

Die Lage der Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren des dibromierten (**15**) bzw. diiodierten (**16**) 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazols unterscheidet sich dagegen nur wenig. Die langwelligeren Absorptionsmaxima liegen bei 461 nm (**15**) bzw. 464 nm (**16**), die Fluoreszenzmaxima bei 574 nm (**15**) bzw. 583 nm (**16**) (angeregt bei 320 nm).

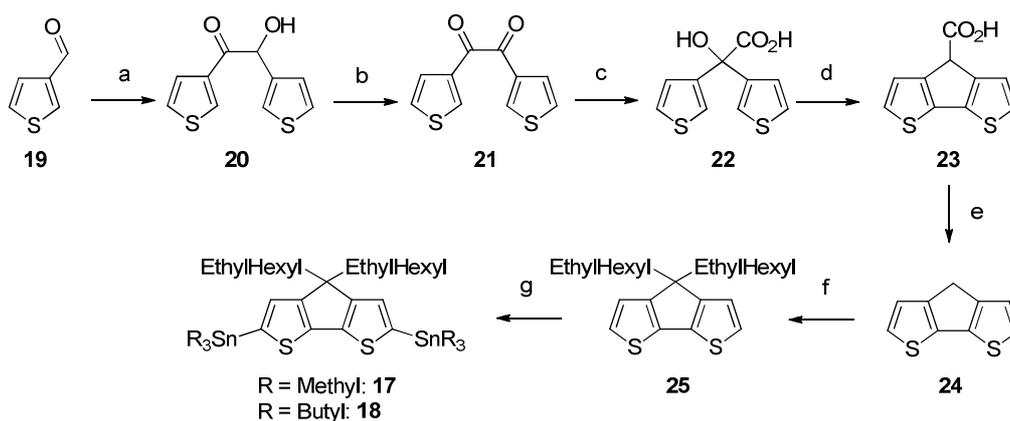
2.3 Synthese und Charakterisierung der Benzothiadiazol-basierten Copolymere

Die Benzothiadiazol-basierten Monomere 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**13**) und das dibromierte bzw. diiodierte 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**15** bzw. **16**) wurden mit distannyltem Cyclopentadithiophen, CPDT, in Kreuzkupplungsreaktionen nach Stille^[27,53] zu den entsprechenden Copolymeren umgesetzt (s. Schema 3). Dabei hat sich bei den für diese Arbeit durchgeführten Reaktionen bei **PCPDTBT** die konventionelle Synthese durch Erhitzen im Ölbad bewährt, während bei der Synthese von **PCPDTTBTT** über die mikrowellenunterstützte Reaktion längere Polymerketten erhalten wurden.



Schema 3: Kreuzkupplungsreaktionen nach Stille zu **PCPDTBT** und **PCPDTTBTT**

Das verwendete Comonomer CPDT wurde nach der literaturbekannten siebenstufigen Synthese hergestellt und mit Trialkylstannylgruppen funktionalisiert (s. Schema 4).^[71]



Schema 4: CPDT-Synthese nach Asawapirom *et al.*^[71]: a) 3-Benzyl-3-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-3-thiazoliumchlorid; b) Kupfersulfat; c) Kaliumhydroxid; d) Aluminiumchlorid; e) Kupfer; f) Kaliumhydroxid; g) 1. Butyllithium, 2. SnR_3Cl

Die Synthesen von **PCPDTBT** und **PCPDTTBTT** wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrmals mit unterschiedlichen Ausbeuten und Molekulargewichten durchgeführt. Die besten Molekulargewichte nach Soxhlet-Extraktion mit $M_n = 19\,700$ g/mol und $M_w = 26\,400$ g/mol in der Chloroform-Fraktion (58 %) wurden für **PCPDTBT** in Toluol mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator bei 110°C (drei Tage) erzielt. Durch präparative GPC-Fraktionierung konnte ein PCPDTBT-Polymer mit einem M_n von $26\,000$ g/mol ($M_w = 30\,000$ g/mol) erhalten werden. Diese hochmolekulare Fraktion ist in Chloroform gut löslich. Mit der Einführung der „Thiophenspacer“ wird das erhaltene Polymer weniger gut löslich. Das höchste Molekulargewicht von **PCPDTTBTT** mit $M_n = 7\,000$ g/mol und $M_w = 15\,000$ g/mol in der Chloroform-Fraktion wurde in einer mikrowellenunterstützten Synthese in Tetrahydrofuran mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator bei 150°C (20 min) erhalten. Der in Chloroform unlösliche Anteil aller durchgeführten PCPDTTBTT-Synthesen wurde vereinigt und mit Dichlorbenzol extrahiert. Dabei wurde hochmolekulares **PCPDTTBTT** mit einem M_n von $24\,000$ g/mol erhalten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PCPDTBT** (s. Abb. 24) zeigt neben den Alkylketten die erwarteten zwei Signale im aromatischen Bereich für die Benzothiadiazol- und CPDT-Protonen (7,83-7,93 ppm und 8,07-8,13 ppm). Bei **PCPDTTBTT** tritt zudem wie erwartet das Multiplett der Thiophen-Protonen (7,17-7,52 ppm) auf. Wie bei Polymeren üblich, sind die Signale stark verbreitert und zeigen kein Aufspaltungsmuster.

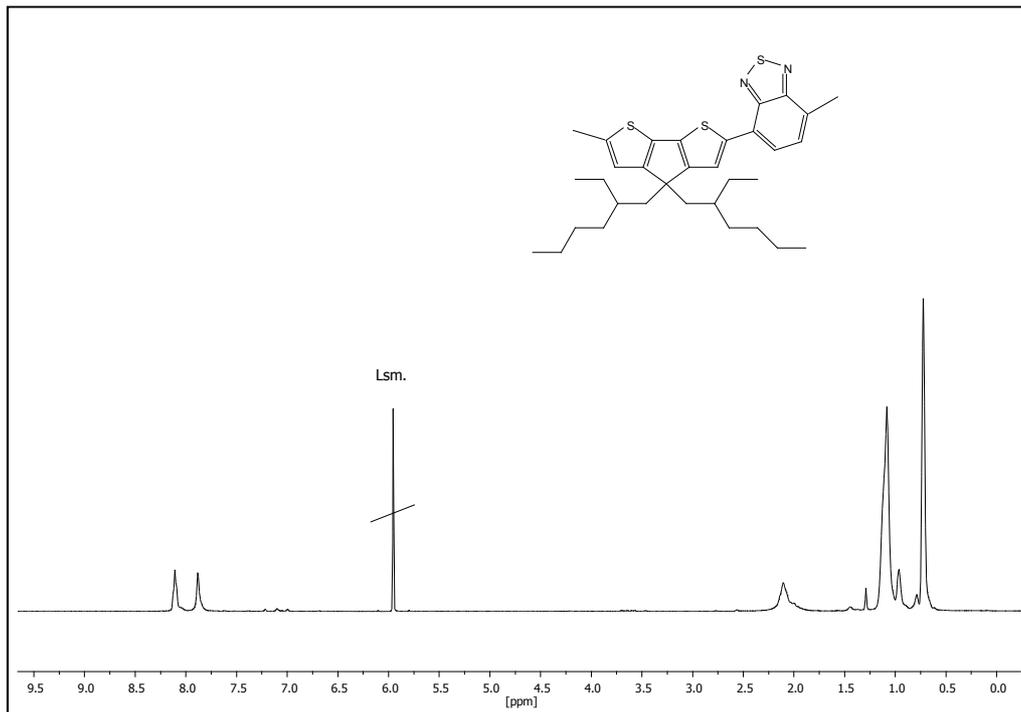


Abb. 24: ¹H-NMR-Spektrum von PCPDTBT in d₂-Tetrachlorethan

Aufgrund der alternierenden Anordnung der Donor- und Akzeptorbausteine kommt es bei Donor-Akzeptor-Copolymeren wie **PCPDTBT** photoinduziert zu einem intramolekularen Ladungstransfer von den Donor- zu den Akzeptoreinheiten („intramolecular charge transfer“, ICT). Auch dadurch werden die optoelektronischen Eigenschaften (Absorption, Lage der HOMO- und LUMO-Energieniveaus, usw.) beeinflusst. Das Absorptionsmaximum wird dabei zu längeren Wellenlängen in den Nah-Infrarot-Bereich verschoben. [72,73]

Für die optischen Eigenschaften spielt die Kettenlänge der Polymere eine große Rolle. In Abb. 25 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der größten hergestellten PCPDTBT-Polymere nach der Soxhlet-Extraktion ($M_n = 19\,700$ g/mol, durchgezogene Kurven) und nach Fraktionierung mittels präparativer GPC ($M_n = 26\,000$ g/mol, gestrichelte Kurven) gezeigt. Die Absorptionsmaxima dieser beiden Polymere in Lösung (Chloroform) liegen ungefähr im gleichen Bereich (730 nm für $M_n = 19\,700$ g/mol, 719 nm für $M_n = 26\,000$ g/mol), während das Filmabsorptionsmaximum des höhermolekularen Polymers deutlich weiter bathochrom verschoben ist als das des Polymers nach der Soxhlet-Extraktion (779 nm im Vergleich zu 749 nm). Die hier vorliegende bathochrome Verschiebung zwischen den Absorptionsmaxima in Lösung und im Film von 60 nm für das höhermolekulare Polymer wurde bereits bei diesem und anderen kettensteifen Polymeren mit starken Wechselwirkungen zwischen den

Polymerketten beobachtet. Dies ist ein Hinweis auf eine zweidimensionale Anordnung der Polymerketten mit einhergehender Ausweitung der Konjugation über zwei Dimensionen.^[46]

Die Lage des Fluoreszenzmaximums in Lösung (Anregungswellenlänge 400 nm) ändert sich dagegen durch die Erhöhung des Molekulargewichts nur minimal. Die optische Bandlücke von **PCPDTBT** wird durch die Erhöhung des Molekulargewichts von $M_n = 19\,700$ g/mol auf 26 000 g/mol von 1,78 eV auf 1,74 eV abgesenkt.

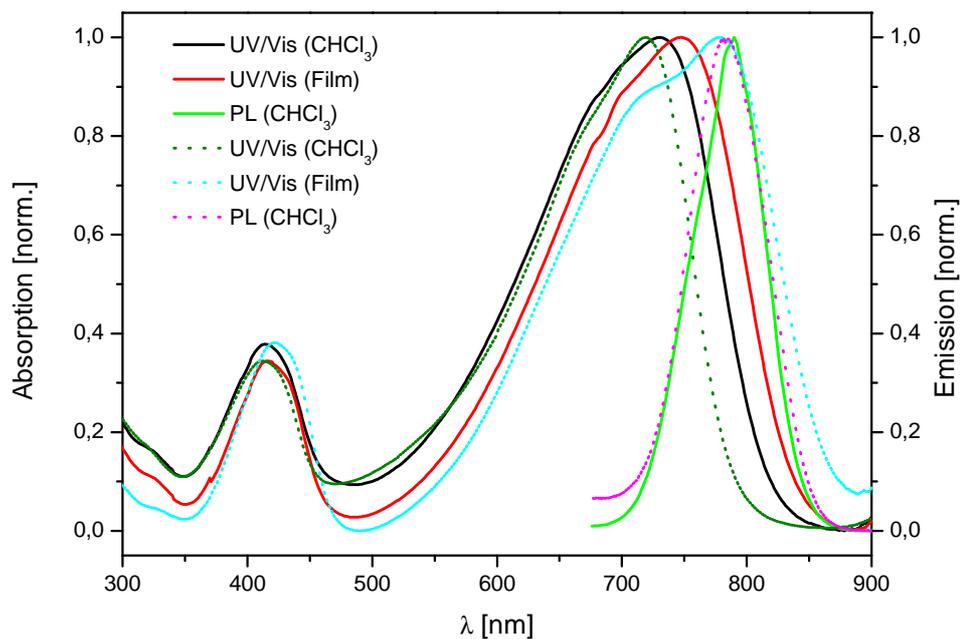


Abb. 25: Absorptions- und Emissionsspektren (angeregt bei 400 nm) von **PCPDTBT** mit $M_n = 19\,700$ g/mol (durchgezogene Kurven) und $M_n = 26\,000$ g/mol (gestrichelte Kurven)

Wie sich die optischen Eigenschaften von **PCPDTBT** bei einem noch größerem Molekulargewicht ändern, kann anhand eines von C. J. Brabec *et al.* untersuchten Polymers mit einem M_n von 35 000 g/mol ($M_w = 47\,000$ g/mol) veranschaulicht werden, das Absorptionsmaxima bei 705 nm in Dichlorbenzol und 775 nm im Film zeigt.^[46] Trotz des höheren Molekulargewichts ist das Absorptionsmaximum nicht weiter zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Größe des π -Systems, ab der die optischen und elektronischen Eigenschaften unabhängig von der Länge der Polymerkette sind, wird als effektive Konjugationslänge bezeichnet.^[74] Die genaue effektive Konjugationslänge wird durch die Synthese von Oligomeren bestimmt, deren optischen Eigenschaften vermessen werden.^[75] Die effektive Konjugationslänge von **PCPDTBT** lässt sich ohne die Synthese von definierten Oligomeren nicht genau bestimmen. Es fällt aber auf, dass sich das Filmabsorptionsmaximum

der hergestellten PCDTBT-Polymere von $M_n = 19\,700$ g/mol (749 nm) zu $M_n = 26\,000$ g/mol (779 nm) deutlich zu höheren Wellenlängen verschiebt, bei einem höheren Molekulargewicht von $M_n = 35\,000$ g/mol (C. Brabec *et al.*) aber keine weitere Verschiebung auftritt (775 nm). Die Zahl der Wiederholungseinheiten der hier betrachteten PCPDTBT-Polymere (berechnet aus dem Zahlenmittel M_n) beträgt 37 (bei $M_n = 19\,700$ g/mol), 49 ($M_n = 26\,000$ g/mol) bzw. 65 ($M_n = 35\,000$ g/mol).

Auch bei **PCPDTTBTT** ist der Einfluss der Kettenlänge auf die optischen Eigenschaften zu erkennen. In Abb. 26 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der Chloroform-Fraktion ($M_n = 7\,000$ g/mol, durchgezogene Kurven) und der Dichlorbenzol-Fraktion ($M_n = 24\,000$ g/mol, gestrichelte Kurven) dargestellt. Das langwellige Absorptionsmaximum in Dichlorbenzol liegt bei beiden Fraktionen bei etwa 625 nm und wird im Film bathochrom verschoben. Diese bathochrome Verschiebung ist bei dem Polymer mit dem höheren Molekulargewicht größer (27 nm statt 12 nm bei $M_n = 7\,000$ g/mol), außerdem ist die Schulter (bei 700 nm) stärker ausgeprägt.

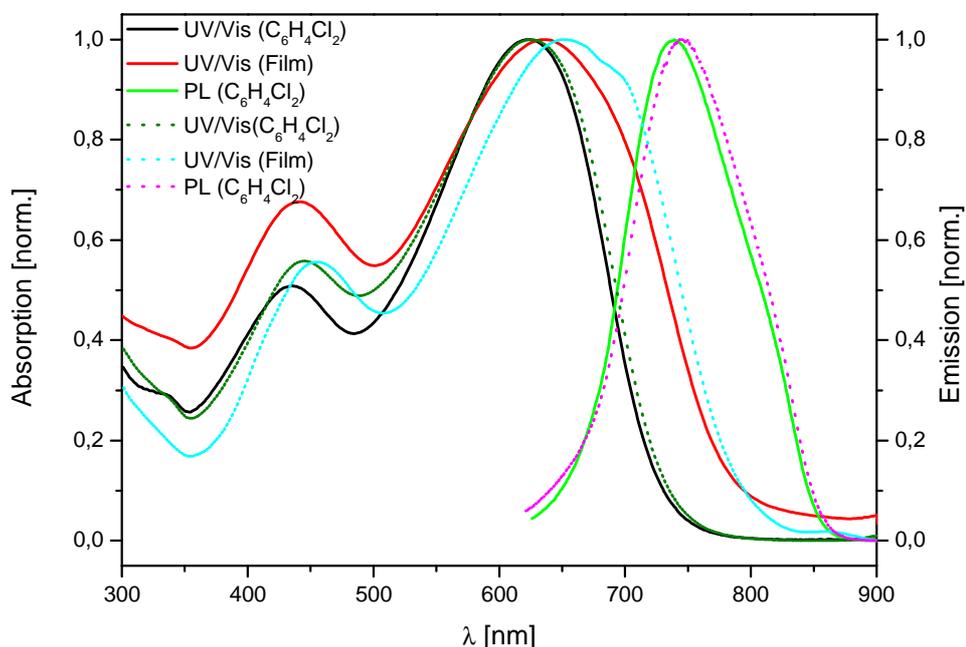


Abb. 26: Absorptions- und Emissionsspektren (angeregt bei 600 nm) von PCPDTTBTT mit $M_n = 7\,000$ g/mol (durchgehende Kurven) und $M_n = 24\,000$ g/mol (gestrichelte Kurven)

Verglichen mit der Lage der Absorptionsmaxima von **PCPDTBT** sind die Maxima von **PCPDTTBTT** nach der Einführung der „Thiophenspacer“ und der damit einhergehenden Erweiterung des konjugierten Systems hypsochrom verschoben. Der ICT-Effekt ist also

weniger stark ausgeprägt als bei **PCPDTBT**. Die hypsochrome Verschiebung ist möglicherweise auf den vergrößerten Abstand zwischen der Akzeptor- (BT) und der Donoreinheit (CPDT) zurückzuführen.

Die Lage der Fluoreszenzmaxima von **PCPDTTBTT** bei einer Anregungswellenlänge von 600 nm ändert sich durch die Erhöhung des Molekulargewichts nur geringfügig von 739 nm ($M_n = 7\,000$ g/mol) auf 746 nm ($M_n = 24\,000$ g/mol). Die optische Bandlücke verringert sich durch die Erhöhung des Molekulargewichts geringfügig von 1,88 eV auf 1,87 eV.

2.4 Solarzellenergebnisse

Die hergestellten Polymere wurden im Rahmen eines BMBF-Projektes mit der Bayer AG, der Universität zu Köln (Arbeitskreis Prof. Meerholz) und dem Freiburger Materialforschungszentrum (Arbeitskreis Dr. habil. Krüger) in Hybrid-Solarzellen mit Cadmiumselenid-Nanopartikeln und in Fulleren-basierten Solarzellen eingesetzt. Wegen der Menge der benötigten Polymere wurden mehrere Chargen hergestellt. Das Molekulargewicht der verwendeten Charge wird daher bei der jeweiligen Anwendung angegeben.

2.4.1 Hybrid-Solarzellen mit Cadmiumselenid-Nanopartikeln

Hybrid-Solarzellen mit **PCPDTBT** als Donor- und Cadmiumselenid-Nanopartikeln (CdSe-NP) als Akzeptormaterialien wurden im Rahmen des BMBF-Projektes NanoPolySol hergestellt und untersucht. Dabei wurden die Cadmiumselenid-Nanopartikel trotz ihrer Toxizität als Modelakzeptoren ausgewählt, da durch bereits etablierte Synthesen verschiedene Strukturen der Nanopartikel, Quantendots (QD, Kugeln) und Nanorods (NR, Stäbchen), einfach und reproduzierbar hergestellt werden können.^[76] Die Reproduzierbarkeit ist wichtig, da durch Änderungen der Struktur und der Größe auch die optischen und elektronischen Eigenschaften (Bandlücke, Lage der Energieniveaus, usw.) beeinflusst werden.

Die Nanopartikel wurden von der Arbeitsgruppe von Dr. habil. Michael Krüger (Freiburger Materialforschungszentrum) und von der Gruppe von Dr. Frank Rauscher (Bayer Technology Services) hergestellt und für die Solarzellenanwendung modifiziert. Die Cadmiumselenid-Nanopartikel können nicht direkt nach der Synthese in Solarzellen verwendet werden, da sich die Liganden, die während der Herstellung benötigt werden, um die Aggregation der

Nanopartikel zu verhindern, in mehreren Schichten um die Nanopartikel anlagern und so isolierend wirken. Die Zahl der Liganden muss daher im Anschluss an die Herstellung der Nanopartikel reduziert werden und/oder diese Liganden durch „passendere“ Substitute ersetzt werden. Der Substitutionsligand sollte sich idealerweise durch thermische Behandlung und/oder im Vakuum von der Oberfläche der Nanopartikel entfernen lassen (Verbesserung der Leitfähigkeit durch einen kürzeren NP-NP- und NP-Polymer-Kontakt) und, wenn er im Film verbleibt, durch eigene π -Elektronensysteme zum Ladungstransport in der Solarzelle beitragen. In den meisten Fällen wird Pyridin als Substitutionsligand verwendet.^[77] Durch die Optimierung des Ligandenaustausch-Prozesses (zusätzliche Behandlung mit Hexansäure) konnte der bis dahin höchste Wirkungsgrad einer Solarzelle mit CdSe-Quantendots (2,1 %, 2011)^[78] mit **PCPDTBT** als Donormaterial ($M_n = 14\,300$ g/mol, $M_w = 21\,700$ g/mol) auf 2,7 % verbessert werden ($V_{OC} = 588$ mV, $I_{SC} = 8,16$ mA/cm², $FF = 0,55$).^[76] Die zum Vergleich hergestellten Solarzellen mit **P3HT** zeigten einen Wirkungsgrad von 2,1 %. Der Vorteil von **PCPDTBT** gegenüber **P3HT** in den CdSe-Hybrid-Solarzellen ist bereits im Absorptionsspektrum zu erkennen (s. Abb.27). Die Absorption der CdSe-Quantendots und **PCPDTBT** ergänzen sich zu einem breiten Absorptionsbereich (300 bis ~ 900 nm).

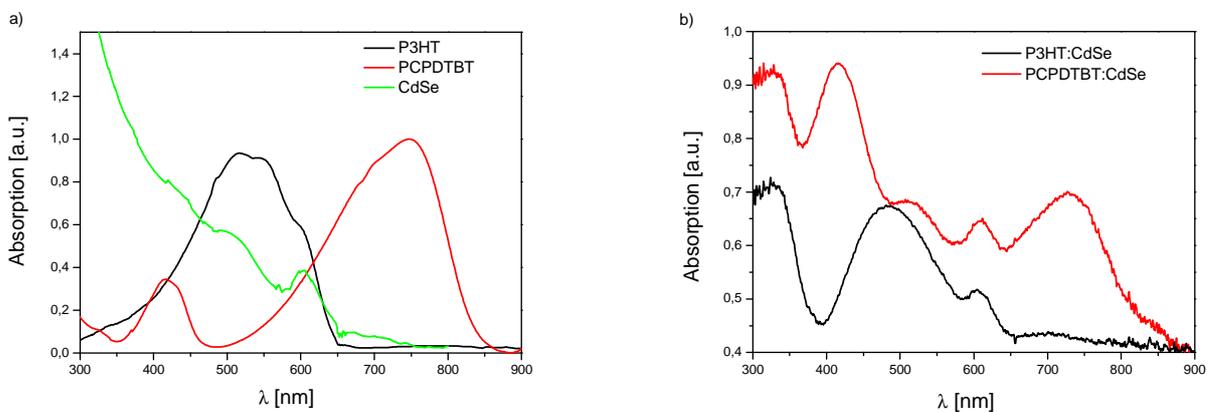


Abb.27: Absorptionsspektren der P3HT-, PCPDTBT- und CdSe-Filme (a) und der Polymer-CdSe-Filme (b)^[76], abgebildet mit freundlicher Genehmigung von Elsevier

Der Wirkungsgrad von CdSe-QD/PCPDTBT-Solarzellen wurde durch eine neu entwickelte Ligandenaustauschmethode verbessert. Dazu wurden die Nanopartikel vor dem eigentlichen Ligandenaustausch in Pyridin (108°C, acht Stunden) mehrmals mit Methanol gewaschen und zwölf Stunden in Hexan gerührt. Nach der thermischen Behandlung der aktiven Schicht konnte der Wirkungsgrad der Solarzellen auf 3,38 % gesteigert werden (**PCPDTBT**: $M_n = 15\,000$ g/mol, $M_w = 22\,000$ g/mol).^[79] Bei den Kenngrößen dieser Solarzelle ($V_{OC} = 670$ mV,

$I_{SC} = 9,9 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,51$, $\eta = 3,38 \%$) fällt besonders die Erhöhung des Kurzschlussstroms auf, die durch die Verringerung der isolierenden Schicht, dem damit geringeren Rekombinationsverlust und dem verbesserten Ladungstransport ermöglicht wird. Eine der besten Solarzellen dieser Untersuchung mit einem Wirkungsgrad von 3,23 % wurde am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) nochmals unabhängig geprüft und die Stabilität der Solarzelleistung über vier Wochen festgestellt (Schutzgasatmosphäre; s. Tabelle 1).

Tag der Messung [#]	I_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [mV]	FF	PCE [%]
1.*	9,9	660	0,50	3,23
4.	10,9	633	0,50	3,14
15.	11,4	629	0,45	3,23
27.	12,1	630	0,45	3,42

Tabelle 1: Stabilitätsuntersuchung der CdSe-QD/PCPDTBT-Solarzellen, [#]nach Herstellung der Solarzelle, *gemessen von Bayer BTS, alle anderen von Fraunhofer ISE^[79], abgebildet mit freundlicher Genehmigung von Elsevier

Von bereits vor dem hier vorgestellten Projekt veröffentlichten Solarzellen mit CdSe-Nanopartikeln war bekannt, dass die Verwendung von Nanorods und Tetrapods im Vergleich zu Quantendots zu besseren Ladungsträgermobilitäten und Wirkungsgraden führen kann.^[76] Durch die Struktur der Nanopartikel (Stäbchen bzw. vier an einem Knotenpunkt verbundene Stäbchen) werden elektrisch leitende „Pfade“ vorgegeben, die bei entsprechender Anordnung auf direktem Weg zur Elektrode führen. Von der Verwendung von CdSe-Tetrapods mit **PCPDTBT** wurde jedoch abgesehen, da die durchgeführte Synthese auf geringe Ansatzgrößen beschränkt ist und größere Mengen der Nanopartikel nicht reproduzierbar hergestellt werden konnten. CdSe-Nanorods dagegen lassen sich kontrolliert herstellen; es wurde jedoch beobachtet, dass sie sich im Film bevorzugt horizontal statt vertikal anordnen und so der Vorteil gegenüber den Quantendots, der „direkte Pfad“ zur Elektrode, nicht mehr gegeben ist.^[80,81] Um die horizontale Anordnung der Nanorods zu verhindern und so die Solarzelleneigenschaften zu verbessern, wurden CdSe-QD/NR-Gemische (s. Abb. 28) als Akzeptormaterialien mit **PCPDTBT** ($M_n = 19\,000 \text{ g/mol}$, $M_w = 26\,000 \text{ g/mol}$) eingesetzt.^[82,83]

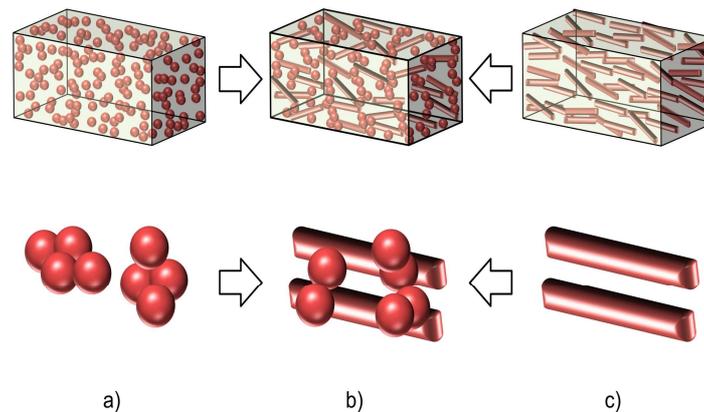


Abb. 28: Schematische Abbildung der Anordnung von CdSe-NP in einer Polymermatrix (a: QD, b: QD und NR, c: NR). Bei der Mischung aus QD und NR werden die besten Wege zu der Elektrode ausgebildet.^[82] Abgebildet mit freundlicher Genehmigung von WILEY-VCH

Dabei konnte ein Wirkungsgrad von 3,64 % erreicht werden ($V_{OC} = 480$ mV, $I_{SC} = 13,86$ mA/cm², FF = 0,51). Die aktive Schicht hatte dabei die folgende Zusammensetzung (Gewichtsverhältnisse): QD/NR/PCPDTBT 27/63/10.^[82]

2.4.2 Solarzellen mit Fulleren-Akzeptoren

Fulleren-basierte Solarzellen mit **PCPDTBT** als Donorkomponente wurden mit unterschiedlichen Solarzellenarchitekturen sowie mit und ohne Zusatz von Additiven hergestellt.

Standard-PCPDTBT/C₇₀-PCBM-Solarzellen und invertierte Solarzellen wurden von Steve Albrecht (Arbeitsgruppe Prof. Dieter Neher, Universität Potsdam) untersucht (**PCPDTBT**: $M_n = 19\,000$ g/mol, $M_w = 26\,000$ g/mol). Bei der Standardsolarzelle befindet sich die aktive Schicht (PCPDTBT:C₇₀-PCBM) zwischen ITO-Glas (beschichtet mit PEDOT:PSS) und der Elektrode (Kalzium oder Aluminium), beim invertierten Aufbau wurden zudem Molybdänoxid als lochselektiver- und Titanoxid als elektronselektiver Kontakt verwendet (s. Abb. 29).

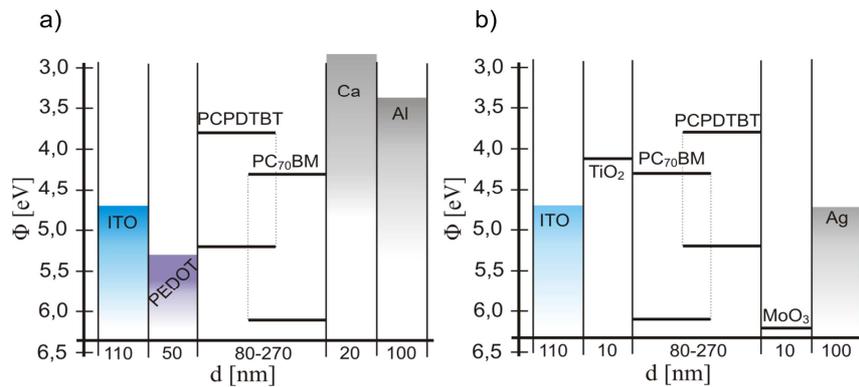


Abb. 29: Schematischer Aufbau der invertierten Solarzelle (a) und der Standardsolarzelle (b). Auf der x-Achse ist jeweils die Schichtdicke der einzelnen Schichten aufgetragen, auf der y-Achse die Lage der Energieniveaus bzw. die Austrittsarbeit.^[84] Abgebildet mit freundlicher Genehmigung von Elsevier

Im Vergleich der Solarzelle mit invertiertem Aufbau mit der Standardsolarzelle wurde für den invertierten Aufbau bei einer Dicke der aktiven Schicht von 100 nm ein um etwa 10 % erhöhter Kurzschlussstrom gefunden. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der invertierten Struktur das zweite Interferenzmaximum des einstrahlenden Lichts, das bei vielen Polymer/Fulleren-Gemischen im Bereich von 200 bis 250 nm liegt, besser mit der Position der aktiven Schicht übereinstimmt als bei dem Standardaufbau, und deshalb die Absorption effizienter und der Kurzschlussstrom höher ist. Bei der Leerlaufspannung, dem Füllfaktor und dem Wirkungsgrad der Solarzellen wurden allerdings mit dem Standardaufbau bessere Ergebnisse erzielt.^[84]

Außerdem untersuchte Steve Albrecht den Einfluss von 1,2-Diiodoctan (DIO, 3 Vol%) als Additiv auf die Eigenschaften von Standard-PCPDTBT/C₇₀-PCBM-Solarzellen (PCPDTBT: $M_n = 17\,000$ g/mol, $M_w = 22\,300$ g/mol). Durch den Zusatz des Additivs wurden sowohl der Kurzschlussstrom als auch der Füllfaktor erhöht und der Wirkungsgrad von 2,6 % (ohne Additiv) auf 4,5 % gesteigert (s. Abb. 30 a). Die Strom-Spannungskennlinien der beleuchteten Solarzellen sind in Abb. 30 b) gezeigt.^[85]

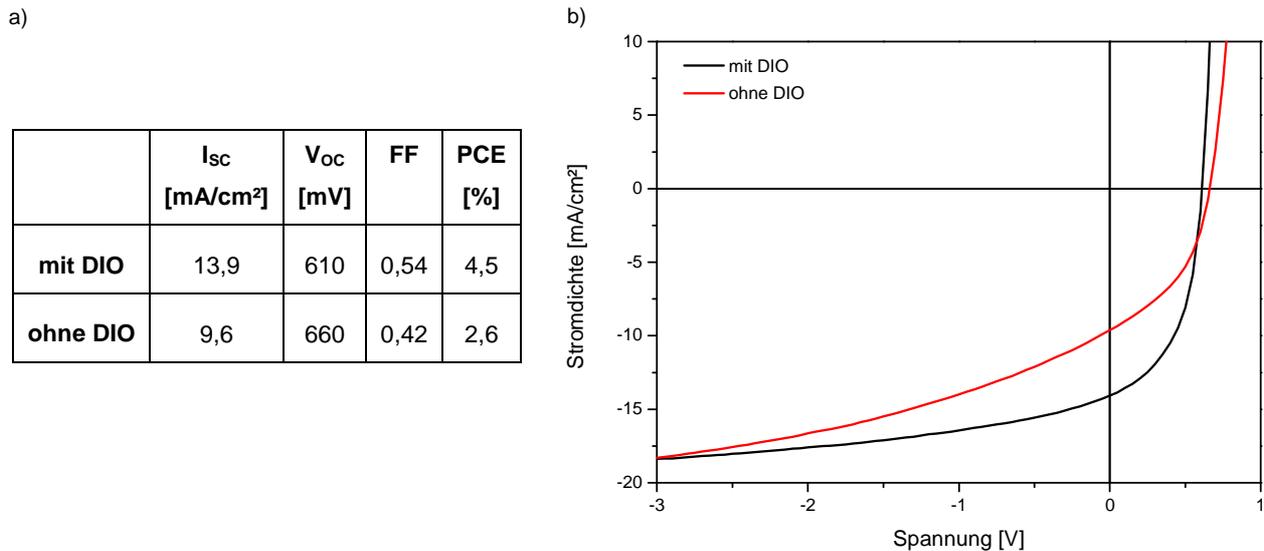


Abb. 30: Eigenschaften der PCPDTBT/C₇₀-PCBM-Solarzellen (a) und Strom-Spannungskennlinien (beleuchtet, b) mit und ohne Zusatz von Diiodoctan (3 Vol%)^[85], abgebildet mit freundlicher Genehmigung von ACS

Die beiden oben beschriebenen Aspekte, Einfluss der Architektur der Solarzelle und die Verwendung von Additiven, wurden von Kirill Zilberberg (Arbeitsgruppe Prof. Thomas Riedl, Bergische Universität Wuppertal) in einer Untersuchung vereint. Mit PCPDTBT/C₇₀-PCBM als aktive Schicht (PCPDTBT: $M_n = 17\,000$ g/mol, $M_w = 24\,000$ g/mol) wurden Standardsolarzellen und Solarzellen mit invertiertem Aufbau unter Zusatz von 1,8-Octandithiol gebaut und untersucht. Der Aufbau der Solarzellen ist in Abb. 31 a) bzw. b) gezeigt. Die Eigenschaften der Standardsolarzellen und der invertierten Solarzellen mit unterschiedlichen 1,8-Octandithiol-Additivanteilen in der Chlorbenzol-Lösung, aus der die Filme mittels Spin-Coating hergestellt wurden, sind in Abb. 31 c) aufgeführt.

Dabei wird deutlich, dass es für die Menge des zugesetzten Additivs ein Optimum gibt; ein größerer Additivanteil wirkt sich negativ auf die Solarzeleigenschaften aus. Bei der Standardarchitektur wird der beste Wirkungsgrad bei einem 1,8-Octandithiol-Anteil von 1,7 % erreicht. Auch der Füllfaktor und der Kurzschlussstrom erreichen die höchsten Werte mit diesem Additivanteil. Dagegen werden bei dem invertierten Aufbau der Solarzelle die besten Ergebnisse ohne Additivzusatz erzielt.

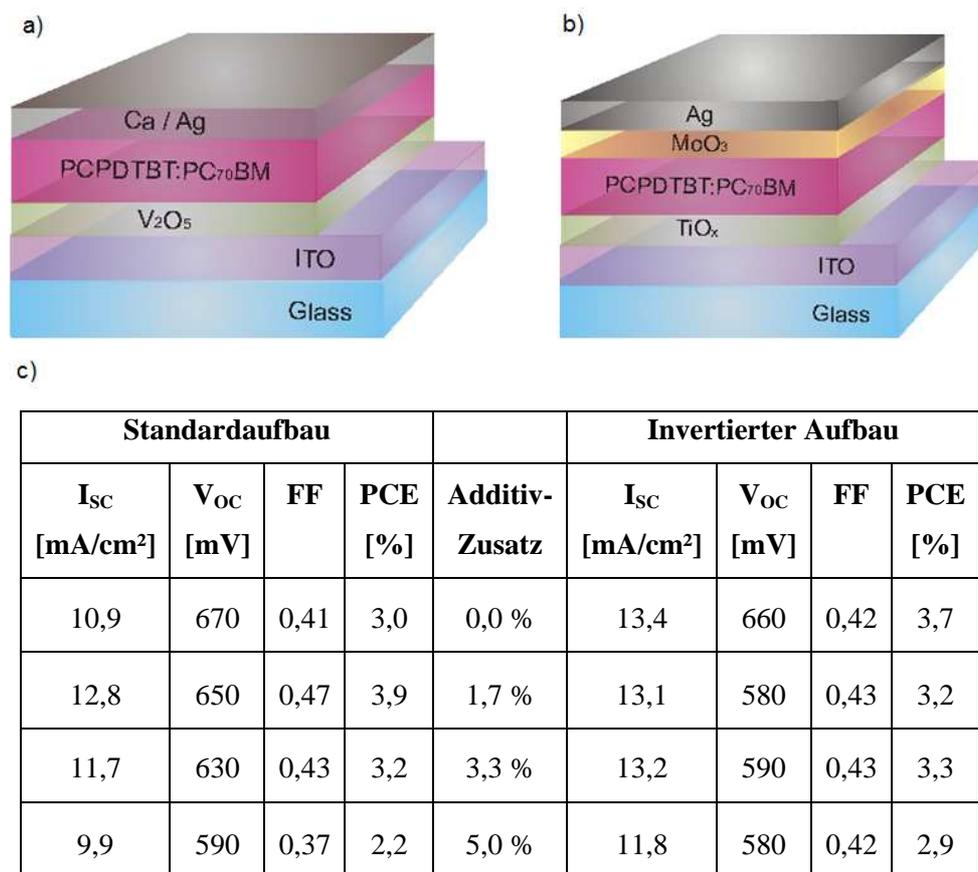


Abb. 31: Schematischer Aufbau der verwendeten Standardsolarzelle (a) und der invertierten Architektur (b) und Eigenschaften der PCPDTBT/C₇₀-PCBM-Solarzellen (PCPDTBT: $M_n = 17\ 000\ g/mol$) mit Standard- (links) und invertiertem Aufbau (rechts) bei unterschiedlichen 1,8-Octandithiol-Anteilen (c) ^[86]

Die Verwendung von **PCPDTBT** mit einem größeren Molekulargewicht ($M_n = 19\ 000\ g/mol$, $M_w = 26\ 000\ g/mol$) ohne Additivzusatz führt bei beiden Architekturen zu einer Erhöhung des Wirkungsgrads (s. Tabelle 2). Das zeigt deutlich den Einfluss der Kettenlänge des Polymers auf die Solarzelleneigenschaften. Der Wirkungsgrad der invertierten Solarzelle ist der beste dieser Messreihe. ^[86]

Aufbau	I _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [mV]	FF	PCE [%]
Standard	12,2	660	0,43	3,5
invertiert	14,4	670	0,45	4,3

Tabelle 2: Eigenschaften der PCPDTBT/C₇₀-PCBM-Solarzellen (PCPDTBT: $M_n = 19\ 000\ g/mol$) ohne Additivzusatz mit verschiedenen Solarzellenarchitekturen ^[86]

PCPDTTBTT wurde ebenfalls als Donormaterial in der aktiven Schicht von organischen Solarzellen mit Fulleren als Akzeptormaterialien eingesetzt und getestet. Solarzellen mit dem hochmolekularen **PCPDTTBTT** ($M_n = 24\,000$ g/mol, $M_w = 88\,000$ g/mol) und C_{70} -PCBM als aktive Schicht wurden von Julia Rauh (Arbeitsgruppe Prof. Vladimir Dyakonov, Julius-Maximilians-Universität Würzburg) untersucht. Die Strom-Spannungskennlinie der ersten PCPDTTBTT/ C_{70} -PCBM Solarzelle ohne jegliche Optimierung ist in Abb. 32 gezeigt, der Wirkungsgrad beträgt 2,17 % ($I_{SC} = 8,3$ mA/cm², $V_{OC} = 590$ mV, FF = 0,44). Damit wurde der von Moulé *et al.* 2008 publizierte Wirkungsgrad von 2,1 % erreicht.^[66]

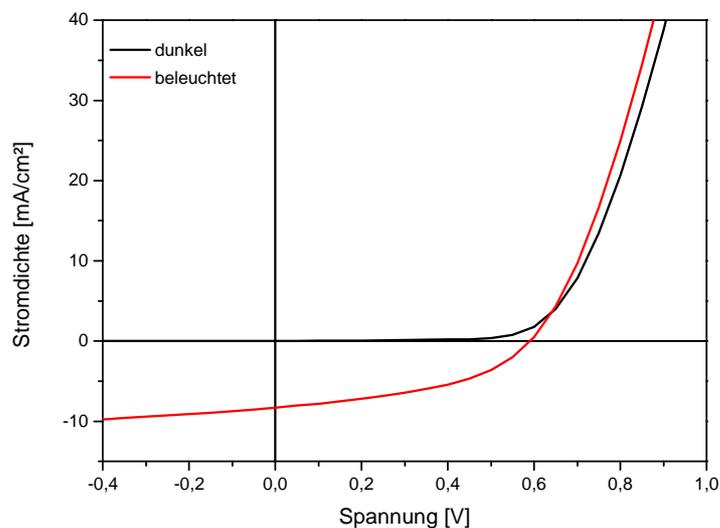


Abb. 32: Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen mit PCPDTTBTT ($M_n = 24\,000$ g/mol) und C_{70} -PCBM. Aufbau der Solarzelle: ITO/PEDOT:PSS (45 nm)/aktive Schicht (70 nm)/Calcium (3 nm)/ Aluminium (120 nm)

Anschließend wurden Optimierungsversuche durchgeführt, um den Wirkungsgrad der Solarzelle weiter zu erhöhen. Im ersten Schritt wurden 1,8-Diiodoctan bzw. 1,8-Dibromoctan (jeweils 3 Vol%) als Additive verwendet. Dieser Zusatz wirkte sich jedoch negativ auf die Solarzeleigenschaften aus, lediglich der Füllfaktor konnte geringfügig verbessert werden. Im nächsten Schritt wurde wie von Moulé *et al.* beschrieben Anisol (5 Vol%) zugesetzt.^[66] Außerdem wurde neben C_{70} -PCBM auch C_{60} -PCBM als Akzeptormaterial in der aktiven Schicht verwendet. Die Solarzellenergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die aktive Schicht dieser Solarzellen ist mit 80 nm etwas höher als die der zuvor beschriebenen Solarzellen.

Verwendetes Fulleren	I_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [mV]	FF	PCE [%]
C₆₀-PCBM	7,82	620	0,42	2,01
C₇₀-PCBM	10,01	620	0,42	2,59

Tabelle 3: Eigenschaften der PCPDTBT/Fulleren-Solarzellen (PCPDTTBTT: $M_n = 24\,000$ g/mol) mit Zusatz von Anisol (5 Vol%)

Auffällig ist der höhere Kurzschlussstrom bei der Verwendung von C₇₀-PCBM während Leerlaufspannung und Füllfaktor identisch sind. Der Unterschied der Solarzellen wird auch im Vergleich der externen Quantenausbeute EQE, die in Abb. 33 gezeigt wird, deutlich. Diese Werte sind allerdings relativ und keine Absolutwerte, da für Absolutwerte eine größere Solarzellenstruktur benötigt wird als die hier verwendete mit 9 mm². Die EQE ist das Verhältnis der Anzahl der in der Solarzelle erzeugten Ladungsträger zu der Anzahl der eingestrahnten Photonen und wird in Abhängigkeit der Wellenlänge bestimmt. Durch den Anteil der Absorption, den C₇₀-PCBM im Gegensatz zu C₆₀-PCBM im sichtbaren Bereich beiträgt, ist auch die EQE dieser Solarzelle besser.

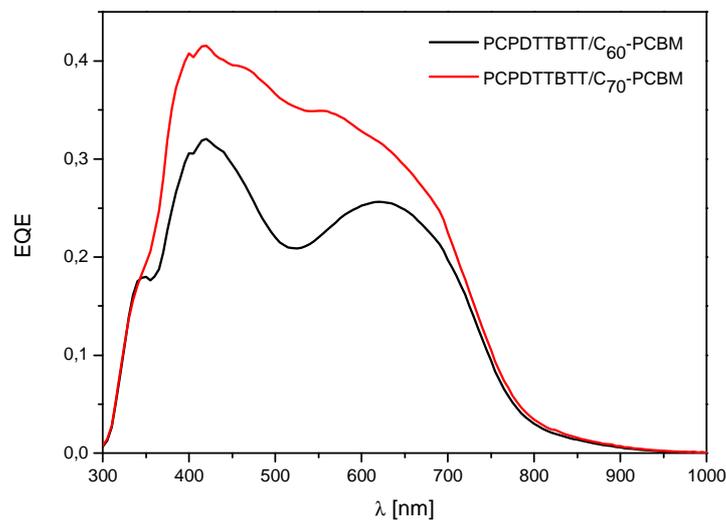


Abb. 33: Relative EQE der PCPDTTBTT-Solarzellen mit C₆₀-PCBM und C₇₀-PCBM

Kapitel 3

Benzobis(thiadiazol)-basierte Copolymere

3.1 Motivation und Zielsetzung

Durch den Erfolg mit den Benzothiadiazol-basierten Polymere wurden strukturell ähnlich aufgebaute polymere Materialien ebenfalls interessant, mit denen die Absorption in den Nah-Infrarot-Bereich (NIR-Bereich) verschoben werden kann. Dazu gehören Bis(benzothiadiazol)^[87] und Benzobis(thiadiazol) (**BBT**)^[34,36,52,88,89] (s. Abb. 34).

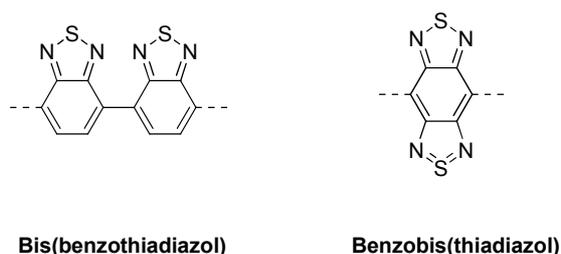


Abb. 34: Benzothiadiazol-verwandte Strukturen

Für die Synthese von „low-bandgap“ Oligomeren und Polymeren ist Benzobis(thiadiazol) besonders gut geeignet. Durch Einführen eines zweiten Thiadiazolrings in die Benzothiadiazolstruktur wird die Bandlücke weiter verkleinert. Benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol (**BBT**, **26**) ist genau wie Benzothiadiazol planar^[36,90] und besitzt durch die höhere Anzahl an elektronegativen Heteroatomen eine größere Akzeptorstärke (s. Abb. 35).^[91]

Das Oligomer aus einer BBT-Einheit und zwei Thiophenen (TBBTT (**27**), s. Abb. 37) ist planar (kurze S-N-Kontakte^[52]) und weist keinen Torsionswinkel auf. Die Überlappung der p-Orbitale ist daher sehr groß.^[36]

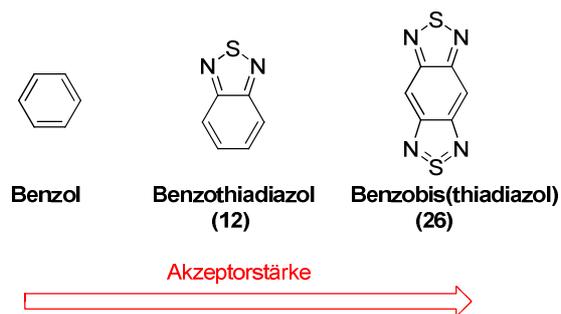


Abb. 35: Zunehmende Akzeptorstärke von Benzol über Benzothiadiazol bis Benzobis(thiadiazol)^[91]

Die chinoide Grenzstruktur des Benzobis(thiadiazol)s, bei der ein zweiter „klassischer“ Thiadiazol-Ring entsteht, hat einen großen Anteil an der elektronischen Gesamtstruktur in entsprechenden konjugierten Polymeren (s. Abb. 36).^[52] Dadurch kann die Bandlücke der Polymere noch weiter verringert werden.^[90-92]

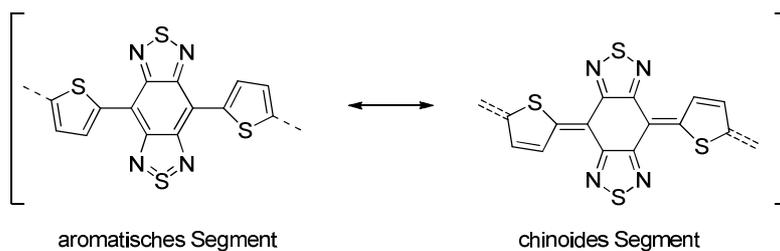


Abb. 36: Aromatische und chinoide Form eines Benzobis(thiadiazol)-Thiophen-Copolymers^[52]

Benzobis(thiadiazol)-basierte Oligomere wie die in Abb. 37 gezeigten Oligomere TBBTT (27), 28 und 29 wurden bereits erfolgreich in OFETs eingesetzt.^[92,93]

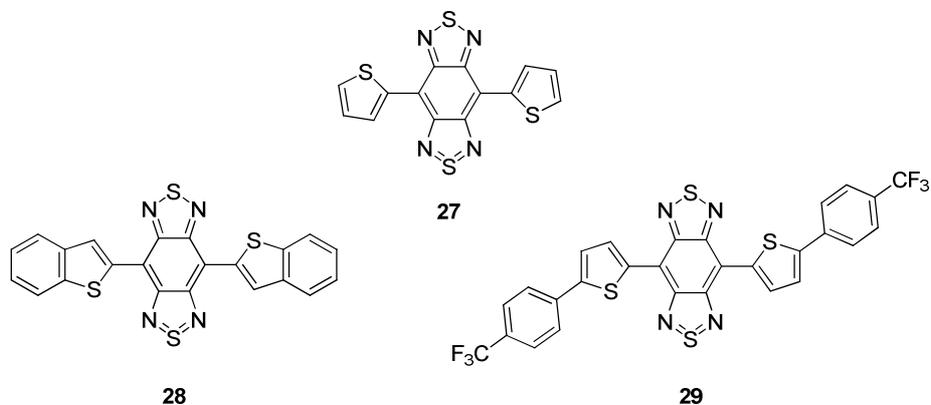


Abb. 37: Beispiele Benzobis(thiadiazol)-basierter Oligomere für OFET-Anwendungen^[92,93]

Die bei Benzobis(thiadiazol)-Verbindungen beobachteten kurzen intermolekularen Abstände^[52,94] führten dabei zu hohen Elektronenmobilitäten größer von $> 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.^[92,93]

Die in *Kapitel 2.1* vorgestellten Copolymere aus Benzothiadiazol- und Thiophen-Einheiten wurden ebenfalls mit Benzobis(thiadiazol) als Baustein synthetisiert (s. Abb. 38).^[34,52] Dabei wurden die Copolymere **31** und **32** (mit R = 3,7,11-Trimethyldodecyl) erstmals von F. C. Krebs *et al.* über Stille-Kreuzkupplungsreaktionen von 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol (**33**) mit distannyliertem und alkyliertem Thiophen bzw. Dithiophen synthetisiert. Es wurden dabei maximale Molekulargewichte von $M_n = 3\,500 \text{ g/mol}$ (**31**) und $M_n = 5\,500 \text{ g/mol}$ (**32**) erreicht. Im Vergleich zu den entsprechenden Benzothiadiazol-Polymeren werden kleinere optische Bandlücken (nach Formel 6) von 0,95 eV (**31**) bzw. 0,97 eV (**32**) abgeschätzt. (Die optischen Bandlücken der entsprechenden Benzothiadiazol-Polymere liegen bei 2,12 (**4**) bzw. 1,95 eV (**5**).^[34])

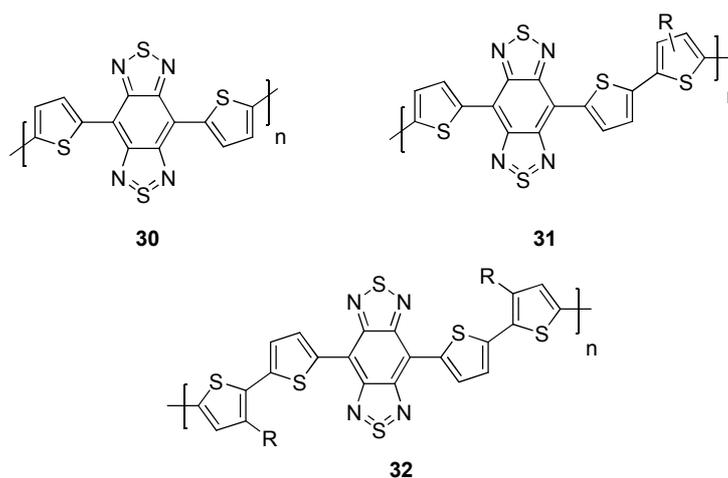


Abb. 38: Beispiele für Benzobis(thiadiazol)-Thiophen-Copolymere^[34,52]

Auch mit anderen Comonomeren wurden Benzobis(thiadiazol)-Polymere aufgebaut, wie beispielsweise das in Abb. 39 gezeigte, elektrochemisch hergestellte Copolymer **34** mit 3,4-Ethylendioxythiophen-Einheiten (EDOT).^[88] Dieses Polymer zeigt ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 974 nm und eine dementsprechend kleine optische Bandlücke ($\sim 0,88 \text{ eV}$). Dabei sind die planaren Benzobis(thiadiazol)- und EDOT-Bausteine gegeneinander verdreht und weisen einen Torsionswinkel von 53° auf.

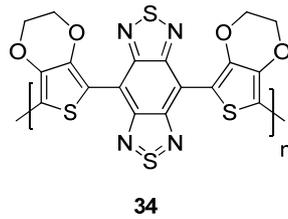


Abb. 39: Beispiel für ein EDOT-Benzobis(thiadiazol)-Copolymer^[88]

In dieser Arbeit wurde die Benzothiadiazol-Einheit der in *Kapitel 2* beschriebenen Benzothiadiazol-CPDT-Polymere gegen Benzobis(thiadiazol) ausgetauscht (s. Abb. 40). Dadurch soll die Bandlücke der erhaltenen CPDT-basierten Polymere nochmals verkleinert werden.

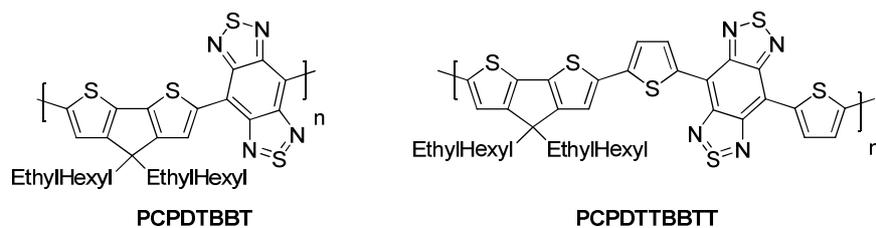
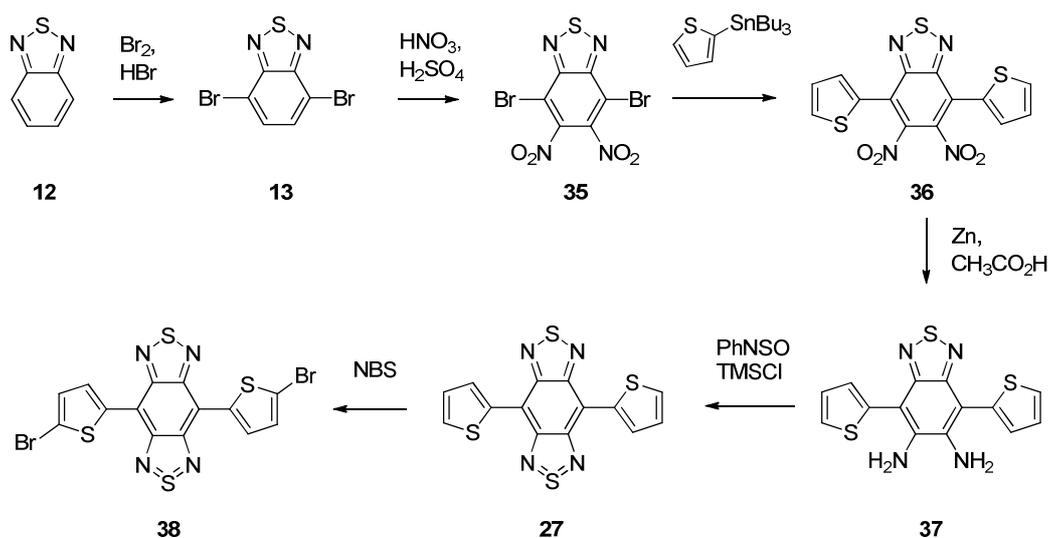


Abb. 40: Strukturen der Zielpolymere PCPDTBBT und PCPDTTBTT

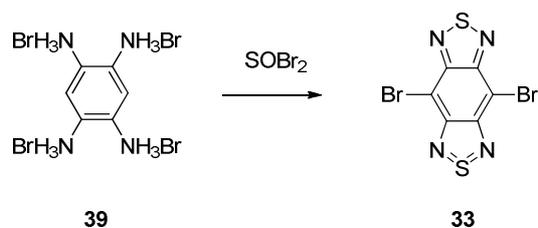
3.2 Synthese der Benzobis(thiadiazol)-basierten Monomere

Bei der Synthese der Benzobis(thiadiazol)-Monomere wurde bis 2010 eine mehrstufige Syntheseroute zur Herstellung des Benzobis(thiadiazol)-Grundkörpers verwendet (s. Schema 5).^[32,36] Dabei wurden die „Thiophenspacer“ häufig zeitig eingeführt, da die Löslichkeit von Benzobis(thiadiazol) sehr schlecht ist und die anschließende Modifizierung dadurch erschwert wird. Die Reinigung des nach dem Ringschluss mit Thionylanilin und Chlortrimethylsilan erhaltenen Produktes durch eine Sublimation bei 300°C/0,05 Torr über mehrere Tage^[36] ist dabei besonders zeit- und energieintensiv.



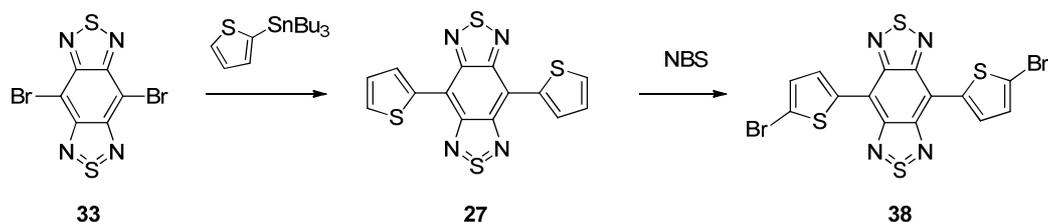
Scheme 5: Mehrstufige Syntheseroute zur Benzobis(thiadiazol)-Einheit^[32,36]

Die von A. C. Grimsdale *et al.* 2010 veröffentlichte „One-Pot“-Synthese (s. Schema 6), mit der in einem Schritt dihalogeniertes Benzobis(thiadiazol) hergestellt werden kann, verkürzt den Syntheseaufwand erheblich.^[95] Dabei kann ausgehend vom Tetrahydrobromid oder Tetrahydrochlorid des Tetraaminobenzols (TAB, **39**) mit Thionylbromid oder -chlorid die dibromierte bzw. dichlorierte Verbindung in einer Stufe hergestellt werden.



Scheme 6: „One-Pot“-Synthese zu 4,8-Dibrombenzobis(thiadiazol) (**33**)^[95]

Mit 4,8-Dibrombenzobis(thiadiazol) (**33**) liegt das Monomer für die erste Stille-Kreuzkupplungsreaktion mit CPDT vor. Für das zweite Monomer wurden, ebenfalls über eine Stille-Kupplungsreaktion, „Thiophenspacer“ eingeführt und **27** anschließend mit N-Bromsuccinimid bromiert (s. Schema 7).



Schema 7: Syntheseroute zu 4,7-Bis(5-bromthienyl)benzobis(thiadiazol) (**38**)

Bei der Herstellung von dihalogeniertem BBT ist die Reaktion des Tetrahydrobromids TABs (von Trylead Chemical Technology Co.) mit Thionylbromid am besten geeignet. Thionylbromid wurde bei 0°C zum Tetrahydrobromid TAB (**39**) (gelöst in Chloroform/Pyridin) zugegeben und anschließend 24 Stunden bei 80°C gerührt, um 4,8-Dibrombenzobis(thiadiazol) (**33**) zu erhalten. Anstelle der in der Literatur beschriebenen säulenchromatographischen Reinigung, die aufgrund der schlechten Löslichkeit zu einem großen Masseverlust führte, wurde die Reaktionslösung in kaltem Methanol gefällt, der entstandene Niederschlag mit reichlich verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und über Nacht in Ethanol gerührt. Das in Ethanol lösliche Edukt wird dabei von dem unlöslichen Produkt getrennt. Das Produkt wurde als dunkelvioletter Feststoff in einer Ausbeute von 57 % erhalten.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** wurden erwartungsgemäß keine Protonen gefunden. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt bei 102,3 ppm das Signal der vier Kohlenstoffatome mit ankondensierten Thiadiazol-Ringen und bei 153,2 ppm das Signal der zwei Kohlenstoffatome mit Bromsubstituenten. Neben dem korrekten Massepeak der massenspektrometrischen Untersuchung zeigt auch die Elementaranalyse eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Im UV/Vis-Spektrum (s. Abb. 41) zeigt **33** eine im Vergleich zum dibromierten Benzothiadiazol (**13**) um 166 nm bathochrom verschobene langwellige Absorptionsbande mit einem Maximum bei 522 nm. Auch das Fluoreszenzmaximum (594 nm) ist um 164 nm bathochrom verschoben.

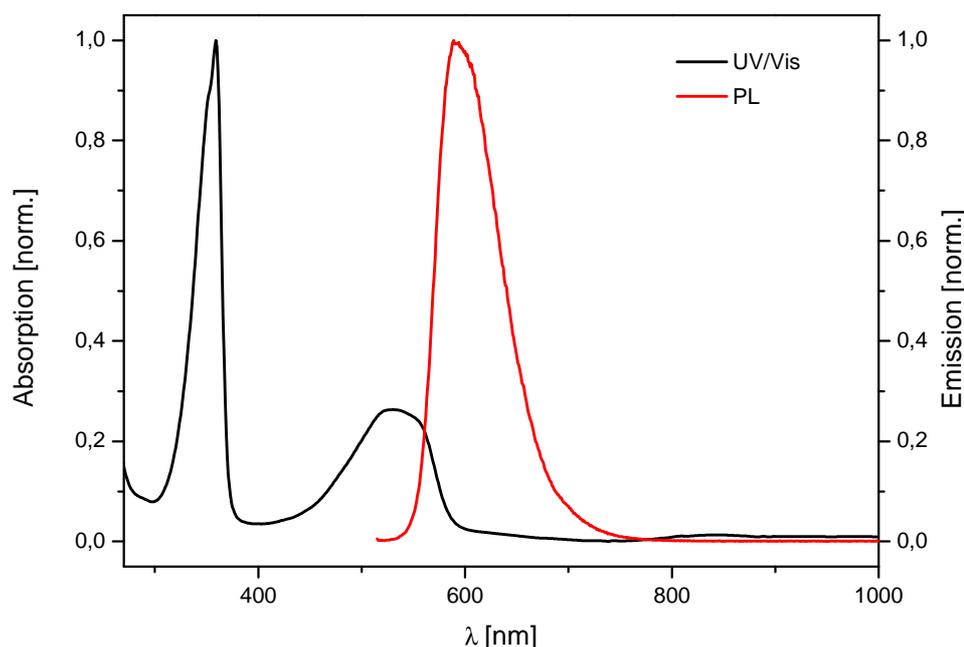


Abb. 41: Absorptions- und Emissionsspektrum (angeregt bei 510 nm) von **33** in Chloroform

Die Einführung der „Thiophenspacer“ zu 4,8-Di(2-thienyl)benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol (**27**) wurde wegen der schlechten Löslichkeit des Edukts in Dioxan bei 105°C über mehrere Tage durchgeführt.^[95] Auch bei dieser Synthese wurde die in der Literatur beschriebene säulenchromatographische Reinigung wegen hoher Ausbeuteverluste nicht durchgeführt. Stattdessen wurde der aus der Reaktionslösung in kaltem Methanol ausgefallene Niederschlag mit reichlich Methanol gewaschen und anschließend über eine Soxhlet-Extraktion mit Chloroform gereinigt. Es wurde ein schwarz-blauer Feststoff mit einer Ausbeute von 48 % erhalten.

Die NMR-Spektren von **27** wurden in d-Dichlorbenzol bei 100°C gemessen. Trotzdem konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden neben den Produkt-Signalen, einem Pseudo-Triplett der mittleren Thiophen-Protonen bei 7,25 ppm und zwei Dubletts bei 7,52 und 8,95 ppm, zwei weitere Signale bei 7,62 (Integral: 1H) und 9,09 ppm (Integral: 2H) beobachtet. Bei der massenspektrometrischen Analyse (APLI) wurde der erwartete Molekülpeak (m/z = 357,9) gefunden. Daher wurden die Kristalle trotz der im NMR-Spektrum beobachteten Verunreinigung für die Bromierung eingesetzt.

Durch die Einführung der „Thiophenspacer“ und dem dadurch vergrößerten π-Elektronensystem wurden die Absorptions- und Emissionsmaxima (702 bzw. 811 nm) im

Vergleich zum Benzobis(thiadiazol) noch einmal deutlich um 180 bzw. 220 nm bathochrom verschoben (s. Abb. 42).

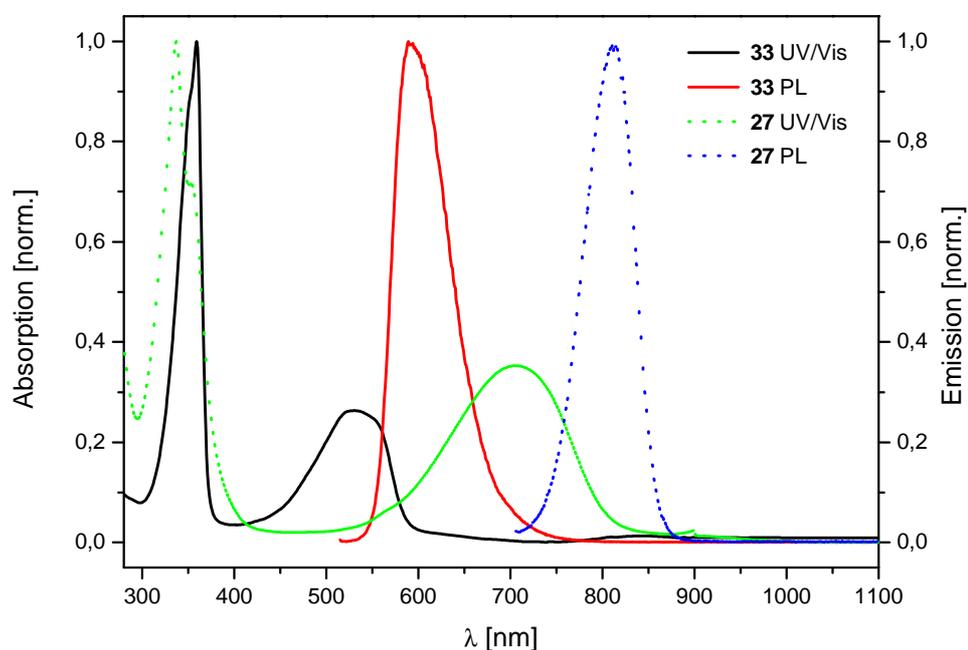


Abb. 42: Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von **33** (angeregt bei 510 nm) und **27** (695 nm) in Chloroform

Bei der anschließenden Bromierung zu 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]-bis[1,2,5]thiadiazol (**38**) musste die schlechte Löslichkeit von 4,8-Di(2-thienyl)benzobis(thiadiazol) (**27**) berücksichtigt werden. Dazu wurde **27** zunächst zwei Stunden in viel Chloroform (~400 mL/0,5 g) unter Rückfluss erhitzt bevor bei Raumtemperatur N-Bromsuccinimid in einer Chloroform/Essigsäure-Lösung zugegeben wurde.^[34] Der entstandene Niederschlag wurde nach der Reaktion aus Dimethylformamid umkristallisiert; es wurden 49 % eines dunkelgrünen Feststoffes erhalten.

Die NMR-Spektren von **38** wurden in d-Dichlorbenzol bei 100°C aufgenommen (s. Abb. 43). Neben den Lösungsmittelsignalen (6,90 und 7,18 ppm) sind die zwei erwarteten Dubletts der Thiophen-Protonen bei 7,14 und 8,70 ppm mit $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 4,18 Hz zu erkennen. Außerdem werden kleine Dubletts bei 7,53 und 8,94 ppm beobachtet. Diese sind einem Nebenprodukt mit nur einem Thiophenring zuzuordnen, der ebenfalls bromiert wurde. Durch die bessere Löslichkeit dieses Moleküls bei der Hochtemperatur-Messung wird ein höherer relativer Anteil in der Mischung vorgetäuscht. Das FD-Massenspektrum zeigt jedoch nur ein relatives Verhältnis von 100:1. Das Monomer wurde deshalb ohne weitere Reinigung verwendet.

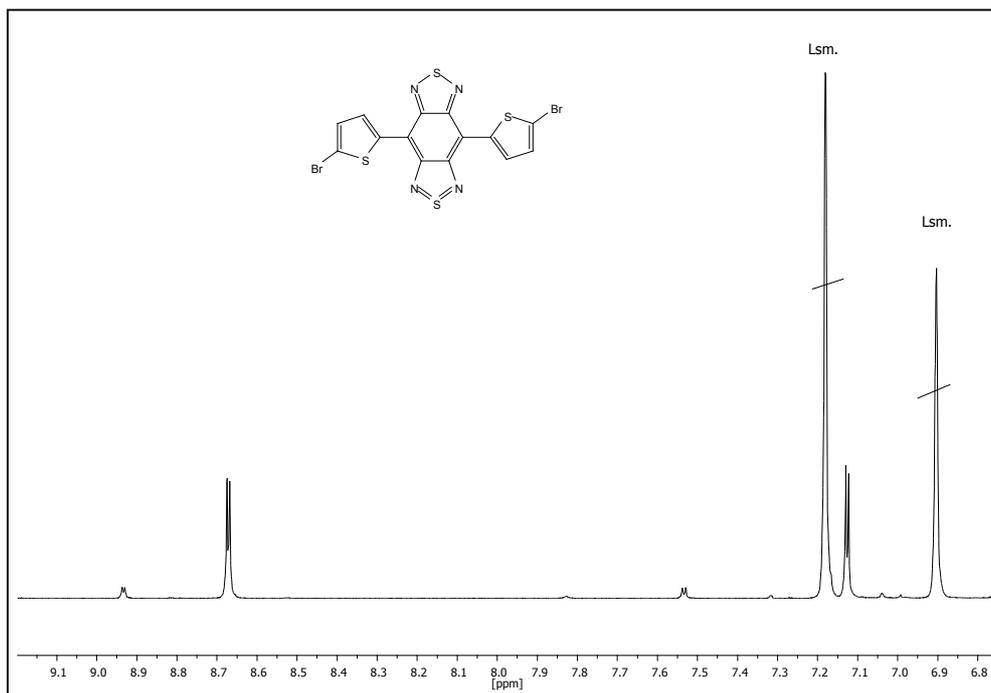


Abb. 43: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **38** in d_4 -Dichlorbenzol

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung wurde die erwartete Aufspaltung durch die Bromisotope ^{79}Br und ^{81}Br ($m/z = 513,8, 515,8, 517,8$) gefunden.

Im UV/Vis-Spektrum von **38** wird das langwellige Absorptionsmaximum bei 729 nm beobachtet (s. Abb. 44). Das Emissionsmaximum liegt bei einer Anregungswellenlänge von 720 nm bei 821 nm.

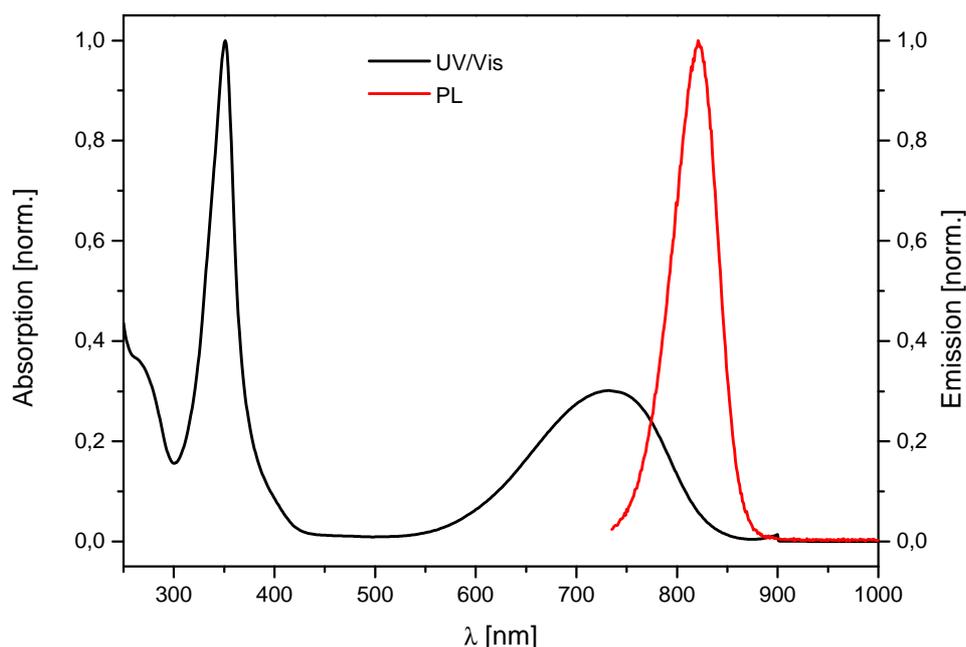


Abb. 44: Absorptions- und Emissionsspektrum (angeregt bei 720 nm) von 38 in Chloroform

3.3 Synthese und Charakterisierung der Benzobis(thiadiazol)-basierten Copolymere

Die Synthese der Benzobis(thiadiazol)-basierten Polymere wurde analog zu der der Benzothiadiazol-Copolymere über Stille-Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt (s. Schema 8). Dabei wurde **PCPDTBBT** konventionell durch Erhitzen im Ölbad hergestellt, **PCPDTTBTT** dagegen mikrowellenunterstützt.

Das M_n des in der Dichlormethan-Fraktion erhaltenen **PCPDTBBT** (15 %) betrug 6 000 g/mol ($M_w = 18\,000$ g/mol), in der Chloroform-Fraktion 10 000 g/mol ($M_w = 47\,000$ g/mol). Das entspricht 17 Wiederholungseinheiten (Chloroform-Fraktion). Das in der Chloroform-Fraktion erhaltene **PCPDTTBTT** (12 %) besitzt ein M_n von 2 000 g/mol ($M_w = 2\,500$ g/mol), in der Dichlorbenzol-Fraktion (19 %) 3 000 g/mol ($M_w = 4\,000$ g/mol). Damit ist die Kettenlänge von **PCPDTTBTT** erheblich kleiner (vier Wiederholungseinheiten). Dabei wurden im Laufe dieser Arbeit die Synthesebedingungen für **PCPDTTBTT** angepasst. Durch die Verwendung eines Toluol/Dimethylformamid-Gemisches (4/1) anstelle von Toluol wurde eine höhere Ausbeute erreicht.

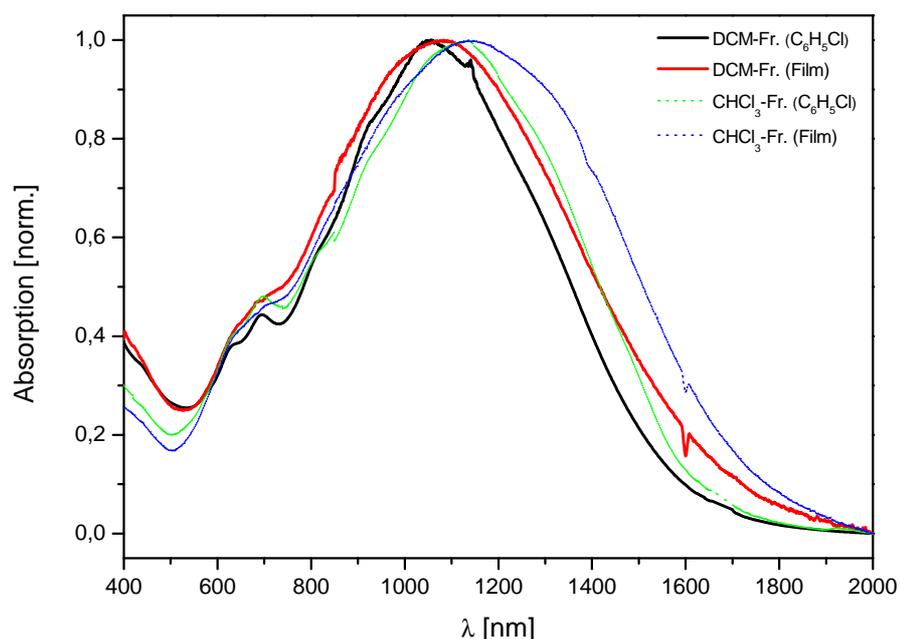


Abb. 45: Absorptionsspektren der Dichlormethan- und Chloroform-Fraktion von PCPDTBBT

Die Fluoreszenz der Benzobis(thiadiazol)-basierten Polymere konnte nicht untersucht werden, da Emissionen über 1000 nm auf dem zur Verfügung stehenden Gerät nicht gemessen werden konnten.

Die Absorptionsspektren der Chloroform- und Chlorbenzol-Fraktion von **PCPDTTBBTT** in Lösung und im Film sind in Abb. 46 gezeigt. Im Vergleich von **PCPDTBBT** zu **PCPDTTBBTT** tritt durch die Einführung der „Thiophenspacer“ und dem damit vergrößerten Abstand zwischen der BBT- und der CPDT-Einheit ebenso wie beim Übergang von **PCPDTBT** zu **PCPDTTBBTT** eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf (im Film: 1153 zu 955 nm). Außerdem fällt auf, dass sich die Absorptionsmaxima von **PCPDTTBBTT** mit steigendem Molekulargewicht in einem Medium bathochrom verschieben (in Dichlorbenzol von 1067 auf 1092 nm, im Film von 955 auf 994 nm), die Absorptionsmaxima in Lösung aber bei höheren Wellenlängen liegen als im Film. Die optische Bandlücke wurde aus der Filmabsorption der Chlorbenzol-Fraktion mit 1,20 eV abgeschätzt.

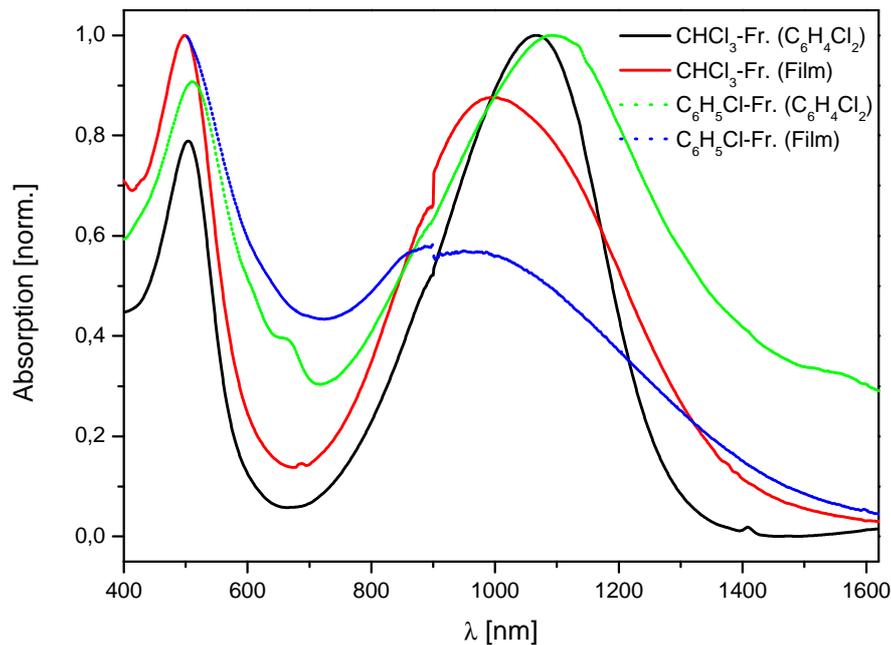


Abb. 46: Absorptionsspektren der Chloroform- und Chlorbenzol-Fraktion von PCPDTTBTT

3.4 Untersuchung der Polaron-Paar-Ausbeute

Die Entstehung von Polaron-Paaren durch die Anregung von Photonen in Abhängigkeit von der Struktur der untersuchten Copolymere wurde von Raphael Tautz (Arbeitsgruppe von Dr. Enrico Da Como, Ludwig-Maximilians-Universität München) für **PCPDTBT**, **PCPDTTBTT** und **PCPDTBBT** (s. Abb. 47) untersucht.^[96] Aufgrund von empirischen Beobachtungen wird angenommen, dass durch die Anregung von Photonen neben Excitonen, den gebundenen Elektronen-Loch-Paaren, auch Polaron-Paare direkt entstehen, die im Vergleich zu den Excitonen schwächere Coulomb'sche Wechselwirkungen aufweisen und bei denen daher Elektron und Loch weiter voneinander getrennt sind.^[97-99]

Für die Trennung der Polaron-Paare wird dann folgerichtig weniger Energie benötigt als bei Excitonen, so dass mehr Energie zur Ladungsträgererzeugung zur Verfügung steht.^[26,100]

Kapitel 4

Indoloindol-basierte Copolymere

4.1 Motivation und Zielsetzung

5,10-Dihydroindolo[3,2-*b*]indol, oder umgangssprachlich Indoloindol (InIn, **40**, s. Abb. 48), wird in diesem Kapitel als Monomerbaustein zur Herstellung von Homo- und Copolymeren eingesetzt. Es besteht aus zwei Indoleinheiten, die punktsymmetrisch an einer C-C-Bindung des Fünfringes kondensiert sind.

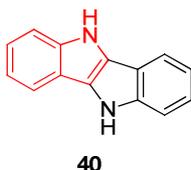


Abb. 48: Indoloindol

Indol kommt als Grundgerüst in vielen Naturstoffen vor, beispielsweise in Melatonin, dem Hormon, das den Tag-Nacht-Rhythmus des Menschen steuert, oder in den Farbstoffen Indigo und Purpur („Brom-Indigo“, s. Abb. 49).^[101,102]

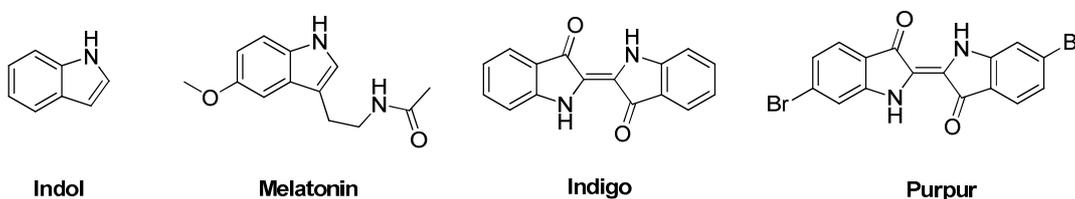


Abb. 49: Indol und Beispiele natürlicher Derivate

Es gibt zahlreiche unterschiedliche Verknüpfungsmöglichkeiten zweier Indoleinheiten (s. Abb. 50).^[103] Besonders interessant ist dabei das bereits angesprochene 5,10-Dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**40**). Es handelt sich dabei formal um ein Stilbenderivat, das durch

N(H)-Einheiten oder auch N(Alkyl)-Einheiten paarweise überbrückt ist. Stilben-basierte Polymere wie Poly(*p*-phenylenvinyl), **PPV**, sind Lochleiter mit einem hochliegenden LUMO-Energieniveau^[104]. **PPV** besitzt eine Bandlücke von ca. 2,5 eV, eine gelb-grüne Elektrolumineszenz^[105] und wurde als erstes Polymer in Polymer-Leuchtdioden (LEDs) eingesetzt.^[106]

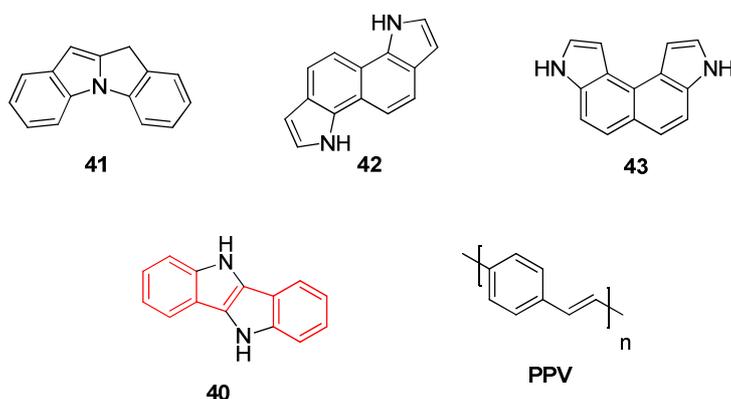


Abb. 50: Verschiedene Indoloindole und Vergleich mit der Struktur von PPV

H. Suh *et al.* synthetisierten ein Indoloindol-Homopolymer mit Hexyl-Seitenketten (**44**, s. Abb. 51) und testeten es in Leuchtdioden.^[51] Dabei wurde das Indoloindol-Grundgerüst mit dem Ziel ausgewählt, die Elektronendichte an der Doppelbindung zu reduzieren und so die bei **PPV** mögliche Oxidation der Vinylen-Gruppen zu verhindern. Nach den bei den Synthesen für diese Arbeit gemachten Erfahrungen muss jedoch angenommen werden, dass eine Oxidation des Polymers trotzdem stattfindet, da die Farbe des Polymers **44** von den Autoren mit grün angegeben wird (s. Kapitel 4.3.1). Die Elektrolumineszenz und die Photolumineszenz des Polymers **44** ($M_n = 7\,800$ g/mol, $M_w = 12\,100$ g/mol; $E_g^{\text{opt}} = 2,74$ eV) zeigten jeweils Maxima bei 490 nm.

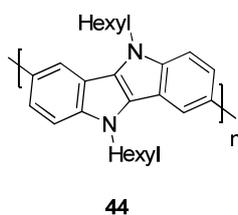


Abb. 51: Indoloindol-Homopolymer von H. Suh *et al.*^[51]

Im Rahmen dieses Kapitels werden verschiedene Indoloindol-Polymere, ein Homopolymer ebenso wie Copolymere, vorgestellt und ihre optischen Eigenschaften dargelegt (s. Abb. 52).

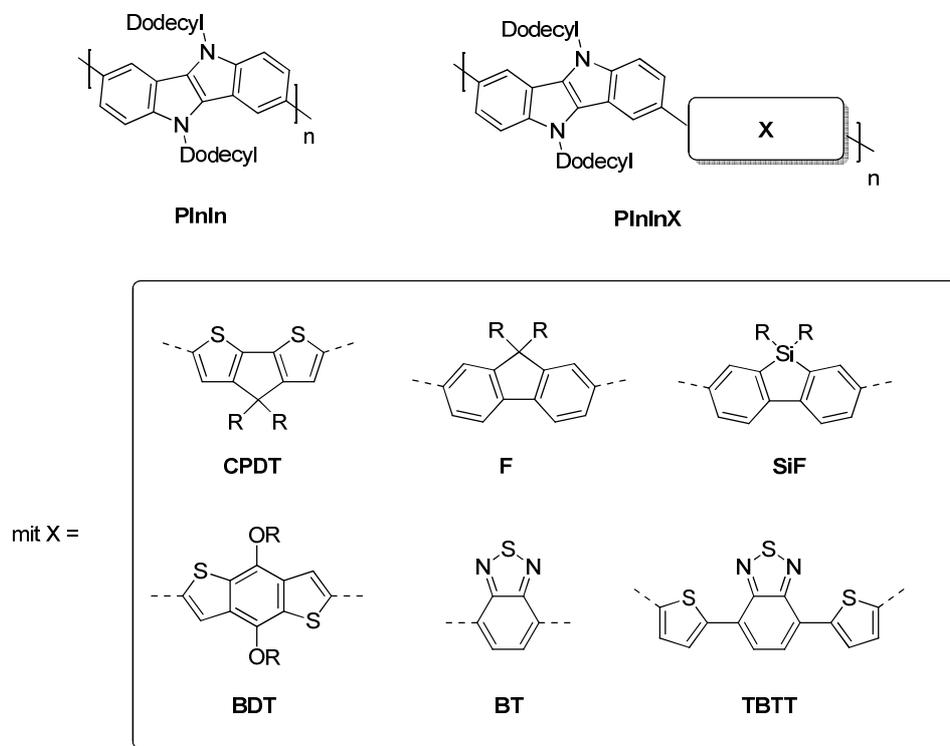
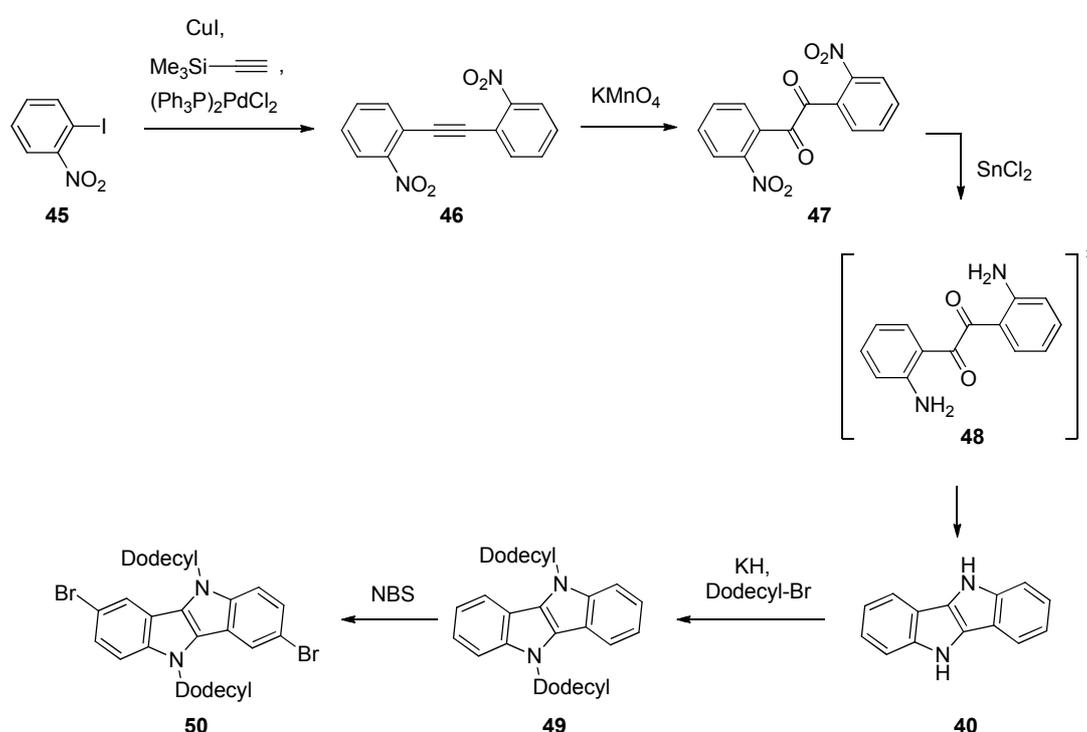


Abb. 52: Innerhalb der Arbeit dargestellte Indoloindol-basierte Polymere

Durch Verwendung längerer Alkylketten (Dodecyl-Seitenketten) am Indoloindol-Grundbaustein konnte ein Homopolymer mit höheren Molekulargewichten synthetisiert werden. Als Comonomere wurde neben den häufig verwendeten Cyclopentadithiophen- (CPDT), Fluoren- (F) und dem strukturverwandten Silafluoren-Bausteinen (SiF) auch ein Benzobisthiophen-Derivat (BDT) verwendet, das in einem Copolymer mit Thieno[3,4-*b*]thiophen von L. Yu *et al.* mit hohen Wirkungsgraden in organischen Solarzellen Aufmerksamkeit erregt hat.^[107] Außerdem wurden in Anlehnung an die von M. Leclerc *et al.* synthetisierten Carbazol-Copolymere Benzothiadiazol (BT) und 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (TBTT) als Comonomere ausgewählt.^[108,109] Mit dem Carbazol-TBTT-Copolymer wurde mit C₇₀-PCBM ein Wirkungsgrad von 6,1 % bei organischen Solarzellen erreicht.^[110]

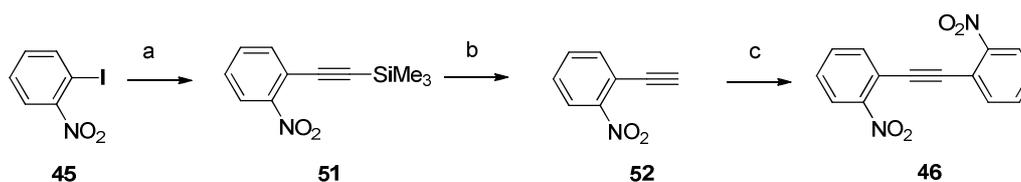
4.2 Synthese der Indoloindol-Monomere

Die literaturbekannte Synthese des Indoloindol-Bausteins ist in Schema 9 abgebildet.^[111] 2-Iodnitrobenzol (**45**) wird mit silylgeschütztem Acetylen in einer doppelten Sonogashira-Kupplung zu 2,2'-Dinitrotolan (**46**) umgesetzt. Es folgt die Oxidation der Dreifachbindung zu 2,2'-Dinitrobenzil (**47**) mit anschließender Reduktion der Nitrogruppen. Dabei kommt es zum doppelten Ringschluss (5,10-Dihydroindolo[3,2-*b*]indol, **40**). Nach der Einführung der Dodecyl-Seitenketten, (**49**), und Dibrom-Substitution wird 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[2,3-*b*]indol (**50**) als Monomer für die folgenden Kupplungsreaktionen erhalten.



Schema 9: Synthese des Indoloindol-Monomers

Die Herstellung von 2,2'-Dinitrotolan (**46**) kann auf zwei Wegen ablaufen: Die doppelte Sonogashira-Kupplung kann entweder einstufig mit gasförmigem Acetylen oder in drei Schritten (erste Kupplung, Entschützen, zweite Kupplung, s. Schema 10), mit silylgeschütztem Acetylen durchgeführt werden.^[111] Da das silylgeschützte Acetylen als Flüssigkeit vorliegt und dadurch leichter handhabbar ist, wurde der letztere Weg gewählt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ausbeute von 66 % über alle drei Stufen erreicht.



Schema 10: Synthesefolge zum 2,2'-Dinitrotolan: a) Trimethylsilylacetylen, Kupferiodid, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, Triethylamin; b) alkalisches Methanol; c) 2-Iodnitrotolan, Kupferiodid, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, Triethylamin

Die Sonogashira-Kupplungen wurden in trockenem Triethylamin als Lösungsmittel mit Kupferiodid und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator unter Lichtausschluss durchgeführt. Für die erste Kupplung wurden 2-Iodnitrobenzol und Trimethylsilylacetylen vorgelegt. Die Silyl-Schutzgruppe des Zwischenprodukts **51** wurde in alkalischem Methanol abgespalten und das entschützte Alkin **52** ohne weitere Reinigung in der nächsten Kupplung mit dem zweiten Äquivalent 2-Iodnitrobenzol eingesetzt. 2,2'-Dinitrotolan (**46**) wurde nach der Reinigung als kupferfarbene Nadeln erhalten.

2,2'-Dinitrotolan (**46**) konnte ebenso wie die entschützte Zwischenstufe **52** NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (s. Abb. 53). Das Produkt **46** zeigt aufgrund seiner Punktsymmetrie vier Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Protonen in Nachbarposition zur Alkin- und Nitrogruppe treten als Dubletts von Dubletts bei 7,79 und 8,10 ppm auf, die mittleren Protonen zeigen jeweils durch die beiden benachbarten CH-Gruppen Pseudo-Tripletts, die durch die *meta*-ständigen Protonen nochmals aufgespalten werden (7,52 und 7,64 ppm). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum tritt das Signal der Alkin-Kohlenstoffatome bei 92,2 ppm, das der Kohlenstoffatome mit NO_2 -Substituent bei 149,5 ppm auf. Die Signale der aromatischen CH-Gruppen liegen zwischen 125 und 136 ppm. Das Zwischenprodukt **52** zeigt neben den vier aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (7,47, 7,56, 7,66 und 7,98 ppm) das Proton der Dreifachbindung bei 3,35 ppm als Singulett. Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet sich das im Vergleich zum Produktspektrum zusätzliche Signal der $\equiv\text{CH}$ -Gruppe bei 79,0 ppm.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung von **46** wurde das Natrium-Addukt bei $m/z = 291,04$ gefunden. Im IR-Spektrum fallen besonders die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der N-O-Bindungen auf (1517 und 1338 cm^{-1}), die durch die Konjugation mit dem Aromaten um etwa 30 cm^{-1} gegenüber den üblichen Werten (1560 und 1350 cm^{-1}) erniedrigt sind.^[112]

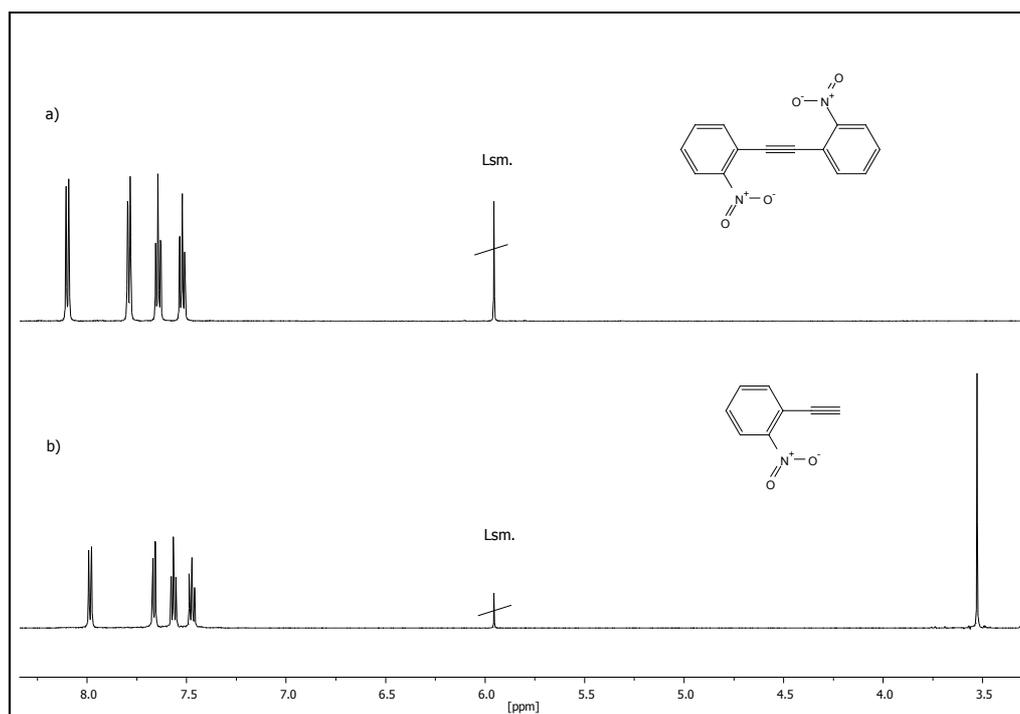
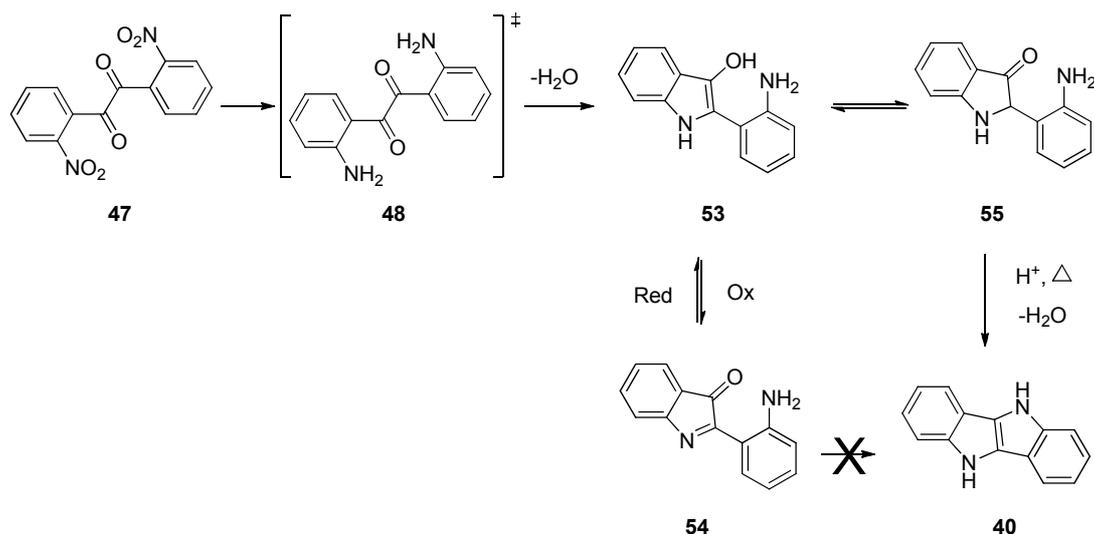


Abb. 53: ¹H-NMR-Spektrum von 46 (a) und 52 (b) in d₂-Tetrachlorethan

Im nächsten Schritt wurde 2,2'-Dinitrobenzil (**47**) durch eine Oxidation mit Kaliumpermanganat^[111,113] in einem Zwei-Phasen-System mit Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator nahezu quantitativ (98 %) hergestellt.

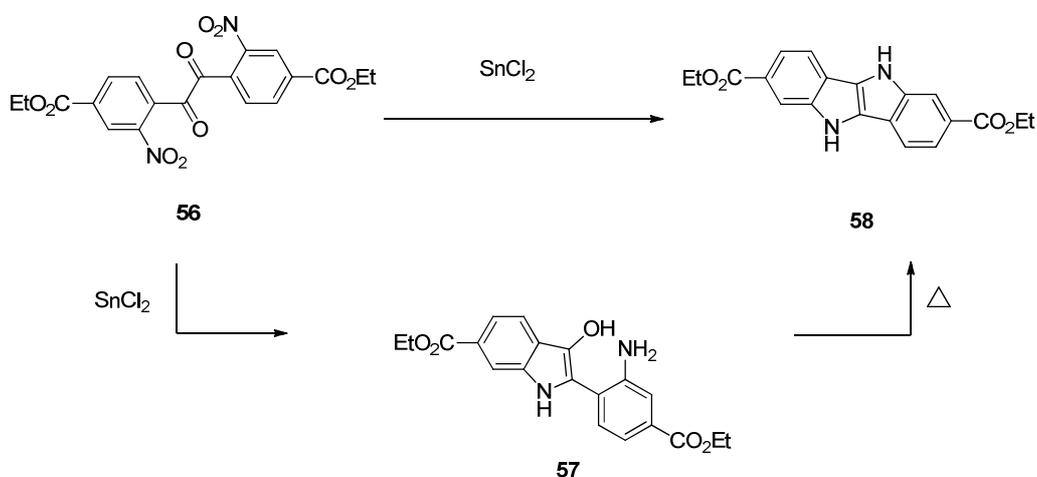
Die Carbonylgruppen lassen sich im ¹³C-NMR-Spektrum (187,4 ppm) ebenso wie im IR-Spektrum nachweisen (antisymmetrische C=O-Schwingung bei 1711 cm⁻¹; die symmetrische Schwingung ist IR-inaktiv).^[112] Bei der massenspektrometrischen Analyse wurde die C(O)-C(O)-Bindung gebrochen und Fragmente mit m/z = 150,46 [M/2] gefunden.

Die Reduktion zum Indoloindol-Grundgerüst (**40**) wurde von P. Ruggli *et al.* mechanistisch untersucht.^[114] Die zunächst entstehende Diaminverbindung (**48**, s. Schema 11) ist selbst bei Verwendung mildesten Reduktionsbedingungen (neutral, Nickelkatalysator) nicht stabil und stabilisiert sich durch Abspalten eines Wassermoleküls und Ausbildung des ersten Fünfringes (**53**). An der Luft (bevorzugt bei Zusatz von Ammoniak) kann **53** zu **54** oxidiert werden. Der zweite Ringschluss ist ausgehend von **54** jedoch nicht erfolgreich, nur das Keto-Enol-Umlagerungsprodukt von **53** (**55**) kann zum Indoloindolgrundgerüst **40** durch Erwärmen in saurer Lösung cyclisieren.^[114]



Schema 11: Mechanismus des doppelten Ringschlusses zum Indoloindol^[114,115]

D. A. Dougherty *et al.* konnten bei ihrer Synthese eines Indoloindol-Derivates bei unvollständigem Umsatz ein Amin-Enol-Zwischenprodukt (**57**) isolieren, dass sich durch Erhitzen in das entsprechende Indoloindolderivat **58** überführen ließ (s. Schema 12).^[115]



Schema 12: Nachweis der Amin-Enol-Zwischenstufe beim Ringschluss zum Indoloindol von D. A. Dougherty *et al.*^[115]

Aus diesem Grund wurde nach der eigentlichen Reduktion mit Zinnchlorid in einem Essigsäure/Salzsäure-Gemisch bei 80°C der erhaltene Niederschlag bei 110°C im offenen Gefäß erhitzt, um einen möglichst hohen Umsatz zu erhalten.^[115] Nach mehrfacher Umkristallisation aus Methanol wurde 5,10-Dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**40**) als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 45 % erhalten (Literaturausbeute nach Umkristallisation aus Pyridin: 36 %).

Die NMR-Spektren von **40** wurden in d_6 -Aceton aufgenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben dem Signal der NH-Wasserstoffatome (breites Singulett bei 10,23 ppm, s. Abb. 54) die Signale der aromatischen Protonen zu beobachten. Die mittleren Protonen zeigen wieder aufgrund der beiden $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kupplungen zu den benachbarten Protonen jeweils Pseudo-Triplets bei 7,10 und 7,20 ppm, die durch die $^4\text{J}_{\text{HH}}$ -Kupplung nochmals aufgespalten werden. Die Dubletts der äußeren Protonen (7,54 und 7,79 ppm) werden ebenfalls durch eine $^4\text{J}_{\text{HH}}$ -Kupplung aufgespalten.

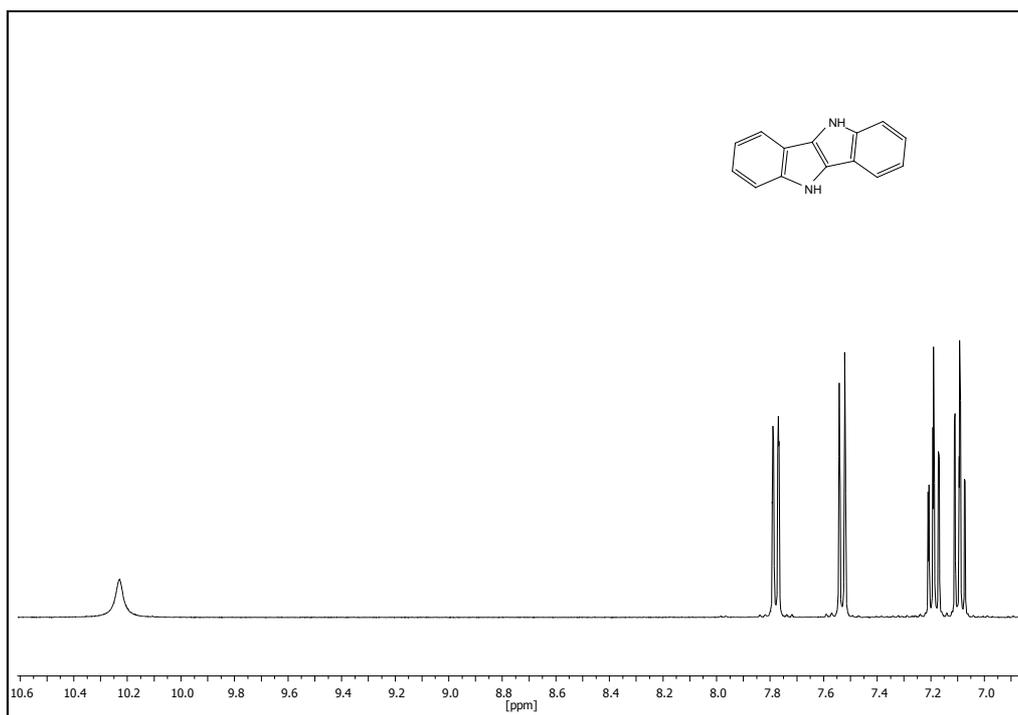


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum von **40** in d_6 -Aceton

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden, wie erwartet, drei quarternäre Signale (117,0 127,3 und 142,6 ppm) und vier Signale aromatischer CH-Gruppen (113,6, 119,1, 119,9 und 123,2 ppm) beobachtet.

Die NH-Funktion von **40** kann durch die N-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum mit der Bande bei 3391 cm^{-1} ebenfalls nachgewiesen werden. Der Molekülpeak des Produkts wird im Massenspektrum bei $m/z = 206,57$ gefunden.

Das Absorptionsspektrum von 5,10-Dihydroindolo[3,2-*b*]indol in Chloroform zeigt eine Bande bei 324 nm mit einer Schulter bei 339 nm (s. Abb. 55). Bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm liegt das Fluoreszenzmaximum bei 413 nm.

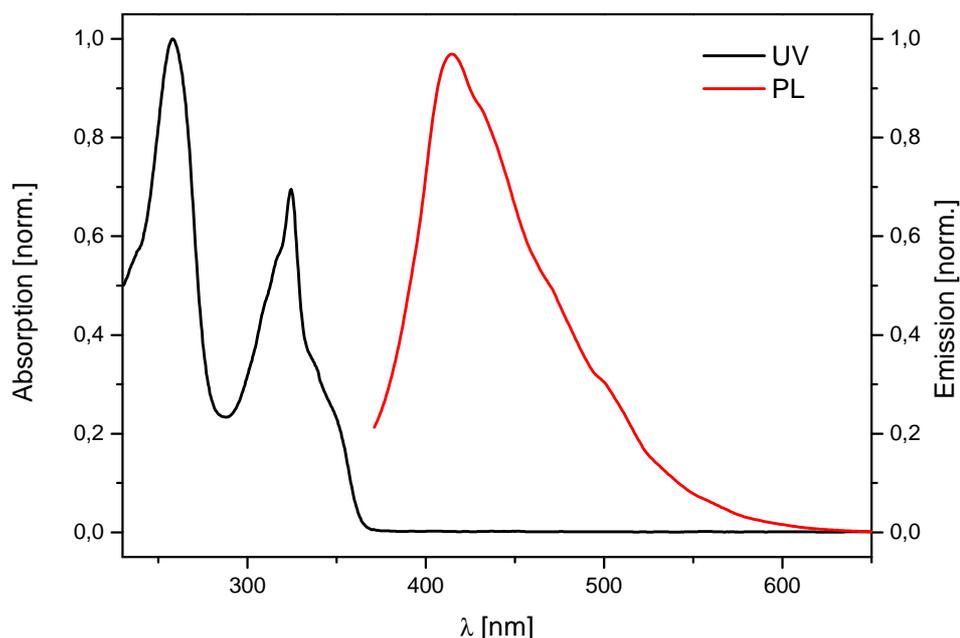


Abb. 55: Absorptions- und Emissionsspektrum (angeregt bei 350 nm) von **40** in Chloroform

Die Alkylierung zu 5,10-Didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**49**) erfolgte mit einer starken Base und dem gewünschten Alkylbromid, in diesem Fall Natriumhydrid und 1-Bromdecan.^[51] Die Reinigung des Produktgemisches aus mono- und dialkyliertem Indoloindol wurde zunächst säulenchromatographisch auf Kieselgel (Gradient Hexan/Dichlormethan v/v 95/5 bis 6/4) durchgeführt. Dies führte jedoch zur Zersetzung des Produkts. Auch auf Aluminiumoxid als stationärer Phase war das Produkt nicht stabil. Daraufhin wurde **49** durch wiederholte Umkristallisation aus Hexan gereinigt und mit einer Ausbeute von 65 % erhalten.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **49** lassen sich neben den aromatischen Wasserstoffatomen die Protonen der Alkylketten nachweisen (s. Abb. 56). Das Signal der N-CH₂-Gruppen ist als Triplet bei 4,60 ppm zu finden, das Multiplett der benachbarten CH₂-Gruppen liegt bei 1,98-2,03 ppm. Bei 2,05 ppm ist das Lösungsmittelsignal (d₆-Aceton) zu finden.^[116] Zwischen 1,22 und 1,49 ppm treten die Multipletts der verbleibenden CH₂-Gruppen auf, das Triplet der Methylgruppen liegt bei 0,90 ppm.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **49** zeigt ebenfalls die erwarteten Signale für das Indoloindolgrundgerüst und für die neu eingeführten Alkylketten. Dabei ist das Signal der Methylgruppen bei 15,0 ppm zu finden und die Signale der CH₂-Gruppen zwischen 24,0 und

46,5 ppm. Im IR-Spektrum ist nach der Alkylierung keine N-H-Valenzschwingung (3391 cm^{-1}) mehr zu finden. Das Massenspektrum zeigt das $[M+H^+]$ -Signal bei $m/z = 543,80$.

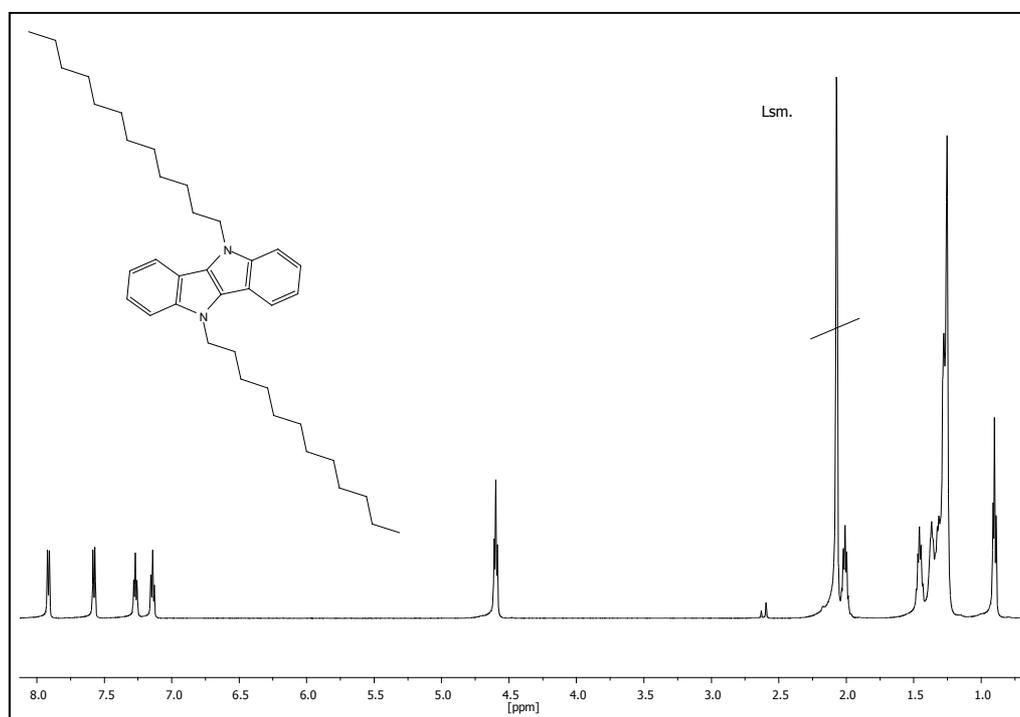


Abb. 56: ^1H -NMR-Spektrum von 49 in d_6 -Aceton

Das Absorptionsspektrum von 5,10-Didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol zeigt lokale Maxima bei 332 und 360 nm mit einer Schulter bei 379 nm (s. Abb. 57). Das Fluoreszenzspektrum zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm neben einer Bande bei 414 nm und einer Schulter bei 395 nm eine weitere Bande (505 nm), die wahrscheinlich auf eine Excimer-Bildung zurückzuführen ist. Die Fluoreszenzbande von Dimeren im angeregten Zustand (Excimeren) tritt bei höheren Wellenlängen auf als die der Monomere und zeigt keine vibronische Struktur. Die Intensität der Excimer-Bande steigt mit der Konzentration.^[117]

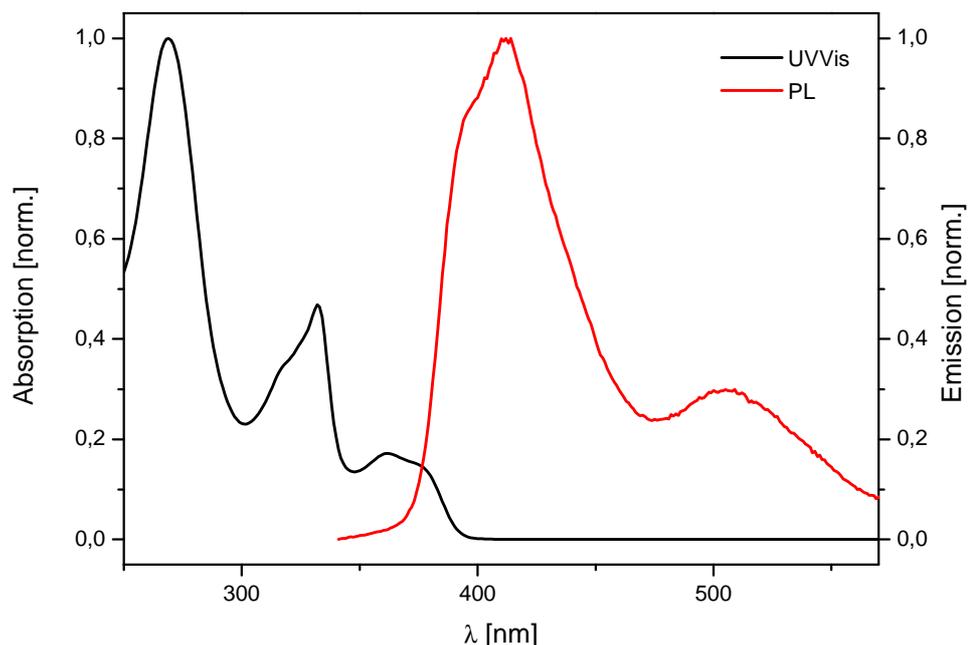


Abb. 57: Absorptions- und Emissionsspektrum (angeregt bei 300 nm) von **49** in Chloroform

Die in der Literatur angegebenen Vorschriften zur Synthese von 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**) mit elementarem Brom^[51,111] führten zu einem Gemisch aus mono- und dibromierten, N-alkylierten Indoloindol, das sich nur schwer säulenchromatographisch trennen ließ (Kieselgel, Hexan/Toluol v/v 96/4). Erfolgreich war dagegen die Reaktion mit N-Bromsuccinimid (NBS) in Dichlormethan unter Lichtausschluss über drei Tage. Nach Umkristallisation aus Hexan wurde das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 68 % erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **50** zeigt im aromatischen Bereich statt der vier Signalgruppen des nicht-bromierten Indoloindols nun drei Signale: ein Singulett der isolierten Protonen zwischen dem Brom-Substituenten und dem Fünfring bei 7,65 ppm und zwei Dupletts der benachbarten Protonen bei 7,25 und 7,63 ppm (s. Abb. 58). Das Massenspektrum zeigt das erwartete Aufspaltungsmuster durch die beiden Brom-Atome bei $m/z = 695,9$, $697,9$ und $699,9$.

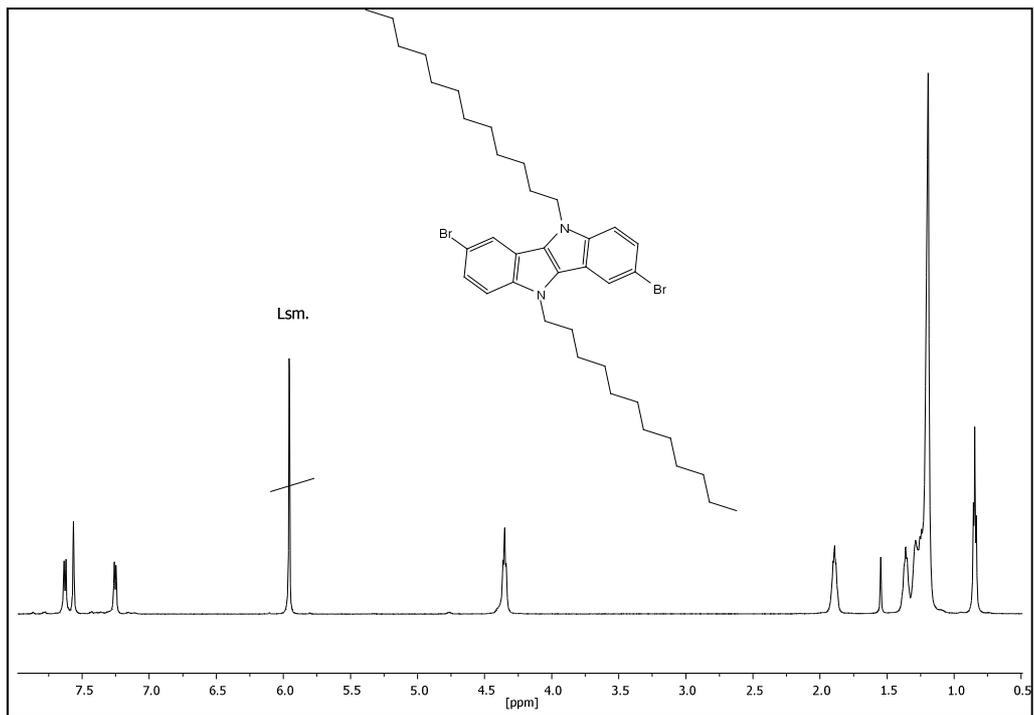


Abb. 58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 50 in d_2 -Tetrachlorethan

4.3 Synthese und Charakterisierung der Indoloindol-basierten Copolymere

Ausgehend von 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**) wurden Polymere über drei verschiedene Kupplungsreaktionen hergestellt (s. Abb. 59). Die optischen Eigenschaften der Polymere sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Polymer	M_n / M_w [g/mol]	$\lambda_{\text{abs,max}}$ Lösung / $\lambda_{\text{abs,max}}$ Film [nm]	$\lambda_{\text{em,max}}$ Lösung (λ_{ex}) [nm]	E_g^{opt} [eV]
PInIn	49 000 92 500	444 / 464	472, 509* (350)	2,48
PInInSiF	11 000 15 000	423 / 425, 444*	473, 501* (350)	2,76
PInInF	9 000 13 000	415 / 417	471, 498* (350)	2,89
PInInBT	6 000 35 000	498 / 517	430, 455, 660, 701* (330)	2,19
PInInTBTT	4 000 44 000	542 / 561	458, 665, 700 (400)	2,03
PInInCPDT	15 000 110 000	446, 512* / 446, 513*	551, 578* (400)	2,44
PInInBDT	7 000 79 000	454 / 462	510, 543* (400)	2,50

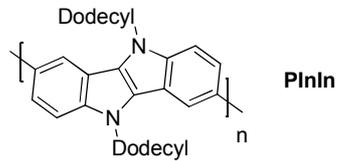
Tabelle 5: Übersicht der Eigenschaften der synthetisierten Indoloindol-basierten Polymere (* Schulter)

Beim Vergleich der Absorptions- und Emissionsmaxima und der optischen Bandlücke wird der Einfluss des Comonomers auf die Polymereigenschaften deutlich: **PInInBT** besitzt die kleinste Bandlücke (2,03 eV) und entsprechend das langwelligste Absorptionsmaximum (498 nm), während **PInInF** mit 2,89 eV die größte Bandlücke aufweist. Die Bandlücken und Absorptionsmaxima der anderen Polymere liegen im Bereich dazwischen. Emission im Film konnte bei keinem der Indoloindol-basierten Polymere nachgewiesen werden.

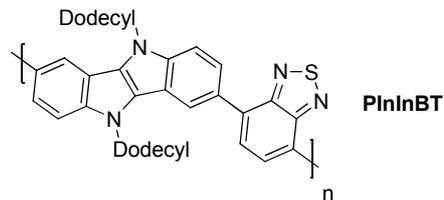
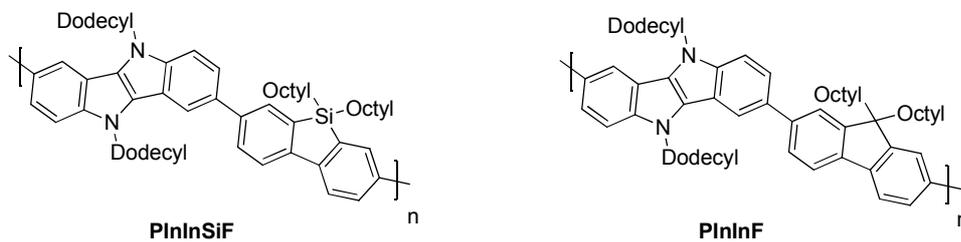
Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich näher mit den Indoloindol-basierten Polymeren. Als erstes wird das Homopolymer (**PInIn**) genauer untersucht (*Kapitel 4.3.1*), dann die strukturverwandten **PInInSiF** und **PInInF** (*Kapitel 4.3.2*), **PInInBT** und **PInInTPTT**

(Kapitel 4.3.3) und abschließend **PIInCPDT** und **PIInBDT** (Kapitel 4.3.4). Die Wahl der Kupplungsmethode (nach Yamamoto, Suzuki oder Stille) richtet sich dabei nach der Funktionalisierung der Comonomere.

a) Yamamoto-Kupplung



b) Suzuki-Kupplung



c) Stille-Kupplung

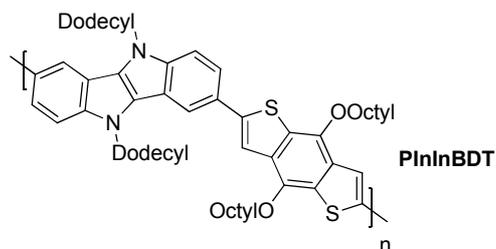
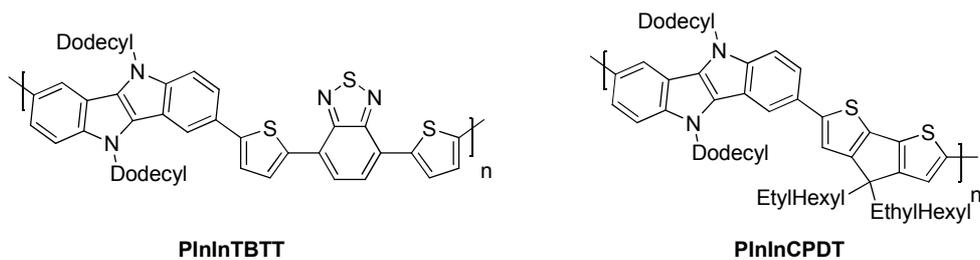
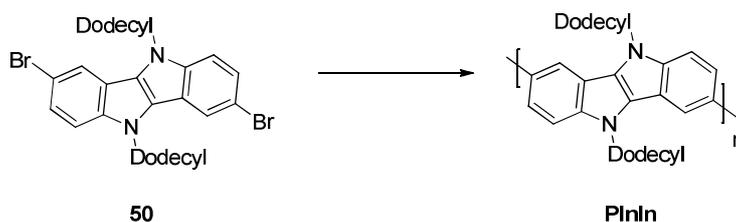


Abb. 59: Übersicht der synthetisierten Indoloindol-Polymere

4.3.1 Poly[5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol] (**PInIn**)



Schema 13: Synthese von **PInIn**

PInIn wurde mikrowellenunterstützt über eine Yamamoto-Kupplung^[118,119] aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**) hergestellt (s. Schema 13). Erhalten wurde **PInIn** nach der Soxhlet-Fraktionierung mit einer Ausbeute von 12 % in der Dichlormethan-Fraktion ($M_n = 15\,500$ g/mol, $M_w = 40\,500$ g/mol) und mit einer Ausbeute von 86 % in der Chloroform-Fraktion ($M_n = 49\,000$ g/mol, $M_w = 92\,500$ g/mol). Beim Entfernen des Lösungsmittels nach der Soxhlet-Fraktionierung konnte ein Farbwechsel von hellgelb auf dunkelgrün beobachtet werden. Dieser ist wahrscheinlich auf eine Oxidation durch Luftsauerstoff zurückzuführen, wie es bei Carbazol-basierten Polymeren oft der Fall ist.^[120] Daher wurden die Fraktionen jeweils noch einmal in Chloroform aufgenommen und mit wässriger Hydrazin-Hydrat-Lösung (80 Vol%) reduziert. Beim anschließenden Fällen in Methanol wurde das Polymer in wenig Chloroform gelöst, um eine Oxidation zu vermeiden. Das Polymer wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **PInIn** zeigt die erwarteten Signale für die aromatischen Protonen des Indoloindolgrundgerüsts (7,40-8,00 ppm) und die Protonen der Alkylkette zwischen 0,85 und 5,12 ppm. Im UV/Vis-Spektrum liegt das langwellige Absorptionsmaximum von **PInIn** bei 444 nm in Lösung, im Film wird es verbreitert und bathochrom verschoben (464 nm, s. Abb. 60). Bei dem von H. Suh *et al.* synthetisierten Homopolymer **44** mit Hexyl-Seitenketten ($M_n = 7\,800$ g/mol, $M_w = 12\,100$ g/mol) konnte die Bande bei ~ 450 nm dem π - π^* -Übergang der konjugierten Hauptkette zugeordnet werden. Die Absorptionskante (Filmspektrum) dieses Polymers **44** lag bei 510 nm^[51], das entspricht einer optischen Bandlücke von 2,74 eV. Das für diese Arbeit hergestellte **PInIn** mit höherer Kettenlänge der Polymere zeigt eine Verkleinerung der optischen Bandlücke (2,48 eV, abgeschätzt nach Formel 6). Das Emissionsspektrum zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm in Lösung ein Maximum bei 472 nm und eine Schulter (vibronische Seitenbande) bei 509 nm.

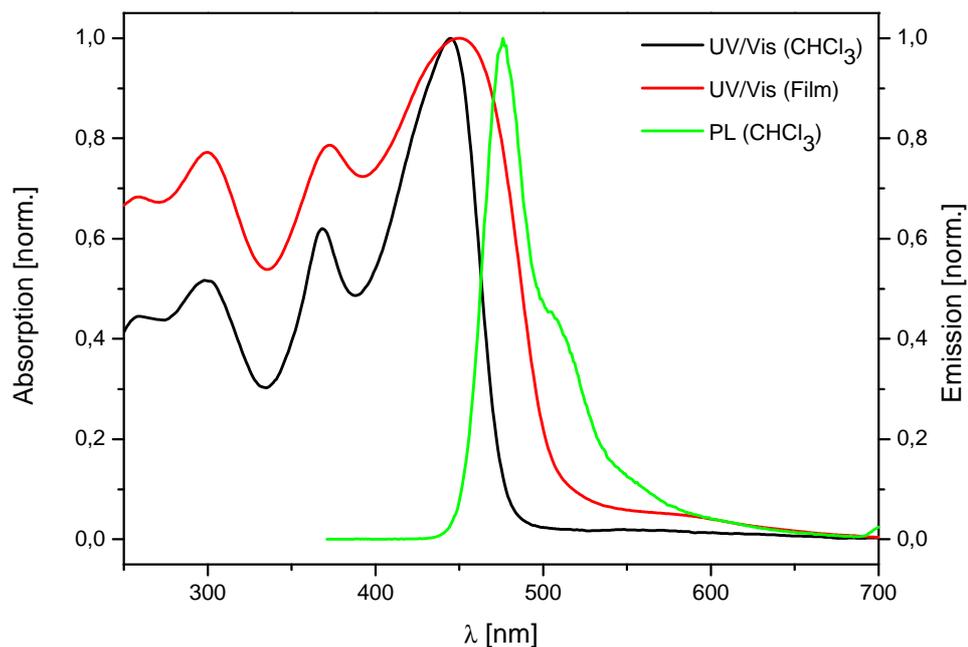


Abb. 60: Absorptions- und Emissionsspektrum von PInIn (angeregt bei 350 nm)

Die bei der Fraktionierung von **PInIn** beobachtete Oxidation wurde nun gezielt spektroskopisch untersucht, indem UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen in Lösung (Chloroform) unter Zugabe von Wasserstoffperoxidlösung (35 Gew% in Wasser) durchgeführt wurden. Nach Normierung der UV/Vis-Absorptionsspektren (s. Abb. 61) wird der Einfluss der Wasserstoffperoxidlösung deutlich: Die Lage des kurzwelligen Absorptionmaximums (368 nm) ändert sich kaum, die des langwelligen Absorptionmaximums wird von 444 nm (ursprüngliche Polymerlösung) auf 428 nm (Zusatz von Wasserstoffperoxidlösung) verschoben. Außerdem ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Maxima zueinander. Bei der zum Vergleich gemessenen Verdünnungsreihe (entsprechende Zugabe von Chloroform anstelle der Wasserstoffperoxidlösung) wurde nach Normierung der Spektren keine Signaländerung festgestellt. Der Einfluss von Wasserstoffperoxid erklärt allerdings nicht den Farbumschlag nach grün, der bei der Fraktionierung unter Sauerstoff-Atmosphäre (Luft) beobachtet wurde.

Bei den Fluoreszenzmessungen (s. Abb. 62) wird die Intensität der Emission durch die Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung abgeschwächt. Die Lage der Banden ändert sich dabei nicht. Die normierten Spektren der Verdünnungsreihe zeigen dagegen keine Änderung der Signalstruktur.

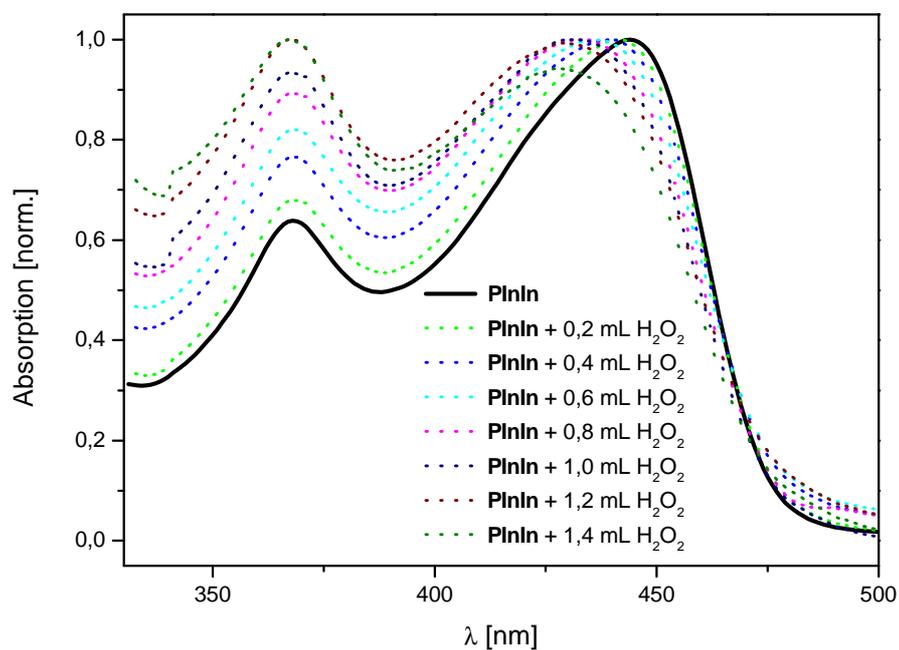


Abb. 61: UV/Vis-Spektren von PInIn bei Zugabe von Wasserstoffperoxid (in Chloroform, normiert)

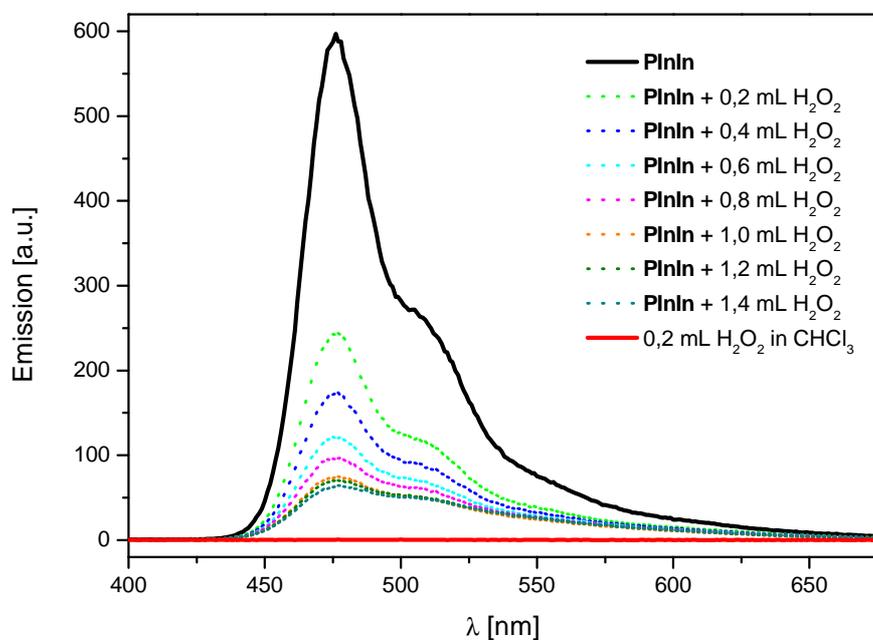


Abb. 62: Emissionsspektren von PInIn unter Zugabe von Wasserstoffperoxid (in Chloroform, angeregt bei 350 nm)

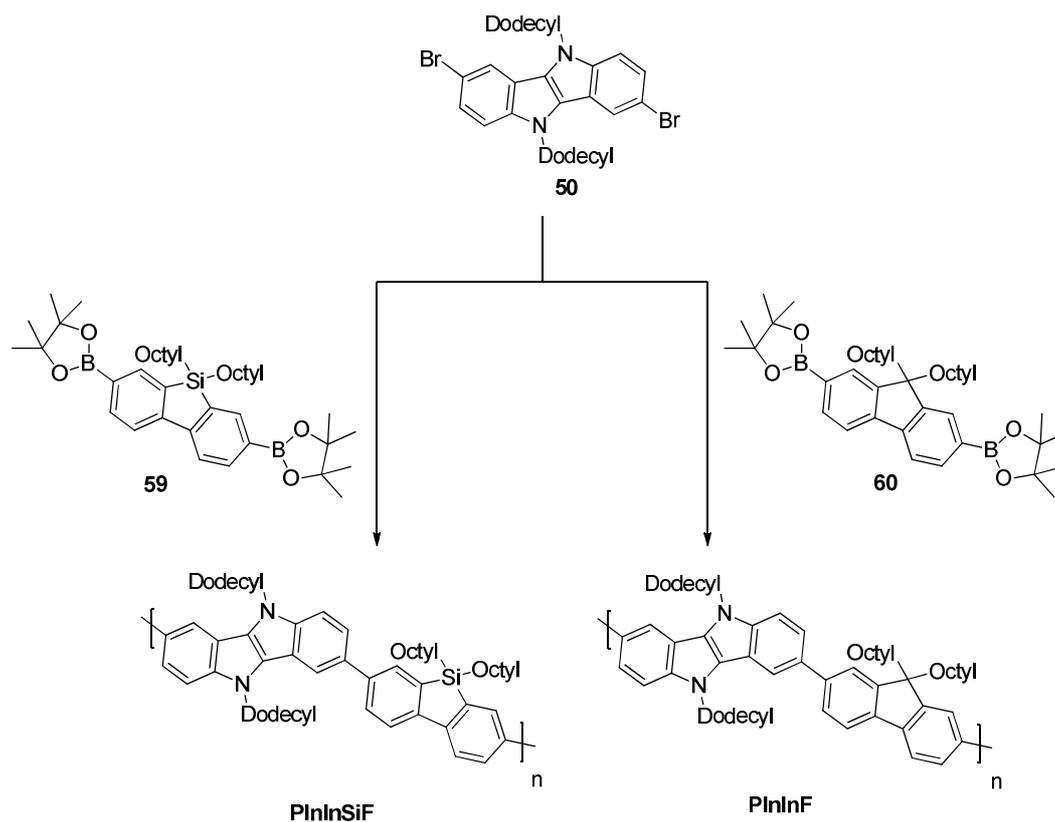
Die durchgeführten Experimente mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zeigen zwar einen Einfluss auf die Absorptions- und Emissionseigenschaften von **PInIn**, können jedoch den beobachteten Farbumschlag, der auch von Suh *et al.*^[51] berichtet wird, nicht erklären. Möglicherweise verläuft die Oxidation unter Luft über Radikalkationen, daher sollten die durchgeführten Untersuchungen noch einmal mit Eisen(III)chlorid^[121] oder einem ähnlichen Oxidationsmittel in Chloroform durchgeführt werden.

4.3.2 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9*H*-dibenzosilol)] (**PInInSiF**) und Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren)] (**PInInF**)

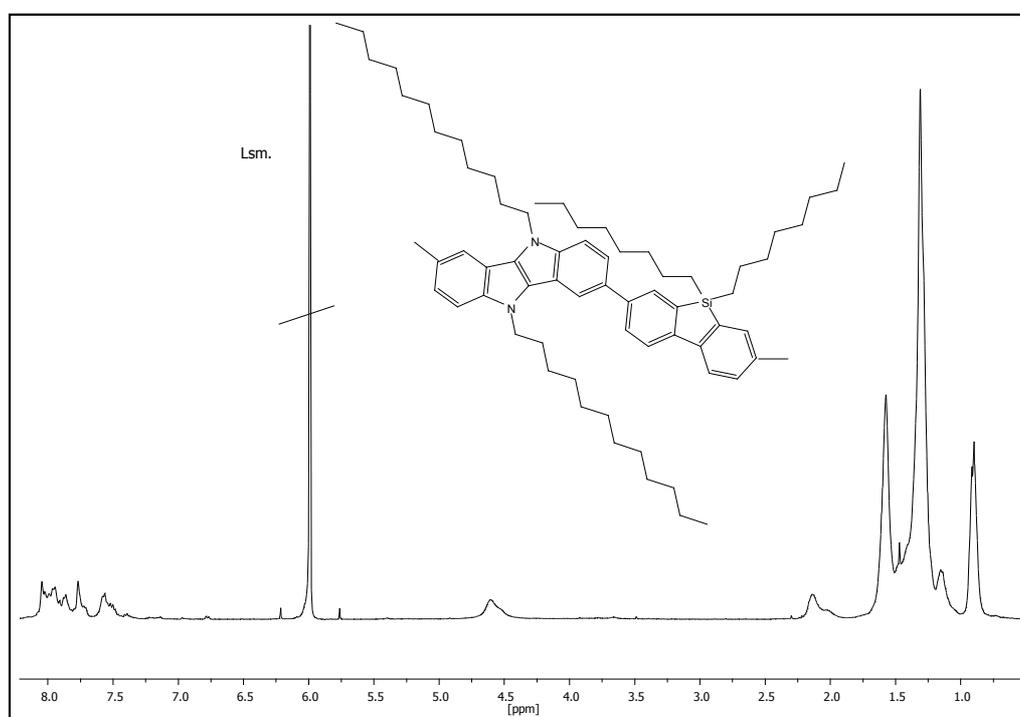
PInInSiF und **PInInF** wurden mittels Suzuki-Kupplungsreaktion^[122-124] aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**) und dem jeweiligen Boronsäureester hergestellt (s. Schema 14). 9,9-Dioctyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9*H*-fluoren (**60**) wurde von Nils Fröhlich synthetisiert, 9,9-Dioctyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-sila-9*H*-fluoren (**59**) wurde bei Lumtech, Taiwan, gekauft. Die mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) katalysierte Reaktionen wurden konventionell im Ölbad durchgeführt.

Dabei wurde **PInInSiF** in der Dichlormethan-Fraktion mit einem M_n 11 000 g/mol erhalten ($M_w = 15\ 000$ g/mol), **PInInF** mit einem M_n von 9 000 g/mol ($M_w = 13\ 000$ g/mol).

Die ¹H-NMR-Spektren, die die für Polymere typischen breiten, unstrukturierten Signale aufweisen, werden im Folgenden am Beispiel von **PInInSiF** diskutiert (s. Abb. 63). Die Methylgruppen der Octyl- und der Dodecyl-Kette zeigen ein breites Signal bei 0,80-0,95 ppm. Bei etwa 4,5 ppm findet sich das Multiplett der N-CH₂-Gruppen der Dodecyl-Seitenketten. Die restlichen CH₂-Gruppen zeigen Signale zwischen 1,20 und 2,30 ppm. Die zwölf aromatischen Protonen zeigen Signale zwischen 7,32 und 8,08 ppm.



Schema 14: Syntheschema der Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen zu PIInSiF und PIInF

Abb. 63: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PIInSiF in d_2 -Tetrachlorethan

Die Absorptions- und Emissionsspektren der beiden Polymere weisen große Ähnlichkeiten auf (s. Abb. 64). Das langwellige Absorptionsmaximum von **PInInSiF** in Chloroform liegt bei 423 nm. Im Film ist es geringfügig verschoben (425 nm), allerdings kommt es zu einer Verbreiterung mit einer Schulter bei 444 nm. Die optische Bandlücke beträgt 2,76 eV. Die Fluoreszenzmessung zeigt eine Bande bei 473 nm mit einer Schulter bei 501 nm. Das Emissionsspektrum von **PInInF** zeigt einen nahezu identischen Verlauf (Maximum bei 471 nm, Schulter bei 498 nm). Beim Absorptionsspektrum ist die Intensität des langwelligen Maximums (415 nm) im Vergleich zum kurzwelligen Maximum etwas geringer ausgeprägt (80 % der Intensität gegenüber 95 % bei **PInInSiF**). Die Filmmessung zeigt auch hier eine Verbreiterung der Bande. Die Absorptionskante liegt bei 480 nm, damit ergibt sich mit 2,89 eV eine um 0,13 eV größere optische Bandlücke als beim **PInInSiF** (Absorptionskante 505 nm).

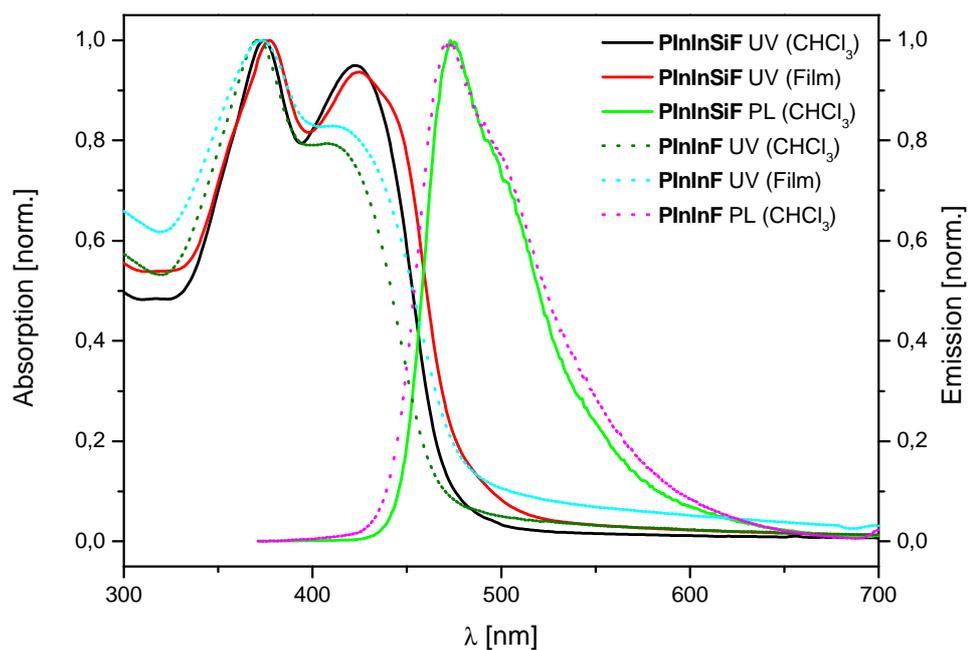
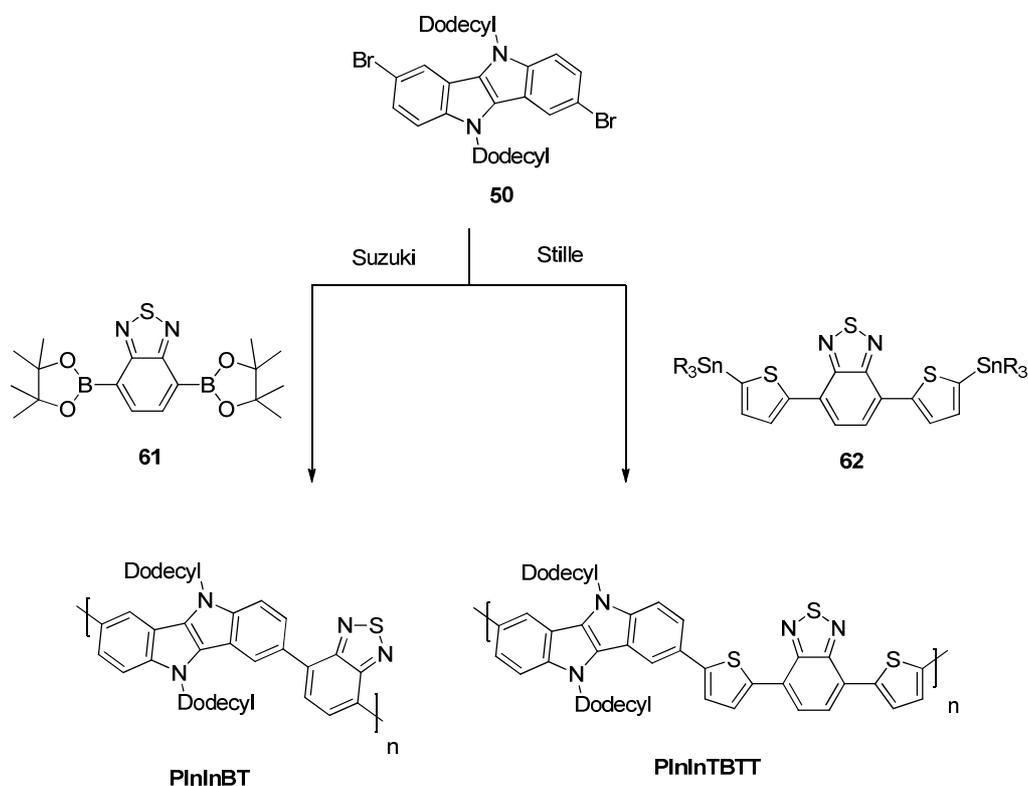


Abb. 64: Absorptions- und Emissionsspektrum (angeregt bei 350 nm) von PInInSiF und PInInF

4.3.3 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-4,7-[2,1,3]benzothiadiazol] (PInInBT) und Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-4,7-(bis(thiophen-2-yl)-[2,1,3]benzothiadiazol)] (PInInTBTT)

PInInBT wurde wie zuvor **PInInSiF** und **PInInF** konventionell über eine Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion hergestellt. Da das verwendete TBBT-Monomer distannyliert vorlag, wurde das Polymer mit den zusätzlichen „Thiophenspacern“, **PInInTBTT**, mikrowellenunterstützt über eine Stille-Kupplung synthetisiert (s. Schema 15). Das verwendete Monomer, 4,7-(Di(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**62**), wurde von Dr. Ramkumar Santhanagopal zur Verfügung gestellt.



Schema 15: : Suzuki-Kreuzkupplungsreaktion zu PInInBT und Stille-Kreuzkupplungsreaktion zu PInInTBTT

PInInBT wurde mit einer Ausbeute von 21 % in der Dichlormethan-Fraktion mit einem M_n von 5 000 g/mol ($M_w = 7 000$ g/mol) erhalten, das M_n der Chloroform-Fraktion (3 %) betrug 6 000 g/mol ($M_w = 35 000$ g/mol). **PInInTBTT** (Chloroform-Fraktion) wurde mit einem M_n von 4 000 g/mol ($M_w = 44 000$ g/mol) erhalten. Die breite Molekulargewichtsverteilung wird durch die zwischenzeitliche Adsorption des Polymers an das Säulenmaterial und die verspätete Desorption hervorgerufen und ist daher nicht realistisch. Für die Synthese von

PInInTBTT wurde Toluol/Dimethylformamid (4/1) als Lösungsmittelgemisch gewählt, nachdem die Reaktion in reinem Toluol nur zu einem M_n von 2 000 g/mol (Chloroform-Fraktion) geführt hat. Die Berechnung der Wiederholungseinheiten ergibt für **PInInBT** einen Wert von sieben bzw. für **PInInTBTT** fünf. Zum Vergleich: Für **PInInSiF** und **PInInF** werden zwölf bzw. zehn Wiederholungseinheiten bestimmt, für **PInIn** 90. Ein Grund für die geringere Kettenlänge bei **PInInBT** und **PInInTBTT** könnte das Fehlen löslichkeitsvermittelnder Alkylgruppen im jeweiligen Comonomer sein.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PInInBT** zeigt die Protonen der beiden Dodecyl-Seitenketten und im Bereich von 7,01 bis 8,57 ppm die sich überlagernden Signale der acht aromatischen Protonen der Benzothiadiazol- und Indoloindol-Einheiten (7,01-8,57 ppm, s. Abb. 65). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurden neben den Signalen der Alkylketten die vier Signale der CH-Gruppen (111,5, 114,6, 120,0 und 128,4 ppm) und die der sieben quarternären Kohlenstoffe (114,6, 120,7, 128,9, 129,6, 132,0, 141,5 und 154,9 ppm) beobachtet.

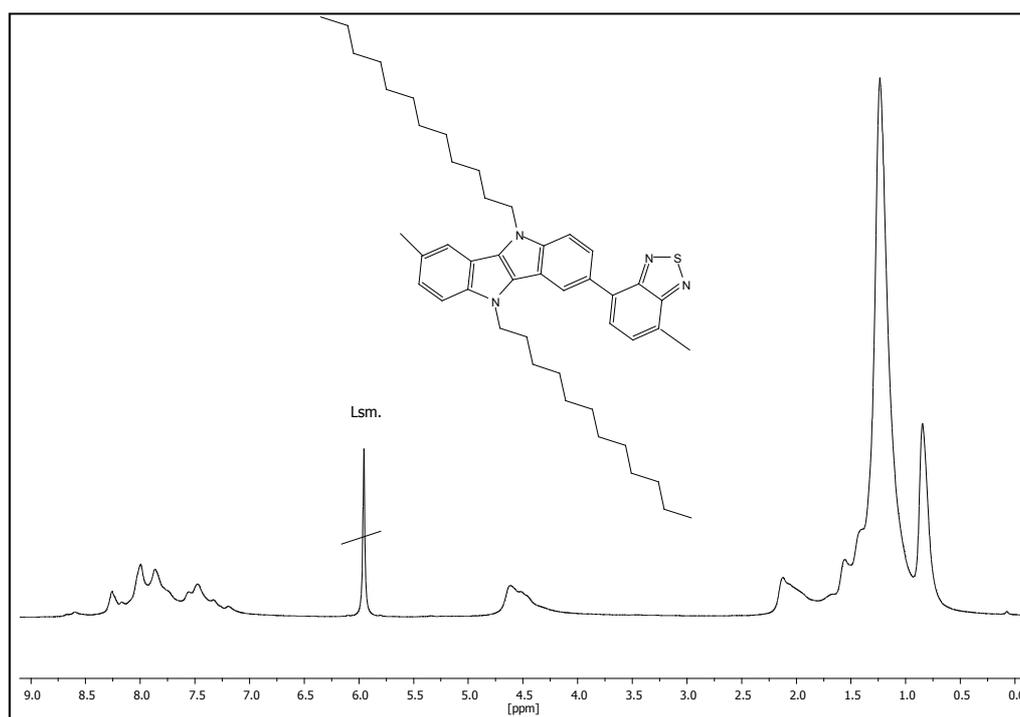


Abb. 65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PInInBT** in d_2 -Tetrachlorethan

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **PInInTBTT** (in d_2 -Tetrachlorethan/ d_4 -Dichlorbenzol) konnten neben den Protonen der Alkylketten im aromatischen Bereich wie erwartet die Indoloindol-

und Benzothiadiazol-Protonen als auch die vier Wasserstoffatome der „Thiophenspacer“ gefunden werden (7,28-8,10 ppm). Ein ^{13}C -NMR-Spektrum konnte nicht gemessen werden.

Im UV/Vis-Spektrum zeigen **PInInBT** und **PInInTBTT** eine langwellige Absorption bei 498 nm (**PInInBT**) bzw. 542 nm (**PInInTBTT**) in Lösung. Im Film verbreitern sich die Banden und werden um ca. 20 nm bathochrom verschoben (s. Abb. 66). Die optischen Bandlücken betragen 2,19 eV (**PInInBT**) bzw. 2,03 eV (**PInInTBTT**).

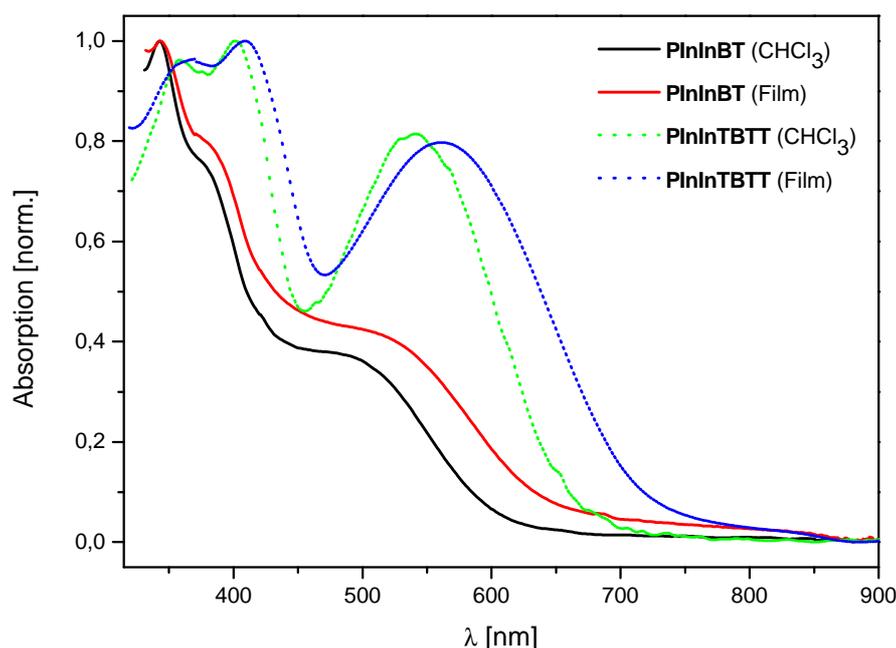
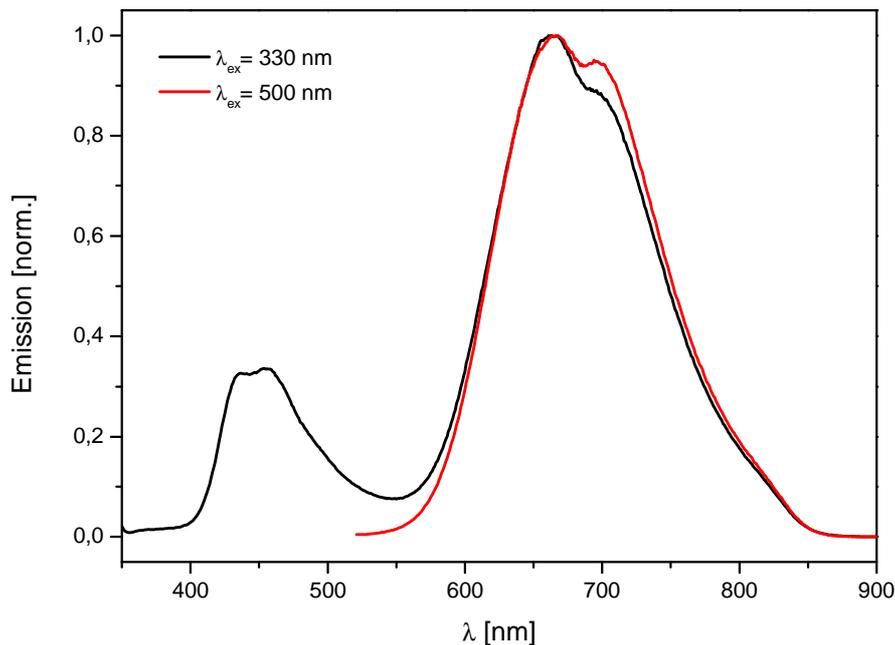


Abb. 66: UV/Vis-Spektren von **PInInBT** und **PInInTBTT**

Die Emissionsspektren dieser Polymere weisen eine Besonderheit auf, sie zeigen jeweils zwei Emissionsmaxima (s. Abb. 67). Eine mögliche Ursache für das Auftreten der dualen Fluoreszenz ist die elektronische Entkopplung π -konjugierter Elektronensysteme in der Polymerhauptkette, z. B. durch starke Verdrillung, das Auftreten von Defekten oder das Vorhandensein von orthogonal zueinanderstehenden Chromophoren (bzgl. ihrer Dipolmomente). Dadurch entstehen Chromophore, die unabhängig voneinander Licht absorbieren und emittieren können.^[125-128] Beispielsweise können PPV-Derivate aus Segmenten mit unterschiedlicher elektronischer Struktur duale Fluoreszenz zeigen.^[125,126] Auch bei Polymeren mit Übergangsmetallkomplexen in der Seitenkette wurde duale Fluoreszenz beobachtet.^[127,129]

Abb. 67 zeigt die Emissions-Spektren von **PInInBT** und **PInInTBTT**.

a) **PInInBT**



b) **PInInTBTT**

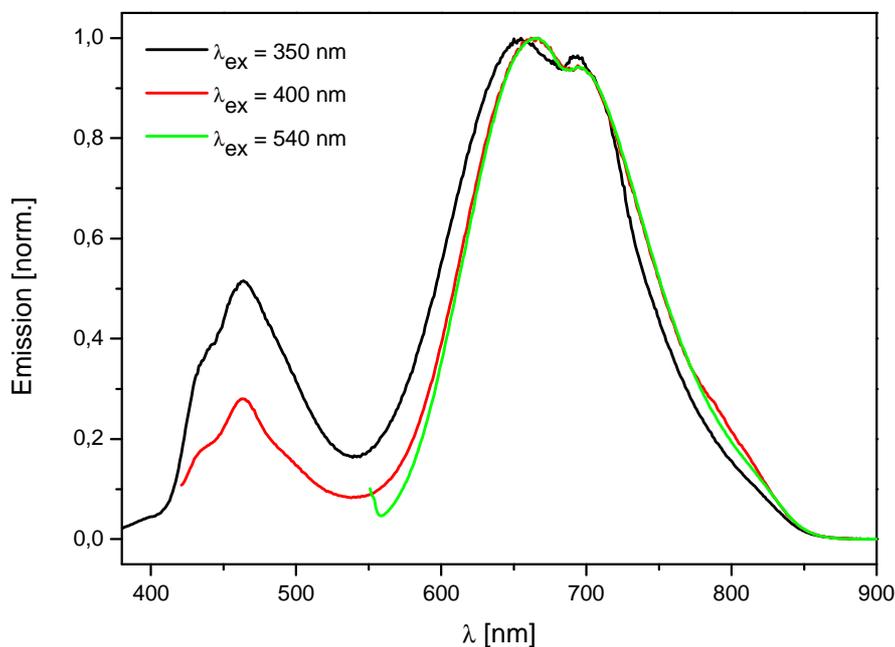


Abb. 67: Emissionsspektrum von **PInInBT** (a) und **PInInTBTT** (b) (Dichlormethan-Fraktion, in Chloroform)

Bei **PInInBT** liegt das zweite (langwellige) Emissionsmaximum bei der Messung mit einer Anregungswellenlänge von 330 nm im Bereich der doppelten Anregungswellenlänge (s. Abb. 67 a), schwarze Kurve). Dass wirklich ein zweites Maximum vorliegt, beweist die

zweite Messung mit einer Anregungswellenlänge von 500 nm (rote Kurve). Bei **PInInTBTT** treten die Maxima bei 458 und 665 nm auf, mit einer stark ausgeprägten Schulter bei 700 nm (s. Abb. 67 b). Die Intensität der kurzwelligen Emissionsbande nimmt bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm im Vergleich zu der Anregung bei 350 nm bereits erheblich ab.

Die duale Fluoreszenz tritt bei jeder Fraktion von **PInInTBTT** auf. Die bei 700 nm auftretende Schulter wird mit ansteigendem Molekulargewicht von der Ethylacetat-Fraktion über Dichlormethan- bis zur Chloroform-Fraktion immer ausgeprägter (s. Abb. 68). Das ist ein Zeichen für eine Aggregation von Polymerketten.^[130]

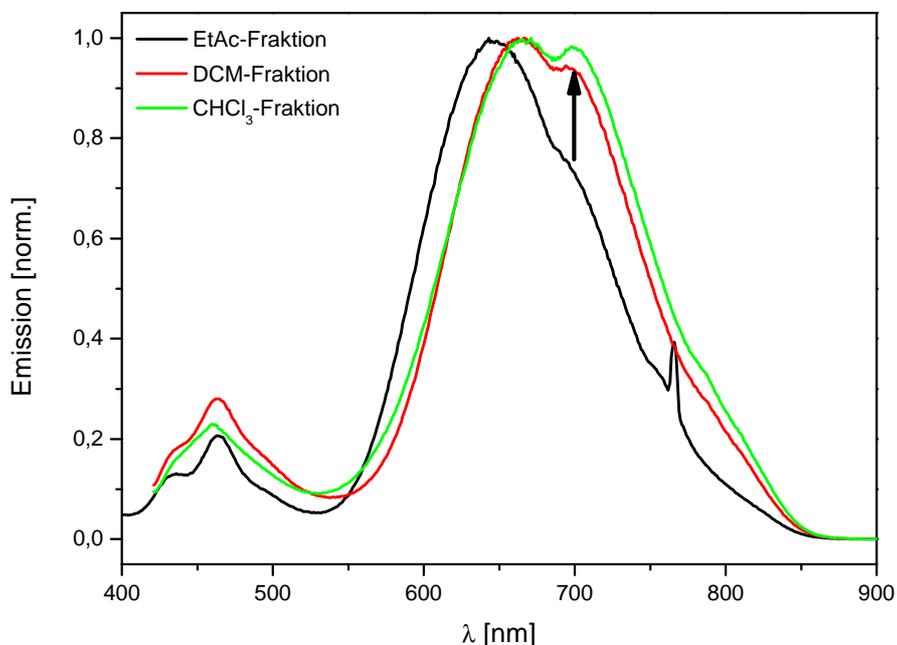


Abb. 68: Emissionsspektren der verschiedenen Fraktionen von PInInTBTT in Chloroform (angeregt bei 380 nm (Ethylacetat-Fraktion) bzw. 400 nm)

Um nachzuweisen, dass die duale Fluoreszenz nicht durch andere Chromophore oder Verunreinigungen hervorgerufen wird, sondern eine intrinsische Polymereigenschaft ist, wurden PL-Anregungsspektren aufgenommen. Dazu wurde die Fluoreszenzintensität als eine Funktion der Anregungswellenlänge bei einer festgelegten Emissionswellenlänge detektiert. Die Emissionswellenlänge wurde dabei innerhalb der Fluoreszenzbande gewählt. Wenn nur eine einzige Spezies im Grundzustand vorliegt, stimmt die Form der Kurve des PL-Anregungsspektrums mit der des Absorptionsspektrums weitgehend überein. Wenn dagegen mehrere Spezies vorhanden sind oder eine einzige Spezies in unterschiedlichen Arten im

Grundzustand vorliegt (als Aggregat, Komplex oder in tautomeren Grenzstrukturen), stimmen Absorptions- und PL-Anregungsspektren nicht mehr überein.^[117] In Abb. 69 werden die PL-Anregungsspektren bei verschiedenen Emissionswellenlängen zusammen mit dem Absorptionsspektrum am Beispiel von **PInInBT** abgebildet.

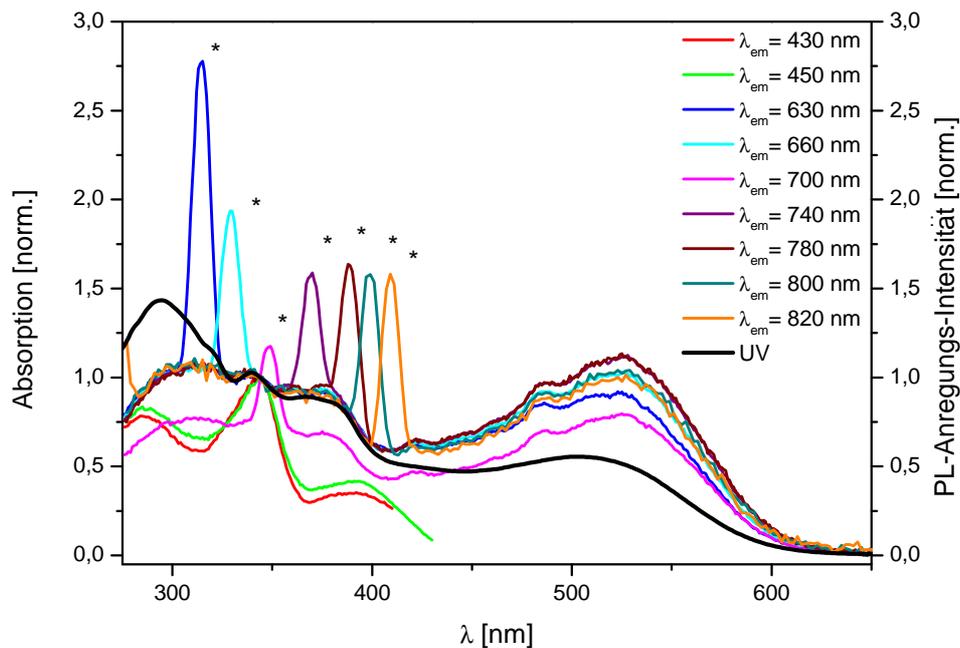


Abb. 69: Vergleich der PL-Anregungs- und Absorptionsspektren von **PInInBT** (normiert bei 344 nm), * = $\lambda_{em}/2$

Da die Messungen der PL-Anregungsspektren nur bis zu der jeweiligen Detektionswellenlänge durchgeführt werden können, können die Messungen mit Emissionswellenlängen unter 600 nm das langwellige Absorptionsmaximum nicht wiedergeben. Abgesehen von den Signalen bei der halben Emissionswellenlänge (*, s. Abb. 69) zeigt die Lage der Maxima eine recht gute Übereinstimmung mit der der Absorptionsmaxima. **PInInBT** zeigt demnach tatsächlich duale Fluoreszenz.

PInInBDT wurde zu 90 % in der Dichlormethan-Fraktion mit einem M_n von 6 000 g/mol ($M_w = 9 500$ g/mol) und zu einem geringen Anteil in der Chloroform-Fraktion mit einem M_n von 7 000 g/mol ($M_w = 79 000$ g/mol) erhalten. Der hohe M_w -Wert ist damit zu erklären, dass das Polymer zeitweise an der Säule adsorbiert und das Gerät so ein höheres Molekulargewicht vortäuscht. Die NMR-Spektren von **PInInCPDT** und **PInInBDT** zeigen die zu erwartenden Signale. Im ^1H -NMR-Spektrum von **PInInCPDT** liegen neben den Protonen der Dodecyl- und Ethylhexyl-Seitenketten (bei 0,65-2,11 ppm und 4,35-4,58 ppm (N-CH₂)) die acht aromatischen Protonen zwischen 7,20 und 7,95 ppm vor (s. Abb. 70).

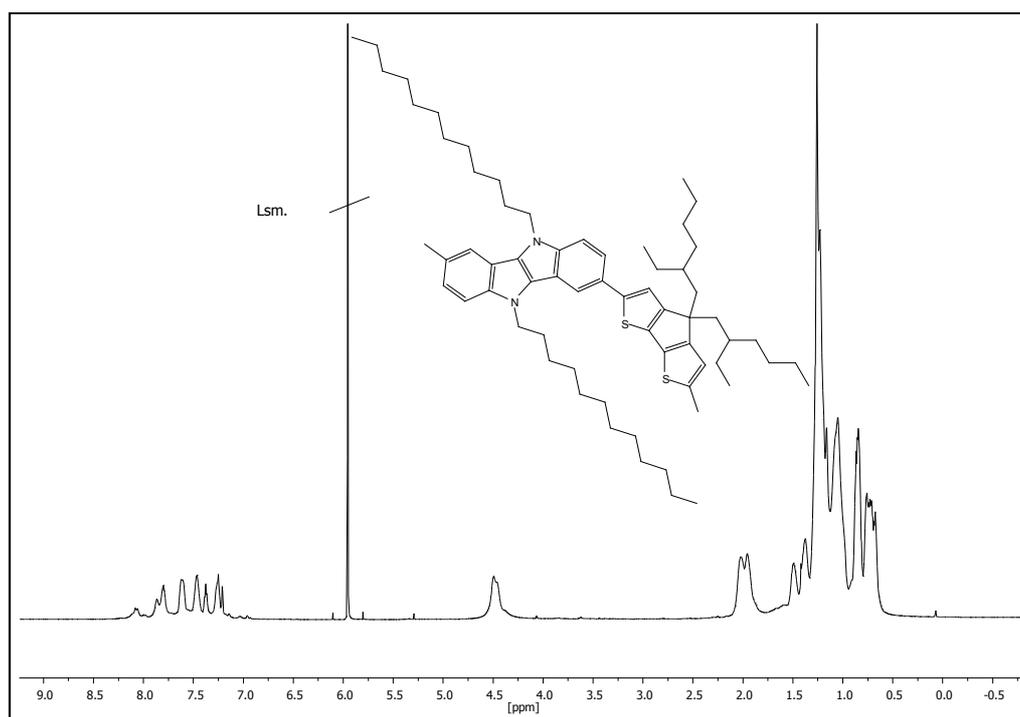


Abb. 70: ^1H -NMR-Spektrum von **PInInCPDT** in d_2 -Tetrachlorethan

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten neben den Signalen der Alkylketten im aromatischen Bereich vier CH-Signale (106,3, 118,0, 125,5 und 129,2 ppm) und sechs Signale quarternärer Kohlenstoffe (118,3, 120,6, 126,7, 127,3, 142,0 und 158,2 ppm) auf. Bei **PInInBDT** überlagert sich im ^1H -NMR-Spektrum das Signal der N-CH₂-Gruppen der Indoloindol-Einheit mit dem Signal der O-CH₂-Gruppe der BDT-Einheit (4,30-4,65 ppm). Die aromatischen Protonen zeigen ein Multiplett von 7,35 bis 7,91 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen der Alkylketten vier aromatische CH-Gruppen (108,2, 120,6, 126,7 und 129,3 ppm) und sieben Signale quarternärer Kohlenstoffatome (125,8, 127,7, 129,8, 132,7, 133,1, 141,5 und 144,2 ppm).

In den Absorptionsspektren zeigt sich für **PInInCPDT** kein großer Unterschied zwischen der Messung in Lösung und im Film (466 nm mit einer Schulter bei 512 (Lösung) bzw. 513 nm (Film), s. Abb. 71). Die Packung der Polymerketten wird im Film anscheinend nicht verbessert. Die optische Bandlücke beträgt 2,44 eV. Das Fluoreszenz-Maximum liegt bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm bei 551 nm und zeigt eine deutliche Schulter bei 578 nm.

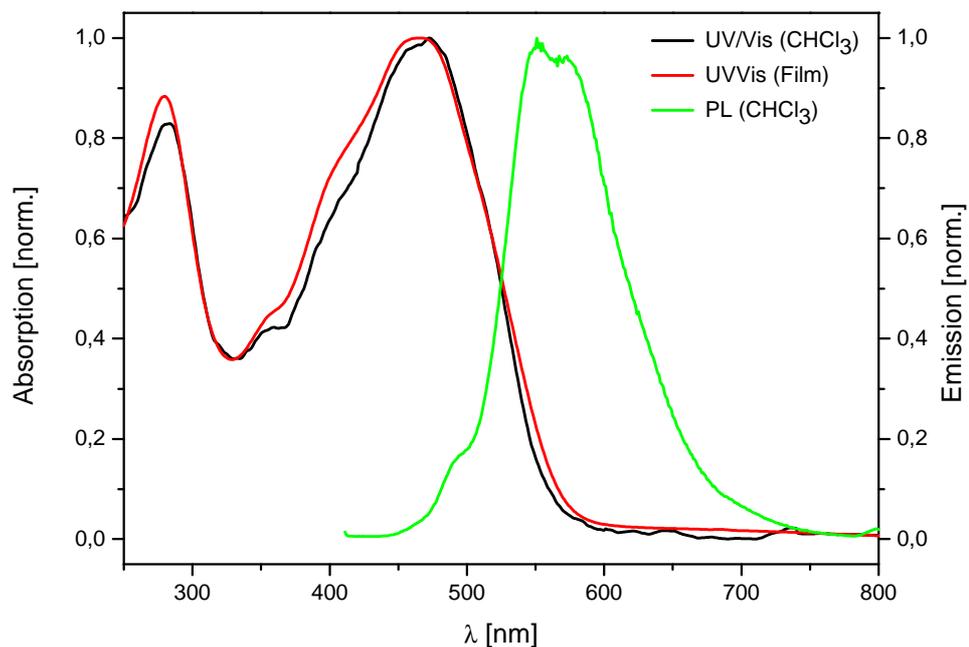


Abb. 71: Absorptions- und Emissionsspektren (angeregt bei 400 nm) von **PInInCPDT**

Bei **PInInBDT** ist die Absorption im Film gegenüber der Messung in Lösung deutlich verbreitert, während die Lage des langwelligen Maximum nur um etwa zehn Nanometer verschoben ist (s. Abb. 72). Die optische Bandlücke beträgt 2,50 eV. Das Fluoreszenzspektrum zeigt bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm ein Maximum bei 510 nm und eine Schulter bei 543 nm.

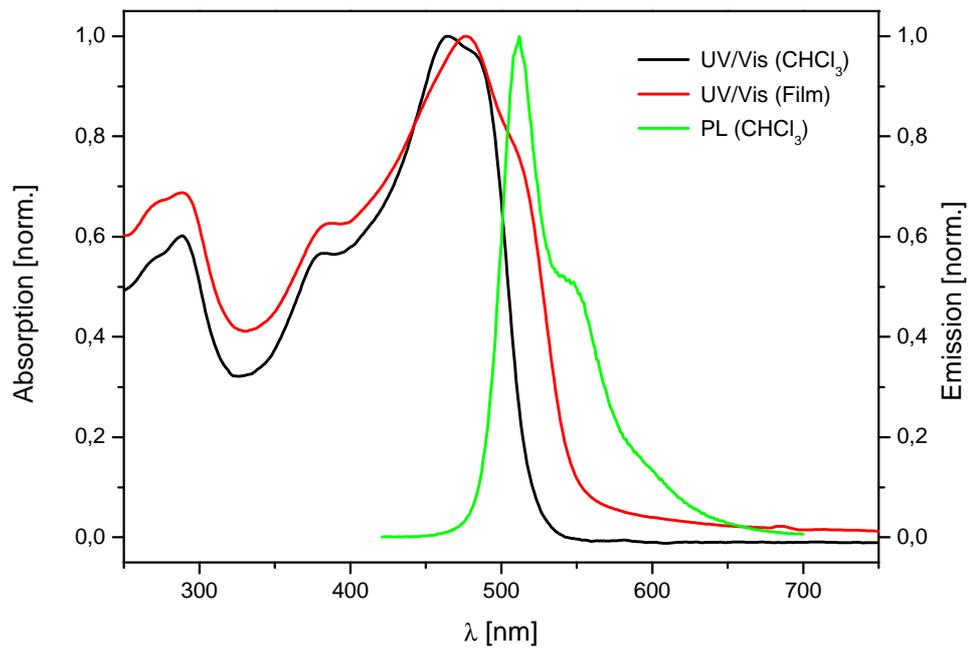


Abb. 72: Absorptions- und Emissionsspektren (angeregt bei 400 nm) von PIInBDT

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Polymere mit konjugierten Ringsystemen synthetisiert und untersucht. Dabei wurden hauptsächlich Benzothiadiazol-, Benzobis(thiadiazol)-, Cyclopentadithiophen- und Indoloindol-Bausteine verwendet.

In *Kapitel 2* wurden Benzothiadiazol- und Cyclopentadithiophen-Monomere mittels Stille-Kreuzkupplungsreaktionen polykondensiert. Hochmolekulare Polymere mit einem M_n von 26 000 g/mol (**PCPDTBT**) bzw. 24 000 g/mol (**PCPDTTBTT**) wurden durch präparative GPC bzw. Extraktion mit Dichlorbenzol erhalten. Verschiedene Chargen dieser Polymere wurden mit unterschiedlichen Fullerenen bzw. Cadmiumselenid-Nanopartikeln als Akzeptoren in Solarzellen verwendet. Für **PCPDTBT** wurde der beste Wirkungsgrad von 4,5 % mit C₇₀-PCBM als Akzeptor und Diiodoctan als Additiv erreicht. Die beste Solarzelle mit den CdSe-Nanopartikeln (3,6 %) wurde mit einer Mischung von Nanorods und Quantendots aufgebaut. Die Solarzellen mit **PCPDTTBTT** erzielten Wirkungsgrade von 2,6 % (C₇₀-PCBM, Zusatz von Anisol).

Anstelle der Benzothiadiazol-Monomere wurde bei den in *Kapitel 3* diskutierten Polymeren auch Benzobis(thiadiazol) (BBT) verwendet. Die Absorption der erhaltenen Polymere ist im Vergleich zu den BT-haltigen Copolymeren weiter bathochrom verschoben. Während das langwellige Absorptionsmaximum von **PCPDTBT** im Film bei 779 nm auftritt, ist das des analog aufgebauten BBT-Copolymers bei 1153 nm zu finden. Die Absorptionsmaxima der Polymere mit „Thiophenspacer“, **PCPDTTBTT** bzw. **PCPDTTBTT**, sind in beiden Fällen (verglichen mit dem Polymer ohne „Thiophenspacer“) hypsochrom verschoben ($\lambda_{\text{abs,max}}$: 700 bzw. 955 nm im Film). Ein Schwachpunkt der Benzobis(thiadiazol)-Polymere ist ihre vergleichsweise schlechte Löslichkeit. Besonders bei **PCPDTTBTT** kann neben der Variation der Versuchsbedingungen (Lösungsmittel/-gemisch, Zeit, usw.) durch Einführung von alkylierten „Thiophenspacer“ versucht werden, das Molekulargewicht weiter zu vergrößern.

Die Synthese des Indoloindol-Monomers und der darauf basierenden Polymere wurde in *Kapitel 4* diskutiert. Bei dem Homopolymer, **PInIn**, wurde im Gegensatz zu den Copolymeren eine Oxidation durch Luftsauerstoff in Chloroform-Lösung beobachtet. Nach vorangehender Reduktion mit Hydrazin-Hydrat wurde der Einfluss der Oxidation mit Wasserstoffperoxid auf die optischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurden jedoch keine signifikanten Änderungen der Absorptionsbanden beobachtet. Welche Prozesse bei der Oxidation von **PInIn** genau ablaufen, muss anhand von Modellverbindungen noch untersucht werden. Außerdem sollte der Einfluss anderer Oxidationsmittel wie Eisen(III)chlorid untersucht werden, durch die Radikalkationen gebildet werden.^[121]

Bei den Indoloindol-Benzothiadiazol-Copolymeren (**PInInBT** und **PInInTBTT**) wurden jeweils zwei Emissionsbanden beobachtet. Mittels Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die duale Fluoreszenz eine intrinsische Eigenschaft dieser Polymere ist und nicht durch Verunreinigungen hervorgerufen wurde.

Die Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften der alternierenden Copolymere durch die Wahl geeigneter Comonomere gezielt zu beeinflussen, wird anhand der hergestellten Indoloindol-Copolymere veranschaulicht. Während **PInIn** eine optische Bandlücke von 2,48 eV besitzt und Absorptions- und Emissionsmaxima bei 444 bzw. 472 nm aufweist, zeigen die Copolymere davon abweichende Eigenschaften. Die kleinste optische Bandlücke mit 2,03 eV wurde mit der TBTT-Einheit erreicht, während **PInInF** die größte Bandlücke (2,89 eV) besitzt. Die langwelligen Absorptionsmaxima liegen dementsprechend zwischen 415 nm (**PInInF**) und 542 nm (**PInInTBTT**) (Homopolymer: 444 nm). Die Emissionsmaxima liegen zwischen 430 und 660 nm.

Zur weiteren Charakterisierung der Indoloindol-basierten Polymere sollte die Lage der HOMO/LUMO-Energieniveaus bestimmt werden. Für mögliche Anwendungen, z.B. in Bauelementen, sollten die Ladungsträgerbeweglichkeiten bestimmt werden. Außerdem können Copolymere mit weiteren Comonomeren aufgebaut werden, um nochmalige Variationen der Eigenschaften zu bewerkstelligen. Einige interessante Kandidaten dafür sind in Abb. 73 gezeigt.

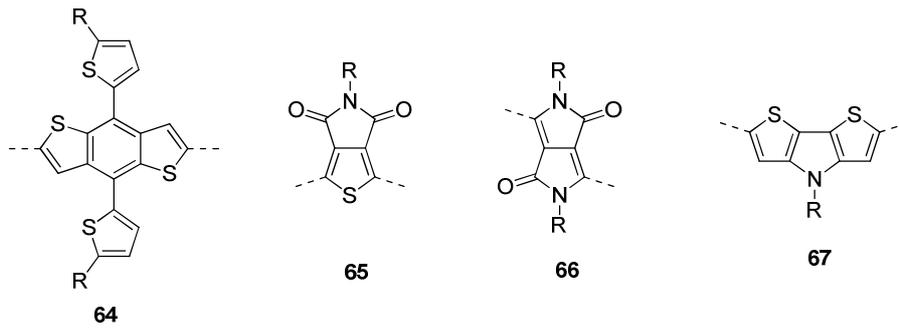


Abb. 73: Mögliche Comonomere für InIn-Copolymere^[131-135]

Kapitel 6

Experimenteller Teil

6.1 Materialien

Alle verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ACROS Organics, ABCR GmbH & Co. KG, Fischer Scientific GmbH oder Sigma-Aldrich Chemie GmbH gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt, sofern nicht anders beschrieben. Tetraaminobenzol Tetrahydrobromid wurde von Hangzhou Trylead Chemical Technology Co., Ltd., mit einer Reinheit von 95 % bezogen, 9,9-Dioctyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-sila-9H-fluoren von Lumtech Corp., Taiwan. Die in den Reaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften getrocknet, wenn sie nicht in absolutierter Form erhältlich waren. Für Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre wurde Argon verwendet.

6.2 Geräteinformation

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ - und DEPT135-NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 bzw. Avance III 600 Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker gemessen. Die Referenzierung erfolgte dabei auf das Signal des deuterierten Lösungsmittels. Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte) werden in ppm relativ zum internen Standard angegeben. Die Messwerte werden in folgender Reihenfolge angegeben:

Experiment-NMR (Lösungsmittel, Messfrequenz, Temperatur): δ [ppm] = δ -Wert (Spinmultiplizität, Anzahl der Kerne, ggf. Kopplungskonstante(n)), bzw. nur δ -Wert bei ^{13}C -NMR-Spektren.

Die Spinmultiplizität wird durch die Symbole s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, td = Triplett vom Dublett etc. angegeben, das Präfixe ψ steht für „Pseudo“, br kennzeichnet ein breites Signal.

Massenspektrometrie

Die **APLI-Messungen** wurden an einem MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit APLI-Einheit bestehend aus einer APCI-Quelle Bruker Daltonik und einem KrF*-Laser ATLEX-SI der Firma ATL durchgeführt.^[136]

Die **LC-MS-Analysen** wurden mit einem MICROTOF der Firma Bruker Daltonik mit vorgeschalteter HPLC-Trennung durchgeführt (Agilent 1100 Series).

Die **LR-MS-Messungen** wurden mit einem MICROTOF der Firma Bruker Daltonik ohne HPLC-Trennung per Flow-Inject durchgeführt.

Die **FD-Massenspektren** wurden an einem Fisons Instruments Sectorfield Mass Spectrometer VG Instrument ZAB 2-SE-FPD am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

Ebenfalls beim MPI in Mainz wurden die **MALDI-TOF-Analysen** mit einem Bruker Reflex TOF durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem V-670 der Firma Jasco aufgenommen. Die Art der Probe (Film oder in Lösung) ist jeweils angegeben.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Emissions- und PL-Anregungsspektren wurden mit einem Cary Eclipse der Firma Varian unter den jeweils angegebenen Bedingungen (Lösungsmittel, λ_{ex} , λ_{em}) gemessen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden mit einem Vario El Cube der Firma Elementar an der Johannes Gutenberg Universität in Mainz durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Anlage für Toluol und Chloroform als Lösungsmittel besteht aus einer isokratischen Pumpe G1310A, einem RI-Detektor G1362A, einem Autosampler G1329A und einem UV-

Detektor G1314B der Firma Agilent. Abweichend davon besteht die mit Tetrahydrofuran betriebene Anlage aus einem Diodenarraydetektor G1315D und einem Viskositätsdetektor ETA2010 (letzterer von der Firma PSS). Bei beiden Anlagen wurden die Säulen MZ linear 5 μ , 30*0,8 cm mit Vorsäule MZ 5*0,8 cm verwendet. Die Hochtemperatur-GPC-Messungen wurden am MPI für Polymerforschung in Mainz mit einem Waters Alliance 2000 mit einem RI-Detektor, PLgel Guard und PLgel MIXED-B als (Vor-)Säule und einem Injektionsvolumen von 200 μ L in Trichlorbenzol bei 135°C durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA-Analysen wurden mit einem Mettler/Toledo TGA/DSC 1 STAR System mit SDTA Sensor in einem kleinen Ofen durchgeführt.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit einem Perkin Elmer DSC 7 mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10°C/min durchgeführt.

UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Die Bestimmung der HOMO-Energieniveaus wurden mit einem AC 2 Photospektrometer der Firma Riken Keiki Co. im Science-to-Business-Center der Firma Evonik in Marl durchgeführt.

Mikrowellenreaktor

Für die mikrowellenunterstützten Reaktionen wurde ein Initiator 2.5 der Firma Biotage verwendet. Die maximale Leistung des Geräts beträgt 400 W; Lösungsmittel und Zeit werden jeweils bei der Versuchsdurchführung angegeben.

Präparative Säulenchromatographie

Für die säulenchromatographische Trennung wurde Kieselgel der Firma Roth GmbH verwendet (C60; 0,06-200 μ m).

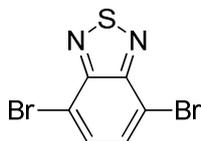
Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel mit einer Schichtdicke von 0,2 mm verwendet.

6.3 Synthesevorschriften

6.3.1 Synthese der Benzothiadiazol- und Benzobis(thiadiazol)-basierten Monomere

6.3.1.1 4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (13) ^[41]



Benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**12**, 25,00 g, 0,18 mol) wurde in Bromwasserstoff (22 mL, 47 % in Wasser) gelöst. Zu dieser Lösung wurde Brom (28,2 mL, 0,55 mol) innerhalb einer Stunde bei 60°C zugetropft. Nach weiterer Zugabe von Bromwasserstofflösung (800 mL) wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit reichlich Wasser neutral gewaschen. Nach aufeinanderfolgender Umkristallisation aus Methanol und Ethanol wurden 47,23 g (0,16 mol, 88 %) des Produktes in Form von gelben Nadeln erhalten.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 600 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 7,70 (s, 2H, CH).

¹³C{¹H}-NMR (C₂D₂Cl₄, 150 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 114,1, 132,7, 153,2.

Massenspektrometrie (ESI, AgNO₃): C₆H₄Br₂N₂S

Berechnet: m/z = 136,0.

Gefunden: m/z = 402,8 [M+Ag⁺].

UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 308, 315, 356.

Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 300 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 430.

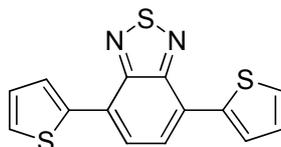
Elementaranalyse: C₆H₄Br₂N₂S

Berechnet: C: 24,51 %; H: 0,69 %; Br: 54,36 %; N: 9,53 %; S: 10,91 %.

Gefunden: C: 24,26 %; H: 1,05 %; N: 9,46 %; S: 11,05 %.

Thermische Analyse:

TGA: Thermisch stabil bis 100°C.

6.3.1.2 4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (14) ^[32,36]

4,7-Dibrombenzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**13**) (3,20 g, 11,0 mmol), 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (8,06 g, 21,6 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (100 mg, 0,14 mmol) wurden in trockenem Tetrahydrofuran (60 mL) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel; Chloroform) und anschließend aus Hexan umkristallisiert. Erhalten wurden 2,06 g (6,87 mmol, 63 %) eines roten Feststoffes.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 7,23 (dd, 2H, CH, ³J_{HH} = 5,08 Hz, ³J_{HH} = 3,73 Hz), 7,48 (dd, 2H, CH, ³J_{HH} = 5,10 Hz, ⁴J_{HH} = 1,05 Hz), 7,88 (s, 2H, CH), 8,13 (dd, 2H, CH, ³J_{HH} = 3,70 Hz, ⁴J_{HH} = 1,06 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 125,8, 126,0, 126,8, 127,5, 128,0, 139,3, 152,6.

Massenspektrometrie (ESI, AgNO₃): C₁₄H₈N₂S₃

Berechnet: m/z = 300,0.

Gefunden: m/z = 408,9 [M+Ag⁺].

UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 312, 449.

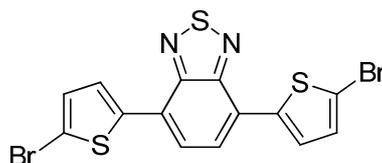
Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 300 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 566.

Thermische Analyse:

Zersetzung ab 80°C.

6.3.1.3 4,7-(Di(5-bromthiophen-2-yl))benzo[c][1,2,5]thiadiazol (15) ^[69]



4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazol (**14**) (8,98 g, 29,9 mmol) wurde unter Schutzgasatmosphäre in Tetrahydrofuran (100 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. Unter Lichtausschluss wurde eine Suspension von N-Bromsuccinimid (15,95 g, 89,7 mmol) in Tetrahydrofuran (140 mL) langsam zugetropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 36 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser gequench und die erhaltene Suspension mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch mehrfache Umkristallisation aus Chloroform wurden 7,35 g (16,0 mmol, 53 %) des dunkelroten Produktes erhalten.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 600 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 7,20 (d, 2H, CH, ³J_{HH} = 4,00 Hz), 7,81 (s, 2H, CH), 7,82 (d, 2H, CH, ³J_{HH} = 3,99 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 150 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 115,1, 125,4, 125,7, 127,7, 131,2, 140,9, 152,4.

UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 322, 461.

Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 320 nm

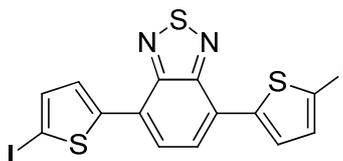
$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 574.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_3$

Berechnet: C: 36,70 %; H: 1,32; Br: 34,88 %; N: 6,11 %; S: 20,99 %.

Gefunden: C: 36,57 %; H: 1,45 %; N: 6,13 %; S: 21,63 %.

6.3.1.4 4,7-(Di(5-iodthiophen-2-yl))benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**16**)^[70]



4,7-Di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**14**) (1,05 g, 3,51 mmol) und N-Iodsuccinimid (2,37 g, 10,52 mmol) wurden in Chloroform (30 mL) und wenig Essigsäure (0,1 mL) gelöst und über Nacht bei 75°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde diese mit Natriumsulfit gequench und mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Erhalten wurden 1,85 g (3,35 mmol, 95 %) eines dunkelroten Feststoffes.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 7,38 (d, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 3,91$ Hz), 7,70 (d, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 3,91$ Hz), 7,81 (s, 2H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 125,5, 125,7, 128,7, 138,2, 145,2, 152,4.

Massenspektrometrie (APLI): C₁₄H₆I₂N₂S₃

Berechnet: m/z = 552,2.

Gefunden: m/z = 551,8 [M⁺].

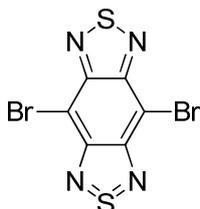
UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 324, 464.

Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 320 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 583.

6.3.1.5 4,8-Dibrombenzo[1,2-c;4-5-c⁶]bis[1,2,5]thiadiazol (33) ^[95]



Tetraaminobenzol Tetrahydrobromid (**39**, 6,90 g, 14,9 mmol, von Trylead Chemical Technology Co., China) wurde unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Chloroform (175 mL) gelöst. Bei 0°C wurde Thionylbromid (9,3 mL, 25,0 g, 120 mmol) und trockenes Pyridin (13 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch bis zum Farbumschlag nach dunkel violett bei Raumtemperatur und anschließend 24 Stunden bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde diese auf 300 mL Methanol gegeben und im Eisbad gekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wurde nacheinander mit reichlich verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde der Feststoff über Nacht in Ethanol gerührt. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden 3,00 g (8,5 mmol, 57 %) eines dunkelvioletten Feststoffes.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 600 MHz, 80°C):

δ [ppm] = -.

¹³C{¹H}-NMR (C₂D₂Cl₄, 150 MHz, 80°C):

δ [ppm] = 102,3, 153,2.

Massenspektrometrie (FD): C₆Br₂N₄S₂

Berechnet: $m/z = 352, 0$.

Gefunden: $m/z = 351,9$.

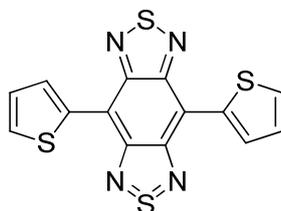
UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 359, 522.

Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 510 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 594.

6.3.1.6 4,8-Di(2-thienyl)benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol (27) ^[95]



4,8-Dibrombenzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol (**33**, 1,02 g, 2,89 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (273 mg, 0,39 mmol) wurden unter Schutzgasatmosphäre in trockenem Dioxan (30 mL) gelöst. 2-(*n*-Tributylstannyl)thiophen (2,3 mL, 2,70 g, 7,24 mmol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei 105°C gerührt. Nach Zugabe einer weiteren Portion Tributylstannylthiophen (1,4 mL, 1,62 g, 4,35 mmol) wurde die Reaktion für 48 Stunden fortgeführt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde Methanol (100 mL) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit reichlich Methanol gewaschen. Nach der anschließenden Soxhlet-Extraktion mit Chloroform wurden 0,50 g (1,40 mmol, 48 %) schwarz-blaue Kristalle erhalten, die ohne weitere Reinigung für die Bromierung eingesetzt wurden.

Massenspektrometrie (APLI): C₁₄H₆N₄S₄

Berechnet: $m/z = 358,5$.

Gefunden: $m/z = 357,9$ [M⁺].

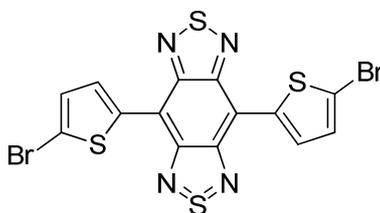
UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 337, 356 (Schulter), 702.

Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 695 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 811.

6.3.1.7 4,7-Bis(5-bromthien-2-yl)benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol (38) ^[34]



4,8-Di(2-thienyl)benzo[1,2-c;4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazol (**27**, 554 mg, 1,55 mmol) wurde unter Schutzgasatmosphäre in Chloroform (400 mL) gelöst und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Essigsäure (400 mL) zugegeben und eine Lösung aus N-Bromsuccinimid (862 mg, 4,84 mmol) in Chloroform und Essigsäure (je 4 mL) langsam unter Lichtausschluss zugegeben. Nach zwei Stunden wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Erhalten wurden 388 mg (0,75 mmol, 49 %) eines dunkelgrünen Feststoffes.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (C₆D₄Cl₂, 600 MHz, 100°C):

δ [ppm] = 7,14 (d, 2H, CH, ³J_{HH} = 4,18 Hz), 8,70 (d, 2H, CH, ³J_{HH} = 4,17 Hz).

¹³C-NMR (C₆D₄Cl₂, 150 MHz, 100°C):

δ [ppm] = 127,8, 130,7, 130,7, 131,2, 132,1, 133,5.

Massenspektrometrie (FD): C₁₄H₄Br₂N₄S₄

Berechnet: m/z = 516,3.

Gefunden : m/z = 513,8, 515,8, 517,8 [M⁺ mit ⁷⁹Br+⁷⁹Br, ⁷⁹Br+⁸¹Br und ⁸¹Br+⁸¹Br].

UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 351, 729.

Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 720 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 821.

6.3.2 Synthesen der Benzothiadiazol- und Benzobis(thiadiazol)-basierten Copolymere

6.3.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese alternierender Donor-Akzeptor-Copolymere

Die in diesem Kapitel beschriebenen Copolymere wurden mittels Stille-Kupplung hergestellt. Dabei wurde die Reaktion entweder nach der konventionellen Methode durch Erhitzen im Ölbad oder mikrowellengestützt durchgeführt.

6.3.2.2 Allgemeine Vorschrift für konventionelle Stille-Kreuzkupplungsreaktionen

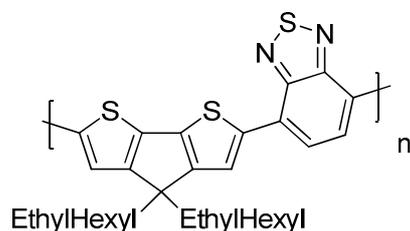
[122,137]

Je ein Äquivalent des dibromierten und distannylierten Monomers wurden mit 8 bis 14 Mol% des Katalysators unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss vermischt. Nach Zugabe des trockenen Lösungsmittels wurde die Reaktionslösung für drei Tage bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Chloroform verdünnt und nacheinander mit 2M Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Ethylendiamintetraessigsäure und Wasser extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde entfernt und das Rohpolymer in viel kaltem Methanol gefällt. Anschließend wurde das Rohpolymer mittels Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Ethylacetat, Dichlormethan, Chloroform und ggf. Chlorbenzol und Dichlorbenzol fraktioniert. Für die Ausbeute und Analytik wurde(n) die jeweilige(n) Hauptfraktion(en) verwendet.

6.3.2.3 Allgemeine Vorschrift für mikrowellenunterstützte Stille-Kreuzkupplungsreaktionen ^[137,138]

Für die mikrowellenunterstützte Stille-Kupplungen wurden Monomere und Katalysator in einem Mikrowellengefäß unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Die Mengen und Verhältnisse sind dabei die gleichen wie bei der konventionellen Methode, außerdem wurden acht Äquivalente Kaliumfluorid zugesetzt. Die Reaktionen wurden, so weit nicht anders angegeben, 20 Minuten bei 150°C in der Mikrowelle durchgeführt. Die anschließende Aufarbeitung wurde analog zu *Vorschrift 6.3.2.2* durchgeführt.

6.3.2.4 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,7-[2,1,3]benzothiadiazol] (PCPDTBT)



PCPDTBT wurde konventionell nach *Vorschrift 6.3.2.2* aus 4,7-Dibrombenzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazol (**13**, 0,59 g, 2,03 mmol), (4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(trimethylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**17**, 1,57 g, 2,15 mmol) und Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid (130,0 mg, 0,19 mmol) als Katalysator in Toluol (60 mL) hergestellt. Um verbliebene Metallionen zu entfernen, wurde das Rohpolymer vor der Soxhlet-Extraktion in Chloroform aufgenommen und eine Stunde bei 60°C mit einer wässrigen Natriumdiethyldithiocarbamatlösung (30 g in 200 mL Wasser) gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurden die Phasen getrennt, das Rohpolymer nochmals in kaltem Methanol ausgefällt und die Soxhlet-Extraktion durchgeführt. Es wurden 362 mg (33 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 641 mg (58 %, Chloroform-Fraktion) eines schwarzblauen Polymeren erhalten.

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 7\,100$ g/mol, $M_w = 12\,700$ g/mol, PDI = 1,8.

Chloroform-Fraktion: $M_n = 19\,700$ g/mol, $M_w = 26\,400$ g/mol, PDI = 1,3.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 600 MHz, 80°C):

δ [ppm] = 0,64-0,76 (m, 12H, CH_3), 0,95-1,20 (m, 18H, CH_2 , CH), 1,97-2,23 (m, 4H, CH_2), 7,83-7,93 (m, 2H, CH), 8,07-8,13 (m, 2H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 150 MHz, 80°C):

δ [ppm] = 11,0, 14,1, 23,0, 27,9, 29,1, 34,8, 36,0, 43,8, 54,6, 120,6, 124,6, 126,6, 139,4, 140,7, 152,9, 159,9.

UV/Vis-Spektroskopie: (Chloroform-Fraktion)

$$\lambda_{\text{abs,max}} (\text{CHCl}_3) [\text{nm}] = 414, 730.$$

$$\lambda_{\text{abs,max}} (\text{Film}) [\text{nm}] = 416, 747.$$

Fluoreszenzspektroskopie: (Chloroform-Fraktion, angeregt bei 400 nm)

$$\lambda_{\text{em,max}} (\text{CHCl}_3) [\text{nm}] = 786.$$

Thermische Analyse:

Zersetzung ab 280°C.

Optische Bandlücke und Lage der Energieniveaus:

$$E_{\text{g}}^{\text{opt}} [\text{eV}] = 1,78.$$

$$\text{HOMO} [\text{eV}] = -4,93.$$

6.3.2.4.1 Fraktionierung mittels präparativer GPC

Hochmolekulares **PCPDTBT** wurde durch anschließende Fraktionierung der Chloroform-Fraktion über eine präparative GPC erhalten. Dabei wurde ausgehend von einem M_n von 19 000 g/mol ($M_w = 24 000$ g/mol) eine hochmolekulare Fraktion mit einem M_n von 26 000 g/mol erhalten ($M_w = 30 000$ g/mol, PDI = 1,2).

UV/Vis-Spektroskopie:

$$\lambda_{\text{abs,max}} (\text{CHCl}_3) [\text{nm}] = 415, 666 (\text{Schulter}), 719.$$

$$\lambda_{\text{abs,max}} (\text{Film}) [\text{nm}] = 421, 709 (\text{Schulter}), 779.$$

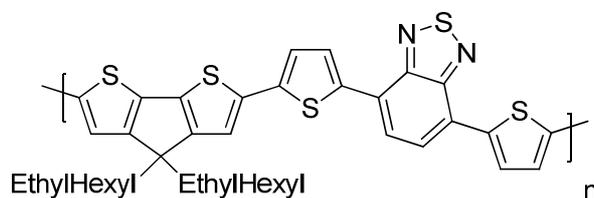
Fluoreszenz-Spektroskopie: (angeregt bei 400 nm)

$$\lambda_{\text{em,max}} (\text{CHCl}_3) [\text{nm}] = 784.$$

Optische Bandlücke:

$$E_{\text{g}}^{\text{opt}} [\text{eV}] = 1,74.$$

6.3.2.5 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,7-(bis(thiophen-2-yl)-[2,1,3]benzothiadiazol)] (PCPDTTBTT)



PCPDTTBTT wurde mikrowellenunterstützt nach *Vorschrift 6.3.2.3* aus 4,7-(Di(5-iodthiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**16**, 0,27 g, 0,49 mmol), (4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**18**, 0,55 g, 0,49 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (45,0 mg, 0,06 mmol) als Katalysator und Kaliumfluorid (0,24 g, 4,1 mmol) in Tetrahydrofuran (8 mL) hergestellt. Erhalten wurden 150 mg (42 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 15 mg (4 %, Chloroform-Fraktion) eines schwarzblauen Polymeren. Ein Teil des Polymers ließ sich in Chloroform nicht lösen (s. *Vorschrift 5.3.2.5.2*).

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 3\,000$ g/mol, $M_w = 5\,500$ g/mol, PDI = 1,8.

Chloroform-Fraktion: $M_n = 7\,000$ g/mol, $M_w = 15\,000$ g/mol, PDI = 2,1.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 600 MHz, 80°C):

δ [ppm] = 0,67-0,86 (m, 12H, CH_3), 0,98-1,20 (m, 18H, CH_2 , CH), 1,88-2,07 (m, 4H, CH_2), 7,17-7,52 (m, 4H, CH), 7,82-7,95 (m, 2H, CH), 8,05-8,17 (m, 2H, CH).

UV/Vis-Spektroskopie: (Chloroform-Fraktion)

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 434, 606.

$\lambda_{\text{abs,max}}$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) [nm] = 435, 623.

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 441, 635, 685 (Schulter).

Fluoreszenzspektroskopie: (Chloroform-Fraktion, angeregt bei 600 nm)

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 742.

$\lambda_{\text{em,max}}$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) [nm] = 739.

Thermische Analyse:

$$T_g = 86^\circ\text{C}$$

Optische Bandlücke:

$$E_g^{\text{opt}} [\text{eV}] = 1,88.$$

6.3.2.5.1 Hochmolekulares PCPDTTBTT

Die in der Soxhlet-Hülse verbleibenden unlöslichen Rückstände aller durchgeführten **PCPDTTBTT**-Synthesen wurden gesammelt und mit Dichlorbenzol extrahiert. Erhalten wurden 50 mg des hochmolekularen Polymers, ein Teil war selbst in heißem Dichlorbenzol nicht löslich.

GPC: gemessen in Trichlorbenzol

Dichlorbenzol-Fraktion: $M_n = 24\,000 \text{ g/mol}$, $M_w = 88\,000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 3,6$.

UV/Vis-Spektroskopie:

$$\lambda_{\text{abs,max}} (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2) [\text{nm}] = 445, 625.$$

$$\lambda_{\text{abs,max}} (\text{Film}) [\text{nm}] = 455, 652, 700 (\text{Schulter}).$$

Fluoreszenz-Spektroskopie: angeregt bei 600 nm

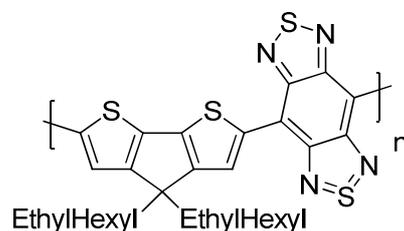
$$\lambda_{\text{em,max}} (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2) [\text{nm}] = 746.$$

Optische Bandlücke und Lage der Energieniveaus:

$$E_g^{\text{opt}} [\text{eV}] = 1,87.$$

$$\text{HOMO} [\text{eV}] = -5,00.$$

6.3.2.6 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,8-(benzobis[1,2-*c*;4,5-*c'*]thiadiazol)] (PCPDTBBT)



PCPDTBBT wurde konventionell nach *Vorschrift 6.3.2.2* aus 4,7-Bis(5-bromthienyl)-benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol (**33**, 205,9 mg, 0,59 mmol), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**18**, 588,0 mg, 0,60 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (97,0 mg, 0,08 mmol) als Katalysator in Toluol (15 mL) hergestellt. Erhalten wurden 54,6 mg (15 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 12 mg (4 %, Chloroform-Fraktion) eines dunkelvioletten Polymers. Der größte Teil des erhaltenen Polymers war unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln.

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 6\,000$ g/mol, $M_w = 18\,000$ g/mol, PDI = 3,0.

Chloroform-Fraktion: $M_n = 10\,000$ g/mol, $M_w = 47\,000$ g/mol, PDI = 4,7.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 600 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 0,33-2,51 (m, 34H, CH_3 , CH_2 , CH), 7,13-7,45 (m, 2H, CH).

UV/Vis-Spektroskopie: (Chloroform-Fraktion)

$\lambda_{\text{abs,max}}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) [nm] = 1138.

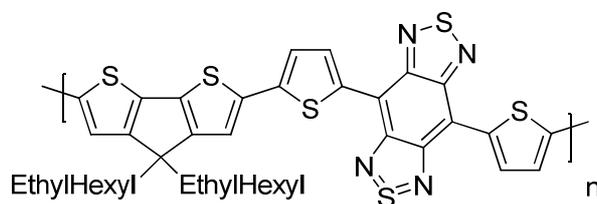
$\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 1153.

Optische Bandlücke und Lage der Energieniveaus:

E_g^{opt} [eV] = 1,02.

HOMO [eV] = -4,81.

6.3.2.7 Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)-*alt*-4,8-(bis(thiophen-2-yl)-benzobis[1,2-*c*;4,5-*c'*]thiadiazol)] (PCPDTTBTT)



PCPDTTBTT wurde mikrowellenunterstützt nach *Vorschrift 6.3.2.3* aus 4,7-Bis(5-bromthienyl)benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol (**38**, 147,5 mg, 0,29 mmol), (4,4-Bis(2-ethylhexyl)-2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**18**, 320,0 mg, 0,29 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (33,1 mg, 0,03 mmol) als Katalysator und Kaliumfluorid (133,6 mg, 2,30 mmol) in Toluol/Dimethylformamid (4/1 mL) hergestellt. Erhalten wurden 28 mg (12 %, Chloroform-Fraktion) bzw. 44 mg (19 %, Dichlorbenzol-Fraktion) eines dunkelvioletten Polymeren.

GPC: gemessen in Chloroform

Chloroform-Fraktion: $M_n = 2\,000$ g/mol, $M_w = 2\,500$ g/mol, PDI = 1,3 .

Dichlorbenzol-Fraktion: $M_n = 3\,000$ g/mol, $M_w = 4\,000$ g/mol, PDI = 1,3.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, 600 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 0,75-1,50 (m, 30H, CH₃, CH₂, CH), 1,95-2,20 (m, 4H, CH₂), 7,40-7,56 (m, 4H, CH), 8,82-8,92 (m, 2H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, 150 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 11,6, 14,6, 23,6, 28,1, 28,3, 29,2, 35,0, 44,1, 54,5, 127,2, 127,5, 130,1, 130,1, 132,8, 151,5.

UV/Vis-Spektroskopie: Chloroform-Fraktion

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 499, 1055.

$\lambda_{\text{abs,max}}$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) [nm] = 504, 1067.

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 495, 955.

Chlorbenzol-Fraktion

$\lambda_{\text{abs,max}} (\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2) [\text{nm}] = 1092.$

$\lambda_{\text{abs,max}} (\text{Film}) [\text{nm}] = 504, 994.$

Thermische Analyse:

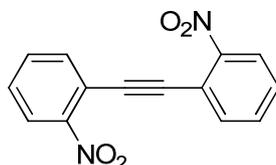
Zersetzung ab 120°C.

Optische Bandlücke:

$E_g^{\text{opt}} [\text{eV}] = 1,20.$

6.3.3 Synthese der Indoloindol-Monomere

6.3.3.1 2,2'-Dinitrotolan (46) ^[111]



Zur Vorbereitung der Reaktion wurde das von ABCR oder Acros bezogene 2-Iodnitrobenzol (**45**, 97 %) per Sublimation gereinigt.

2-Iodnitrobenzol (**45**, 15,07 g, 60,5 mmol) wurde in trockenem Triethylamin (120 mL) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (215 mg) und Kupferiodid (90 mg) wurden im Argonstrom zugegeben. Trimethylsilylacetylen (9,1 mL, 65,7 mmol) wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde Hexan zugegeben und das entstandene Triethylammoniumiodid durch Filtration über Kieselgel entfernt. Das Lösungsmittel wurde eingengt und der erhaltene Rückstand in Methanol (40 mL) aufgenommen. Zum Abspalten der Schutzgruppe wurde langsam eine 10%ige Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol (40 mL) im offenen System zugetropft. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Wasser gegeben. Das Gemisch wurde mit Diethylether

extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel entfernt.

Für die zweite Kupplungsreaktion wurden 2-Iodnitrobenzol (8,50 g, 57,8 mmol) und das Zwischenprodukt **52** in trockenem Triethylamin (135 mL) vorgelegt und Kupferiodid (100 mg) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (255 mg) im Schutzgasstrom zugegeben. Unter Lichtausschluss wurde die Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde in Ethanol gelöst und erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Erhalten wurden 10,71 g (39,9 mmol, 66 % Gesamtausbeute über die drei Teilschritte) eines kupferfarbenen Feststoffs.

NMR-Spektroskopie:

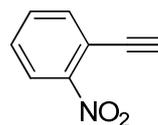
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 600 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 7,52 (ψtd , 2H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,87$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,42$ Hz), 7,64 (ψtd , 2H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,57$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,06$ Hz), 7,79 (dd, 2H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,71$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,16$ Hz), 8,10 (dd, 2H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,28$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0,89$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 150 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 92,2, 118,1, 125,1, 130,1, 133,7, 135,6, 149,5.

NMR-Spektrum des entschützten Zwischenproduktes **52**:



$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 600 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 3,53 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$), 7,47 (ψtd , 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,88$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,44$ Hz), 7,56 (ψtd , 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,55$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,27$ Hz), 7,66 (dd, H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,74$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,39$ Hz), 7,98 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8,26$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1,13$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 150 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 79,0, 85,7, 117,5, 124,9, 129,8, 133,4, 135,9, 150,3.

Massenspektrometrie (Flow-Injekt): $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$

Berechnet : $m/z = 268,1$.

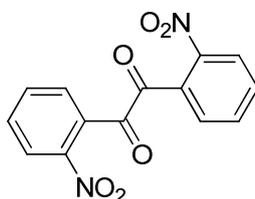
Gefunden : $m/z = 291,0$ [$\text{M}+\text{Na}^+$].

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3103, 3068, 2981, 1608, 1517, 1490, 1338.

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{\text{abs,max}} (\text{CHCl}_3) [\text{nm}] = 267, 315.$ **Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 330 nm $\lambda_{\text{em,max}} (\text{CHCl}_3) [\text{nm}] = 576.$ **Thermische Analyse:**

Zersetzung ab 100°C.

6.3.3.2 2,2'-Dinitrobenzil (47) ^[111,113]

Kaliumpermanganat (9,02 g, 57,1 mmol) wurde zunächst in Wasser (145 mL) gelöst. Benzyltriethylammoniumchlorid (Spatelspitze), Dichlormethan (290 mL) und Essigsäure (8,5 mL) wurden zugegeben und die Lösung fünf Minuten gerührt. Nach der Zugabe von 2,2'-Dinitrotolan (**46**, 4,86 g, 18,1 mmol) wurde das Reaktionsgemisch fünf Stunden schwach unter Rückfluss erhitzt (~45°C). Dabei wurde die Entstehung von Braunstein beobachtet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit einer Natriumhydrogensulfid/Natriumdisulfid-Mischung entfärbt (Gasentwicklung). Anschließend wurden die Phasen separiert und die vereinigte organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und über Kieselgel filtriert (Dichlormethan als Eluent). Das Lösungsmittel wurde abgetrennt und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Erhalten wurden 5,35 g (17,8 mmol, 98 %) eines zitronengelben Feststoffes.

NMR-Spektroskopie:¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 600 MHz, 32°C): $\delta [\text{ppm}] = 7,65 (\text{d}, 2\text{H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7,40 \text{ Hz}), 7,75 (\text{q}, 2\text{H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7,87 \text{ Hz}), 7,88 (\text{q}, 2\text{H}, {}^3J_{\text{HH}} = 7,48 \text{ Hz}), 8,24 (\text{d}, 2\text{H}, {}^3J_{\text{HH}} = 8,24 \text{ Hz}).$ ¹³C{¹H}-NMR (C₂D₂Cl₄, 150 MHz, 32°C): $\delta [\text{ppm}] = 124,3, 129,4, 132,4, 132,5, 135,6, 147,4, 187,4.$

Massenspektrometrie (FD): C₁₄H₈N₂O₆

Berechnet: 300,3.

Gefunden: m/z = 150,5 [M/2].

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3077, 2921, 2852, 1711, 1517, 1338, 1196.

UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 253.

Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 300 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 476.

Elementaranalyse: C₁₄H₈N₂O₆

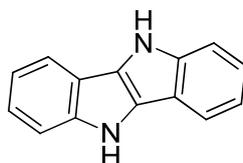
Berechnet: C: 56,01 %; H: 2,69 %; N: 9,33 %; O: 31,38 %.

Gefunden: C: 56,30 %; H: 2,41 %; N: 9,24 %.

Thermische Analyse:

Zersetzung ab 160°C.

6.3.3.3 5,10-Dihydroindolo[3,2-*b*]indol (40) ^[115]



2,2'-Dinitrobenzil (**47**, 2,53 g, 8,42 mmol) wurde in warmer Essigsäure (36 mL) gelöst. Zinnchlorid (18,72 g, 83,0 mmol) wurde in einem Gemisch aus Essigsäure (44 mL) und Salzsäure (20 mL) gelöst, nach einigen Minuten filtriert und das Filtrat der ersten Lösung (**47** in Essigsäure) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Stunden bei 80°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Essigsäure, verdünnter Salzsäure und viel Wasser gewaschen. Der farblose Niederschlag wurde eine Stunde im offenen Gefäß bei 110°C erhitzt und anschließend

mehrmals in Methanol umkristallisiert. Erhalten wurden 765 mg (45 %) eines farblosen Feststoffes.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{O}$, 600 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 7,10 (d ψ t, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 7,89$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0,81$ Hz), 7,20 (d ψ t, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 7,03$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1,12$ Hz), 7,54 (dd, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 8,15$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0,85$ Hz), 7,79 (dd, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 7,88$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0,66$ Hz), 10,23 (br. s, 2H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{O}$, 150 MHz, 32°C):

δ [ppm] = 113,6, 117,0, 119,1, 119,9, 123,2, 127,3, 142,6.

Massenspektrometrie (Maldi-TOF): $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$

Berechnet: $m/z = 206,2$.

Gefunden: $m/z = 206,6$ [M^+].

IR-Spektroskopie:

ν [cm^{-1}] = 3391, 3051, 1456, 1401.

UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 339 (Schulter), 324, 258 (Schulter).

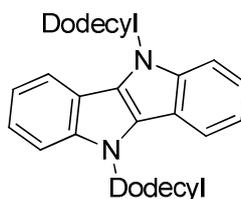
Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 350 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 413.

Thermische Analyse:

TGA: Zersetzung beginnt ab 120°C.

6.3.3.4 5,10-Didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (49) ^[51]



Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl, 396 mg, 9,9 mmol) wurde in trockenem Tetrahydrofuran (10 mL) unter Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde 5,10-Dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**40**, 340 mg, 1,7 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (15 mL) zugegeben. Nach zehn Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde 1-Bromdodecan (1,6 mL, 6,6 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Natriumhydrid unter Eiskühlung durch Wasserzugabe vernichtet. Das Reaktionsgemisch wurde in Dichlormethan aufgenommen und extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde aus Hexan umkristallisiert, erhalten wurden 580 mg (1,1 mmol, 65 %) eines farblosen Feststoffs.

NMR-Spektroskopie:

¹H-NMR (C₃D₆O, 600 MHz, 45°C):

δ [ppm] = 0,90 (t, 6H, CH₃, ³J_{HH} = 6,81 Hz), 1,22-1,40 (m, 32H, CH₂), 1,42-1,49 (m, 4H, CH₂), 1,98-2,03 (m, 4H, CH₂), 4,60 (t, 4H, CH₂, ³J_{HH} = 6,99 Hz), 7,14 (ψt, 2H, CH, ³J_{HH} = 7,40 Hz), 7,27 (ψt, 2H, CH, ³J_{HH} = 7,59 Hz), 7,58 (d, 2H, CH, ³J_{HH} = 8,28 Hz), 7,91 (d, 2H, CH, ³J_{HH} = 7,85).

¹³C{¹H}-NMR (C₃D₆O, 150 MHz, 45°C):

δ [ppm] = 15,0, 24,0, 28,4, 30,8, 31,0, 31,0, 31,7, 33,4, 46,5, 111,5, 116,5, 119,3, 119,7, 123,2, 127,5, 142,6.

Massenspektrometrie (Maldi-TOF): C₃₈H₅₈N₂

Berechnet: m/z = 542,9.

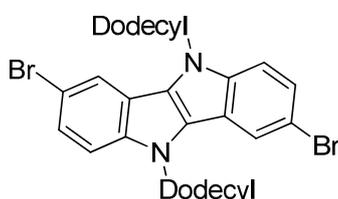
Gefunden : m/z = 543,8 [M+H⁺].

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3056, 2950, 2914, 2847.

UV/Vis-Spektroskopie: $\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 332, 360, 379 (Schulter).**Fluoreszenzspektroskopie:** angeregt bei 300 nm $\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 395 (Schulter), 414, 505.**Thermische Analyse:**

Zersetzung ab 120°C.

6.3.3.5 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (50)

5,10-Didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**49**, 0,78 g, 1,4 mmol) wurde in Dichlormethan (40 mL) vorgelegt. Unter Lichtausschluss wurde N-Bromsuccinimid (0,51 g, 2,8 mmol) zugeben und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus Hexan umkristallisiert. Erhalten wurden 0,61 g (0,86 mmol, 61 %) eines farblosen Feststoffes.

NMR-Spektroskopie: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 600 MHz, 32°C): δ [ppm] = 0,85 (t, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6,79$ Hz), 1,15-1,41 (m, 36H, CH_2), 1,86-1,92 (m, 4H, CH_2), 4,35 (t, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,80$ Hz), 7,25 (d, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 8,22$ Hz), 7,65 (s, 2H, CH), 7,63 (d, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 8,35$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 150 MHz, 32°C): δ [ppm] = 14,6, 23,0, 27,4, 29,6, 29,8, 29,9, 30,4, 32,2, 45,8, 113,1, 113,4, 115,6, 119,0, 121,7, 126,1, 141,1.

Massenspektrometrie (FD): C₃₈H₅₆N₂Br₂

Berechnet: m/z = 700,1.

Gefunden: m/z = 697,9.

IR-Spektroskopie:

ν [cm⁻¹] = 3075, 2948, 2916, 2849.

UV/Vis-Spektroskopie:

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 343, 367, 385 (Schulter).

Fluoreszenzspektroskopie: angeregt bei 300 nm

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl₃) [nm] = 420.

Thermische Analyse:

Zersetzung ab 240°C.

6.3.4 Synthese der Indoloindol-basierten Polymere

6.3.4.1 Allgemeine Vorschriften zu Indoloindol-basierten Polymeren

Die in *Kapitel 4* beschriebenen Polymere wurden in Stille-, Suzuki-, oder Yamamoto-Kupplungsreaktionen hergestellt. Für die Kreuzkupplungsreaktionen nach Stille wurde *Vorschrift 6.3.2.3* verwendet.

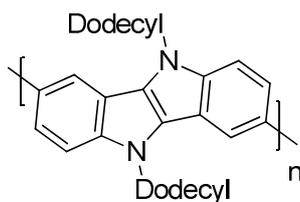
6.3.4.2 Allgemeine Vorschrift für mikrowellenunterstützte Yamamoto-Kupplungsreaktionen^[139]

Das dibromierte Monomer (ein Äquivalent) wurde mit 2,2'-Dipyridyl (drei Äquivalente) und Nickeldicyclooctadien (drei Äquivalente) in einem Mikrowellengefäß vorgelegt und in Tetrahydrofuran und Cyclooctadien (drei Äquivalente) gelöst. Die Reaktion wurde in der Mikrowelle bei 120°C für 30 Minuten durchgeführt. Die Aufarbeitung des Polymers wurde analog zu *Vorschrift 6.3.2.2* durchgeführt.

6.3.4.3 Allgemeine Vorschrift für konventionelle Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen ^[140]

Das dibromierte Monomer und der Diboronsäureester (je ein Äquivalent) wurden mit einer Base (zehn Äquivalente) und dem Katalysator (sieben bis 15 Mol%) vorgelegt und in entgastem Lösemittel (Wasser, Toluol und Butan-1-ol) unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss drei Tage bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Rohpolymer in kaltem Methanol gefällt, in Chloroform aufgenommen und mit gesättigter Ethylendiamintetraessigsäure- und Natriumchlorid-Lösung extrahiert. Die weitere Reinigung wurde analog zu *Vorschrift 6.3.2.2* durchgeführt.

6.3.4.4 Poly[5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol] (PInIn)



PInIn wurde mikrowellenunterstützt nach *Vorschrift 6.3.4.2* aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**, 114 mg, 0,16 mmol), 2,2'-Dipyridyl (83 mg, 0,53 mmol) und Nickeldicyclooctadien (163 mg, 0,60 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) und Cyclooctadien (0,06 mL, 0,49 mmol) hergestellt. Da das Polymer während der Fraktionierung oxidierte, wurden die Fraktionen nach der Soxhlet-Extraktion in Chloroform aufgenommen und mit wässriger Hydrazin-Hydrat-Lösung (80 %ig, 1 mL) drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und das Polymer abermals in kaltem Methanol ausgefällt. Erhalten wurden 11 mg (12 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 80 mg (86 %, Chloroform-Fraktion) eines hellgelben Polymeren.

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 15\,500$ g/mol, $M_w = 40\,500$ g/mol, PDI = 2,6.

Chloroform-Fraktion: $M_n = 49\,000$ g/mol, $M_w = 92\,500$ g/mol, PDI = 1,9.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400 MHz, 80°C):

δ [ppm] = 0,85-0,98 (m, 6H, CH_3), 1,15-1,70 (m, 36H, CH_2), 2,05-2,30 (m, 4H, CH_2), 4,25-5,12 (m, 4H, CH_2), 7,40-8,00 (m, 6H, CH).

UV/Vis-Spektroskopie: (Chloroform-Fraktion)

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 368, 444.

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 378, 464.

Fluoreszenzspektroskopie: (Chloroform-Fraktion, angeregt bei 350 nm)

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 472, 509 (Schulter).

Thermische Analyse:

T_g = 94°C , Zersetzung ab 300°C .

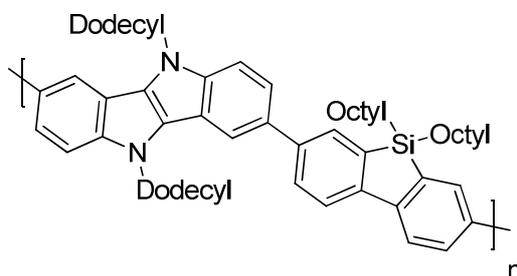
Optische Bandlücke:

E_g^{opt} [eV] = 2,48.

6.3.4.4.1 Spektroskopische Untersuchung zur Oxidation und Verdünnung

Für die spektroskopische Untersuchung der Oxidation wurde das Polymer in Chloroform gelöst und UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren gemessen. Danach wurden 0,2 mL einer Wasserstoffperoxid-Lösung (35 Gew%) bzw. Chloroform zugegeben (für die Oxidation bzw. Verdünnung) und die Probe abermals spektroskopisch untersucht. Diese Schritte wurden wiederholt durchgeführt.

6.3.4.5 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9*H*-dibenzosilol)] (PInInSiF)



PInInSiF wurde konventionell nach *Vorschrift 6.3.4.3* aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**, 78,8 mg, 0,11 mmol) und 9,9-Dioctyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9-sila-9*H*-fluoren (**59**, 74,0 mg, 0,11 mmol, bezogen von Lumtech) mit Natriumhydrogencarbonat (104,0 mg, 0,98 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (20,5 mg, 0,02 mmol) als Katalysator in entgastem Wasser (1,20 mL), Toluol (1,65 mL) und Butan-1-ol (0,45 mL) hergestellt. Erhalten wurden 8 mg (10 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 2 mg (2 %, Chloroform-Fraktion) eines hellgelben Polymeren.

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 11\,000$ g/mol, $M_w = 15\,000$ g/mol, PDI = 1,4.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400 MHz, 80°C):

δ [ppm] = 0,80-0,95 (m, 12H, CH_3), 1,20-1,75 (m, 64H, CH_2), 2,00-2,30 (m, 4H, CH_2), 4,39-4,77 (m, 4H, CH_2), 7,32-8,08 (m, 12H, CH).

UV/Vis-Spektroskopie: (Dichlormethan-Fraktion)

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 374, 423.

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 377, 425, 444 (Schulter).

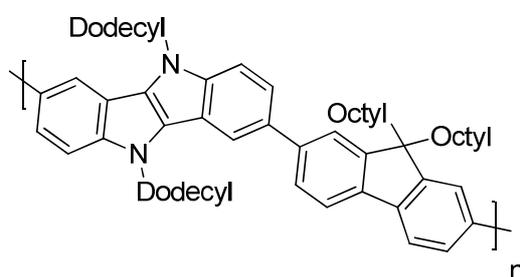
Fluoreszenzspektroskopie: (Dichlormethan-Fraktion, angeregt bei 350 nm)

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 473, 501 (Schulter).

Optische Bandlücke:

$$E_g^{\text{opt}} [\text{eV}] = 2,76.$$

Die spektroskopische Untersuchung zur Oxidation und Verdünnung wurden analog zu *Vorschrift 5.3.4.4.1* durchgeführt.

6.3.4.6 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyl-9*H*-fluoren)] (PInInF)


PInInF wurde konventionell nach *Vorschrift 6.3.4.3* aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**, 90,4 mg, 0,13 mmol) und 9,9-Dioctyl-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9*H*-fluoren (**60**, 83,5 mg, 0,13 mmol) mit Natriumhydrogencarbonat (150 mg, 1,5 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (30 mg, 0,03 mmol) als Katalysator in degastem Wasser (1,2 mL), Toluol (2,0 mL) und Butan-1-ol (0,6 mL) hergestellt. Erhalten wurden 5 mg (10 %, Dichlormethan-Fraktion) eines hellgelben Polymeren.

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 9\,000$ g/mol, $M_w = 13\,000$ g/mol, PDI = 1,4.

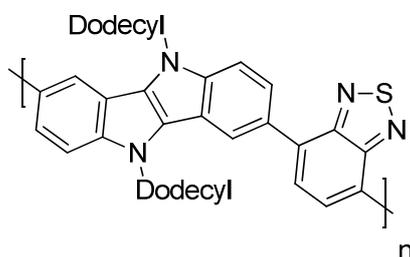
NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400 MHz, 80°C):

δ [ppm] = 0,68-0,97 (m, 12H, CH_3), 1,07-1,74 (m, 60H, CH_2), 1,92-2,29 (m, 8H, CH_2), 4,42-4,73 (m, 4H, CH_2), 7,43-8,08 (m, 12H, CH).

UV/Vis-Spektroskopie: (Dichlormethan-Fraktion) $\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 370, 415. $\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 373, 417.**Fluoreszenzspektroskopie:** (Dichlormethan-Fraktion, angeregt bei 350 nm) $\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 471, 498 (Schulter).**Optische Bandlücke:** E_g^{opt} [eV] = 2,89.

Die spektroskopische Untersuchung zur Oxidation und Verdünnung wurden analog zu *Vorschrift 5.3.4.4.1* durchgeführt.

6.3.4.7 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-4,7-[2,1,3]benzothiadiazol] (PInInBT)

PInInBT wurde konventionell nach *Vorschrift 6.3.4.3* aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**, 202,2 mg, 0,29 mmol), 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**61**, 112,4 mg, 0,29 mmol), Natriumcarbonat (289,3 mg, 2,72 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (23 mg, 0,02 mmol) als Katalysator in entgastem Wasser (2,7 mL), Toluol (2,4 mL) und Butan-1-ol (1,0 mL) hergestellt. Erhalten wurden 42 mg (21 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 5 mg (3 %, Chloroform-Fraktion) eines dunkelroten Polymeren.

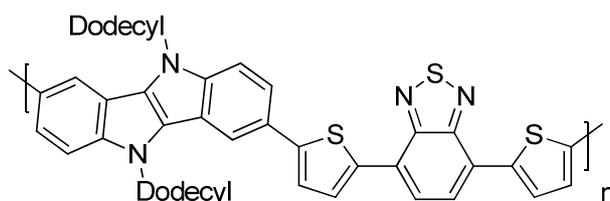
GPC: gemessen in ChloroformDichlormethan-Fraktion: $M_n = 5\,000$ g/mol, $M_w = 7\,000$ g/mol, PDI = 1,4.Chloroform-Fraktion: $M_n = 6\,000$ g/mol, $M_w = 35\,000$ g/mol, PDI = 5,8.

NMR-Spektroskopie:¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 600 MHz, 50°C):δ [ppm] = 0,72-1,65 (m, 46 H, CH₃, CH₂), 4,22-4,69 (m, 4H, CH₂), 7,01-8,57 (m, 8H, CH).¹³C{¹H}-NMR (C₂D₂Cl₄, 150 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 14,4, 22,9, 27,6, 29,6, 29,9, 30,7, 32,1, 45,9, 111,5, 114,6, 118,3, 120,0, 120,7, 128,4, 128,9, 129,6, 132,0, 141,5, 154,9.

UV/Vis-Spektroskopie: (Chloroform-Fraktion)λ_{abs,max} (CHCl₃) [nm] = 343, 388, 498.λ_{abs,max} (Film) [nm] = 346, 391, 517.**Fluoreszenzspektroskopie:** (Chloroform-Fraktion, angeregt bei 330 nm)λ_{em,max} (CHCl₃) [nm] = 430, 455 (Schulter), 661, 701 (Schulter).**Optische Bandlücke und Lage der Energieniveaus:**E_g^{opt} [eV] = 2,19.

HOMO [eV] = -5,19.

6.3.4.8 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-4,7-(bis(thiophen-2-yl)-[2,1,3]benzothiadiazol)] (PInInTBTT)

PInInTBTT wurde mikrowellenunterstützt nach *Vorschrift 6.3.2.3* aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**, 161,2 mg, 0,23 mmol), 4,7-(Di(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol (**62**, 202,3 mg, 0,23 mmol), Kaliumfluorid (114,1 mg, 1,96 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (41,1 mg, 0,04 mmol) als Katalysator in Toluol/Dimethylformamid (6,0 mL/1,5 mL) hergestellt. Erhalten wurden 92,9 mg (47 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 11,2 mg (6 %, Chloroform-Fraktion) eines dunkelroten Polymeren.

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 3\,000$ g/mol, $M_w = 6\,500$ g/mol, PDI = 2,2.

Chloroform-Fraktion: $M_n = 4\,000$ g/mol, $M_w = 44\,000$ g/mol, PDI = 11,0.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ (1/1), 400 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 0,62-0,72 (m, 6H, CH_3), 0,92-1,40 (m, 36H, CH_2), 1,70-1,95 (m, 4H, CH_2), 4,20-4,45 (m, 4H, CH_2), 7,28-8,10 (m, 12H, CH).

UV/Vis-Spektroskopie: (Chloroform-Fraktion)

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 358, 402, 542.

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 358, 408, 561.

Fluoreszenzspektroskopie: (Chloroform-Fraktion, angeregt bei 400 nm)

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 458, 665, 700 (Schulter).

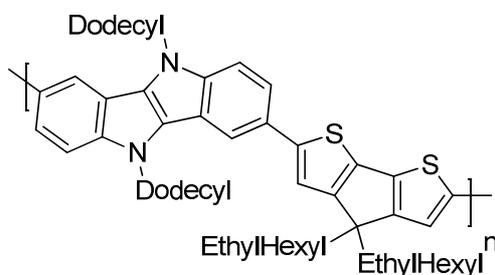
Thermische Analyse:

$T_g = 68^\circ\text{C}$, Schmelzen 156°C , Zersetzung ab 220°C .

Optische Bandlücke:

E_g^{opt} [eV] = 2,03.

6.3.4.9 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]-dithiophen)] (PInInCPDT)



PInInCPDT wurde mikrowellenunterstützt nach *Vorschrift* 6.3.2.3 aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**, 206,3 mg, 0,29 mmol), 4,4-Bis(2-ethylhexyl)-

2,6-bis(tributylstannyl)-4*H*-cyclopenta[1,2-*b*;3,4-*b'*]dithiophen (**18**, 327,0 mg, 0,29 mmol), Kaliumfluorid (140,0 mg, 2,41 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (38,0 mg, 0,03 mmol) als Katalysator in Toluol (8 mL) hergestellt. Erhalten wurden 82,1 mg (28 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 47,5 mg (16 %, Chloroform-Fraktion) eines roten Polymeren.

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 7\ 000$ g/mol, $M_w = 18\ 000$ g/mol, PDI = 2,6.

Chloroform-Fraktion: $M_n = 15\ 000$ g/mol, $M_w = 110\ 000$ g/mol, PDI = 7,3.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 600 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 0,65-2,11 (m, 84H, CH_3 , CH_2 , CH), 4,35-4,58 (m, 4H, CH_2), 7,20-7,95 (m, 8H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 150 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 11,0, 14,3, 14,4, 22,9, 23,1, 27,4, 27,5, 27,8, 29,0, 29,5, 29,7, 29,8, 29,9, 30,6, 32,1, 34,6, 35,7, 43,7, 45,8, 54,4, 106,3, 118,0, 118,3, 120,6, 125,5, 126,7, 127,3, 129,2, 142,0, 158,7.

UV/Vis-Spektroskopie: (Chloroform-Fraktion)

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 279, 466, 512 (Schulter).

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 279, 466, 513 (Schulter).

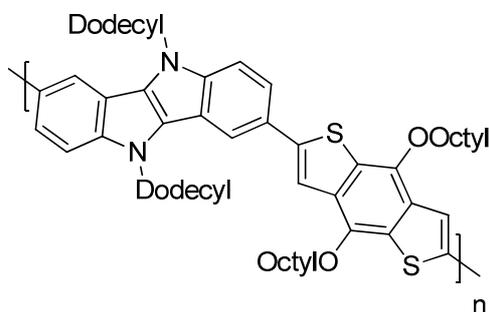
Fluoreszenzspektroskopie: (Chloroform-Fraktion, angeregt bei 400 nm)

$\lambda_{\text{em,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 551, 578 (Schulter).

Optische Bandlücke:

E_g^{opt} [eV] = 2,44.

6.3.4.10 Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol)-*alt*-2,6-(4,8-Di(octyloxy)benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen)] (PInInBDT)



PInInBDT wurde mikrowellenunterstützt nach *Vorschrift 6.3.2.3* aus 3,8-Dibrom-5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2-*b*]indol (**50**, 199,5 mg, 0,29 mmol), (4,8-Di(octyloxy)benzo[1,2-*b*;4,5-*b'*]dithiophen-2,6-diyl)di(trimethyl)stannan (**63**, 220,5 mg, 0,29 mmol), Kaliumfluorid (128,5 mg, 2,21 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (35,3 mg, 0,03 mmol) als Katalysator in Toluol (8 mL) hergestellt. Erhalten wurden 260 mg (90 %, Dichlormethan-Fraktion) bzw. 2 mg (1 %, Chloroform-Fraktion) eines gelben Polymeren.

GPC: gemessen in Chloroform

Dichlormethan-Fraktion: $M_n = 6\,000$ g/mol, $M_w = 9\,500$ g/mol, PDI = 1,6.

Chloroform-Fraktion: $M_n = 7\,000$ g/mol, $M_w = 79\,000$ g/mol, PDI = 11.

NMR-Spektroskopie:

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 600 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 0,78-0,95 (m, 12H, CH_3), 1,05-1,75 (m, 56H, CH_2), 1,90-2,15 (m, 8H, CH_2), 4,30-4,65 (m, 8H, CH_2), 7,35-7,91 (m, 8H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 150 MHz, 50°C):

δ [ppm] = 14,4, 14,4, 22,9, 23,0, 26,4, 27,5, 29,6, 29,6, 29,7, 29,8, 29,9, 29,9, 30,6, 30,9, 31,0, 32,1, 46,1, 49,0, 108,2, 120,6, 125,8, 126,7, 127,7, 129,3, 129,8, 132,7, 133,1, 141,5, 144,2.

UV/Vis-Spektroskopie: (Chloroform-Fraktion)

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (CHCl_3) [nm] = 377, 454.

$\lambda_{\text{abs,max}}$ (Film) [nm] = 378, 462.

Fluoreszenzspektroskopie: (Chloroform-Fraktion, angeregt bei 400 nm)

$\lambda_{\text{em,max}} (\text{CHCl}_3) [\text{nm}] = 510, 543$ (Schulter).

Optische Bandlücke:

$E_{\text{g}}^{\text{opt}} [\text{eV}] = 2,50$.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe der Dissertation auf unterschiedliche Art und Weise unterstützt haben.

Als Erstes möchte ich *Prof. Ullrich Scherf* für die sehr interessante und aktuelle Aufgabenstellung und die Möglichkeit, durch Mitarbeit an verschiedenen Projekten einen Blick über die Laborarbeit hinaus zu entwickeln, danken. Außerdem bedanke ich mich für die Schaffung eines guten Arbeitsklimas und die Unterstützung bei der Teilnahme an verschiedenen Konferenzen und Tagungen.

Dr. habil. Michael Krüger danke ich für die Übernahme des Koreferats sowie für die gute Zusammenarbeit und die anregenden Gespräche bei zahlreichen Projekttreffen.

Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse geht auf Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen zurück. *Dr. Julia Rauh* sowie *Dr. Carsten Deibel* und *Prof. Vladimir Dyakonov* von der Julius-Maximilians-Universität Würzburg danke ich für die Messung verschiedener Polymere in BHJ-Solarzellen. Bei Julia möchte ich mich außerdem für die freundliche Betreuung während meines Besuchs in Würzburg bedanken. *Steve Albrecht*, *Marcel Schubert* und *Prof. Dieter Neher* von der Universität Potsdam haben ebenso wie *Kirill Zilberberg* und *Prof. Thomas Riedl* von der Bergischen Universität Wuppertal und *Raphael Tautz* und *Prof. Enrico Da Como* von der Ludwig-Maximilians-Universität München verschiedene Untersuchungen an Solarzellen durchgeführt und publiziert. Im Rahmen des Projekts NanoPolySol danke ich allen Teilnehmern, vor allem *Dr. Frank Rauscher*, *Dr. Phenwisa Niyamakom* und *Dr. Karen Köhler* (Bayer Technology Services), *Krischan Jeltsch* und *Prof. Klaus Meerholz* (Universität zu Köln) sowie *Michael Eck*, *Dr. Yunfei Zhou* und *Dr. habil. Michael Krüger* (Freiburger Materialforschungszentrum), für die gute Zusammenarbeit und die Vermittlung des physikalischen und ingenieurwissenschaftlichen Blickwinkels. Auch aus dieser Zusammenarbeit sind einige Publikationen hervorgegangen.

Die in der Arbeit verwendeten NMR-, HPLC-MS- und GC-MS-Messdaten wurden von den Mitarbeitern der Bergischen Universität, *Andreas Siebert*, *Ilka Polanz*, *Melanie Dausend*, *Simone Bettinger* und *Jürgen Döhneke*, durchgeführt. Für die (zahlreichen) GPC-, TGA- und DSC-Messungen bedanke ich mich bei *Anke Helfer* und *Sylvia Adamczyk*. Außerdem möchte ich mich bei Anke für die APLI-Messungen, die Hilfe bei der präparativen GPC-Fraktionierung und im täglichen Laboralltag ganz herzlich bedanken.

Außerdem danke ich *Stephan Türk* vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz für die Messung der FD-Massen und *Sandra Seywald* für die Hochtemperatur-GPC-Messungen. Die Elementaranalysen wurden von *Brigitte Müller* an der Johannes Gutenberg Universität Mainz durchgeführt. *Dr. Duy-Vu Pham* und *Dennis Weber* (Evonik Science-to-Business-Center, Marl) danke ich für die Messungen zur Bestimmung der HOMO-Energieniveaus.

Ein ganz großes Dankeschön gilt auch den bisher nicht erwähnten (ehemaligen und heutigen) Mitarbeitern der Scherf-Gruppe. Bei *Dr. Michael Forster* und vor allem *Dr. Sybille Allard* möchte ich mich für die Unterstützung bei Projektarbeiten, -treffen und und und bedanken. *Kerstin Müller* und *Bianca Enz* haben mir den Weg durch manches Formular erleichtert. Meinen Labor- und Bürokollegen, vor allem *Dr. Kristina Schottler*, *Stefan Jung*, *Nils Fröhlich* und *Dr. Dietrich Breusov*, danke ich für eine angenehme Atmosphäre, für Arbeit und Abwechslung. Meinen Praktikanten und Hilfskräften *Anika Eckert* und *Helene Seeger* danke ich für ihr Engagement, das die Zusammenarbeit sehr angenehm gemacht hat. Außerdem möchte ich mich bei allen für Ideen und Vorschläge zur Verbesserung von Synthesen bedanken. Besonders *Eduard Preis* hat mir manchen entscheidenden Hinweis gegeben. Für die Wiederbelebung meiner Englischkenntnisse bedanke ich mich vor allem bei *Dr. Ana Kuschel*, *Dr. Ramkumar SG* und *Dr. Abhijit Patra*. Michael, Stefan und Eduard sowie *Dr. Jan-Patrick Hülß* möchte ich zudem für Anregungen und Korrekturen zu dieser Arbeit danken.

Vielen Dank an alle Freunde und Kommilitonen, die mich in dieser Zeit begleitet haben. Alle zu nennen, würde hier allerdings den Rahmen sprengen, also ganz kurz: Danke!

Zuletzt geht ein ganz besonders großer Dank an meine Eltern. Euch, Eurer Unterstützung und Geduld habe ich sehr viel zu verdanken.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary units, willkürliche Einheiten
BBT	Benzobis(thiadiazol)
BHJ	bulk-heterojunction
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BT	Benzothiadiazol
br	breit
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CdSe	Cadmiumselenid
CIS	Kupferindiumsulfid
CPDT	Cyclopentadithiophen
d-Lösungsmittel	deutერიertes Lösungsmittel
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett
d. h.	das heißt
DIO	1,8-Diiodoctan
DSC	differential scanning calorimetry
EDOT	3,4-Ethylendioxythiophen
EtAc	Ethylacetat
EQE	external quantum efficiency, externe Quantenausbeute
evtl.	eventuell
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HOMO	highest occupied molecular orbital, höchstes besetztes Molekülorbital
Hz	Hertz
ICT	intramolecular charge transfer, intramolekularer Ladungstransfer
I _{sc}	short circuit current, Kurzschlussstrom
ISE	Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme
ITO	indium-tin-oxide, Indium-Zinn-Oxid
λ	Wellenlänge
LE	locally excited

Lsm.	Lösungsmittel
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multiplett
min	Minute(n)
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
Mol%	Molprozent
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
NBS	N-Bromsuccinimid
NIS	N-Iodsuccinimid
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie
norm.	normiert
NP	Nanopartikel
NR	nanorods
OFET	Organischer Feld-Effekt-Transistor
OLED	Organische Leuchtdiode
ψ	Pseudo
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCE	power conversion efficiency
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-[2,1,3]benzothiadiazol]
PCPDTBBT	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,8-(benzobis[1,2- <i>c</i> ;4,5- <i>c'</i>]thiadiazol)]
PCPDTTBTT	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,7-(bis(thiophen-2-yl)-[2,1,3]benzothiadiazol)]
PCPDTTBTTT	Poly[2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)- <i>alt</i> -4,8-(bis(thiophen-2-yl)-benzobis[1,2- <i>c</i> ;4,5- <i>c'</i>]thiadiazol)]
PEDOT:PSS	mit Poly(styrolsulfonat) dotiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PInIn	Poly[5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol]
PInInBDT	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,6-(4,8-Di(octyloxy)benzo[1,2- <i>b</i> ;4,5- <i>b'</i>]dithiophen)]

PInInBT	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -4,7-[2,1,3]benzothiadiazol]
PInInCPDT	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,6-(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[2,1- <i>b</i> ;3,4- <i>b'</i>]-dithiophen)]
PInInF	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -fluoren)]
PInInSiF	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -2,7-(9,9-dioctyl-9 <i>H</i> -dibenzosilol)]
PInInTBTT	Poly[3,8-(5,10-didodecyl-5,10-dihydroindolo[3,2- <i>b</i>]indol)- <i>alt</i> -4,7-(bis(thiophen-2-yl)-[2,1,3]benzothiadiazol)]
ppm	parts per million
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
q	Quartett
QD	quantum dots
sog.	sogenannte
t	Triplett
td	Triplett vom Dublett
TAB	1,2,4,5-Tetraaminobenzol
TGA	Thermogravimetrische Analyse
u.a.	unter anderem
UPS	UV-Photoelektronen-Spektroskopie
V _{oc}	open circuit voltage, Leerlaufspannung
Vol%	Volumenprozent
z.B.	zum Beispiel

7.3 Literaturverzeichnis

- [1] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 66.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, *19*, 84.
- [3] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- [4] C. J. Brabec, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 273.
- [5] Konarka Technologies Brochure Power Plastic® Trifold, http://www.konarka.com/media/pdf/konarka_brochure.pdf, **28.9.2012**.
- [6] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510.
- [7] Bayern Innovativ-Cluster Energietechnik, Oktober 2011, http://bayern-innovativ.de/ib/site/documents/media/7d4f0951-b552-4e58-df96-c48cbc3e2e91.pdf/Cluster_Okt11_4S_RZ_web.pdf, **18.10.2012**.
- [8] D. Kearns, M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 950.
- [9] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2139.
- [10] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [11] B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 58.
- [12] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- [13] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617.
- [14] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 83506.
- [15] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3013.
- [16] R. F. Service, *Science* **2011**, *332*, 293.
- [17] B. Ratier, J.-M. Nunzi, M. Aldissi, T. M. Kraft, E. Buncel, *Polym. Int.* **2012**, *61*, 342.
- [18] National Renewable Energy Laboratory (NREL) „Best Research-Cell Efficiencies“, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, **02.10.2012**.
- [19] Pressemeldung Konarka, http://www.solardaily.com/reports/Konarka_Technologies_Advances_Award_Winning_Power_Plastic_Solar_Cell_Efficiency_with_9%25_Certification_999.html, **08.10.2012**.
- [20] J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222.
- [21] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 244102.

- [22] Jahresbericht der Sumitomo Chemical, Japan, http://www.sumitomo-chem.co.jp/english/ir/library/annual_report/docs/ar2012_e.pdf, **12.10.2012**.
- [23] Pressemitteilung Heliatek, http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/heliatek-erzielt-mit-107-effizienz-neuen-weltrekord-fur-seine-organische-tandemzelle/, **25.10.2012**.
- [24] F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhou, J. Wang, J. Wang, Z. Xu, Y. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95, 1785.
- [25] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374.
- [26] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789.
- [27] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. J. Brabec, *Macromolecules* **2007**, 40, 1981.
- [28] P.-M. Allemand, A. Joch, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1050.
- [29] Y. L. Gao, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 247.
- [30] J. Roncalli, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.
- [31] L. Huo, Y. Zhou, Y. Li, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 925.
- [32] E. Perzon, X. Wang, S. Admassie, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Polymer* **2006**, 47, 4261.
- [33] J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 3808.
- [34] E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Macromolecules* **2006**, 39, 2823.
- [35] E. Perzon, F. Zhang, M. Andersson, W. Mammo, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3308.
- [36] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 570.
- [37] A. P. Zoombelt, M. Fonrodona, M. M. Wienk, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Org. Lett.* **2009**, 11, 903.
- [38] E. Wang, M. Wang, L. Wang, C. Duan, J. Zhang, W. Cai, C. He, H. Wu, Y. Cao, *Macromolecules* **2009**, 42, 4410.
- [39] L. Dou, J. Gao, E. Richard, J. You, C.-C. Chen, K. C. Cha, Y. He, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10071.
- [40] J. Min, Z.-G. Zhang, S. Zhang, Y. Li, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3247.
- [41] F. S. Mancilha, B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira Jr., F. H. Quina, R. S. Goncalves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4924.
- [42] M. Tomura, Y. Yamashita, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218, 555.

- [43] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, München, **2004**.
- [44] M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3472.
- [45] H. N. Tsao, D. Cho, J. W. Andreasen, A. Rouhanipour, D. W. Breiby, W. Pisula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 209.
- [46] D. Mühlenbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884.
- [47] Q. Hou, Y. Xu, W. Yang, M. Yuan, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2887.
- [48] Y. Xia, X. Deng, L. Wang, X. Li, X. Zhu, Y. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1260.
- [49] H. S. Oh, T.-D. Kim, Y.-H. Koh, K.-S. Lee, S. Cho, A. Cartwright, P. N. Prasad, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8931.
- [50] G. Qian, Z. Zhong, M. Luo, D. Yu, Z. Zhang, Z. Y. Wang, D. Ma, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 111.
- [51] Y. Jin, K. Kim, S. Song, J. Kim, J. Kim, S. H. Park, K. Lee, H. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1043.
- [52] M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791.
- [53] C. Soci, I.-W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, A. J. Heeger, *Adv. Func. Mater.* **2007**, *17*, 632.
- [54] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
- [55] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 45.
- [56] J. Hou, T. L. Chen, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1601.
- [57] D. Breusov, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2011**.
- [58] R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers, G. C. Bazan, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 657.
- [59] H. Zhou, L. Yang, S. Xiao, S. Liu, W. You, *Macromolecules* **2010**, *43*, 811.
- [60] B. Sun, N. C. Greenham, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3557.
- [61] J. A. Chang, J. H. Rhee, S. H. Im, Y. H. Lee, H.-J. Kim, S. I. Seok, Md. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2609.
- [62] Y.-Y. Lin, D.-Y. Wang, H.-C. Yen, H.-L. Chen, C.-C. Chen, C.-M. Chen, C.-Y. Tang, C.-W. Chen, *Nanotech.* **2009**, *20*, 405207.

- [63] E. Arici, N. S. Sariciftci, D. Meissner, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 165.
- [64] S. Dayal, N. Kopidakis, D. C. Olson, D. S. Ginley, G. Rumbles, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 239.
- [65] J. Y. Lee, K. W. Song, J. R. Ku, T. H. Sung, D. K. Moon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3377.
- [66] A. J. Moulé, A. Tsami, T. W. Bünnagel, M. Forster, N. M. Kronenberg, M. Scharber, M. Koppe, M. Morana, C. J. Brabec, K. Meerholz, U. Scherf, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4045.
- [67] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [68] J. K. Stille, A. M. Echavarren, R. M. Williams, J. A. Hendrix, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 97.
- [69] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732.
- [70] P. F. Xia, J. Lu, C. H. Kwok, H. Fukutani, M. S. Wong, Y. Tao, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2008**, 137.
- [71] U. Asawapirom, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2003**.
- [72] Y. Zhu, R. D. Champion, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8712.
- [73] C.-H. Chen, C.-H. Hsieh, M. Dubosc, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 697
- [74] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292.
- [75] U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 23.
- [76] Y. Zhou, M. Eck, C. Veit, B. Zimmermann, F. Rauscher, P. Niyamakom, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, M. Krüger, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1232.
- [77] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389.
- [78] Y. Zhou, M. Eck, M. Krüger, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1851.
- [79] D. Celik, M. Krüger, C. Veit, H. F. Schleiermacher, B. Zimmermann, S. Allard, I. Dumsch, U. Scherf, F. Rauscher, P. Niyamakom, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *98*, 433.
- [80] W. H. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425.
- [81] J. C. Hindson, Z. Saghi, J. Gernandez-Garrido, P. A. Midgley, N. C. Greenham, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 904.

- [82] K. F. Jeltsch, M. Schädel, J.-B. Bonekamp, P. Niyamakom, F. Rauscher, H. W. A. Lademann, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 397.
- [83] Y. Zhou, M. Eck, C. Men, F. Rauscher, P. Niyamakom, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, M. Krüger, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3227.
- [84] S. Albrecht, S. Schäfer, I. Lange, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, A. Hertwig, D. Neher, *Org. Electr.* **2012**, *13*, 615.
- [85] S. Albrecht, W. Schindler, J. Kupiers, J. Kniepert, J. Blakesley, I. Dumsch, S. Allard, K. Fostiropoulos, U. Scherf, D. Neher, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 640.
- [86] K. Zilberberg, S. Trost, I. Dumsch, S. allard, U. Scherf, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, T. Riedl, *MRS Fall Meeting*, Bosten **2011**.
- [87] P. Anant, N. T. Lucas, J. Jacob, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5533.
- [88] T. T. Steckler, K. A. Abboud, M. Craps, A. G. Rinzler, J. R. Reynolds, *Chem. Comm.* **2007**, 4904.
- [89] A. P. Komin, M. Carmack, *J. Heterocyc. Chem.* **1975**, *12*, 829.
- [90] K. Ono, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1977.
- [91] J. D. Yuen, J. Fan, J. Seifert, B. Lim, R. Hufschmid, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20799.
- [92] X. Li, A. Liu, S. Xun, W. Qiao, X. Wan, Z. Y. Wang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3785.
- [93] Y. Fujisaki, Y. Nakajima, D. Kumaki, T. Yamamoto, S. Tokito, T. Kono, J. Nishida, Y. Yamahita, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 133303.
- [94] A. Thomas, K. Bhanuprakash, K. M. M. K. Prasad, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 821.
- [95] T. L. Tam, H. Li, F. Wie, K. J. Tan, C. Kloc, Y. M. Lam, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3340.
- [96] R. Tautz, E. Da Como, T. Limmer, J. Feldmann, H.-J. Egelhaaf, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 970.
- [97] M. Yan, L. J. Rothenberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1104.
- [98] E. L. Frankevich, A. A. Lymarev, I. Sokolik, F. E. Karasz, S. Blumstengel, R. H. Baughman, H. H. Hörhold, *Phys. Rev. B.* **1992**, *46*, 9320.
- [99] B. Schweitzer, V. I. Arkhipov, H. Bässler, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *304*, 365.
- [100] J. C. Bijleveld, M. Shahid, J. Gilot, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3262.
- [101] N. Barbero, R. SanMartin, E. Dominguez, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2129.

- [102] M. Lounasmaa, A. Tolvanen, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 175.
- [103] S. A. Samsoniya, M. V. Trapaidze, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 313.
- [104] D. A. M. Egbe, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1338.
- [105] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Borroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121.
- [106] J. H. Borroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [107] Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56.
- [108] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2295.
- [109] S. Wakim, S. Beaupré, N. Blouin, B.-R. Aich, S. Rodman, R. Gaudiana, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5351.
- [110] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297.
- [111] M. M. Murray, P. Kaszynski, D. A. Kaisaki, W. Chang, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8152.
- [112] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Überarbeitete Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **2002**.
- [113] A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1987**, 85.
- [114] P. Ruggli, H. Zaeslin, *Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 845.
- [115] P. Kaszynski, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5209.
- [116] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [117] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [118] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.-H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1214.
- [119] T. Kanbara, N. Saito, T. Yamamoto, K. Kubota, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5883.
- [120] B. Souharce, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2008**.
- [121] J. M. Xu, S. O. Chan, C. S. Ng, T. S. Chung, *Syn. Met.* **2002**, *132*, 63.
- [122] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [123] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [124] A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759.

- [125] E. Hennebicq, C. Deleener, J.-L. Brédas, G. D. Scholes, D. Beljonne, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054901.
- [126] A. Köhler, S. T. Hoffmann, H. Bässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11594.
- [127] N. R. Evans, L. S. Devi, C. S. K. Mak, S. E. Watkins, S. I. Pascu, A. Köhler, R. H. Friend, C. K. Williams, A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6647.
- [128] T. Lüthge, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2000**.
- [129] A. Köhler, H. Bässler, *Mater. Sci. Eng., R* **2009**, *66*, 71.
- [130] J.-H. Hsu, W. Fann, P.-H. Tsao, K.-R. Chuang, S.-A. Chen, *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 2375.
- [131] R. Duan, L. Ye, X. Guo, Y. Huang, P. Wang, S. Zhang, J. Zhang, L. Huo, J. Houi, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3032.
- [132] H. Song, H. Tong, Z. Xie, L. Wang, F. Wang, *Polymer* **2012**, *53*, 5103.
- [133] L. Huo, J. Hou, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2453.
- [134] Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, Z. E. Ooi, E. S. H. Lek, M. Q. Y. Loh, *Phys. Chem., Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7162.
- [135] K. Schottler, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2012**.
- [136] R. Schiewek, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2008**.
- [137] B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493.
- [138] B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Földner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 352.
- [139] F. Gallbrecht, X. H. Yang, B. S. Nehls, D. Neher, T. Farrell, U. Scherf, *Chem. Commun.* **2005**, 2378.
- [140] B. S. Nehls, S. Földner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, *Macromolecules* **2005**, *38*, 687.